

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«БРАТСКИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ КОЛЛЕДЖ»
(ФГБПОУ «БЦБК»)

Специальность 35.02.04
Технология комплексной переработки древесины

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

КУРС ЛЕКЦИЙ

по МДК.01.05

«Химия древесины и синтетических полимеров»

Братск 2024

Составила (разработала) Юдинцева Г.Н., преподаватель кафедры химико-механических дисциплин

Методическое пособие выполнено в соответствии с рабочей программой ПМ.01 Осуществление технологических процессов комплексной переработки древесины для специальности 35.02.04 «Технология комплексной переработки древесины» и включает курс лекций по МДК.01.05 Химия древесины и синтетических полимеров.

Рассмотрено на заседании кафедры химико-механических дисциплин

« _____ » _____ 20__ г. _____

Одобрено и утверждено редакционным советом

« _____ » _____ 20__ г. № _____

Содержание

Введение.....	4
1 Курс лекций.....	5
Раздел 1 Химия полимеров.....	7
Тема 1.1 Общие понятия о строении и свойствах ВМС.....	7
Тема 1.2 Получения ВМС.....	18
Тема 1.3 Физическая структура ВМС.....	23
Тема 1.4 Растворы ВМС.....	32
Тема 1.5 Химические превращения ВМС.....	36
Раздел 2 Химия древесины.....	41
Тема 2.1 Состав, строение и свойства древесины.....	41
Тема 2.2 Химия гемицеллюлоз и других нецеллюлозных полисахаридов.....	63
Тема 2.3 Химия лигнина.....	73
Тема 2.4 Экстрактивных вещества древесины.....	95
Тема 2.5 Химизм процессов получения технической целлюлозы.....	102
Тема 2.6 Гидролиз древесины.....	124
Тема 2.7 Термическое разложение древесины.....	131
Заключение.....	140
Список использованных источников.....	141

Введение

МДК 01.05 «Химия древесины и синтетических полимеров» является специальным, устанавливающим повышенные знания, необходимые для получения профессиональных умений и навыков. Курс направлен на изучение строения и химических свойств компонентов древесины и синтетических полимеров.

В результате изучения студент должен иметь представление: о роле и месте знаний курса при освоении основной профессиональной образовательной программы и в сфере профессиональной деятельности техника; знать и уметь использовать: основные понятия о полимерном состоянии вещества, классификацию ВМС, синтетические полимеры, химизм их применения в химической технологии древесины и древесных материалов, химический состав древесины, химическое строение целлюлозы, надмолекулярную структуру и полиморфные модификации целлюлозы, гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды, лигнин и его структурные единицы, функциональные группы, связь лигнина с полисахаридами, особенности химических реакции лигнина как полимера, химический состав коры, экстрактивные вещества коры и комплекса оксикислот; владеть навыками: работы с различными информационными источниками, работы в лаборатории.

МДК 01.05 «Химия древесины и синтетических полимеров» базируется на знаниях и умениях, полученных студентами при изучении общепрофессиональных и специальных дисциплин.

Освоение дисциплины предполагает её практическое осмысление на лабораторных занятиях.

В процессе изучения дисциплины используются различные формы контроля. Форма итогового контроля – экзамен.

Методическое пособие составлено с целью оказания помощи студентам в самостоятельном изучении материала, поможет выполнить и защитить лабораторные работы и подготовиться к сдаче экзамена.

1 Курс лекций

Цели и задачи, содержание и предмет изучения дисциплины. Основные направления современного развития химической промышленности

Высокомолекулярные соединения, или полимеры, получили своё название благодаря их высокой молекулярной массе. По своим свойствам они отличаются от других соединений. ВМС составляют главную часть сухого вещества растительных и животных организмов и играют исключительную роль в жизни и деятельности человека. Большое развитие получило также производство синтетических полимеров.

Полимерные материалы в настоящее время применяются почти во всех отраслях народного хозяйства. В связи с этим всё более возрастает число специалистов, соприкасающихся в своей деятельности с химией и технологией высокомолекулярных соединений. Поэтому знания основ химии высокомолекулярных соединений для каждого химика и химика-технолога становится столь же необходимым, как и знания общей, органической, физической и коллоидной химии. Химики-технологи по химической переработке древесины должны знать химические превращения её компонентов, которые также являются высокомолекулярными соединениями.

Содержание химии ВМС является изучение особенностей общих закономерностей и методов исследования, вызванных наличием в молекуле большого числа химически связанных атомов. В то же время химия ВМС, в частности химия древесины, тесно связана с неорганической и органической, физической и коллоидной химией.

ВМС от НМС отличаются структурой, физическими свойствами и методами изучения. В исследованиях ВМС большое значение приобрели такие физические методы, как рентгенография, электронография, ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия и другие, то есть химия ВМС неотделима от физики.

Несмотря на то, что в настоящее время всё более широкое развитие получает производство различных синтетических полимерных материалов, древесина как промышленное сырьё не потеряла своего значения.

По мере развития химической науки и технологии древесина стала использоваться не только как конструкционный материал, но и как сырьё для химической переработки. По-прежнему высоко ценятся такие её свойства, как прочность при малой плотности, упругость, низкая теплопроводность, лёгкость обработки и другие. Для повышения биологической стойкости древесины, снижения её воспламеняемости, способности поглощать влагу разработан ряд способов: пропитка антисептиками, введение антипиренов и так далее.

Одной из крупнейших отраслей химической переработки древесины является целлюлозно-бумажная промышленность, которая по количеству перерабатываемой в мире древесины среди этих отраслей занимает первое место. В настоящее время почти все виды бумаги и картона вырабатываются из древесной целлюлозы и древесной массы.

Древесная целлюлоза служит основным сырьём для производства искусственного волокна. Значительную долю сырья для изготовления корда, необходимого авиационной и автомобильной промышленности, составляет вискозное волокно из древесной целлюлозы. Вискозный корд по сравнению с хлопковым обладает большей теплоустойчивостью и прочностью. Из вискозного волокна получают также искусственные шерсть и мех.

Нитраты целлюлозы используются в производстве плёнок, лаков, пластических масс, а также бездымного пороха. Из древесной целлюлозы получают ацетилцеллюлозу, применяемую для выработки менее горючих (по сравнению с нитратным) плёнок, лаков, пластмасс, а также искусственного шелка, по своим качествам приближающийся к натуральному шелку.

Повышению экономической эффективности целлюлозного производства способствует утилизация побочных продуктов, например получение из сульфитных щелоков дрожжей, этилового спирта, а из отходов сульфатцеллюлозного производства – таллового масла, скипидара. Щелочной лигнин применяется как усилитель каучуков, для получения смол.

Другим важным направлением химической переработки древесины является гидролизное производство, являющееся одной из отраслей микробиологической промышленности. Оно позволяет перерабатывать миллионы тонн отходов ценные продукты, такие как этиловый спирт, кормовые белковые дрожжи, фурфурол.

Третье направление химической переработки древесины – лесохимическая промышленность. Пиролиз (или сухая перегонка) древесины позволяет получать метиловый спирт, уксусную кислоту, фенольные смолы, древесный уголь. Большое значение имеет экстракционное производство, дающее весьма ценные продукты – скипидар, канифоль, дубители.

В настоящее время особенно быстро развивается четвёртое направление химической переработки древесины – промышленность древесных пластических масс (древесных пластиков). Древесные пластики – это материалы, в которых в качестве связующего вещества для опилок, стружки или бумаги используются смолы. Основную массу древесных пластиков составляют древесностружечные и древесноволокнистые плиты (ДСП и ДВП).

Исследуется новый путь использования древесины – это так называемая модификация древесины введением в стенки её клеток определённых веществ. Особенно перспективной является прививка полимеров к древесине.

Теоретической основой технологии химической переработки древесины и целлюлозно-бумажного производства является химия древесины. Дальнейшее совершенствование технологии возможно лишь на основе глубокого изучения процессов, протекающих при переработке древесины.

Химия древесины – наука, изучающая строение и химические свойства веществ, входящих в состав древесины, на основе общих закономерностей химии и физики ВМС; методы выделения этих веществ из древесины в чистом виде; методы аналитического определения отдельных компонентов древесины; химическую сущность технологических процессов химической переработки древесины и её отдельных компонентов с целью разумного управления этими процессами.

Раздел 1 Химия полимеров

Тема 1.1 Общие понятия о строении и свойствах ВМС

Программа

Основные понятия. Классификация ВМС.
Пространственная структура макромолекул. Особенности строения полимеров.

Методические указания

Общие понятия о ВМС и их свойствах. Классификация ВМС

К высокомолекулярным соединениям относятся вещества, состоящие из больших молекул. Принято считать высокомолекулярными соединения с молекулярной массой более 5000, но нередко она может достигать нескольких миллионов (особенно у природных ВМС). Резкой границы между высокомолекулярными и низкомолекулярными соединениями нет. Переход от НМС к ВМС связан не с самим изменением молекулярной массы, а с обусловленным им качественным изменением свойств.

Размеры молекул ВМС по сравнению с размерами обычных молекул очень велики. Так, длина молекул целлюлозы достигает $25 \cdot 10^{-5} - 50 \cdot 10^{-5}$ см при размере в поперечнике $3,5 \cdot 10^{-8} - 7 \cdot 10^{-8}$ см.

ВМС иногда называют высокополимерами (или просто полимерами). Но, строго говоря, второе название является более узким. Все полимеры являются ВМС, но не все ВМС могут быть полимерами. В молекуле полимера должны быть химически связаны и закономерно повторяться остатки исходного вещества – *мономера*. Большая молекула полимера называется *макромолекулой*, или полимерной цепью, а сами остатки – *элементарными* (мономерными) *звеньями*. В отличие от молекулы низкомолекулярного соединения макромолекула не является наименьшей частицей – носителем химических свойств вещества, так как при разрыве макромолекулы на более короткие цепи эти свойства сохраняются.

Число звеньев в цепи называется *степенью полимеризации* (обозначается n или СП).

$$\text{СП} = \frac{M_{\text{макромолекулы}}}{M_{\text{звена}}}, \quad (1)$$

где $M_{\text{макромолекулы}}$ – молекулярная масса полимера;

$M_{\text{звена}}$ – молекулярная масса элементарного звена.

При написании эмпирических формул полимеров вследствие их большой молекулярной массы концевые звенья не принимаются во внимание, например эмпирическая формула целлюлозы $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, каучука $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$.

Каждый полимер всегда состоит из макромолекул различной длины. Поэтому в химии ВМС введено понятие о **полимергомологов**, под которыми понимают соединения одинакового химического строения, отличающиеся по молекулярным массам. Любое полимерное соединение представляет собой смесь полимергомологов – соединений с различным числом звеньев в макромолекуле, т.е. с различной длиной цепи. Полимергомологи образуют **полимергомологический ряд** – ряд соединений, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на элементарное звено.

Поэтому полимеры всегда характеризуют **средней молекулярной массой** – это произведение среднего числа звеньев на молекулярную массу звена. Неоднородность ВМС по молекулярной массе называется **молекулярной неоднородностью, полидисперсностью** или **полимолекулярностью**. Её определяют методом фракционирования ВМС по молекулярной массе. Многие физико-механические свойства ВМС – способность к набуханию и растворению – в значительной мере зависят не только от средней молекулярной массы ВМС, но и от их полидисперсности.

Кроме неоднородности по молекулярной массе многим полимерам свойственна **химическая неоднородность**. Структурная формула макромолекулы всегда идеализирована. Макромолекула может содержать группы, отличающиеся от основных звеньев. В результате в образце могут содержаться различные по составу и строению макромолекулы.

Свойства ВМС определяются химическим составом, строением молекул, средней молекулярной массой и молекулярной неоднородностью, формой макромолекул, их взаимным расположением (физической структурой) и так далее. Поэтому свойства ВМС могут меняться в широких пределах, однако некоторые общие свойства характерны для всех ВМС. Все ВМС вследствие большой молекулярной массы нелетучи и не способны перегоняться. Большинство ВМС не имеют определённой точки плавления и при нагревании размягчаются постепенно, а некоторые не могут размягчаться и при нагревании сразу разлагаются. Поэтому такие методы выделения и очистки химических соединений, как перегонка и перекристаллизация, неприменимы к полимерам. ВМС часто чувствительны к воздействию внешних факторов и легко распадаются под действием деструктурирующих агентов.

Отличие полимеров от НМС особенно резко проявляется в механических свойствах. Механические свойства полимеров являются сочетанием свойств твёрдых тел и жидкостей. Полимеры обладают высокой прочностью и способностью к значительным обратимым деформациям.

Одним из важных свойств ВМС является их растворимость. Но в отличие от НМС они растворяются значительно медленнее. Растворению ВМС обязательно предшествует набухание. Некоторые полимеры вообще не растворяются ни в каких растворителях.

Особые свойства проявляют полимеры в растворах (высокая вязкость, некоторые термодинамические аномалии).

Характерные особенности имеют и химические свойства ВМС. Эти соединения значительно медленнее реагируют с различными реагентами,

причем большинство реакций протекает не до конца. В ряде случаев наряду с основной реакцией идут побочные, препятствующие основному процессу.

Многие свойства полимеров имеют большую практическую ценность и обуславливают их широкое практическое использование.

Из-за большого разнообразия ВМС единая система их классификации практически оказалась невозможной. Поэтому классифицируют ВМС по самым разнообразным признакам. Выбор признаков условен, так как полимеры однотипные по одной классификации могут относиться к совершенно различным типам по другой. Основные категории признаков для классификации полимеров следующие: химический состав макромолекул, происхождение, пространственная структура макромолекул, тип и взаимное расположение мономерных звеньев в цепи макромолекул, физическое состояние полимеров, электрические свойства и другие.

По происхождению ВМС подразделяются на три типа:

- **природные**, выделяемые из природных материалов;
- **искусственные**, полученные химической модификацией природных полимеров;

- **синтетические**, синтезируемые из низкомолекулярных соединений. В зависимости от способа получения они подразделяются на полимеризационные и поликонденсационные.

В соответствии с пространственной структурой макромолекул ВМС делятся на **линейные, разветвлённые** и **пространственные полимеры**.

По типу звеньев в цепях полимеры подразделяются на **гомополимеры** и **гетерополимеры** или **сополимеры**. У гомополимеров макромолекулы состоят из одинаковых элементарных звеньев. У гетерополимеров, или сополимеров (совместных полимеров), макромолекулы состоят из двух или более различных элементарных звеньев.

По взаимному расположению мономерных звеньев в цепях макромолекул полимеры разделяют на **регулярные** и **нерегулярные**.

Наиболее важное значение имеет классификация полимеров *по химическому составу*. К **органическим** ВМС обычно относят соединения, которые состоят из атомов углерода, а также могут содержать атомы водорода, кислорода, азота, серы и галоидов. К **элементарноорганическим** ВМС относят соединения, цепи которых построены из атомов углерода и каких-то гетероатомов (помимо кислорода, азота и серы), а также разветвлённые полимеры с главными органическими цепями и неорганическими боковыми цепями или наоборот. К **неорганическим** полимерам относят соединения, не содержащие атомов углерода (полисиланы, бороводород, аморфные двуокись кремния и поликремневая кислота).

В дальнейшем мы будем касаться лишь органических ВМС.

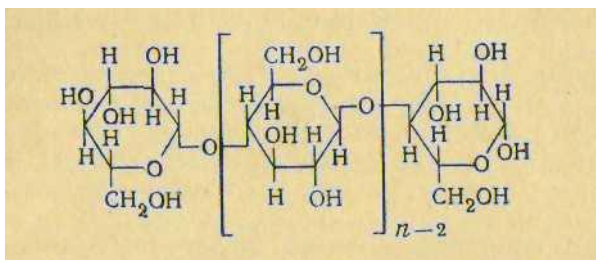
Высокомолекулярные органические соединения в соответствии с принятой в органической химии классификацией делят на два класса:

► **Карбоцепные (гомоцепные)** полимеры имеют цепи, состоящие только из атомов углерода (например, полиэтилен $(-CH_2-CH_2-)_n$). Эти полимеры подразделяются на классы в соответствии с классификацией, принятой в органической химии.

► **Гетероцепные** полимеры содержат в цепях гетероатомы (например, полиформальдегид $(-CH_2-O-)_n$). Они подразделяются на кислородсодержащие, азотсодержащие и серосодержащие полимеры.

В отдельную группу принято выделять **полиацетали**. К ним относят различные полисахариды (крахмал, целлюлоза и её производные, гемицеллюлозы и другие) и полиуроновые кислоты.

Например, целлюлоза – полисахарид, макромолекулы которого состоят из звеньев β – D – глюкопиранозы, соединённых гликозидными связями 1 – 4.



Пространственная структура макромолекул.

В макромолекулах остатки мономеров могут соединяться друг с другом с образованием полимеров **линейного**, **разветвлённого** и **сетчатого (пространственного) строения**.

Линейными полимерами называют полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи. Макромолекулу линейного полимера можно представить схематично (А – звено мономера):

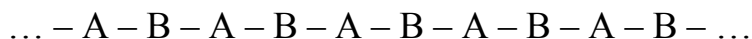


Длина молекул таких полимеров значительно (в сотни и тысячи раз) превышает поперечный размер. Цепи линейных полимеров не имеют ответвлений, но могут содержать заместители (радикалы, функциональные группы). Линейные полимеры могут быть как **гомополимерами**, так и **гетерополимерами (сополимерами)**. Линейные сополимеры подразделяются на следующие группы:

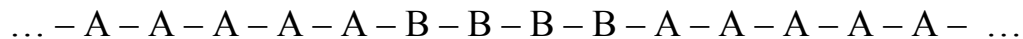
◆ **статистические** (с беспорядочным чередованием звеньев)



◆ **регулярные**



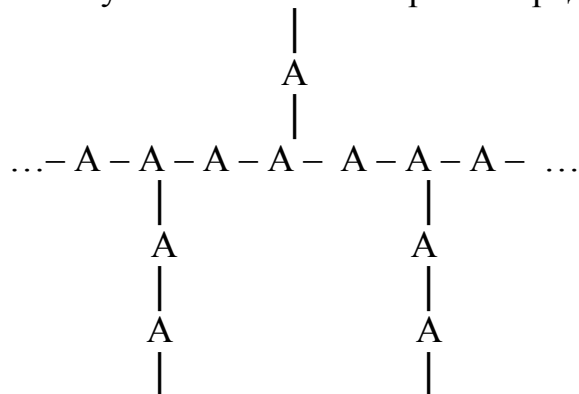
◆ **блоксополимеры** (состоящие из блоков мономеров)



Линейные полимеры обычно могут плавиться и, как правило, растворимы. При растворении линейные полимеры очень сильно набухают, и растворы их обладают высокой вязкостью.

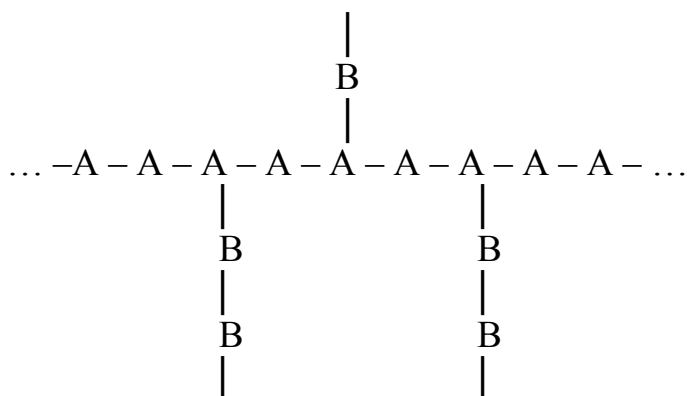
Характерной особенностью многих ВМС с вытянутыми линейными молекулами является волокнистая структура, обуславливающая высокую механическую прочность. Эти полимеры называют *фибрилярными*. К ним относятся такие природные полимеры, как целлюлоза, некоторые белки и другие. Некоторые линейные ВМС обладают высокой эластичностью (каучук).

Разветвлёнными полимерами называются такие полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи с ответвлениями. Число и длина ответвлений могут изменяться в широких пределах.



В макромолекулах разветвлённых полимеров различают главную цепь, построенную из большого числа звеньев, и боковые цепи, длина которых, как правило, меньше длины главной цепи.

Разветвлённые полимеры, как и линейные, могут быть *гомополимерами* и *сополимерами*. Из разветвлённых сополимеров наиболее важное значение имеют так называемые привитые полимеры (графтсополимеры), у которых главные цепи построены из одного мономера, а боковые цепи – из другого:



Сильно разветвленные макромолекулы принимают форму глобулы и представляют собой порошкообразные вещества (например, гемоглобин, крахмал). При растворении они почти не набухают, а их растворы обладают сравнительно невысокой вязкостью. Разветвлённые полимеры по мере увеличения степени разветвления их молекул по физическим свойствам все более приближаются к низкомолекулярным веществам. Но иногда при очень больших степенях разветвления полимер становится нерастворимым.

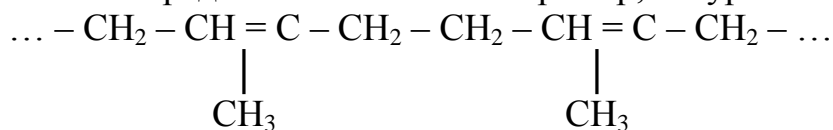
Сетчатыми (пространственными) называют полимеры, построенные из длинных цепей, соединённых в пространстве поперечными химическими связями. Иногда их называют трёхмерными полимерами, или сшитыми полимерами.

Трёхмерные полимеры не плавятся и не растворяют, они лишь ограниченно набухают.

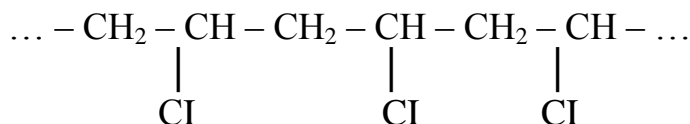
Регулярность и нерегулярность полимеров. Стереорегулярность и стереонерегулярность.

Полимеры по типу чередования звеньев в цепи могут быть **регулярными** и **нерегулярными**.

Регулярными полимерами называют такие полимеры, в цепях которых наблюдается правильное чередование звеньев. Например, натуральный каучук

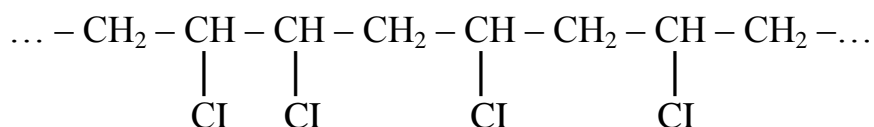


регулярный полихлорвинил



У регулярных полимеров соединение звеньев осуществляется всегда по типу «голова к хвосту». Нарушение порядка в цепи ведет к нерегулярности полимера. Нерегулярность может возникать по разным причинам:

а) в результате разного способа присоединения звеньев одного и того же мономера друг к другу (инверсия присоединения); помимо соединения по типу «голова к хвосту» возникают соединения по типу «голова к голове» и «хвост к хвосту». Например, нерегулярный полихлорвинил



б) у разветвленных полимеров в результате различной степени разветвлённости (различий в месте, числе и длине ответвлений);

в) у сополимеров в результате беспорядочного чередования звеньев мономеров различного строения (статистические сополимеры).

Большое значение имеет стереорегулярность полимеров. Стереорегулярность и стереонерегулярность оказывается возможным в том случае, когда в полимере имеются асимметрические атомы углерода и в связи с этим возникает *D – L – изомерия* (оптическая изомерия) или же наблюдается *цис – транс – изомерия* (пространственная изомерия).

Стереорегулярными называются полимеры, у которых все звенья и все заместители расположены в пространстве в каком-либо определённом порядке и обязательно «голова к хвосту». Если же такой порядок в пространственном расположении отсутствует, то полимер **стереонерегулярен**.

Пространственное распределение атомов в макромолекуле, определяемое длинами соответствующих валентных связей и значениями валентных углов, называется **конфигурацией** макромолекулы. Порядок и способ чередования повторяющихся звеньев называется **первичной структурой** макромолекулы.

Вопросы регулярности и нерегулярности строения полимеров имеют не только теоретическое, но и практическое значение. Регулярность строения отражается на механических, физических и других свойствах полимеров. Стереорегулярные синтетические полимеры имеют высокую температуру плавления и высокую механическую прочность.

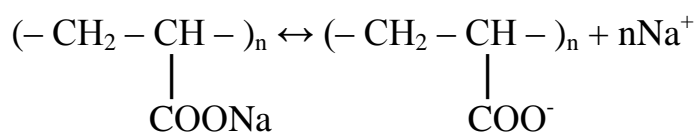
Целлюлоза является стереорегулярным природным полимером, цепь которого синтезируется в природе очень специфически.

Полярные и неполярные полимеры.

Полярными полимерами называются ВМС, макромолекулы которых имеют полярные группы. У таких полимеров плотность электронных облаков, образующих связь между атомами, распределена несимметрично. Степень полярности зависит от полярности групп, частоты и симметрии их расположения вдоль цепи молекулы. К полярным группам относятся группировки $\equiv\text{C} - \text{OH}$, $\equiv\text{C} - \text{COOH}$, $\equiv\text{C} - \text{NH}_2$, $\equiv\text{C} - \text{Cl}$ и другие. В этих группах имеется полярная связь, то есть связь атомов с разной электроотрицательностью. Степень полярности оценивается значением дипольного момента, зависящим от расстояния между зарядами.

В макромолекулах, построенных по типу углеводородов (полиэтилен, полипропилен), связи неполярные, так как дипольный момент их равен нулю. Типичными полярными полимерами являются целлюлоза, лигнин.

Среди полярных полимеров в отдельную группу выделяют **полиэлектролиты** – полимеры, у которых звенья содержат ионогенные группы. При их ионизации образуется полиион и низкомолекулярные ионы. Например, к полиэлектролитам можно отнести соли полиакриловой кислоты



В таблице 1 представлены органические полимеры в соответствии с принятой в органической химии классификацией.

Тема 1.2 Получение ВМС

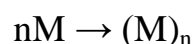
Программа

Синтез полимеров. Реакции полимеризации и поликонденсации.

Методические указания

Получают синтетические ВМС из низкомолекулярных соединений (мономеров) с помощью процессов полимеризации и поликонденсации.

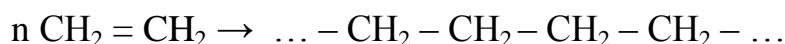
Полимеризация – это процесс соединения малых молекул мономера в макромолекулы, происходящий с сохранением элементарного состава и не сопровождающийся выделением побочных продуктов. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



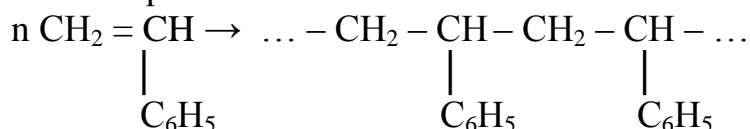
Исходные молекулы должны быть ненасыщенными, то есть содержать двойные или тройные связи, или же иметь неустойчивую циклическую структуру, то есть содержать трёхчленные или четырёхчленные циклы и другие. При полимеризации мономера, содержащего одну двойную связь, образуются полимеры линейного или разветвлённого строения. Если полимер содержит две или более ненасыщенных связей, могут образовываться полимеры разветвлённого или пространственного строения. На способность мономера к полимеризации оказывает влияние расположение ненасыщенных связей, а также характер, количество и расположение заместителей.

В зависимости от исходного мономера различают *гомополимеризацию* и *гетерополимеризацию* (*сополимеризацию*). В качестве примеров гомополимеризации могут служить следующие реакции получения карбоцепных полимеров:

1. Получение полиэтилена

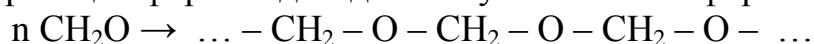


2. Получение полистирола

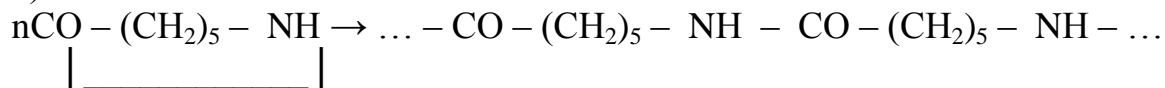


Примеры гомополимеризации с получением гетероцепных полимеров:

1. Полимеризация формальдегида с получением полиформальдегида



2. Полимеризация капролактама с получением поликапролактама (капрона)



Сополимеризацией – называют процесс совместной полимеризации двух или более различных мономеров с получением сополимеров. Подбирая

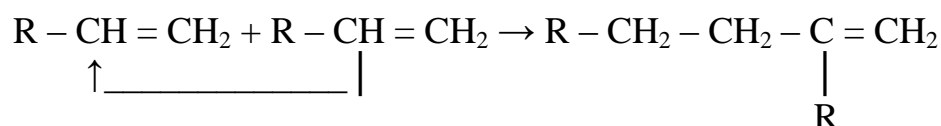
различные соотношения мономеров, можно в широком диапазоне изменять свойства синтезируемых сополимеров.

Сополимеризация имеет большое практическое значение. Во-первых, можно получать сополимеры со свойствами, какими не обладают гомополимеры, полученные из каждого мономера в отдельности. Во-вторых, некоторые непредельные соединения, не способные к отдельной полимеризации, легко полимеризуются совместно с другими непредельными соединениями.

Полимеризация может протекать по *ступенчатому* или *цепному механизму*.

Ступенчатая полимеризация протекает путем последовательного присоединения молекул мономера друг к другу, обычно за счет передвижения какого-либо подвижного атома (например, подвижного атома водорода). Атом водорода мигрирует от одной молекулы мономера к другой, присоединяясь по месту двойной связи.

Первой стадией является образование димера



Далее образуется тример и так далее.

Образующиеся промежуточные продукты в полнее устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции.

В общем виде процесс можно изобразить следующей схемой:



Ступенчатая полимеризация приводит к образованию полимеров со сравнительно небольшой молекулярной массой.

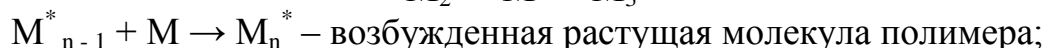
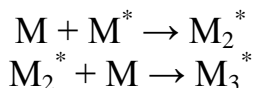
Чаще полимеризация протекает по *цепному механизму*.

Процесс **цепной полимеризации**, как любой цепной реакции, состоит из трёх основных стадий:

1) возбуждение (иницирование) молекул мономера – образование активного центра:



2) рост цепи:



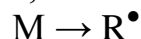
3) обрыв цепи:



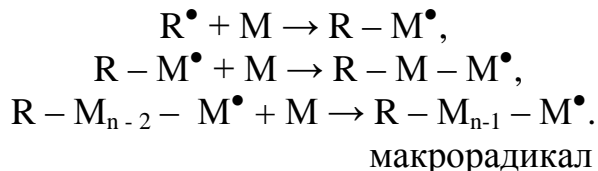
При цепной полимеризации на различных её стадиях в реакционной смеси находятся только мономер и высокомолекулярный полимер. С увеличением продолжительности процесса растет лишь число макромолекул, то есть степень завершенности реакции влияет только на выход полимера и не оказывает влияния на его молекулярную массу. Обычно длина макромолекул очень велика и конечная СП достигается почти мгновенно.

Активным центром цепной полимеризации может быть или свободный радикал или ион, поэтому различают *радикальную* и *ионную полимеризацию*.

При *радикальной полимеризации* в первой стадии (возбуждение) под влиянием какого-либо физического или химического воздействия возникает свободный радикал – молекула или атом, имеющие неспаренные электроны.



Во второй стадии этот радикал реагирует с невозбужденной молекулой мономера и образует новый радикал и так далее (рост цепи). Акт роста является гомолитической реакцией.



Растущая цепь является свободным радикалом – макрорадикалом.

В результате исчезновения неспаренного электрона при взаимодействии двух радикалов образовавшийся макрорадикал в третьей стадии превращается в неактивную молекулу полимера (обрыв цепи).

Процесс возбуждения мономера – превращение его в свободный радикал может происходить под влияние тепла (термическая полимеризация), света (фотохимическая полимеризация), а так же при введении так называемых *инициаторов* – посторонних радикалов или веществ (перекиси, гидроперекиси и другие), легко распадающихся на свободные радикалы.

Обрыв цепи при радикальной полимеризации может произойти:

1) за счет столкновения двух макрорадикалов или макрорадикала с низкомолекулярным свободным радикалом;

2) в результате диспропорционирования – перехода водорода от одного радикала к другому с образованием двух молекул, одна из которых будет иметь двойную связь;

3) в результате взаимодействия растущей цепи с посторонними химически активными примесями, которые могут присутствовать в мономере.

Химические вещества, обладающие способностью вступать в реакции со свободными радикалами и, таким образом, обрывать реакцию цепь, называются *ингибиторами* полимеризации (ингибирование).

При ионной полимеризации активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Акт роста цепи происходит вследствие гетеролитической реакции раскрытия двойной связи или цикла, а растущая цепь является макроионом. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, вызывая образование ионов. Катализаторы в отличие от инициаторов радикальной полимеризации не расходуются в процессе полимеризации и не входят в состав полимера. Особенностью ионной полимеризации является очень высокая скорость реакции при низких температурах.

В зависимости от заряда образующегося иона различают *катионную* и *анионную полимеризацию*.

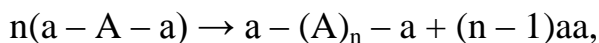
При *катионной полимеризации* в качестве активного центра образуется ион карбония – полярное соединение с трехвалентным углеродом, несущим

положительный заряд; катализаторами его образования служат вещества, отнимающие электроны – *акцепторы электронов* – катализаторы Фределя-Крафтса ($AlCl_3$, $SnCl_4$ и другие). Во второй стадии растущая цепь будет катионом, а обрыв цепи связан с отщеплением протона.

При **анионной полимеризации** в качестве активного центра образуется карбанион – соединение с трехвалентным углеродом, несущим отрицательный заряд; катализаторами его образования служат вещества, отдающие электроны – *доноры электронов* – щелочные и щелочноземельные металлы, металлоорганические соединения и другие. Во второй стадии растущая цепь будет анионом, а обрыв цепи может произойти при действии протона.

Поликонденсация – это процесс соединения молекул мономера одинакового или разного строения друг с другом, сопровождающийся изменением химического состава в результате выделения какого-нибудь простейшего низкомолекулярного вещества (H_2O , HCl , NH_3 и другие). Исходные молекулы мономера должны иметь не менее двух функциональных групп ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ и другие).

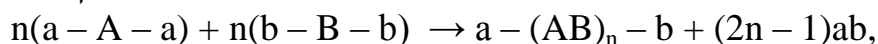
Процесс поликонденсации однородных мономеров называется **гомополиконденсацией**:



где $a - A - a$ – исходный мономер;

a – его функциональные группы.

Процесс поликонденсации разнородных мономеров называется **гетерополиконденсацией**:



где $a - A - a$ и $(b - B - b)$ – исходные мономеры;

a и b – функциональные группы.

Характерные особенности процесса поликонденсации:

1. Процесс идёт по ступенчатому механизму, то есть исходные молекулы мономера последовательно и медленно вступают в соединение друг с другом. В отличие от цепной полимеризации полимер образуется только при очень высокой степени завершённости реакции (более 98%), то есть от продолжительности реакции зависят и выход и молекулярная масса полимера.
2. Каждая стадия реакции не зависит от предшествующих актов (не идёт самопроизвольно) и требует подвода энергии со стороны. Это следствие гибели реакционных центров в каждом акте роста макромолекулы.
3. Реакция поликонденсации чаще всего обратима. Одновременно протекают два процесса – образование продукта и его деструкция при взаимодействии с отщепившимся низкомолекулярным продуктом.
4. Деструкция продукта может происходить и под действием избытка одного из исходных мономеров.
5. Скорость реакции поликонденсации зависит от температуры, от природы и количества применяемого катализатора.

Кроме деструкции происходят и другие побочные реакции и в том числе реакции взаимодействия между цепями, приводящие к увеличению молекулярной массы. Установлено, что деструкции наиболее подвержены макромолекулы с большой молекулярной массой.

Примесь монофункционального соединения, способного вступать во взаимодействие с мономером, блокирует его функциональные группы и препятствует процессу поликонденсации. Соединения, способные блокировать одну из концевых функциональных групп полимера и вводимые в реакционную среду для регулирования молекулярной массы полимера, называются *стабилизаторами*.

Новые классы ВМС получают также на основе готовых полимеров двумя видами превращений:

1) полимераналогические превращения с заменой одних функциональных групп другими для придания полимерам новых свойств; строение и размер молекул полимера при этом практически сохраняются;

2) сшивание (мостикование) линейных полимеров с целью изменения свойств полимера в результате превращения его в пространственный (сетчатый).

Тема 1.3 Физическая структура ВМС

Программа

Форма макромолекул линейных полимеров. Гибкость макромолекул.
Межмолекулярное взаимодействие.
Надмолекулярная структура полимеров.

Методические указания

Форма макромолекул линейных полимеров. Гибкость макромолекул.

Первоначально макромолекулы линейных полимеров представляли в виде длинных жестких палочек, что, однако, затрудняло объяснение ряда важных свойств полимеров: низкую температуру размягчения, поведение в растворах, высокую упругость, эластичность. Более поздние исследования показали, что линейные макромолекулы обладают гибкостью. Однако правильное представление о форме и гибкости макромолекул оказалось возможным лишь с открытием особого вида движения в молекулах – *внутреннего вращения*.

Рассмотрим сначала явление внутреннего вращения на примере этана. В молекуле этана два атома углерода соединены одинарной связью $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$. Валентности каждого углерода, связывающие его с тремя атомами водорода, направлены под углами друг к другу $109^{\circ}28'$.

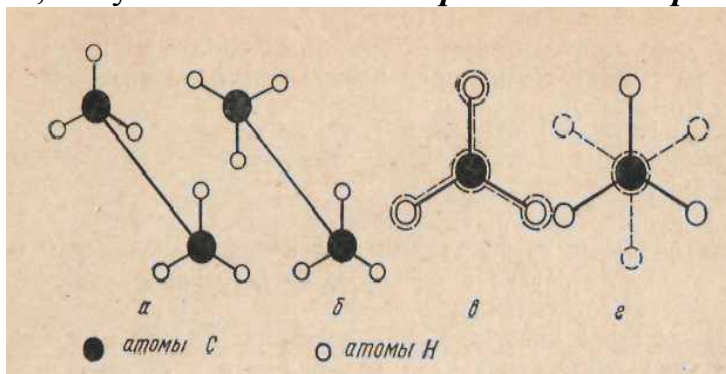
Группы CH_3 способны вращаться вокруг одинарной связи $\text{C} - \text{C}$. Такое вращение одной части относительно другой вокруг одинарной связи между атомами углерода получило название *внутреннего вращения*. Однако при низких температурах свободное вращение затруднено, так как различные положения групп CH_3 по отношению друг к другу энергетически неравноценны. Неравноценность обусловлена различными расстояниями между атомами водорода, принадлежащими разным группам CH_3 , при их различных положениях. Таким образом, вращение вокруг одинарных связей $\text{C} - \text{C}$ является ограниченным.

Наиболее неустойчивым положением является такое, при котором атомы H двух групп CH_3 располагаются точно друг напротив друга. В этом случае силы отталкивания стремятся перевести атомы H в наиболее энергетически устойчивое положение (рисунок 1).

Существуют две наиболее различающиеся по энергии формы молекулы: при минимуме энергии – заторможенная форма – *транс*-конформация, а при максимуме энергии – заслоненная форма – *цис*-конформация.

Конформации – это энергетически неравноценные формы молекул, переходящие друг в друга без разрыва химических связей. Изменение формы молекулы, происходящее в результате внутреннего вращения в молекулах и не сопровождающееся разрывом химической связи, называется *конформационным превращением*. Само явление существования

энергетически различающихся форм молекулы, возникающих в результате внутреннего вращения, получило название **поворотной изомерии**.



неустойчивая форма (цис-конформация): а – пространственная модель; в – проекционное изображение;
устойчивая форма (транс-конформация): б – пространственная модель; г – проекционное изображение

Рисунок 1 – Конформации этана

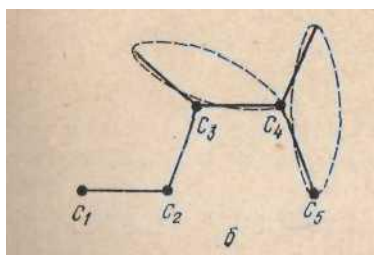
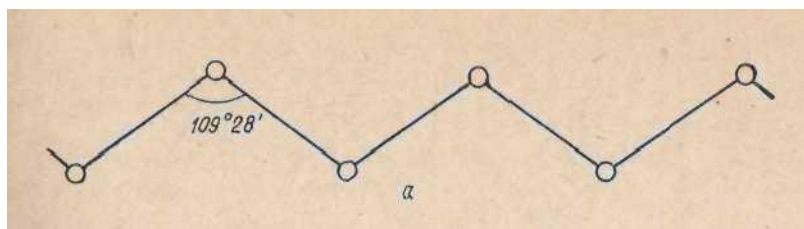
Для перехода молекулы из устойчивого положения в неустойчивое необходимо преодолеть определенную энергию – *потенциальный*, или *активационный, барьер вращения*. При низких температурах группы CH_3 лишь вращательно колеблются на сравнительно небольшой угол. При достаточно высокой температуре благодаря увеличению кинетической энергии происходит преодоление энергетического барьера, и группы CH_3 начинают свободно вращаться вокруг связи $\text{C} - \text{C}$. Значение потенциального барьера зависит от имеющихся в молекуле заместителей.

Внутреннее вращение меняет форму молекулы, но не может разорвать химическую связь и изменить конфигурацию, то есть превратить один стереоизомер в другой. Вращение возможно лишь вокруг одинарной связи. Если же атомы C соединены двойной ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) или тройной связью ($\text{CH} \equiv \text{CH}$), вращение невозможно. По энергетическим причинам в этих случаях вместо поворота легче происходит разрыв связей. Вследствие этого у соединений с двойной связью существуют устойчивые изомеры: *транс*- и *цис*-конфигурации.

Под **конфигурацией** понимают взаимное пространственное расположение атомов в молекуле, определяемое длиной связей и значением валентных углов и отражающее химическое строение молекулы. Конфигурация может изменяться при повороте одной части молекулы относительно другой, сопровождающемся разрывом связи химической валентности. При этом один пространственный изомер (стереоизомер) превращается в другой, например *цис*-изомер – в *транс*-изомер. Однако такое конфигурационное превращение требует затраты большого количества энергии.

Линейная макромолекула состоит из связанного одинарными валентными связями большого числа атомов C . Все углы между валентностями углерода в этой цепочке имеют постоянное значение – $109^{\circ}28'$. Следовательно, цепочка имеет зигзагообразную форму, причем она располагается не в плоскости, а в пространстве (рисунок 2,а). число связей $\text{C} - \text{C}$ в

макромолекулах полимеров очень большое. Внутреннее вращение одних участков полимерной цепи относительно других вокруг многочисленных связей С – С делает цепи гибкими, то есть цепь может принимать большое число различных конформаций в тех пределах, которые допускают валентные углы (рисунок 2,б).



- а – вытянутая цепная макромолекула;
 б – внутреннее вращение одних участков полимерной цепи относительно других.

Рисунок 2 – Схематическое изображение цепи линейного полимера

Очень гибкие линейные макромолекулы могут даже свертываться в клубки, соответствующие наиболее выгодному энергетическому состоянию. Клубок – это беспорядочно свернутая молекула. Конформаций, которые может принимать гибкая макромолекула при свертывании, очень много, и степень свернутости цепей может быть различной. Чем выше гибкость, тем плотнее будут клубки. Наиболее значительное свертывание происходит в растворах.

На гибкость макромолекул влияют следующие факторы:

1. Температура. С повышением температуры гибкость повышается. При низких температурах макромолекулы принимают вытянутую форму, которая обеспечивает высокую плотность упаковки (поэтому некоторые полимеры при охлаждении кристаллизуются).
2. Молекулярная масса. С увеличением молекулярной массы число возможных конформационных превращений возрастает, следовательно, гибкость повышается.
3. Химическая природа полимера. Наиболее гибкими являются цепочки углеводов. Введение объёмистых заместителей затрудняет вращение.
4. Нехимические внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Внутреннее вращение в полимерных цепях затормаживается взаимодействием атомов, не связанных химической связью. Наличие полярных заместителей ($-OH$, $-COOH$, Cl и другие) способствуют данным взаимодействиям, и молекула становится

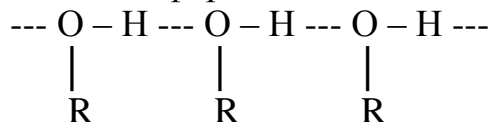
малогибкой (возрастает потенциальный барьер). В гетероцепных полимерах за счет гетероатомов (кислород, азот) также может возникать сильное межмолекулярное взаимодействие, особенно водородные связи, гибкость ограничена.

Межмолекулярное взаимодействие. Водородные связи.

Межмолекулярные силы (или силы Ван-дер-Ваальса) имеют электрическую природу и оказывают значительное влияние на многие свойства ВМС, но в отличие от валентных не обладают свойством насыщенности и не связаны с переходом или значительными смещениями электронов.

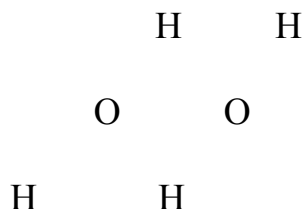
Межмолекулярные силы значительно слабее обычных валентных сил, причем межмолекулярное взаимодействие быстро уменьшается с увеличением расстояния между молекулами.

Промежуточное положение между химическим и нехимическим взаимодействиями занимает взаимодействие, приводящее к образованию водородной связи. Атом водорода имеет значительно меньшие размеры по сравнению с другими атомами, поэтому связанный с электроотрицательным атомом атом водорода при сближении с другой молекулой притягивается её электроотрицательным атомом. Такая форма называется водородной связью.



Водородную связь способны образовывать группы –ОН, –СООН, =СО, =NH и другие.

С образованием водородной связи связана ассоциация молекул, например воды:



Водородная связь значительно слабее валентных сил.

Межмолекулярное взаимодействие и главным образом водородные связи в значительной мере определяют многие свойства ВМС – высокую вязкость растворов, способности растворения, механические свойства, способность образовывать нити и так далее.

У ВМС при большой молекулярной массе суммарный эффект межмолекулярных сил может оказаться весьма значительным и даже превосходить валентные силы, что является одной из важнейших особенностей ВМС, отличающих их от НМС. Межмолекулярные силы определяют так называемую *энергию когезии* вещества. **Энергия когезии** – это энергия, которую необходимо преодолеть для удаления молекулы из жидкого или твердого агрегата. С увеличением молекулярной массы энергия когезии увеличивается. Когда она превышает энергию химической связи, вещество при нагревании разлагается без испарения. Этим и объясняется неспособность ВМС переходить в парообразное состояние.

Межмолекулярные взаимодействия максимально проявляются, когда макромолекулы расположены параллель друг другу и на близких расстояниях (плотно упакованы).

Водородные связи могут быть изучены методом инфракрасной спектроскопии.

Понятие об агрегатных и фазовых состояниях вещества.

Различают агрегатные и фазовые состояния вещества. Каждое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях. Эти состояния отличаются друг от друга характером движения молекул или атомов и плотностью их упаковки. Существование тела в том или другом состоянии определяется соотношением энергии межмолекулярного взаимодействия и теплового движения.

Для газообразного состояния характерно энергичное движение молекул и малая плотность упаковки, причем взаимодействие между молекулами очень слабое, так как расстояния между ними велики и возможны лишь соударения, то есть существует свобода движения частиц.

Для твердого состояния характерны небольшие расстояния между молекулами (высокая плотность упаковки) и малая подвижность молекул (поступательное и вращательное движение отсутствуют). В твердом состоянии вещество способно сохранять форму; имеется только колебательное движение; энергия межмолекулярного взаимодействия превышает энергию теплового движения молекул.

Жидкое агрегатное состояние занимает промежуточное положение. По характеру движения молекул приближаются к газам, а по плотности упаковки – к твердым веществам. Взаимодействие между частицами слабое (колебательное, поступательное и вращательное движение); форму жидкость не сохраняет; энергия межмолекулярного взаимодействия сравнима с энергией теплового движения молекул.

В понятии структуры термин *фаза* означает определенный порядок во взаимном расположении молекул.

Различают три фазовых состояния: *кристаллическое*, *аморфное (жидкое)* и *газообразное*.

Кристаллическое фазовое состояние характеризуется упорядоченностью атомов, ионов или молекул в трех пространственных направлениях (наличие кристаллической решетки) на большом расстоянии, превышающем размеры молекул в сотни и тысячи раз (дальний порядок).

Аморфное фазовое состояние (жидкое) характеризуется упорядоченностью молекул на небольших расстояниях, соизмеримых с размерами молекул (неустойчивый ближний порядок). В аморфном фазовом состоянии могут находиться вещества в двух агрегатных состояниях: 1) все вещества при температуре выше температуры плавления (жидкие) и 2) все твердые вещества, которые принято называть стеклообразными (стеклами). Для них характерно отсутствие кристаллической решетки. Твердому агрегатному состоянию могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (стеклообразное).

Газообразное фазовое состояние практически совпадает с газообразным агрегатным состоянием.

Полимеры не могут быть переведены в газообразное состояние, так как температура кипения у них выше температуры разложения (деструкции). Поэтому все состояния полимеров конденсированные, то есть они могут находиться только в двух агрегатных состояниях – жидком и твердом и в двух фазовых состояниях – кристаллическом и аморфном.

Надмолекулярная структура полимеров.

Структуру, возникающую в полимерах в результате различной укладки молекул, принято называть *надмолекулярной*.

Надмолекулярная структура – это физическая структура полимерных тел, обусловленная различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул.

Вопросы надмолекулярной структуры имеют большое практическое значение. От надмолекулярной структуры зависят свойства полимеров. кристаллические вещества обладают более высокой прочностью, чем аморфные, более благоприятными свойствами для получения пленок, волокон и так далее.

В настоящее время считают, что в **аморфных полимерах** нет полной хаотичности в расположении макромолекул; существуют определенные элементы надмолекулярной структуры, однако упорядоченность недостаточна для образования трехмерной решетки. Наблюдается лишь взаимная ориентация цепей при отсутствии ориентации звеньев.

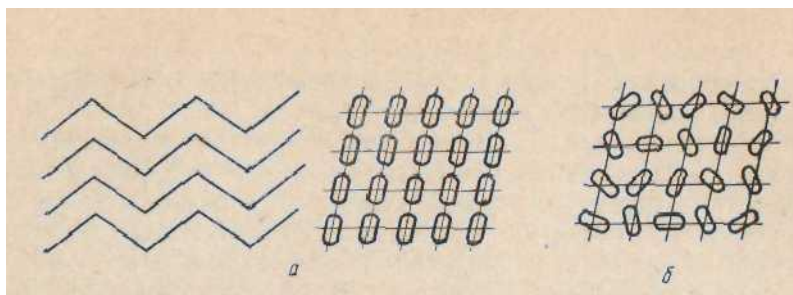
Одним из видов надмолекулярной структуры аморфных полимеров является глобулярная структура. Макромолекулы свертываются в сферические частицы – *глобулы*, которые могут содержать несколько макромолекул. Строение самой глобулы беспорядочное. Глобулы обычно образуются у тех полимеров, молекулы которых не несут заряда.

Отталкивание одноименных зарядов приводит к распрямлению цепей. Из распрямленных цепей образуется другая надмолекулярная структура – *пачки*. Расположение молекул в пачках может быть параллельным или спиральным.

Пачки и глобулы могут переходить друг в друга, например при изменении природы растворителя, при механическом воздействии и так далее. Они подвергаются дальнейшей агрегации, приводящей к образованию более сложных и крупных элементов надмолекулярной структуры. При слиянии пачек высокоэластичных полимеров могут возникать *фибриллы*.

Кристаллические полимеры характеризуются трехмерным порядком расположением макромолекул – порядок, как в расположении цепей, так и в расположении отдельных звеньев (рисунок 3). Кристаллические полимеры могут образовывать единичные кристаллы – монокристаллы и кристаллические области – кристаллиты. Расположение макромолекул одинаково как в монокристаллах, так и в кристаллитах. Оси макромолекул параллельны друг другу. Монокристаллы и кристаллиты характеризуются параметрами элементарной кристаллической ячейки, наименьшей

повторяющейся единицы, из которой построена решетка. Полимерная цепь проходит через большое число элементарных ячеек.



- а – в кристаллическом полимере;
б – в отсутствии кристаллической решетки.

Рисунок 3 – Схемы расположения макромолекул и звеньев

Факторы, определяющие способность полимеров к кристаллизации:

- ✓ Регулярность цепи полимера. Цепь должна быть стереорегулярной.
- ✓ Гибкость цепи полимера. Кристаллизуются могут полимеры с достаточно гибкими цепями; кристаллизация жестких цепей затруднена.
- ✓ Плотность упаковки молекул. В кристаллической решетке должна соблюдаться максимальная плотность упаковки макромолекул.

Процесс кристаллизации полимеров происходит с постепенным образованием многообразных надмолекулярных структур.

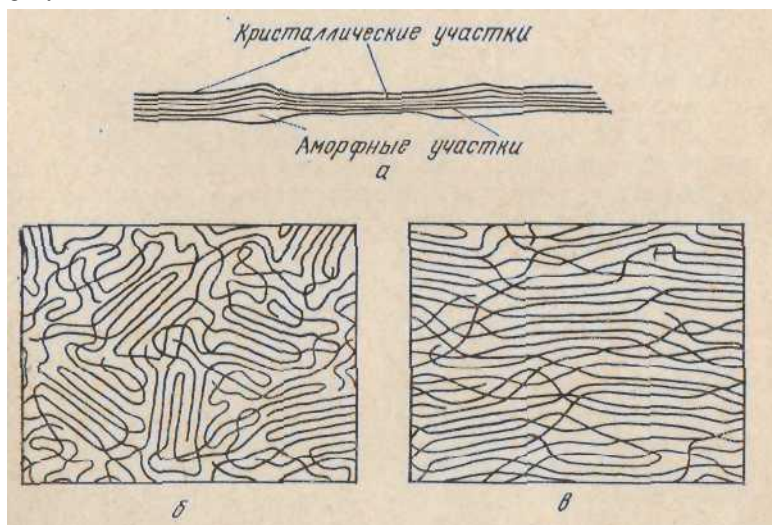
Полимеры на аморфные и кристаллические четко разделить трудно, так как у аморфных тоже может наблюдаться высокая упорядоченность макромолекул, и наоборот, в кристаллических всегда присутствуют менее упорядоченные области.

Исторически сложились две основные теории кристаллической структуры полимеров.

Согласно первой теории, кристаллический полимер рассматривается как двухфазная система. В таком полимере содержатся упорядоченные области – кристаллическая фаза и неупорядоченные – аморфная фаза (аморфно-кристаллический полимер). Надмолекулярную структуру таких полимеров объясняют моделью «бахромчатой фибриллы», в которой чередуются кристаллические и аморфные участки. «Бахрому» образуют участки цепей, переходящие из фибриллы в фибриллу (рисунок 4). Цепи в фибриллах часто ориентируются по спирали. Макромолекулы много длиннее кристаллических участков. Подобную структуру многие исследователи приписывают природным волокнам (шелку, целлюлозе).

Другие исследователи рассматривают кристаллические полимеры как однофазную кристаллическую решетку. Присутствующие в кристаллических полимерах менее упорядоченные области рассматриваются как дефекты кристаллической решетки.

Однако противопоставлять эти две теории нельзя, так как накопившийся опыт показывает, что отдельные полимеры могут быть получены полностью аморфными или кристаллическими. Но большинство известных полимеров – полукристаллические (аморфно-кристаллические), так как после кристаллизации всегда сохраняет области с малоупорядоченной аморфной структурой.

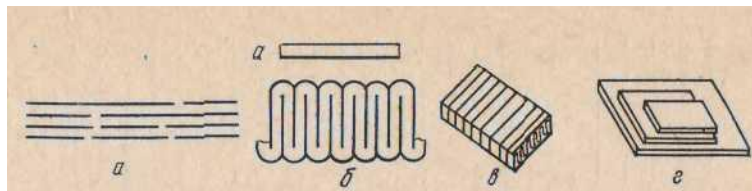


- а – схема «бахромчатой» фибриллы;
- б – неориентированный аморфно-кристаллический полимер;
- в – ориентированный аморфно-кристаллический полимер.

Рисунок 4 – Схемы строения аморфно-кристаллических полимеров

Для характеристики полимеров используют понятие *степени кристалличности* – коэффициент кристалличности показывает, какая часть полимера входит в кристаллическую область.

Согласно теории Каргина, основой кристаллического строения является пачка из макромолекул различной длины. Пачка не является еще кристаллической частицей. Пачка намного длиннее макромолекулы. У регулярных полимеров при соответствующей температуре в пачках происходит кристаллизация и образуется правильная кристаллическая решетка. Дальнейшая кристаллизация характеризуется построением более сложных форм многоступенчатой надмолекулярной структуры. Сначала пачки путем многократного поворота на 180° складываются в ленты. Ленты образуют пластины, или лепестки. Пластины часто наслаиваются друг на друга, образуя пластинчатые кристаллы различной формы. Стадии кристаллизации схематически изображены на рисунке 5. кроме пластинчатого механизма кристаллизации возможен фибриллярный механизм – пачки макромолекул укладываются вдоль фибрилл. Для некоторых полимеров свойственен только один механизм кристаллизации, для других – оба механизма.



а – пачка;

б – лента;

в – пластина;

г – пластинчатый кристалл.

Рисунок 5 – Стадии кристаллизации полимера

Тема 1.4 Растворы ВМС

Программа

Растворимость ВМС. Природа и особенности растворов ВМС.

Методические указания

Растворы ВМС имеют большое практическое значение, так как применение в производстве пластмасс, лаков, пленок, искусственных волокон связано с процессами их растворения. Кроме того, растворы ВМС применяются для определения молекулярной массы или степени полимеризации, молекулярной неоднородности, формы макромолекул и их гибкости.

Между макромолекулами ВМС существует сильное взаимодействие (высокая энергия когезии), которое должен преодолеть растворитель для отрыва отдельных молекул при растворении полимера.

Для неполярного аморфного полимера можно легко подобрать растворитель. Сравнительная легкость растворения аморфных полимеров обусловлена гибкостью их цепей. Для растворения кристаллических полимеров требуется затратить дополнительную энергию для разрушения кристаллической решетки. Для кристаллического, но неполярного полимера (например, полиэтилена), или, наоборот, для полярного, но кристаллического, также еще довольно легко удастся подобрать растворитель. Для полярного кристаллического ВМС, например, целлюлозы, подобрать растворитель значительно труднее. Это объясняется высокой степенью ориентации её цепей и сильным межмолекулярным взаимодействием.

Растворы полимеров по ряду свойств напоминают коллоидные растворы (малое осмотическое давление и диффузионная способность, неспособность проникать через полупроницаемые перегородки и другие). Это сходство объясняется тем, что размеры макромолекул ВМС значительно превосходят размеры обычных молекул и приближаются к размерам коллоидных частиц ($10^{-4} - 10^{-6}$ см). Однако растворы ВМС принципиально отличаются от коллоидных растворов. Разбавленные растворы ВМС представляют собой истинные растворы.

Характерные отличия истинных растворов от коллоидных следующие:

1. Истинные растворы являются гомогенными (однофазными) системами, а коллоидные растворы представляют собой гетерогенные системы, содержащими дисперсную фазу, отделенную от дисперсионной среды поверхностью раздела.

2. Истинные растворы могут образовываться тогда, когда между компонентами имеется сродство; растворение с образованием истинных растворов идет самопроизвольно. При диспергировании же вещества до коллоидного состояния требуется затрата энергии.

3. Истинные растворы термодинамически устойчивы. Эти растворы являются обратимыми системами.

4. Концентрация истинного раствора при постоянных давлений и температуре остается постоянной во времени. Эти растворы могут храниться очень долго. Коллоидные растворы способны стареть.

В истинных растворах между компонентами действуют межмолекулярные силы, в результате чего наблюдаются явления *сольватации* и *ассоциации*.

Сольватация – это взаимодействие разнородных молекул в растворе (взаимодействие полимер – растворитель). Образующиеся при этом молекулярные соединения называют **сольватами**.

Ассоциация – это взаимодействие между однородными молекулами (взаимодействие полимер – полимер). Такое взаимодействие приводит к образованию **ассоциатов**.

К образованию сольватов и ассоциатов способны вещества, для которых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, особенно с образованием водородных связей. Сольваты и ассоциаты создают в растворе упорядоченность, которая нарушается тепловым движением. Поэтому они являются временно существующими образованиями, не имеющими постоянного состава (в отличие от коллоидных частиц).

Образование сольватов сопровождается изменением внутренней энергии системы. При увеличении концентрации начинается взаимодействие между макромолекулами, то есть образуются ассоциаты. Чем выше концентрация, тем выше степень ассоциации. На ассоциацию влияет и природа растворителя. С понижением температуры степень ассоциации увеличивается. Когда силы взаимодействия полимер – полимер больше, чем полимер – растворитель, растворы склонны к ассоциации. С повышением температуры ассоциаты разрушаются и растворимость увеличивается. Если же силы взаимодействия полимер – полимер меньше, чем полимер – растворитель, то образуются сольваты, разрушающиеся при нагревании, то есть с повышением температуры растворимость понижается.

По мере увеличения концентрации молекулярные клубки разворачиваются и между собой взаимодействуют вытянутые макромолекулы. В результате их ассоциации в растворе возникают упорядоченные надмолекулярные структуры (сначала ассоциаты пачечного, фибриллярного типа, а затем при дальнейшем увеличении концентрации сетчатые структуры). Эти структуры обратимо разрушаются и возникают при изменении концентрации и температуры, но вследствие малой подвижности макромолекул эти структуры могут быть и очень долговечными.

Вследствие значительных сил межмолекулярного взаимодействия и больших размеров макромолекул процессы растворения и свойства растворов ВМС имеют характерные особенности, отличающие их от истинных и коллоидных растворов НМС, а именно: растворению ВМС всегда предшествует набухание; даже очень сильно разбавленные растворы ВМС имеют высокую вязкость; растворы ВМС проявляют ряд термодинамических аномалий.

Наряду с истинными растворами ВМС существуют и их коллоидные растворы, в которых растворенные частицы представляют собой агрегаты макромолекул.

Коллоидные растворы ВМС получают при диспергировании их в нерастворимой среде (нерастворитель). С этой целью можно раздробить вещество в нерастворителе до образования коллоидных частиц, либо, наоборот, введя в раствор нерастворитель, вызвать образование агрегатов макромолекул. Таким образом, коллоидные растворы получают не при самопроизвольном растворении, а в иных условиях. Для придания устойчивости дисперсии в неё вводят *эмульгаторы*. К коллоидным растворам относятся, например, латексы.

Большое значение при растворении полимеров имеет энергетический фактор взаимодействия их с растворителем. Полярные кристаллические полимеры растворяются только в таких растворителях, энергия взаимодействия с которыми больше, чем энергия взаимодействия между цепями полимера. Самопроизвольному растворению предшествует процесс *набухания*. **Набухание** – это поглощение полимером низкомолекулярной жидкости, при этом увеличиваются масса и объём полимера.

Процессы набухания и растворения полимеров существенно не различаются. Набухание происходит вследствие различных скоростей диффузии малых молекул растворителя и больших макромолекул полимера. Макромолекулы полимеров очень велики по сравнению с молекулами растворителя. Поэтому молекулы растворителя быстрее проникают в полимер, чем молекулы полимера в растворитель. Сначала молекулы растворителя проникают в межмолекулярные пространства, затем они нарушают межмолекулярные связи, раздвигают цепи полимера и тем самым изменяют его структуру, и объём образца полимера резко возрастает. При этом растворитель энергетически взаимодействует с активными группами полимера (происходит процесс сольватации). При сольватации выделяется тепло – теплота набухания.

Различают *ограниченное* и *неограниченное набухание*. *Ограниченное набухание не переходит в растворение*. Образуются две фазы: растворитель и набухший полимер. Пространственные полимеры принципиально нерастворимы. Они лишь способны к ограниченному набуханию с образованием студней или гелей. У линейных полимеров ограниченное набухание аналогично ограниченному смешению жидкостей. При соответствующем изменении условий оно может перейти в неограниченное набухание (растворение). *Неограниченное набухание произвольно переходит в растворение*; это первая стадия самопроизвольного растворения.

Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров:

- ❖ Основной фактор – природа полимера и растворителя. Растворение происходит тогда, когда полимер и растворитель близки по полярности. Если растворитель образует с полимером водородные связи, растворимость увеличивается.
- ❖ Гибкость цепей полимера. Гибкие цепи легче диффундируют в раствор.
- ❖ Молекулярная масса полимера. Способность к растворению полимеров одного и того же полимергомологического ряда с увеличением молекулярной массы понижается.
- ❖ Химический состав полимера.

- ❖ Надмолекулярная структура. Кристаллические полимеры значительно хуже растворяются, чем аморфные, что объясняется большим межмолекулярным взаимодействием.
- ❖ Поперечные химические связи. Даже небольшое количество поперечных связей (мостиков) лишает полимеры способности растворяться.
- ❖ Температура. Для большинства полимеров растворимость с повышением температуры увеличивается, но нередки случаи обратной зависимости.

Тема 1.5 Химические взаимодействия ВМС

Программа

Особенности химических реакций ВМС.
Основные типы химических реакций ВМС.

Методические указания

Особенности химических реакций ВМС.

Химические превращения полимеров дают возможность получать новые ВМС и в широком диапазоне изменять свойства и области применения полимеров. Путем химических превращений из природных полимеров получают разнообразные искусственные полимеры (сложные и простые эфиры целлюлозы). В ряде случаев важное значение имеет превращение линейных полимеров в пространственные, например, при получении из каучуков резины путем вулканизации. К химическим превращениям полимеров относят и деструкцию полимеров, например гидролиз целлюлозы и крахмала с получением глюкозы.

Для химии ВМС характерно дробное поведение макромолекул. В отличие от молекулы НМС макромолекула не является наименьшей частицей – носителем химических свойств вещества, так как при её разрыве на более короткие цепи эти свойства сохраняются. Наименьшей «частицей» ВМС является элементарное звено. Химические реакции отдельных звеньев макромолекул ВМС не зависят друг от друга. Такое химическое поведение макромолекул называют *дробным*.

Полноту химической реакции полимера характеризуют не выходом продуктов реакции, а числом прореагировавших звеньев, показывающим степень химического превращения (степень конверсии).

Однако скорость химических превращений, полнота реакции и однородность получаемых продуктов зависят от химического строения молекул полимеров, но и от их физического строения (надмолекулярной структуры) и физического состояния. Поэтому в химических превращениях полимеров большую роль играет процесс диффузии. В гомогенных реакциях (когда полимер находится в растворе) скорость диффузии очень велика и по скорости приближаются к реакциям НМС. В результате гомогенных реакций получают продукты более однородные по химическому составу и свойствам, чем при гетерогенных реакциях. Примером гомогенной реакции может служить гидролиз целлюлозы в 72% растворе H_2SO_4 .

Большинство реакций ВМС, в том числе целлюлозы, относится к гетерогенным реакциям. Из-за плохой растворимости полимеров реакция чаще проходит в двух фазах. К гетерогенным реакциям относятся такие технические процессы, как сульфитная и сульфатная варки, отбелка и облагораживание технических целлюлоз, гидролиз древесины, химическая переработка целлюлозы.

Скорость гетерогенных реакций зависит от двух главных факторов – скорости самой химической реакции между реагирующими веществами и скорости диффузии реагирующего вещества. Характер гетерогенных реакций в значительной мере определяется физической структурой полимеров, поэтому важнейшим фактором, определяющим скорость взаимодействия полимера с каким-либо реагентом, является скорость диффузии. Скорость диффузии реагентов в кристаллический полимер значительно меньше, чем в аморфный. В этих случаях большое значение имеет набухание полимеров, которое, увеличивая скорость диффузии, значительно облегчает протекание химической реакции. Реакции в кристаллических областях, где диффузия затруднена, протекают медленнее, чем в аморфных.

При гетерогенных реакциях полимеров степень замещения и однородность продукта зависят от соотношения между скоростью реакции R и скорости диффузии D реагента или смеси реагентов внутрь полимера. В зависимости от этого соотношения реакции будут протекать либо как *топохимические* (поверхностные) – $R > D$, либо *пермитоидные* или *квазигомогенные* (быстрое проникновение реагентов в глубь кристаллических решеток) – $D > R$.

Иногда различают еще так называемые *зональные* реакции, когда $R = D$. В этом случае реакция протекает по мере проникновения реагентов в глубь полимера.

Тип реакции зависит от температуры, давления, концентрации и характера реагирующих веществ, от применения растворителей, от агрегатного состояния вещества и так далее.

Основные типы химических реакций ВМС.

В химии ВМС различают два основных типа реакций: *реакции элементарных звеньев (полимераналогичные)* и *макромолекулярные реакции*.

Полимераналогичные превращения приводят к изменению химического состава полимера без изменения его степени полимеризации. К ним относят *реакции функциональных групп полимера* и *внутримолекулярные химические превращения*. Так, из целлюлозы получают искусственные полимеры – эфиры целлюлозы (ацетат, нитрат, простые эфиры). При гидроксильные группы целлюлозы вступают во взаимодействие с соответствующими реагентами с образованием групп – OCOCH_3 , – ONO_2 и так далее.

Реакции элементарных звеньев дают возможность превращать одни полимеры в другие, создавать новые виды полимеров и в широком диапазоне изменять свойства и области применения. При полимераналогичных превращениях можно отметить определенное сходство реакций ВМС с реакциями НМС. В тоже время для реакций ВМС характерны некоторые отличия: 1) пониженная реакционная способность функциональных групп; 2) гетерогенность реакций в большинстве случаев; 3) часто лишь частичное участие функциональных групп полимера в реакции; 4) при частичной реакции прореагировавшее звено неотделимо от непрореагировавшего.

К полимераналогичным превращениям относят и реакции внутримолекулярных перегруппировок. Эти реакции заключаются в

перегруппировках внутри самой цепи полимера. В практике эти реакции имеют небольшое значение.

Макромолекулярные реакции приводят к изменению степени полимеризации, а иногда и структуры цепи полимера. К этим реакциям относят *реакции деструкции* и *реакции сшивания цепей*. Особое место среди макромолекулярных реакций занимают реакции концевых групп полимеров.

Реакциями деструкции называются реакции, протекающие с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. Эти реакции приводят к понижению молекулярной массы полимера без изменения его химического состава. В зависимости от типа разрываемой химической связи (ковалентной или ионной) возможны три механизма деструкции: *радикальный, ионный или ионно-радикальный*.

Деструкция может проходить двумя путями: 1) разрыв макромолекулы происходит по закону случая в любом месте с образованием больших осколков молекулы – *деструкция или деградация*; 2) разрыв в определенном месте – в конце макромолекулы с отщеплением мономера – *деполимеризация* (реакция обратная полимеризации).

В зависимости от природы агента вызывающего разрыв связей в цепи, различают *физическую, химическую и биологическую* деструкцию. Практически одновременно может протекать несколько видов деструкции.

Физическая деструкция. Реакции физической деструкции обычно протекают по цепному механизму с промежуточным образованием свободных радикалов. Физическая деструкция сопровождается возникновением новых связей и изменением структуры полимера.

Механическая деструкция – это реакция разрыва цепи под влиянием различных механических воздействий при переработке полимеров (измельчение, прессование, каландрирование и другие). Так, при механическом размолу целлюлозы и других полимеров наблюдается понижение молекулярной массы. Процесс размола целлюлозы имеет важное значение в бумажном производстве.

Механическая деструкция полимеров происходит вследствие перехода механической энергии в химическую.

Деструкция аморфных полимеров происходит при действии сравнительно небольших напряжений, кристаллические полимеры, не имеющие дефектов, наоборот, проявляют очень большую стойкость к механической деструкции.

Термическая деструкция – это реакция разрыва цепи под влиянием тепловой энергии. Устойчивость полимера к термическому воздействию определяет его термостойкость.

Одним из факторов, определяющих термостойкость полимеров, является энергия связи между атомами в главной цепи. Наиболее устойчивой к термическому воздействию является углерод-углеродная связь (C – C). Атомы водорода, заместители и боковые ответвления понижают энергию этой связи.

Карбоцепные полимеры более термостойки, чем гетероцепные полимеры (например, целлюлоза и её эфиры). Прямые цепи более устойчивы, чем разветвленные. Полимеры с двойными связями менее устойчивы, чем

насыщенные. Пространственные полимеры менее стабильны, чем линейные полимеры.

Термическая деструкция сопровождается деполимеризацией – отщеплением мономера. Для каждого полимера существует определенная температура, при которой начинается деструкция. Термическая деструкция обычно протекает по свободнорадикальному механизму, но возможны отдельные случаи ионно-радикальных реакций. Иногда реакцию термической деструкции проводят специально, например пиролиз (сухая перегонка) древесины с целью получения ряда ценных химических соединений.

Фотохимическая деструкция – это реакция разрыва цепей под действием световой энергии, особенно ультрафиолетового излучения. Степень данной деструкции зависит от длины волны излучения, его интенсивности, строения полимера. Чтобы произошла фотодеструкция, свет должен поглотиться полимером.

Процессы фотодеструкции имеют большое практическое значение, так как при эксплуатации полимеры почти всегда подвергаются действию света.

В присутствии кислорода деструкция усиливается – происходит фотоокислительная деструкция.

Радиационная деструкция – это реакция разрыва цепей под действием излучения высокой энергии (рентгеновских лучей, α -, β - и γ -излучений, нейтронов). При этом происходят разнообразные химические реакции (при любой температуре), характер которых зависит от вида интенсивности облучений и типа полимера. Под действием радиации в полимере разрываются все связи.

Химическая деструкция. Реакции химической деструкции протекают под действием различных химических агентов.

Окислительная деструкция – это деструкция под действием окислителей (кислорода воздуха). Окислительная деструкция полимеров протекает по свободнорадикальному цепному механизму. Скорость окислительной деструкции значительно возрастает в присутствии веществ, легко распадающихся на свободные радикалы и, наоборот, снижается в присутствии ингибиторов свободнорадикальных процессов.

Устойчивость полимера к окислительной деструкции зависит от его строения. Из карбоцепных полимеров наиболее легко окисляются ненасыщенные полимерные углеводороды (например, каучуки). Окислительную деструкцию усиливают свет и нагревание.

Карбоцепные насыщенные полимеры (например, полиэтилен) более устойчивы к окислению; они подвергаются окислительной деструкции лишь при нагревании.

Гетероцепные полимеры, особенно имеющие ацетальные связи, сравнительно легко подвергаются деструкции. Так, целлюлоза деструктируется даже под действием кислорода воздуха.

Окислительная деструкция, как правило, сопровождается окислением функциональных групп.

Гидролитическая деструкция (гидролиз) – это деструкция, протекающая под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей, сопровождающаяся присоединением молекул воды по месту разрыва связи.

Карбоцепные полимеры устойчивы к гидролитической деструкции, а гетероцепные полимеры, особенно содержащие ацетальные, амидные и эфирные связи, легко гидролизуются. В наибольшей степени подвержены гидролизу полисахариды (ацетальные связи) и белки (амидная связь).

Катализаторами реакции гидролиза являются водородные или гидроксильные ионы, а также ферменты.

Под действием гидролитических агентов кроме гидролиза связей в цепях полимера возможен гидролиз боковых функциональных групп (например, сложноэфирные), то есть происходят полимераналогичные превращения.

Реакция гидролиза применяется для получения моносахаридов и в том числе целлюлозы (гидролизное производство).

Гидролитическая деструкция под действием органических реагентов. Наиболее часто встречаются следующие виды гидролитической деструкции: деструкция под действием органических кислот – ацетолиз, под действием спиртов – алкоголиз, под действием аминов – аминолиз и другие.

Биологическая деструкция. Реакции биологической деструкции протекают под действием биологических факторов – различных ферментных систем. Ферментные системы, имеющиеся в живых организмах, характеризуются специфичностью действия, которая зависит от химического и состава и физической структуры полимера. Ферменты, например вырабатываемые микроорганизмами (бактериями, грибами, плесенью) могут вызвать в полимере гидролитические и окислительно-восстановительные реакции.

Реакции сшивания цепей. Реакции сшивания – это реакции образования поперечных химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров пространственного строения. К этим реакциям относятся реакции вулканизации (производство резины) и реакции отверждения (производство пластических масс). Поперечные связи образуются не только между атомами углерода соседних макромолекул, но и при помощи вулканизирующих агентов и отвердителей.

Полимеры, образующие пространственные сетки при нагревании, называются *термореактивными* или *термоотверждаемыми*. Полимеры, не образующие поперечных химических связей при нагревании и способные переходить в пластическое состояние, называются *термопластичными* или *термоплавкими*.

Реакции сшивания цепей имеют большое значение в химии лигнина и особенно в различных процессах химической переработки древесины.

Раздел 2 Химия древесины

Тема 2.1 Состав, строение и свойства древесины

Программа

Анатомическое строение древесины. Химический состав древесины.
Строение клеточных стенок.
Химическое строение целлюлозы.
Физико-химические свойства древесины.

Методические указания

Анатомическое строение древесины. Химический состав древесины.

Древесина – это продукт биологического происхождения. Она представляет собой сложный анатомический и химический комплекс. Древесина, как любой биологический организм состоит из клеток. Клеточные стенки примерно на 99% состоят из органических соединений, которые можно подразделить на углеводную часть, ароматическую и так называемые экстрактивные вещества, не являющиеся составной частью клеточной стенки, а могут лишь ее пропитывать. В основном они содержатся в полостях клеток и в межклеточном веществе и извлекаются из древесины экстракцией нейтральными растворителями (водой и органическими растворителями).

Углеводная часть состоит из различных полисахаридов, которые могут гидролизироваться кислотами. В хвойной древесине она составляет около 70%, в лиственной – 80%. В углеводную часть входят **целлюлоза** – полисахарид, являющийся основным компонентом древесины, и нецеллюлозные полисахариды – **гемицеллюлозы**. Вся углеводную часть в целом называют **холоцеллюлозой**. Ее можно выделить из древесины обработкой окислителями, при этом ароматические вещества переходят в растворимые продукты, а в остатке получается волокнистый материал – холоцеллюлоза.

Углеводную часть в свою очередь можно подразделить на трудногидролизуемые и легкогидролизуемые вещества. Трудногидролизуемым веществом является целлюлоза, она гидролизуется концентрированными кислотами (например, 72% раствором H_2SO_4). При гидролизе получается D – глюкоза. Легкогидролизуемые вещества – это гемицеллюлозы. Они гидролизуются разбавленными кислотами (например, 2 – 5% раствором HCl или H_2SO_4). Продуктами гидролиза являются различные моносахариды – пентозы, гексозы и некоторые гексуроновые кислоты.

В соответствии с получающимися продуктами гидролиза гемицеллюлозы условно подразделяются на пентозаны (ксиланы, арабинаны) и гексозаны (маннаны, галактаны). В действительности все гемицеллюлозы являются смешанными полисахаридами.

Представителем **ароматической части** является **лигнин** (смесь полимеров родственного строения). Эта часть является негидролизуемой. Она получается в остатке после обработки древесины концентрированной кислотой.

В хвойных породах содержится больше лигнина (27 – 28%), меньше гемицеллюлоз (20 – 25%), чем в лиственных (соответственно 18 – 22 % и 25 – 40%). При этом хвойные породы содержат больше гексозанов (13 – 18%) и меньше пентозанов (8 – 12%), чем лиственные (соответственно 2 – 5% и 20 – 30%).

Наряду с органическими веществами в состав древесины также входят минеральные вещества (около 0,3 – 1%), которые растворены в соках дерева. При сжигании и прокаливании остатка минеральные вещества дают золу (зольность), содержание которой зависит от породы древесины, условий произрастания, возраста и времени года рубки. Зола состоит из двух частей – растворимой (10 – 25%) и нерастворимой в воде. В состав растворимой части входят главным образом K_2CO_3 и Na_2CO_3 . В нерастворимой части содержатся в основном карбонаты (50% $CaCO_3$), силикаты и фосфаты кальция, магния и железа. Химический состав некоторых пород приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав древесины некоторых пород

Порода древесины	Зола	Вещества, экстрагируемые горячей водой	Вещества, экстрагируемые этиловым эфиром	Целлюлоза	Лигнин	Пентозаны	Маннан	Галактан	Уроновые кислоты
Хвойные породы									
Ель обыкновенная	0,20	1,8	1,1	52,4	28,1	10,0	7,6	2,6	3,3
Ель сибирская	0,32	1,1	1,5	46,1	28,4	9,5	8,8	-	3,3
Сосна	0,20	2,6	4,1	51,9	28,2	11,2	7,1	1,5	-
Пихта белокорая	0,70	2,2	1,4	52,1	30,9	5,5	9,2	0,1	3,8
Пихта сибирская	0,70	1,4	0,9	51,0	29,9	5,3	-	-	-
Лиственница сибирская	1,00	5,1	1,8	45,8	29,5	9,3	-	-	-
Лиственница даурская	0,30	22,6	1,4	39,5	25,3	8,8	6,1	14,4	2,9
Кедр сибирский	0,11	1,5	2,4	52,5	30,1	8,6	8,2	0,5	-
Лиственные породы									
Береза пушистая	0,35	-	1,3	45,8	21,1	22,0	-	-	4,0
Береза бородавчатая	0,38	3,5	2,4	31,0	19,5	28,3	-	-	4,9
Дуб	0,27	7,0	0,5	37,1	22,5	22,6	-	1,5	4,7
Осина	0,26	2,6	1,5	47,2					

Химический состав древесины можно представить в виде схемы (рисунок 6).

Определение химического состава древесины и выделение ее отдельных компонентов в чистом виде имеет большое теоретическое и практическое значение. Однако это связано с большими трудностями из-за сложности строения клеточных стенок и существования тесной связи между отдельными компонентами древесины. Трудности выделения отдельных составных частей

древесины осложняются их высокомолекулярной природой. При выделении отдельных веществ древесины (например целлюлозы, лигнина) приходится прибегать к сравнительно жестким методам химического воздействия, которые вызывают изменение химического состава и молекулярной массы вследствие гидролитических, окислительных и других реакций. Кроме того, выделенные вещества, как правило, содержат примеси других компонентов и продуктов их разложения

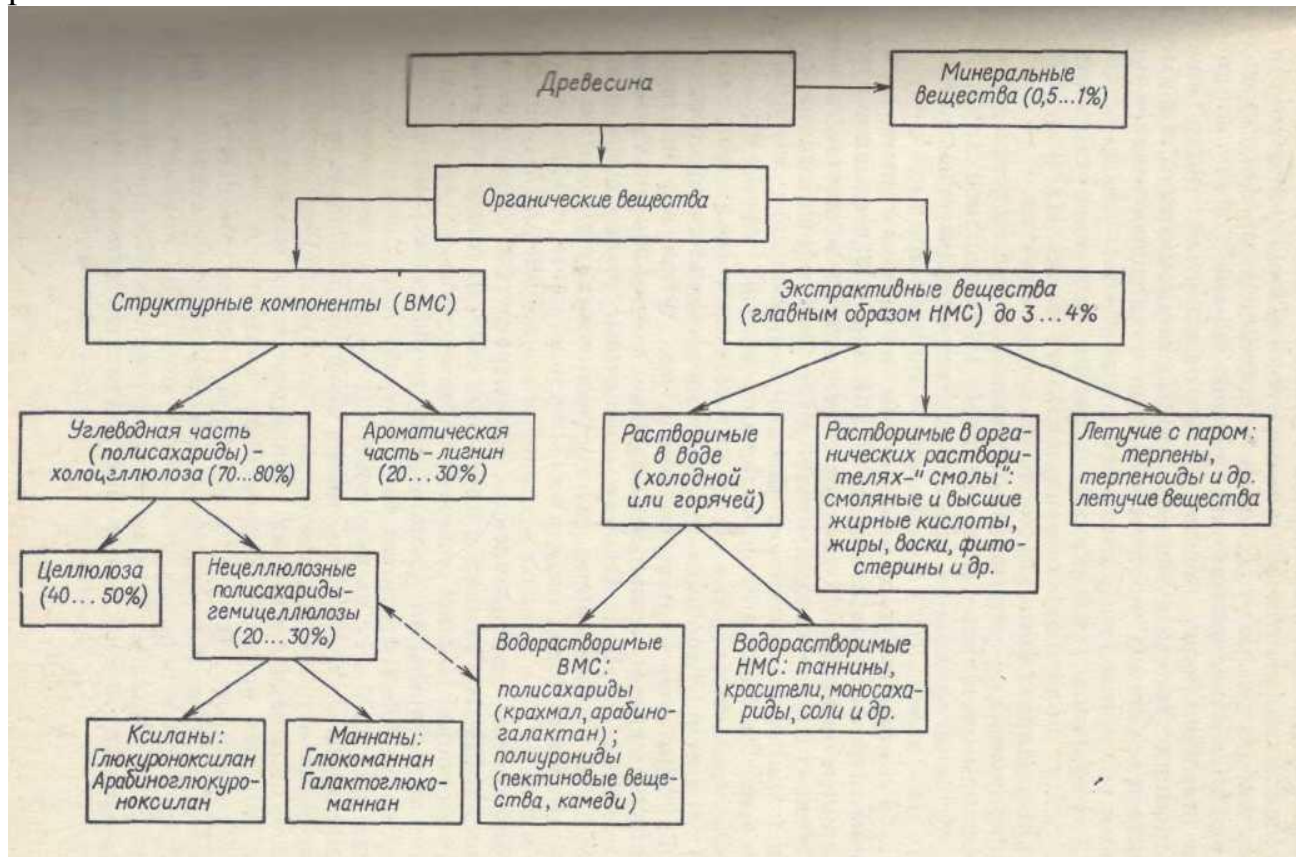
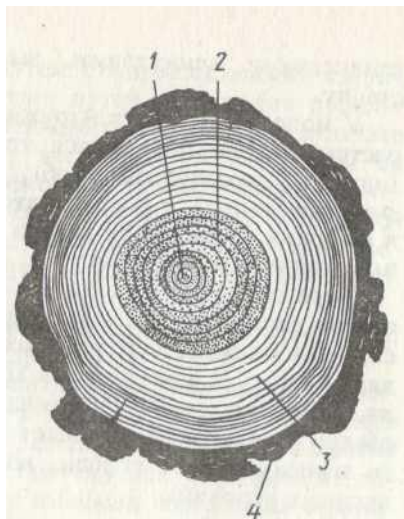


Рисунок 6 – Схема химического состава древесины

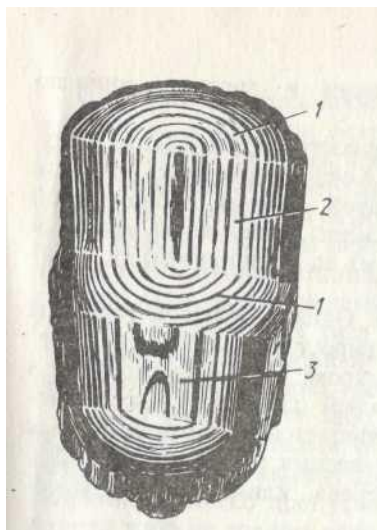
При рассмотрении поперечного разреза ствола можно отметить следующие части: сердцевину, древесину, камбий, кору (луб и корка) (рисунок 7).

Древесину изучают в трех основных разрезах: **поперечном** (торцовом), идущем перпендикулярно оси ствола; **радиальном**, идущем вдоль оси ствола через сердцевину; и **тангенциальном**, плоскость которого проходит вдоль оси ствола по касательной к годичным слоям (рисунок 8).



- 1 – сердцевина;
- 2 – ядро;
- 3 – заболонь;
- 4 – кора.

Рисунок 7 – Поперечный разрез ствола



- 1 – поперечный разрез;
- 2 – радиальный разрез;
- 3 – тангенциальный разрез.

Рисунок 8 – Главные разрезы ствола

Древесина состоит из отдельных клеточных элементов, среди которых можно выделить два основных типа:

1. **Прозенхимные клетки** – длина которых во много раз больше ширины. Эти клетки придают древесине волокнистое строение; они в основном мертвые. К ним относятся главным образом трахеиды, клетки либриформа и сосуды.
2. **Паренхимные клетки** – короткие, длина и ширина их примерно одинаковы; они в основном живые.

Анатомические элементы древесины в основном (90 – 95%) являются уже отмершими клетками. Живая клетка имеет оболочку, протоплазму (протопласт) и ядро. В мертвой клетке протоплазма и ядро отсутствуют,

остаются оболочка (клеточная стенка) и полость, заполненная водой или воздухом, а иногда экстрактивными веществами.

Клетки одинакового строения, выполняющие одну и ту же функцию, образуют ткани. Различают три основных типа тканей: механические, проводящие и запасающие.

Древесина хвойных пород имеет более простое строение (рисунок 9). Она почти целиком состоит из клеток одного типа – *трахеид* (рисунок 10). Это мертвые длинные веретенообразные клетки (длиной от 1,5 до 5 мм) со стенками различной толщины. В стенках трахеид имеются *простые и окаймленные поры*. Поры не являются свободными отверстиями: в них сохраняется тонкая первичная стенка (мембрана). Окаймленная пора имеет мембрану с торусом. Окаймление образуется нависающим выступом оболочки, а торус играет роль клапана, который может закрывать пору. Каждой поре в оболочке одной клетки соответствует пора соседней клетки, то есть всегда существует пара пор. Мембрана, разделяющая поры, не является сплошной. Она пронизана мельчайшими отверстиями, ведущими из клетки в клетку. В живых клетках эти отверстия заполнены тончайшими нитями протоплазмы, при помощи которых содержимое всех живых клеток соединяется в одно целое.

Трахеиды, образующиеся весной, имеют широкие полости и тонкие стенки, а осенние трахеиды – более узкие полости и толстые стенки. У весенних трахеид отношение диаметра к длине составляет 1 : 100, у осенних – 1 : 400. Широкополосные весенние трахеиды являются водопроводящими элементами древесины, а толстостенные осенние трахеиды придают механическую прочность стволу.

Живая ткань хвойной древесины – *паренхима*. Паренхимные клетки находятся в хвойной древесине в сердцевинных лучах (клетки лучевой паренхимы). В небольшом количестве имеется и так называемая *древесная (вертикальная) паренхима*, располагающаяся поблизости от камбия. Кроме того, паренхимные клетки выстилают поверхность смоляных ходов. Такие эпителиальные клетки принимают участие в образовании смолы. *Смоляные ходы* существуют только в древесине хвойных пород. Они представляют собой межклеточные каналы, образованные паренхимными клетками. Различают вертикальные и горизонтальные смоляные ходы, которые, пересекаясь, образуют единую систему.

Объемная доля паренхимной ткани в хвойной древесине составляет всего 3 – 5%. Живые паренхимные клетки служат для хранения запасов питательных веществ (крахмала, жиров).

Анатомическое строение лиственной древесины более сложное, чем у хвойных (рисунок 11).

Основными клеточными элементами лиственной древесины являются *либриформа, сосуды, волокнистые и сосудистые трахеиды, сердцевинные лучи и древесная паренхима*.

Либриформ – это механическая ткань; клетки либриформа веретенообразной формы, имеют толстые стенки с простыми щелевидными порами. Полости клеток очень узкие, поэтому плохо проводят воду. Клетки либриформа довольно короткие (0,3 – 0,8 мм).

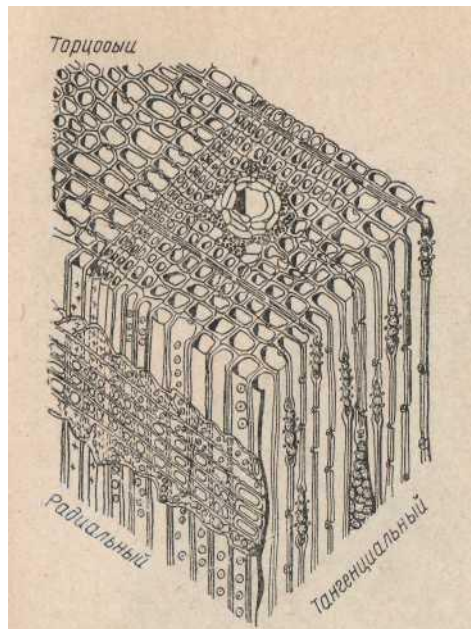
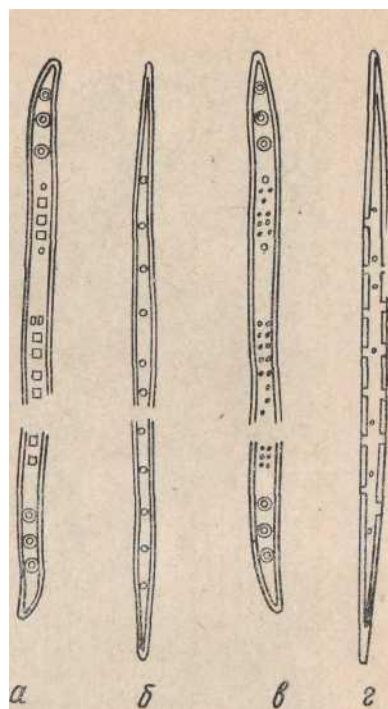


Рисунок 9 – Схема микроскопического строения древесины сосны



- а – весенняя трахеида сосны;
- б – осенняя трахеида сосны;
- в – трахеида ели;
- г – волокно либриформа.

Рисунок 10 – Анатомические элементы древесины

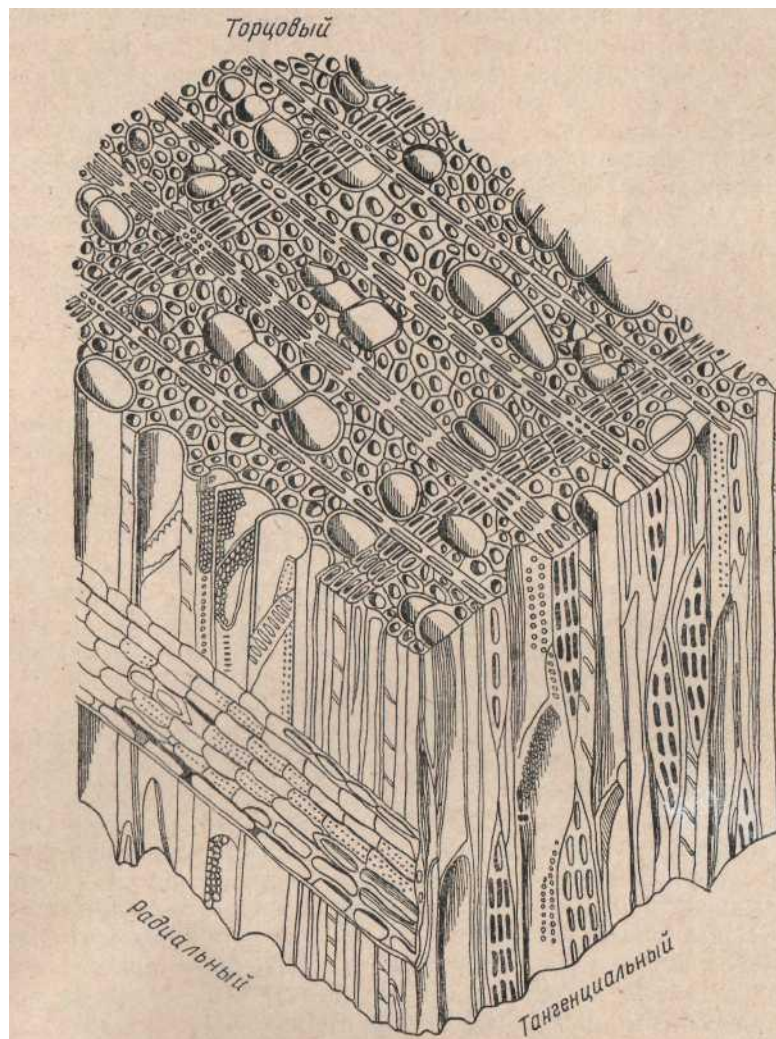


Рисунок 11 – Схема микроскопического строения древесины березы

Водопроводящими элементами лиственной древесины являются *сосуды*, а также *сосудистые трахеиды*. Сосуды содержатся только в лиственных породах. Они представляют собой длинные трубки. Сосуды имеют ширину 0,02 – 0,5 мм. В весенней древесине сосуды более широкие, чем в осенней. Стенки сосудов имеют простые и окаймленные поры.

Живых паренхимных клеток в лиственной древесине больше, чем в хвойной (около 10% и даже более). Живые паренхимные клетки здесь также образуют *сердцевинные лучи*, которые в лиственной древесине развиты сильнее, чем в хвойной.

Рост древесины происходит благодаря деятельности *камбия* – слоя живых активных клеток, лежащего между собственно древесиной (ее внешним слоем) и внутренним слоем коры (лубом). Камбий состоит из живых клеток с тонкими оболочками, наполненных протоплазмой и имеющих ядро.

Рост древесины осуществляется за счет деления клеток камбия. В клетке камбия делится ядро, протоплазма и возникает перегородка. В результате образуются две новые клетки, которые прочно удерживаются межклеточным веществом. Одна из вновь образовавшихся клеток остается камбиальной (активной), а другая становится или клеткой древесины или клеткой луба, в зависимости от того, в какую сторону происходило деление – в сторону древесины или в сторону луба.

В жизни вновь образовавшейся клетки древесины можно наметить три периода: 1) увеличение поверхности клетки; 2) утолщение стенки; 3) одревеснение (лигнификация).

Сначала клетка быстро увеличивается в размерах, но оболочка ее остается тонкой (первичная оболочка). Затем оболочка постепенно утолщается в результате деятельности протоплазмы, откладывающей новые слои клеточной стенки (вторичная стенка). Вскоре после отделения клетки от камбиального слоя начинается процесс одревеснения клеточных стенок, т. е. отложение в них лигнина (лигнификация), что делает их более гидрофобными, после чего клетка отмирает.

Рост древесины в радиальном направлении (в толщину) происходит неравномерно. Клетки древесины образуют так называемые годовичные слои (годовичные кольца). Ширина годовичных слоев зависит от породы древесины, а также от условий произрастания. В каждом годовичном кольце имеются две части: *ранняя* (весенняя) и *поздняя* (осенняя) древесина.

Центральную часть древесины, содержащую основную массу годовичных слоев, называют *ядровой древесиной (ядром)*. У некоторых пород она имеет более темный цвет, так как в ней концентрируются различные экстрактивные вещества. Периферическую часть древесины, лежащую между ядровой древесиной и камбием, называют *заболонной древесиной (заболонью)*. Заболонная древесина более светлого цвета. Кроме механических, она выполняет и проводящие функции – по заболони осуществляется движение соков вверх по стволу (от корней к кроне). В живых клетках заболони хранятся запасы питательных веществ.

Движение соков от кроны вниз по стволу осуществляется в *лубе*. Клетки луба почти не лигнифицированы. По мере отмирания они образуют наружный слой коры, защищающий древесину от внешних воздействий.

Механическая прочность древесины зависит от породы, соотношения между тонкостенной весенней и толстостенной осенней древесиной, от содержания пор. Для механических свойств древесины имеет значение также распределение клеток по размеру. Вообще длина основных клеточных элементов (либриформа) в лиственной древесине примерно в 3 раза меньше длины трахеид – основных клеточных элементов хвойных пород. Длина клеточных элементов неодинакова в одном и том же дереве. В молодой древесине клетки более короткие, чем в старой.

Микроскопические исследования (главным образом, микроскопия в поляризованном свете) позволили установить строение клеточных стенок древесных волокон.

Строение клеточных стенок.

Рассмотрим строение стенки на примере трахеиды (рисунок 12). Клеточные стенки (оболочки) не однородны и состоят из двух структурных частей: *первичной стенки (оболочки) P* и *вторичной стенки (оболочки) S*.

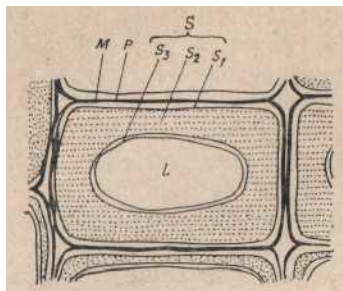


Рисунок 12 – Схема строения клеточной стенки в поперечном разрезе **Первичная стенка P** непосредственно после деления клетки и в период увеличения ее поверхности является единственной оболочкой, в которой заключена протоплазма. В сухом состоянии (как установлено при помощи электронного микроскопа) первичная стенка имеет толщину около $3 \cdot 10^{-8}$ см (300 А).

Первичные стенки двух смежных клеток соединяются **межклеточным веществом (срединной пластинкой) M**, образующимся при делении клеток. Межклеточное вещество соединяет отдельные клетки в древесную ткань.

По окончании увеличения размеров клетки начинает утолщаться стенка, в результате чего образуется **вторичная стенка S**. Протоплазма откладывает слоями вторичную стенку на стенку первичную. Вторичная стенка состоит в свою очередь из трех слоев: **наружного слоя S₁, среднего слоя** (самого толстого) **S₂** и **внутреннего слоя S₃**.

Межклеточное вещество образуется из пектиновых веществ – комплекса, состоящего из полигалактуроновой кислоты, галактана и арабинана. За время одревеснения появляется **лигнин**, сначала в углах клетки, а затем в межклеточном веществе и по всей первичной стенке. Пектиновые вещества также присутствуют и в первичной стенке.

По данным в сложной срединной пластинке содержится до 60 – 90% лигнина. Слой S₂ также лигнифицирован, причем содержание лигнина по направлению к полости клетки снижается до 20 – 10% в слое S₃ у хвойных пород, а в лиственной древесине, по мнению большинства исследователей, этот слой вовсе не содержит лигнина.

Основная масса **целлюлозы** находится во вторичной стенке, главным образом в слое S₂, где целлюлоза составляет до 85% от углеводной части. Считают, что в слое S₃ содержание целлюлозы низкое. В первичной стенке содержание целлюлозы не превышает 40% от углеводной части.

В отношении распределения **гемицеллюлоз** данные различных исследователей более противоречивы. Высокое содержание гемицеллюлоз наблюдается в межклеточном веществе и в первичной стенке. В слое (M + P) у хвойных пород содержится главным образом **арабинан** (больше, чем у лиственных пород). У лиственных пород, кроме арабинана, содержится **ксилан**. Во вторичной стенке S у хвойной древесины содержатся в основном **арабиноглюкуроноксиан** и **глюкоманнан**. Во вторичной стенке у лиственной древесины содержится **глюкуроноксиан**.

Слой S₃ изучен мало, но считают, что в нем в основном содержатся гемицеллюлозы (в хвойной древесине арабиноглюкуроноксиан).

Замечено, что слои P и S₃ клеточной стенки проявляют значительную устойчивость к действию ферментов, к кислотной обработке, термическому воздействию и так далее. Следует подчеркнуть, что все вещества клеточной стенки – целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы очень тесно связаны между собой. Удаление лигнина из древесины (например, при варке целлюлозы) приводит к разрушению межклеточного вещества. При этом происходит разъединение клеток. Делигнифицированные клетки (целлюлозные волокна) становятся более гибкими и пригодными для формования бумаги и других целей. Для бумажного производства наибольшую ценность имеют прозенхимные клетки, составляющие главную массу растительной ткани древесины, а также однолетних растений. Из них лучшими бумагообразующими свойствами отличаются клетки трахеид и либриформа. Сосудистые клетки, а также паренхимные клетки, менее ценны, они ухудшают свойства волокнистых полуфабрикатов.

Электронная микроскопия позволила изучать тонкое строение клеточных стенок более подробно.

Оказалось, что межклеточное вещество имеет однородную (гомогенную) структуру. Электронный микроскоп позволил обнаружить распад клеточных стенок после механической обработки на тонкие целлюлозные волокна, называемые *фибриллами*. Последние в свою очередь состоят из более тонких *микрофибрилл*, которые можно выделить при химической обработке.

Распределение и направление микрофибрилл в толще стенки неоднородно. С этим связывают существование двух особенностей тонкого строения клеточных стенок. Первая особенность – это так называемая *концентрическая слоистость*. Каждый слой вторичной стенки состоит из тонких концентрических слоев (ламелл), причем наблюдается чередование более плотных (светлых) и менее плотных (более темных) слоев.

Некоторые исследователи предполагают, что в светлых участках поперечных срезов древесных волокон содержится меньше лигнина и больше целлюлозы, а в темных участках – больше лигнина.

Вторая особенность тонкого строения клеточных стенок – *спиральная полосатость*. Если рассматривать стенку трахеид сбоку, можно заметить тонкую штриховатость, идущую косо по спирали. Стенка оказывается как бы закрученной наподобие каната. Иногда вследствие прозрачности клеточных стенок можно видеть перекрещивание спиралей. Это явление объясняется спиральным расположением микрофибрилл во вторичной стенке. Расположение микрофибрилл в отдельных слоях стенки различно (рисунок 13).

В первичной стенке P микрофибриллы образуют переплетающуюся структуру, неправильную сетчатую систему, которая занимает небольшую часть объема первичной стенки вследствие малого содержания целлюлозы. Другую часть ее составляют гемицеллюлозы и лигнин.

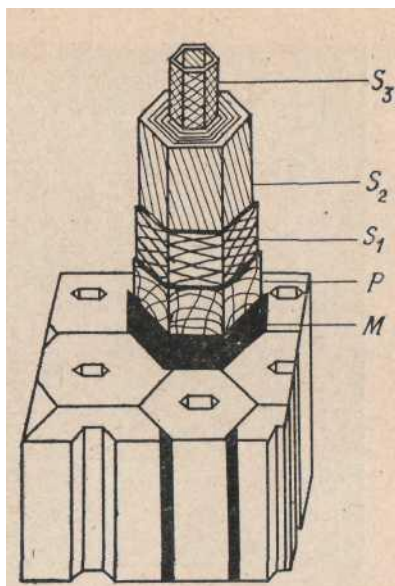


Рисунок 13 – Схема расположения микрофибрилл целлюлозы в различных слоях клеточной стенки

Во вторичной стенке S микрофибриллы располагаются более правильно, по спирали, причем расположение их в различных слоях вторичной стенки специфическое. Во внешнем слое вторичной стенки S_1 микрофибриллы образуют две группы перекрещивающихся спиралей, идущих почти перпендикулярно продольной оси волокна, точнее, по полой спирали под большим углом к оси волокна, обычно от 70 до 90° . Считают, что в слое S_1 может содержаться три-четыре и более (до десяти) концентрических слоев микрофибрилл.

Концентрические слои в слое S_2 состоят из микрофибрилл, ориентированных почти вдоль оси волокна, точнее, по крутым спиральям под очень небольшим углом, не более 30° , к оси волокна. Угол может несколько меняться в разных слоях. У различных видов растений угол различен.

Внутренний слой S_3 очень тонкий. В нем микрофибриллы (подобно микрофибриллам слоя S_1) образуют систему пересекающихся спиралей, идущих почти перпендикулярно оси волокна, но структура этого слоя более рыхлая, менее правильная, чем в слое S_1 , так как целлюлоза в нем занимает сравнительно небольшую часть. В этом слое угол спирали составляет обычно $70 - 80^\circ$, но у разных видов древесины он значительно колеблется (например, $40 - 60^\circ$ у пихты и $80 - 90^\circ$ у сосны).

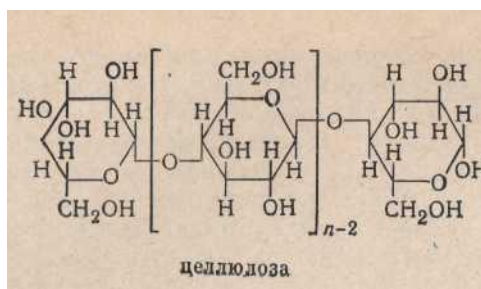
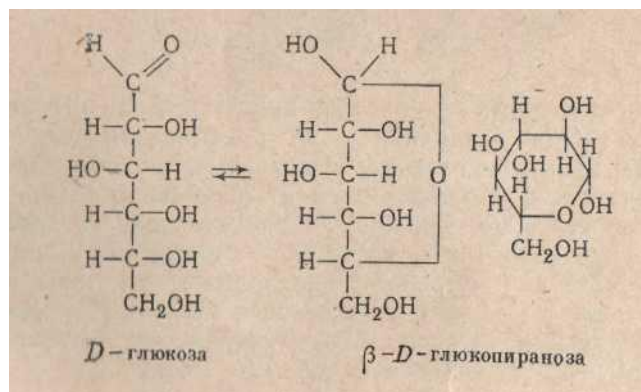
Целлюлозные микрофибриллы в клеточной стенке заключены в аморфной массе гемицеллюлоз и лигнина, которые частично проникают внутрь микрофибрилл. Спиральная структура обуславливает высокую механическую прочность клеточных стенок. Целлюлоза в клеточной стенке образует как бы *остов* (каркас). Гемицеллюлозы вместе с пектиновыми веществами называют *матрицей*, а лигнин и пропитывающие стенку экстрактивные вещества – *инкрустирующими веществами*. По-видимому, основные компоненты древесины не являются независимыми полимерами в клеточной стенке и образуют между собой химические связи, причем возможны связи лигнина с

полисахаридами, целлюлозы с гемицеллюлозами и между различными гемицеллюлозами.

Химическое строение целлюлозы.

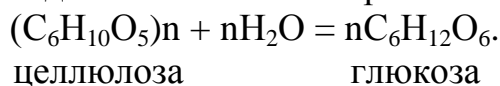
Целлюлоза, являясь основным компонентом клеточных стенок древесины, во многом определяет ее строение и свойства. Большое влияние на физические, физико-механические и химические свойства целлюлозы оказывает физическая структура целлюлозных волокон.

Целлюлоза – это полисахарид, молекулы которого построены из звеньев β -D-глюкопиранозы, соединенных гликозидной связью 1–4. Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Ее структурная формула имеет вид:



Строение молекулы целлюлозы было установлено с помощью химических и физико-химических методов исследования.

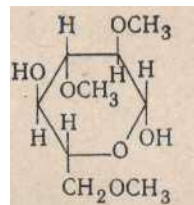
В результате химических исследований было выяснено, что элементарным звеном в цепной макромолекуле целлюлозы является остаток β -D-глюкозы (ангидро- β -D-глюкопиранозы) $C_6H_{10}O_5$. При полном гидролизе целлюлозы D-глюкоза получается с выходом 96 – 98% от теоретического:



При любых реакциях этерификации, например при метилировании диметилсульфатом в присутствии щелочи, всегда получают трехзамещенные продукты:



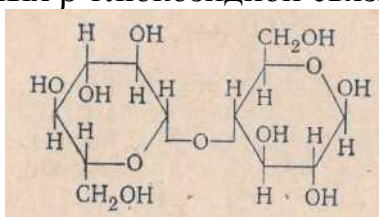
Это говорит о том, что в каждом глюкозном звене содержатся три гидроксильные группы. Эти гидроксилы находятся во 2, 3 и 6-м положениях, так как при метилировании с последующим гидролизом в качестве основного продукта получается 2, 3, 6-триметилглюкоза:



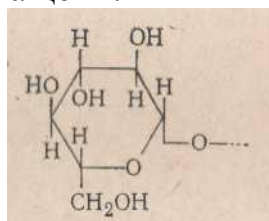
Один из спиртовых гидроксильных групп является первичным, а два – вторичными. Они различаются по реакционной способности.

Так как в каждом элементарном звене содержится только три гидроксильных группы, а не четыре, элементарное звено должно иметь циклическое строение. Сравнительная устойчивость целлюлозы к гидролизу кислотами говорит о пиранозной структуре глюкозного звена (внутреннем кислородном мостике 1–5). и, следовательно, о наличии гликозидных связей 1–4.

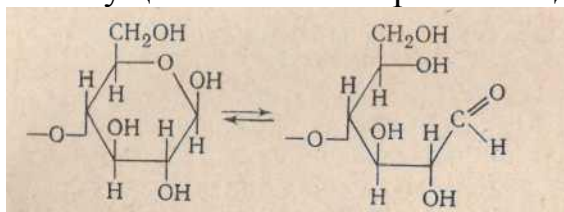
Связь между звеньями является β-гликозидной, так как предпоследним продуктом гидролиза является целлобиоза – дисахарид, состоящий из двух остатков D-глюкозы, соединенных β-гликозидной связью.



В продуктах гидролиза метилированной целлюлозы в очень небольшом количестве находят 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозу, которая получается из одного (нередуцирующего) конечного звена цепи:



Другое конечное звено является редуцирующей (восстанавливающей) группой, так как оно может существовать в открытой альдегидной форме:



Макромолекулярная структура целлюлозы была доказана экспериментами по выделению промежуточных продуктов гидролиза с $n=3$, $n=4$, $n=5$, определением выхода 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозы, а также в результате исследований свойств целлюлозы в растворах, что дало возможность установить ее молекулярную массу (степень полимеризации).

Степень полимеризации целлюлозы (СП) связана с молекулярной массой (М) соотношением:

$$\text{СП} = \text{М} / 162, \quad (2)$$

где 162 — молекулярная масса ангидроглюкозного звена.

СП природной целлюлозы (хлопок, рами, лен) может достигать 20000, а древесной целлюлозы 6000 – 14000.

Установлено было, что целлюлоза, как и все высокомолекулярные соединения, обладает молекулярной неоднородностью, то есть состоит из цепных макромолекул различной длины. Однако у природной целлюлозы степень полидисперсности сравнительно небольшая. В процессе выделения целлюлозы из древесины степень полидисперсности резко возрастает. Эти понятия о строении целлюлозы сложились окончательно примерно к 1932 г. В дальнейшем был уточнен вопрос о химической однородности целлюлозы. В настоящее время считают, что она состоит исключительно из звеньев глюкозы.

Целлюлоза представляет собой линейный гетероцепной стереорегулярный гомополимер, имеющий большое число групп OH, образующих водородную связь. Поэтому целлюлоза является одним из довольно жестких полимеров, характеризующихся высокой степенью асимметрии макромолекул. Для нее характерны значительное внутри- и межмолекулярное взаимодействие и высокий потенциальный барьер вращения. Однако молекулы целлюлозы не являются абсолютно жесткими. Они могут принимать различные конформации.

Кроме гибкости цепей за счет гликозидных связей между глюкозными единицами у целлюлозы возможны конформационные превращения и в самих глюкозных звеньях. Глюкопиранозные звенья могут принимать форму «кресла» или «ванны» (рисунок 14).

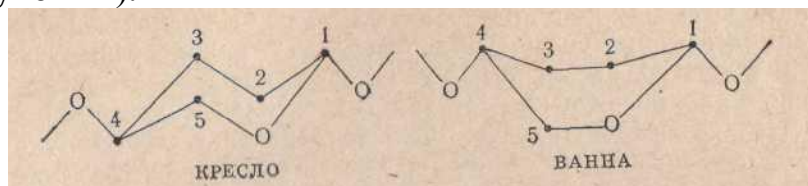


Рисунок 14 – Конформационные превращения глюкопиранозных звеньев

Вообще для пиранозного цикла возможно существование двух конформаций типа кресла (К1 и 1К) и шести конформаций типа ванны, но не все они равноценны энергетически (рисунок 15). Напряжение меньше в циклах типа кресла, поэтому эти конформации предпочтительнее, а конформации типа ванны менее предпочтительны.

D-Глюкопираноза обычно существует в конформации К1, в которой группы OH экваториальны (лежат в плоскости кольца), а не в конформации 1К, в которой группы OH аксиальны (перпендикулярны плоскости кольца).

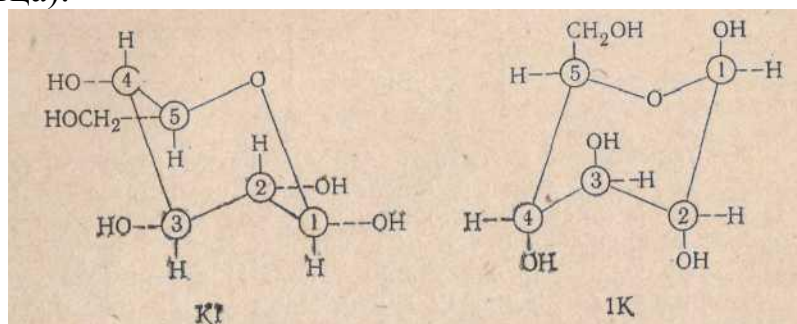


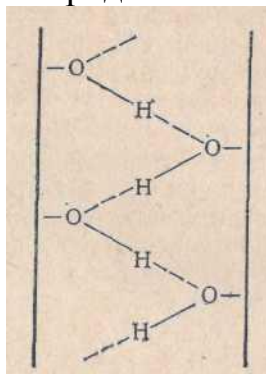
Рисунок 15 – Конформации типа кресла

Конформация К1 с экваториальным расположением гидроксильных групп энергетически более выгодна, причем показано, что в этой конформации гидроксилы оказываются более реакционноспособными, например по отношению к реакциям этерификации, и, по-видимому, легче образуют гликозидные связи.

Большинство исследователей считают, что и в естественном состоянии в природных волокнах звенья глюкозы в молекулах целлюлозы не являются плоскими, а принимают наиболее устойчивую для глюкопиранозного цикла конформацию К1.

Для целлюлозы характерны оба типа сил межмолекулярного взаимодействия: межмолекулярные силы с малой энергией взаимодействия – *силы Ван-дер-Ваальса* – и *водородные связи*.

В структуре целлюлозы, у которой каждое элементарное звено макромолекулы имеет три гидроксильные группы, водородные связи имеют очень большое значение. Считают, что водородная связь может образоваться между водородным атомом гидроксила одной цепи и кислородом гидроксила соседней цепи или гликозидным кислородом:



Водородные связи стягивают, параллелизуют (ориентируют) цепные молекулы целлюлозы в целлюлозных волокнах.

В последнее время некоторые исследователи пришли к выводу, что наиболее вероятными в природной целлюлозе являются водородные связи следующих типов: 1) внутримолекулярная водородная связь между гидроксилом у C_3 и кислородом пиранозного кольца соседней гликозидной единицы; 2) межмолекулярные связи между гидроксилом у C_6 и кислородным мостиком соседней цепи.

Допускается существование и других типов внутри- и межмолекулярных водородных связей, однако точно установить характер связи очень трудно, и исследования в этом направлении продолжаются.

Надмолекулярная структура целлюлозы является одним из самых сложных и противоречивых вопросов в химии древесины. Существуют две основные теории строения целлюлозы:

- 1. Теория кристаллического строения**, которую в свою очередь можно условно подразделить на *теорию аморфно-кристаллического строения*, рассматривающую целлюлозу как двухфазную систему, и *теорию кристаллического строения*, рассматривающую целлюлозу как однофазную систему (одна кристаллическая фаза с дефектами кристаллической решетки).

2. Теория аморфного строения.

Большинство исследователей придерживается теории кристаллического строения целлюлозы. Поэтому дальнейшее изложение свойств и поведения целлюлозы в физико-химических процессах и химических реакциях будет основываться на этой теории.

Теория кристаллического строения. Рентгенографические и другие исследования целлюлозных волокон показали, что им свойственна кристалличность. В результате многочисленных работ ряда советских (З. А. Роговин, Н. И. Никитин, В. И. Шарков) и зарубежных (Фрей-Висслинг) исследователей была сформулирована теория аморфно кристаллического строения целлюлозы, согласно которой целлюлоза в растительных клеточных стенках находится в виде фибрилл, состоящих в свою очередь из микрофибрилл. Микрофибриллы состоят из чередующихся кристаллических (высокоупорядоченных) участков (кристаллитов, или мицелл) и аморфных (менее упорядоченных) участков в соответствии с моделью «бахромчатой фибриллы» Фрей-Висслинга. Трехмерный дальний порядок расположении цепей в кристаллитах поддерживается за счет молекулярных сил – сил Ван-дер-Ваальса и главным образом водородных связей.

В аморфных участках стройный трехмерный порядок отсутствует и сохраняется лишь общая продольная направленность цепей. В этих участках довольно легко могут проходить реакции взаимодействия целлюлозы с другими веществами.

Кристаллические и аморфные участки не имеют четких границ. Переход от упорядоченного расположения (трехмерной кристаллической решетки) к менее упорядоченному (аморфному) состоянию происходит постепенно.

Длина макромолекул значительно больше длины кристаллических участков. Следовательно, каждая цепь проходит последовательно ряд кристаллических и аморфных участков. При этом цепи могут прерываться не только в аморфных, но и в кристаллических участках. Это обуславливает большую прочность целлюлозного волокна, так как две цепи, концы которых лежат в кристаллической области, ведут себя как одна непрерывная цепь. Суммарная энергия водородных связей при этом оказывается значительно больше энергии химической связи.

Целлюлоза является ориентированным полимером, поскольку все кристаллиты ориентированы в одном направлении вдоль микрофибрилл, которые располагаются в целлюлозном волокне также в определенном направлении, по спиралям вдоль волокна.

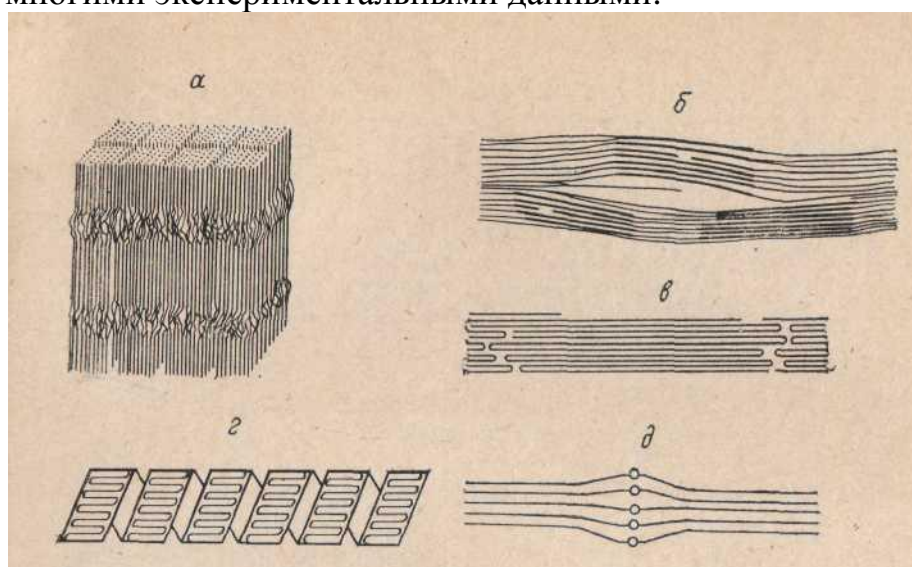
Вышеизложенная теория рассматривает целлюлозу как двухфазную аморфно-кристаллическую систему. В последнее время, особенно среди зарубежных исследователей, наметилась тенденция рассматривать целлюлозу как однофазную систему, состоящую из одной кристаллической фазы с дефектами кристаллической решетки.

Следует заметить, что гипотезы разных исследователей о кристаллическом строении микрофибрилл целлюлозы существенно различаются и окончательная теория их строения еще не разработана.

Гесс с сотрудниками предполагали регулярное, чередование кристаллических и аморфных участков постоянных размеров вдоль оси микрофибриллы, (рисунок 16, а) Фрей-Висслинг и З. А. Роговин считают, что регулярного чередования кристаллических и аморфных участков нет (рисунок 16, б).

В последнее время ряд авторов выдвигает различные модели складчатой структуры целлюлозы. Согласно этим моделям молекулы целлюлозы в микрофибриллах упакованы складкообразно, по типу лент, причем в разных моделях складчатой структуры предусматриваются различная длина складок, разные ориентация складок по отношению к оси микрофибриллы и форма самих микрофибрилл (рисунок 16, в, г, д).

Однако, по мнению большинства исследователей, эту модель строения микрофибриллы целлюлозы нельзя считать приемлемой, так как она не согласуется со многими экспериментальными данными.



- а – по Гессу;
- б – по Роговину;
- в – по Маркс-Фегини и Шульцу;
- г – по Мэнли;
- д – по Рэнби.

Рисунок 16 – Схемы строения целлюлозных микрофибрилл

Строение микрофибрилл в поперечном разрезе различные авторы также рассматривают по-разному.

Наиболее распространена гипотеза Фрей-Висслинга, согласно которой микрофибриллы имеют приблизительно прямоугольное сечение более или менее постоянных размеров (рисунок 17). Каждая такая микрофибрилла состоит из четырех элементарных фибрилл (мицеллярных прядей). Мицеллярная прядь в центре имеет кристаллический стержень, который окружен так называемой паракристаллической оболочкой. В паракристаллической части целлюлозные цепи также направлены вдоль микрофибрилл, но строгий порядок уже отсутствует. Эта часть, таким образом, уже не является кристаллической, но в то же время ее нельзя считать аморфной. Наблюдается постепенное уменьшение степени упорядоченности от центра к

периферии элементарной фибриллы, то есть существует градиент кристалличности.

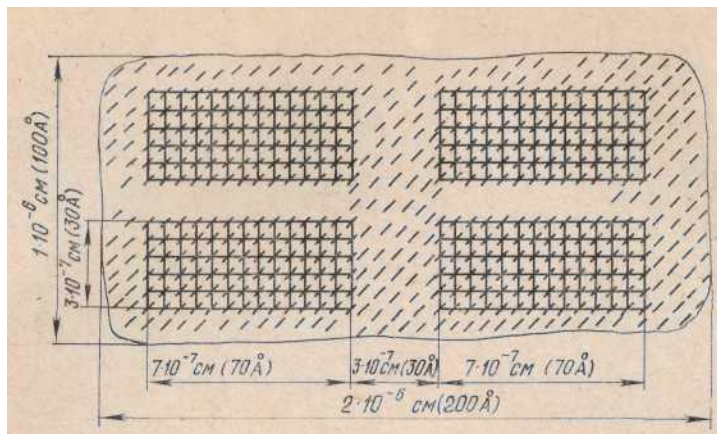


Рисунок 17 – Поперечный разрез микрофибриллы по Фрей-Висслингу

В продольном направлении микрофибриллы длина мицелл (кристаллических участков) неопределенна. Между мицеллами (по направлению оси микрофибрилл) располагаются менее упорядоченные участки, то есть одна цепь проходит ряд кристаллических и аморфных участков.

Гипотеза Фрей-Висслинга по существу рассматривает целлюлозу как однофазную кристаллическую систему с наличием дефектов упорядоченности.

Целлюлозные волокна характеризуются по степени кристалличности и степени ориентации. Эти показатели отражают плотность упаковки целлюлозы. У разных целлюлоз степень кристалличности и степень ориентации кристаллических участков неодинаковы. Так, у древесной целлюлозы эти показатели ниже, чем у хлопковой.

Степень кристалличности целлюлозы (относительное содержание кристаллической части) определяют рентгенографически, а также сравнением плотности целлюлозы в аморфных и кристаллических участках, по скорости протекания реакций в этих частях. Однако следует помнить, что подобные методы, позволяющие определить так называемую *доступность* целлюлозы, лишь косвенно характеризуют ее кристалличность.

В литературе появились сообщения о том, что процентное содержание кристаллической части в природной целлюлозе значительно выше, чем до сих пор считали. Аморфные участки составляют не более 5 – 10%, поэтому их мерее следует считать дефектами упорядоченности. Этим самым как бы подтверждается гипотеза об однофазном кристаллическом строении природной целлюлозы.

Степень ориентации показывает, насколько близко совпадает направление кристаллитов с направлением оси волокна.

Чем плотнее упаковка (то есть чем выше степень кристалличности и степень ориентации), тем сильнее проявляется межмолекулярное взаимодействие (водородные связи) и тем выше прочность волокна. Более прочными оказываются волокна целлюлозы, имеющие длинные молекулы, так как число гидроксильных, вовлеченных в водородную связь, при этом возрастает. Деструктурированные волокна, содержащие цепи меньшей длины, менее прочны. Но следует подчеркнуть, что прямая зависимость между длиной цепей (СП) и

прочностью на разрыв наблюдается лишь при СП до 300 – 350. При большей СП влияние ее изменения на прочность волокна незначительно. Следовательно, одним из условий прочности искусственных волокон является СП не менее 300 – 350.

Теория аморфного строения целлюлозы. Как уже указывалось выше, наряду с теорией кристаллического (ориентированного) строения целлюлозы, поддерживаемой большинством исследователей, существует еще и теория аморфного строения целлюлозы. Эту теорию выдвинул В. А. Каргин с сотрудниками, опираясь на результаты рентгенографических и электронографических исследований (а также результаты исследований кристаллизации синтетических полимеров), которые они истолковывают совершенно иным образом.

Эти авторы считают, что наблюдаемые рентгенограммы обусловлены не существованием кристаллитов, имеющих определенную кристаллографическую решетку, а вызваны лишь ориентированными молекулярными цепями. Эти ориентированные цепи, по их мнению, не образуют правильной кристаллической решетки и лишь имеют продольное направление вдоль оси волокна. По мнению этих исследователей, постоянными и строго соблюдающимися являются лишь расстояния между атомами в молекуле, а не между цепными молекулами целлюлозы.

Эти авторы не отрицают и возможности существования у целлюлозы высокоориентированного состояния, приближающегося к кристаллическому, но, по их утверждению, такое состояние для целлюлозы не является устойчивым (равновесным). Оно может появиться лишь в особых условиях, например при вытяжке волокна. Они полагают, что волокно целлюлозы, хотя и является твердым по агрегатному состоянию, по фазовому состоянию является жидким (то есть аморфным), и это состояние является равновесным для целлюлозы. Таким образом, у целлюлозы наблюдается непрерывность структуры, то есть существует одна фаза – аморфная.

По мнению В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского, целлюлоза не является микрокристаллическим телом. Целлюлоза имеет очень жесткие макромолекулы, сильно взаимодействующие между собой, которые не могут образовывать складчатых структур (то есть кристаллизоваться). Она представляет собой аморфное (стеклообразное) вещество с высокоупорядоченным расположением молекул, причем у целлюлозы, как и у других полимеров, в аморфном состоянии существуют определенные надмолекулярные структуры фибриллярного характера.

Физико-химические свойства древесины.

Древесина представляет собой гетерокапиллярную систему, то есть в ней существуют капиллярные пространства различных размеров. Пористая структура древесины имеет большое значение для взаимодействия древесины с водой и передвижения воды, для протекания варочных процессов и так далее.

Капиллярные пространства древесины подразделяют на две группы:

1) первого порядка (к ним относятся межклеточные пространства, полости клеток и поры в стенках клеток);

2) второго порядка (пространства между фибриллами, между микрофибриллами и внутри микрофибрилл), значительно меньшего диаметра. Размеры тех и других капиллярных пространств значительно колеблются и меняются с возрастом дерева, содержанием влаги и так далее. Существование капиллярных пространств делает возможным набухание древесных и целлюлозных волокон. При этом особенности тонкого строения стенок приводят к особенностям их набухания.

Освобожденные от лигнина целлюлозные волокна неодинаково набухают по длине и толщине. Так, в воде набухание в толщину достигает 20 – 30%, а удлинение составляет лишь 1 – 2%. Это объясняется спиральной структурой волокна. Сильнее (до 70% по диаметру), чем в воде, целлюлозное волокно набухает в 17 – 18% растворе NaOH. Очень хорошо целлюлозное волокно набухает в медноаммиачном растворе.

В древесине всегда содержится некоторое количество влаги. Различают два показателя, характеризующие содержание влаги: **влажность** древесины (*относительная влажность*) и **влагосодержание** (*абсолютная влажность*).

Влажность (относительная влажность) – это содержание влаги, отнесенное к массе сырой (влажной) древесины и выраженное в процентах.

Влагосодержание (абсолютная влажность) – это содержание влаги в процентах по отношению к массе абсолютно сухой древесины. Абсолютно сухой древесиной условно принято считать древесину, высушенную до постоянной массы при 105°C (такая древесина всегда содержит небольшое количество влаги).

В практике различают следующие понятия, характеризующие влагосодержание древесины:

1. Влагосодержание *свежесрубленной* древесины (от 35 до 60%, иногда до 100% и более от массы абсолютно сухой древесины). Оно зависит в основном от времени рубки, а также от породы дерева, условий произрастания и так далее.

2. Влагосодержание *воздушносухой* древесины (обычно 15 – 20%). Оно зависит от относительной влажности окружающего воздуха.

3. Влагосодержание *мокрой* древесины. Оно может быть очень высоким. Мокрая древесина получается после длительного пребывания древесины в воде. Такая древесина может содержать влаги до 150% от массы абсолютно сухой древесины и более.

Распределение влаги в древесине неравномерно. Больше всего влаги содержится в корнях, ветвях и листьях. По высоте ствола распределение влаги также неодинаково: ее больше в комлевой части ствола. По сечению ствола влага также распределяется неравномерно, особенно в хвойной древесине, в которой обычно влажность выше в заболони и меньше в ядровой древесине. У лиственной древесины распределение влаги несколько более равномерно и иногда ядро содержит больше влаги, чем заболонь.

Влажность древесины оказывает существенное влияние на физические и механические свойства древесины, а также и на процессы механической и химической обработки.

Высушенная древесина, погруженная в воду, интенсивно поглощает ее и набухает. Способность древесины впитывать влагу называется **водопоглощением**. Оно имеет существенное значение для пропитки древесины различными растворами, например варочным раствором при получении целлюлозы.

Древесина обладает также способностью поглощать влагу из воздуха. Это свойство называется **гигроскопичностью**.

В древесине и других растительных тканях различают два вида влаги: избыточную, или **свободную**, влагу, наполняющую внутренние полости клеток, то есть капиллярные пространства первого порядка, и **гигроскопическую** влагу, содержащуюся в тончайших капиллярных пространствах второго порядка, то есть между фибриллами, между микрофибриллами и внутри микрофибрилл.

Гигроскопическая влага поглощается клеточными стенками из воздуха. При сушке она удаляется с большим трудом, чем свободная. Гигроскопическая влага в древесине обычно составляет 25 – 30% (к массе абсолютно сухой древесины). Остальная вода находится во внутренних полостях древесины – свободная влага.

При выдерживании древесины или целлюлозы в воздушной среде, насыщенной парами воды, то есть при относительной влажности этой воздушной среды 100%, клеточные стенки полностью насыщаются гигроскопической влагой – достигают **предела гигроскопичности**. Этот предел называется **точкой насыщения волокна**. В таком волокне свободная влага еще отсутствует. Увеличение влажности древесины до точки насыщения оказывает влияние на физические и механические свойства древесины; при дальнейшем росте содержания влаги эти свойства уже не изменяются.

Древесина и целлюлоза способны набухать в воде. Набухание древесины и целлюлозы в воде является ограниченным процессом; через некоторый промежуток времени увеличение объема древесины достигает предельного значения. Максимум набухания достигается в точке насыщения волокна. Обычно при этом линейное набухание древесины не превышает 6 – 13%. Затем поглощается свободная влага (до 200%).

Рассмотрим теперь обратный процесс – **сушку** древесины. Скорость сушки зависит от температуры, влажности окружающего воздуха и от анатомического строения древесины. Чем выше температура и ниже влажность, тем быстрее древесина сохнет.

Сушка протекает быстро до точки насыщения волокна. Этот момент наступает тогда, когда удалена свободная вода и начинается испарение гигроскопической влаги, которая удаляется значительно труднее. При дальнейшей сушке, с момента достижения точки насыщения волокна, начинается **усушка** древесины, то есть уменьшение объема древесины в результате усадки клеточных оболочек. Так как усушка в различных направлениях древесины происходит не одинаково, то при сушке возникает коробление древесины.

Влажность древесины определяют различными методами:

- высушиванием образцов древесины в различных условиях до абсолютно сухого состояния;

- отгонкой воды с неполярными органическими растворителями;
- электрическими методами;
- химическими методами (титрованием реактивом Фишера).

Истинная плотность вещества древесины приблизительно одинакова для разных пород – 1,53 – 1,55 г/см³. Практическое значение имеет **кажущаяся плотность** древесины – величина, определяемая отношением массы древесины к ее объему и выражаемая в килограммах на кубический метр (кг/м³), в граммах на кубический сантиметр (г/см³). Она зависит от пористости и влажности древесины. Так как объем пор значительно колеблется, то и плотность сухой древесины также различная. Так как объем пор обычно велик, а объем вещества древесины составляет лишь 20 – 50% ее объема, то плотность древесины чаще всего меньше 1 г/см³.

Для абсолютно сухой древесины плотность и объем пор (**пористость**) связаны следующей зависимостью:

$$П = 100 \cdot (1 - \rho_0 / \rho_{д.в.}) \quad (3)$$

где П – доля объема пор, % от объема древесины;

ρ_0 – плотность древесины в абсолютно сухом состоянии, г/см³;

$\rho_{д.в.}$ – истинная плотность древесины (плотность древесинного вещества (1,53 – 1,55 г/см³)).

Пористость зависит от плотности древесины: чем больше плотность, тем меньше пористость древесины. Значение пористости колеблется от 40 до 77%.

Плотность древесины зависит не только от породы, но и от возраста дерева, местоположения образца в дереве, от соотношения поздней и ранней древесины и так далее.

Из-за пористого строения древесина плохой проводник тепла, что обусловлено присутствием в порах воздуха. Увеличение влажности повышает **теплопроводность**.

Тепловое расширение древесины невелико, причем вдоль волокон оно меньше, чем у железа и меди, в 5 – 6 раз, а поперек волокна больше в 12 – 15 раз, чем вдоль (то есть превышает тепловое расширение металлов).

Теплоемкость абсолютно сухой древесины разных пород приблизительно одинакова: 1,26 – 1,42 Дж/(г · °С), причем она повышается с увеличением влажности.

Теплота сгорания абсолютно сухой древесины у разных пород сравнительно мало различается и составляет 20160 – 21200 кДж/кг. Она сильно зависит от влажности.

Сухая древесина – плохой проводник электричества и может служить изолирующим материалом. Вдоль волокон электрическое сопротивление меньше, чем поперек. С повышением влажности **электропроводность** увеличивается (на этом основано определение влажности по электропроводности). На электропроводность древесины значительно влияет наличие в ней минеральных веществ.

Тема 2.2 Химия гемицеллюлоз и других нецеллюлозных полисахаридов

Программа

Общие понятия, классификация и номенклатура. Пентозаны, содержание в древесине.

Гексозаны. Уроновые кислоты в древесине. Определение содержания гемицеллюлоз.

Методические указания

Общие понятия, классификация и номенклатура.

Гемицеллюлозы – углеводные вещества, которые в отличие от целлюлозы более доступны воздействию разбавленных минеральных кислот, а также слабых растворов щелочей. При кипячении с кислотами гемицеллюлозы гидролизуются и переходят в простейшие сахара, а при действии щелочей (холодных или горячих водных растворов) растворяются и извлекаются из древесины. Гемицеллюлозы – это составная часть клеточной стенки в отличие от некоторых других растительных полисахаридов, извлекаемых водой, которые относят к экстрактивным веществам.

В состав гемицеллюлоз входят полисахариды, содержащие элементарные звенья из пяти и шести атомов углерода, то есть звенья *пентоз* и *гексоз*. В древесине большая часть гемицеллюлоз, то есть нецеллюлозных полисахаридов, представляет собой неоднородные (гомополимеры), а смешанные (комбинированные) полисахариды (сополимеры), которые состоят из остатков различных моносахаридов, соединенных гликозидными связями в различных положениях. В некоторые из них входят остатки уроновых кислот. Обычно в смешанном полисахариде можно выделить главный моносахарид. Кроме главного моносахарида могут быть звенья других моносахаридов и уроновых кислот как в главной как в главной цепи, так и в виде боковых ответвлений. Смешанные полисахариды более правильно поэтому называть с учетом всех составляющих моносахаридов, указывая последним главный моносахарид, например глюкоманнан, арабиногалактан, глюкуроноксиан, арабиноглюкуроноксиан. Гемицеллюлозы условно подразделяют на *пентозаны* и *гексозаны*.

Иногда подразделяют гемицеллюлозы на *кислые* и *нейтральные*. К кислым относят полисахариды, в состав макромолекул которых входят уроновые кислоты (глюкуроноксиан, арабиноглюкуроноксиан).

Содержание гемицеллюлоз в древесине составляет от 17 до 43%. В лиственных породах гемицеллюлоз примерно в 1,5 раза больше, чем в хвойных, например ель обыкновенная – 20,6%, сосна – 20,5%, береза европейская – 27,8%, дуб – 29,1%.

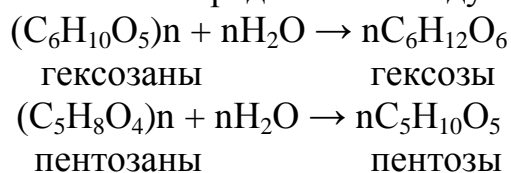
В ветвях и вершинной части ствола обычно находят несколько больше гемицеллюлоз; содержание и свойства гемицеллюлоз меняются с возрастом дерева.

Лиственные породы содержат больше пентозанов (17 – 25%, иногда до 30%), а хвойные породы меньше (от 5 до 13%). Гемицеллюлозы лиственных пород почти целиком состоят из ксилана (глюкуроноксилана), а хвойных имеют более сложный состав. К ним относятся арабиноглюкуроноксилан, глюкоманнан, а также галактоманнан и арабиногалактан. Содержание гексозанов в хвойных породах составляет 8 – 14%, а в лиственных – лишь 0,5 – 6%.

Биохимическая роль гемицеллюлоз в жизни дерева окончательно не выяснена. Некоторые исследователи делят гемицеллюлозы по их назначению в растениях на *конструктивные* (входят в состав клеточных стенок) и *резервные* (запасные питательные вещества).

Гемицеллюлозы древесины по скорости гидролитического распада в кислой среде разделяют на две группы: *легкогидролизуемые*, которые гидролизуются при действии разбавленной кислоты и *трудногидролизуемые*, гидролизующиеся вместе с целлюлозой. Такое деление объясняется особенностями надмолекулярной структуры целлюлозы и гемицеллюлоз. Целлюлоза, имеющая кристаллическое строение (плотную упаковку), гидролизуется трудно. Большая часть гемицеллюлоз вследствие их аморфной структуры и меньшей длины цепей характеризуется более низкой устойчивостью к разбавленным кислотам, чем целлюлоза, то есть легкой гидролизруемостью.

Гидролиз гемицеллюлоз можно представить следующими уравнениями:



Эти реакции, как и реакции гидролиза целлюлозы, идут не сразу, а в несколько ступеней.

Степень полимеризации гемицеллюлоз значительно меньше, чем целлюлозы, составляет примерно 100 – 200. Если эти короткие цепи гемицеллюлоз попадают в кристаллические участки целлюлозного волокна между ориентированными цепями целлюлозы, то эта часть гемицеллюлоз оказывается трудногидролизуемой. Кислота не может проникнуть к ним без разрушения ориентированных целлюлозных цепей. Легко гидролизуются те гемицеллюлозы, которые в виде аморфной массы находятся или в пространстве между целлюлозными микрофибриллами или в аморфной части целлюлозы.

Трудногидролизуемые гемицеллюлозы, прочно связанные с целлюлозой, называют *целлюлозанами*. Таким образом, короткие пеньки гемицеллюлоз, которые ориентированы совместно с целлюлозой, включены между длинными параллельными цепями целлюлозы в ее кристаллических участках. В сущности это те же самые гемицеллюлозы – ксиланы и маннаны, которые при гидролизе в качестве основных моносахаридов дают ксилозу и

маннозу, но по сравнению с другими гемицеллюлозами они оказываются трудногидролизуемыми.

Определение содержания легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в древесине основано на гидролизе древесины разбавленной или концентрированной кислотой с последующим определением общего выхода продуктов гидролиза – простых сахаров – различными методами. Качественный и количественный состав продуктов гидролиза исследуют методом хроматографии.

Пентозаны, содержание в древесине.

Пентозаны – это полисахариды, главными звеньями макромолекулы которых являются звенья пентоз. Упрощенная эмпирическая формула пентозанов $(C_5H_8O_4)_n$. Цепи пентозанов значительно короче, чем цепи целлюлозы.

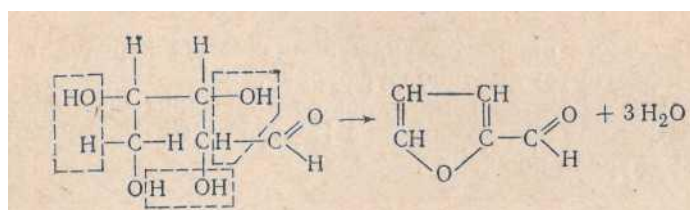
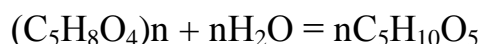
Из пентозанов наиболее распространены и более изучены **ксиланы**, дающие при гидролизе в качестве основного моносахарида *D*-ксилозу. В меньших количествах в древесине содержится **арабинан**, который дает при гидролизе *L*-арабинозу. Арабинан древесины пока еще мало изучен. Арабинан гидролизуется легко. Часть же ксилана древесины гидролизуется только вместе с целлюлозой, с которой он совместно ориентирован.

Пентозаны, главным образом ксиланы, широко распространены в природе и встречаются во всех древесных породах. В древесине лиственных пород пентозанов значительно больше (20 – 25%), чем в древесине хвойных (9 – 11%), например сосна – 11,0%, ель – 10,5 – 11,3%, береза – 24,0 – 25,9%, осина – 22,7 – 22,9%.

В древесине пентозаны распределены неравномерно: в ветвях их больше, чем в стволе.

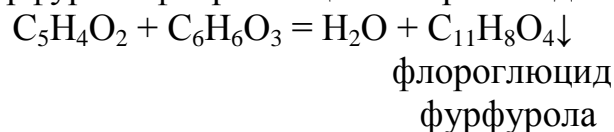
Наряду с пентозами при гидролизе гемицеллюлоз древесины получают также **метилпентозы** $C_5H_9O_5CH_3$. Хвойные породы могут содержать до 3% метилпентоз, в лиственной древесине их или нет, или не более 1%.

О содержании отдельных пентозанов в том или ином растительном материале судят по сахарам, получающимся при его гидролизе. Сахара определяют в виде характерных производных, например гидразонов, хроматографически. Метод хроматографии применяют в том случае, если нужно знать состав и количественное соотношение различных полисахаридов в анализируемом материале. Чаще определяют суммарное содержание пентозанов, подвергая их гидролизу до пентоз с последующим образованием из них **фурфурола** при перегонке с 12% HCl.



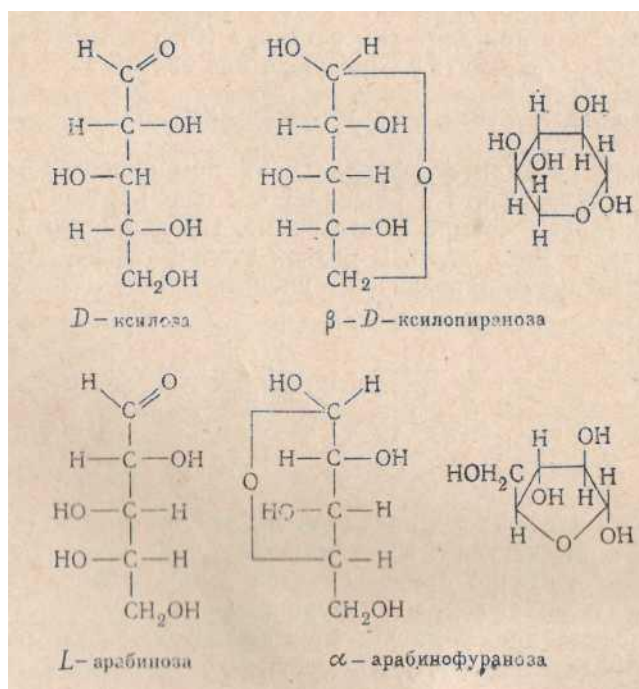
В дистилляте количественно определяется фурфурол весовыми, объемными, колориметрическим или спектрофотометрическим методами.

Наиболее распространенными весовыми методами являются методы осаждения фурфуrolа флороглюцином, барбитуровой и тиобарбитуровой кислотами. Осаждение фурфуrolа флороглюцином происходит по схеме:



Ксиланы встречаются во всех древесных породах, а также в других растениях, например в злаках. Ксиланы различных растений несколько отличаются друг от друга составом и строением. В главную цепь ксиланов входят звенья β -D-ксилопиранозы, соединенные гликозидной связью 1 – 4. Все встречающиеся в природе ксиланы не имеют простого строения, они всегда разветвлены, причем, как правило, кроме звеньев ксилозы содержат звенья других Сахаров и в том числе уруновых кислот. Истинный ксилан найден лишь в траве эспарто и в водорослях.

В лиственной древесине содержится **глюкуроноксилан**. Его цепь разветвлена и связана с остатками 4-метил-D-глюкуроновой кислоты α -гликозидной связью 1 – 2 (или 1 – 3). В хвойной древесине содержится **арабиноглюкуроноксилан**, у которого в качестве боковых ответвлений у некоторых звеньев имеются остатки 4-метил-D-глюкуроновой кислоты в положении 2, а у других звеньев остатки L-арабинозы в положении 3 (по-видимому, в α -форме).



В одной и той же древесине ксилан не однороден по своему составу и может состоять из фракций различного состава. Степень полимеризации ксиланов в среднем около 200 (колеблется от 70 до 260).

Ксилан из древесины выделяют щелочью. При обработке древесины лиственных пород 4% раствором NaOH в раствор переходит главным образом ксилан, а также небольшое количество арабинана и гексозанов. Из щелочного раствора после подкисления сырой ксилан осаждают спиртом. Однако такой

ксилан содержит примеси других гемицеллюлоз. Чистый ксилан получают через меднощелочное соединение. Из щелочного раствора ксилан осаждают фелинговой жидкостью, при этом выделяется осадок меднощелочных соединений пентозанов. Этот осадок суспендируют в спирте и для разложения меднощелочных соединений через суспензию пропускают газообразный HCl. Выделившиеся свободные пентозаны состоят главным образом из ксилана с примесью арабинана, который удаляют промывкой водой. Полученным сравнительно чистый ксилан промывают спиртом.

Ксилан представляет собой белый аморфный порошок, растворимый в щелочи и сильно набухающий в воде. Он относится к широко распространенным в природе полисахаридам. Содержится не только в древесине, но и в различных сельскохозяйственных отходах (до 35%): в соломе, подсолнечной лузге, хлопковой шелухе.

Ксилан наряду с целлюлозой служит источником ценных продуктов, получаемых из растительного сырья в гидролизном производстве.

Арабинан широко распространен в природе. Он входит в состав пектиновых веществ различных плодов и корнеплодов. Арабиноза также часто входит в состав молекул других полисахаридов.

При гидролизе древесины в продуктах гидролиза находят арабинозу, которая частично получается из полисахарида – арабинана, построенного из звеньев *арабинозы*, и частично из смешанных полисахаридов – арабиноглокуроноксилана и арабиногалактана; содержание арабинозы в продуктах гидролиза невелико (для хвойных пород древесины 1 – 1,9%, для лиственных до 4,2%). Вся арабиноза практически содержится в продуктах гидролиза легкогидролизуемой части древесины.

В чистом виде арабинан был выделен из пектинов яблока, земляного ореха, сахарной свеклы и в небольшом количестве из древесины одного из видов сосны. Арабинан – белый порошок, растворимый в щелочи и в воде, не растворимый в спирте. Молекулярная масса арабинана небольшая. Так, степень полимеризации арабинана сахарной свеклы около 40 – 50.

Строение арабинана окончательно не выяснено. Считают, что его цепная молекула состоит из звеньев *α-L-арабинофуранозы*, связанных в положении 1 – 5.

Гексозаны.

К *гексозанам* относятся полисахариды, молекулы которых построены главным образом из звеньев *гексоз*. Упрощенная эмпирическая формула гексозанов (C₆H₁₀O₅)_n. Цепи гексозанов, как и пентозанов, значительно короче цепей целлюлозы.

Главнейшими представителями гексозанов в древесине являются *маннаны*, дающие при гидролизе в качестве основного моносахарида *D-маннозу*, и *галактаны*, которые дают при гидролизе в качестве основного моносахарида *D-галактозу*. Менее изучен *фруктан*, или *левулан*, при гидролизе которого получается *D-фруктоза*. Гексозаны, как и пентозаны, являются в основном смешанными полисахаридами.

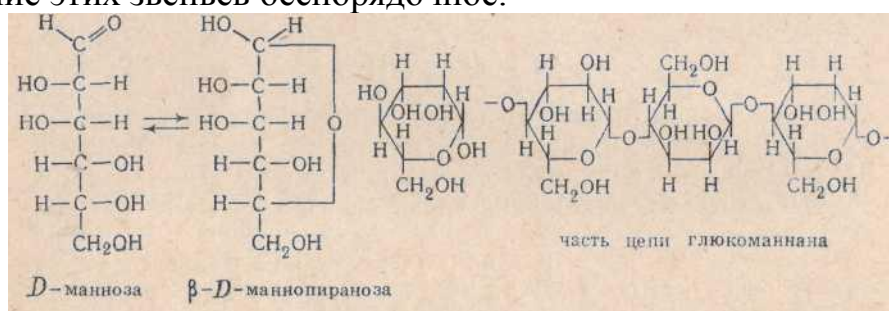
Общего метода определения суммарного содержания гексозанов не разработано. Маннан и галактан определяют отдельно по сахарам,

получающимся при гидролизе. Галактан и большая часть маннана относятся к легкогидролизуемым гексозанам. К трудногидролизуемым гексозанам относятся меньшая часть маннана и левулан. Продукты их гидролиза можно обнаружить только после полного гидролиза всей углеводной части древесины.

Содержание гексозанов зависит от породы. В хвойной древесине гексозанов значительно больше (8 – 13%), чем в лиственной (0,5 – 6%), например ель – 10,2%, сосна – 8,5%, береза – 4,6%, осина – 0,7%.

Маннаны встречаются во всех исследованных хвойных породах древесины в количестве до 10% и выше. В лиственных породах их обнаруживают реже и в меньших количествах. Содержание маннана в лиственных породах не превышает 1 %, а в большинстве лиственных пород его вообще не находят.

Маннан древесины не является однородным полисахаридом. Цепи маннана кроме звеньев β -D-маннопиранозы содержат также звенья β -D-глюкопиранозы (в соотношении примерно 4 : 1 – 3 : 1), то есть они являются цепями глюкоманнана. Звенья соединены гликозидными связями 1 – 4, но расположение этих звеньев беспорядочное.



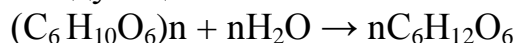
Молекулы такого полисахарида могут иметь и боковые ответвления в виде звеньев D-галактопиранозы, присоединенных к 6 углеродному атому. Галактоглюкоманнаны имеют большую растворимость, чем глюкоманнаны.

Выделенный из древесины маннан имеет СП от 150 – 160 до 200. Однако в древесине могут содержаться и более длинные цепи маннана. Фракции маннана с разной СП различаются по свойствам. Считают, что СП глюкоманнана больше, чем СП галактоглюкоманнана.

В маннанах древесины в небольшом количестве находят метоксильные группы (– OCH₃). Находят также карбоксильные группы (– COOH). Наличием карбоксильных и метоксильных групп объясняют растворимость некоторой части маннана в воде. Метоксильные группы в данном случае увеличивают растворимость, ослабляя межмолекулярное взаимодействие. В глюкоманнанах некоторых хвойных пород находят ацетильные группы.

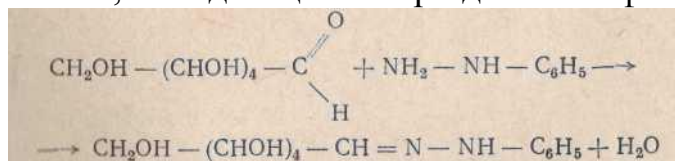
Предполагается, что трудногидролизуемый глюкоманнан не только ориентирован совместно с целлюлозой, но и химически связан с ней.

Определение содержания маннана в древесине основано на гидролизе маннана до маннозы с последующим ее количественным определением.



Так как маннан присутствует в древесине в двух формах – в виде легкогидролизуемого и трудногидролизуемого маннана, то определяют содержание легкогидролизуемого маннана или общее его содержание. При определении легкогидролизуемого маннана проводят гидролиз с разбавленной

кислотой (5% HCl), а при определении общего количества маннана – с концентрированной кислотой (72% H₂SO₄). В гидролизате определяют маннозу или хроматографически, или в виде ее характерного производного – фенилгидразона маннозы, осаждающегося при действии фенилгидразина.



Фенилгидразон маннозы не растворим в спирте и ацетоне. Этим пользуются для отделения фенилгидразона маннозы от гидразонов других моносахаридов.

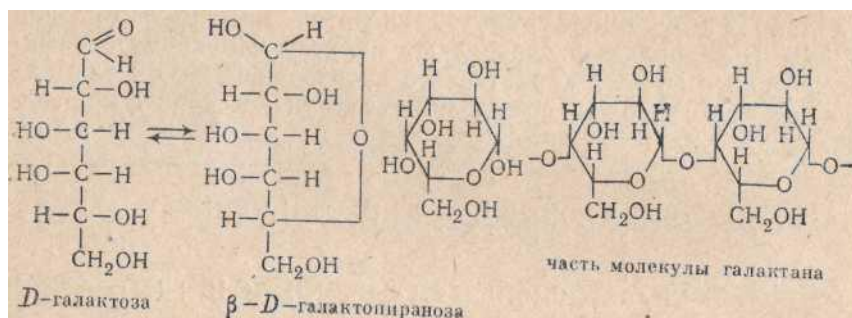
Маннан извлекают из древесины многократной обработкой раствором 8% раствором NaOH после предварительной экстракции обессмоленной древесины 2% раствором NaOH. Маннан и другие гемицеллюлозы переходят в раствор. Из этого раствора после подкисления уксусной кислотой сырой маннан осаждают спиртом.

Маннаны, выделенные из различных растительных материалов, могут значительно отличаться по степени полимеризации, строению и свойствам.

Галактаны сравнительно широко распространены в природе. Они содержатся в морских водорослях, в пектиновых веществах различного происхождения. В древесине галактаны содержатся в небольших количествах (0,5 – 1,5%), а иногда совершенно отсутствуют. Исключением являются саксаул, содержащий до 9% галактана, и лиственница, содержащая большое количество смешанного полисахарида **арабиногалактана**.

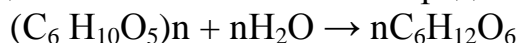
Галактан и арабиногалактан являются легкогидролизуемыми полисахаридами, а арабиногалактан, кроме того, растворим в горячей воде.

Молекулы однородного галактана представляют собой прямые цепи, состоящие из звеньев β -D-галактопиранозы, соединенных гликозидными связями 1 – 4.

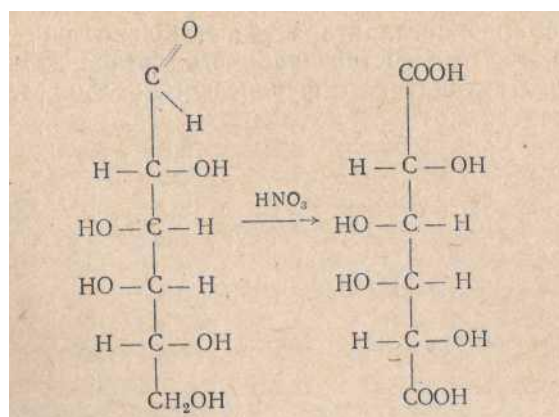


Однако строение галактана может быть различным в зависимости от вида растительного материала. Наряду с линейными цепными молекулами галактана с гликозидными связями 1 – 4 встречаются галактаны с разветвленными цепями, в которых имеются связи 1 – 3, 1 – 6.

Определение содержания галактана основано на его гидролизе до **галактозы** с последующим ее количественным определением.



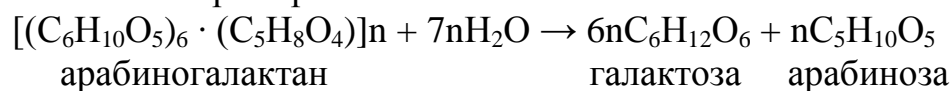
Галактозу определяют или хроматографически или путем окисления в слизевую кислоту. В последнем случае для гидролиза и окисления применяют концентрированную азотную кислоту.



Слизевая кислота выделяется в виде мелких игольчатых кристаллов, не растворимых в холодной воде и спирте.

Арабиногалактан – полисахарид смешанного типа, растворимый в воде. Его выделяют из древесины различных видов лиственницы экстракцией горячей водой. Из водного раствора арабиногалактан осаждают спиртом.

При гидролизе арабиногалактан лиственницы дает *галактозу* и *арабинозу* в соотношении примерно 6 : 1.



Строение арабиногалактана окончательно еще не установлено. Считают, что в состав арабиногалактана входит β -L-арабиноза в виде пятичленного фуранозного кольца, то есть β -L-арабинофураноза.

Строение арабиногалактана определяли путем исчерпывающего метилирования с последующим гидролизом. На основании проведенных исследований предполагают, что арабиногалактан представляет собой разветвленный полисахарид, в котором в главной цепи остатки β -D-галактопиранозы связаны в положении 1 – 3. Эта цепь имеет ответвления – остатки β -D-галактопиранозы или β -L-арабинофуранозы, связанные в положении 1 – 6.

В арабиногалактане находят 1 – 3% метоксильных групп и в небольших количествах остатки уроновых кислот. Боковые цепи могут содержать не по одному, а по два звена галактозы или арабинозы, то есть арабиногалактаны могут иметь высокоразветвленную структуру. Частично могут присутствовать в них и звенья арабинозы в пиранозной форме.

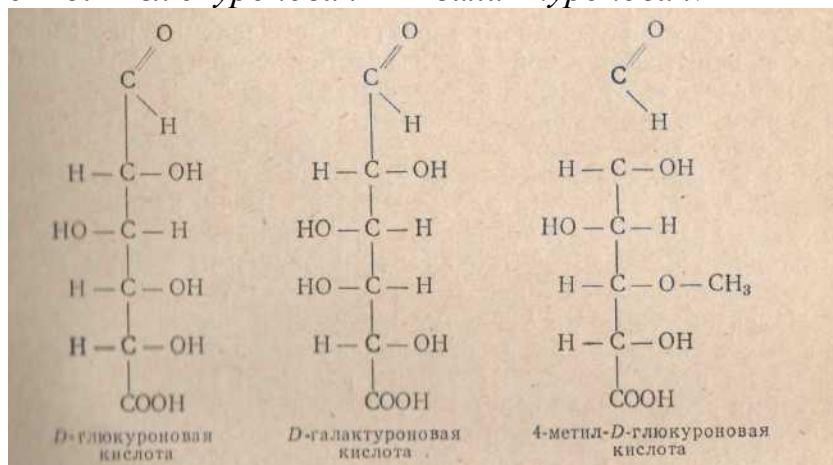
Степень полимеризации арабиногалактана окончательно не установлена. В среднем она составляет около 180 – 200, но были выделены также фракции арабиногалактана с СП 600 и 100 несколько различающимся соотношением арабинозы и галактозы. Вязкость растворов арабиногалактана небольшая, но, несмотря на это, растворы арабиногалактана обладают склеивающими свойствами.

Для повышения экономической эффективности применения лиственницы в качестве сырья в целлюлозно-бумажном производстве должен использоваться и арабиногалактан. Кроме того, без предварительного извлечения арабиногалактана при варке слишком быстро расходуется щелочь или сернистая кислота на реакцию с этим полисахаридом.

Перед сульфатной варкой целлюлозы арабиногалактан рекомендуется извлекать горячей водой. Полное извлечение арабиногалактана достигается за 1 час при температуре 150°C. При сульфитной варке нельзя извлекать арабиногалактан при высокой температуре, так как при нагревании древесины с водой происходит конденсация лигнина, затрудняющая его удаление при варке. Поэтому перед сульфитной варкой целлюлозы нужно извлекать арабиногалактан 0,5% раствором NaOH при температуре 50 – 60° С.

Уроновые кислоты в древесине.

При кислотном гидролизе древесины всегда получают гексуроновые кислоты, а именно: *D*-глюкуроновую и *D*-галактуроновую.



D-глюкуроновая кислота образуется при гидролизе древесины в основном за счет той части гемицеллюлоз, цепи которой кроме звеньев моносахаридов звенья с карбоксильными группами (звенья глюкуроновой кислоты). Глюкуроновая кислота входит в состав кислых ксиланов – глюкуроноксилана в лиственной древесине и арабиноглюкуроноксилана в хвойной древесине. Поскольку из гидролизатов различных пород древесины осины, ели, березы выделяют 4-метил-*D*-глюкуроновую кислоту, то, следовательно, в гемицеллюлозной части древесины содержатся метоксильные группы, связанные с уроновыми кислотами простой эфирной связью.

D-галактуроновая кислота является составной частью полигалактуроновой кислоты, входящей в состав пектиновых веществ, содержащихся в срединной пластинке. С полигалактуроновой кислотой связаны сложноэфирные метоксильные группы. В природе довольно широко распространена и *D*-маннуриновая кислота. В больших количествах она содержится в водорослях.

Лиственные породы содержат примерно в 2 раза больше уроновых кислот (около 5%), чем хвойные (2,5 – 3%). Благодаря карбоксильным группам уроновые кислоты обладают большой лиофильностью, поэтому они увеличивают лиофильность (гидрофильность) целлюлозных волокон и, следовательно, оказывают положительное влияние на размол целлюлозной массы.

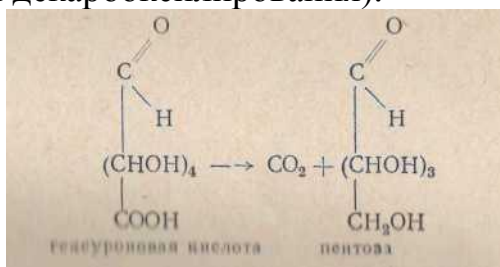
Уроновые кислоты входят как структурные элементы также в состав некоторых других природных полисахаридов, относящихся к экстрактивным веществам древесины. Например, глюкуроновая кислота является структурной

единицей почти всех камедей (гумми), многих слизей (мукополисахаридов) и некоторых других специфических полисахаридов.

Камеди (истинные гумми) – прозрачные, твердеющие на воздухе массы углеводного характера, выделяемые растениями для прикрытия ранений и при некоторых других патологических явлениях. Камеди в отличие от смол не растворимы в спирте, но в воде они полностью или частично растворяются, образуя коллоидные растворы, обладающие клеящими свойствами. Камеди сравнительно мало изучены в химическом отношении. Часто бывает трудно различить камеди, пектиновые вещества и растительные слизи. Из камедей наиболее изучен гуммиарабик, выделяемый тропическими акациями разных видов; к камедям относится также вишневый клей.

Идентифицировать уроновые кислоты, содержащиеся в природных полисахаридах, очень сложно, так как значительная часть их разрушается во время гидролиза и загрязняется продуктами расщепления сопутствующих веществ.

Методы количественного суммарного определения уроновых кислот основаны на их способности отщеплять CO_2 при кипячении с 12 – 18% раствором HCl (реакция декарбоксилирования):



Пентозы в этих условиях частично превращаются в фурфурол. Углекислый газ поглощают щелочью $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или NaOH . По количеству выделившегося при декарбоксилировании CO_2 рассчитывают содержание уроновых кислот в древесине. Состав уроновых кислот изучают методом хроматографии продуктов гидролиза.

Тема 2.3 Химия лигнина

Программа

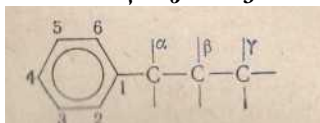
Лигнин и его структурные единицы. Связь лигнина с углеводами.
Функциональные группы лигнина.
Методы выделения лигнина. Химические реакции лигнина.

Методические указания

Лигнин и его структурные единицы. Связь лигнина с углеводами.

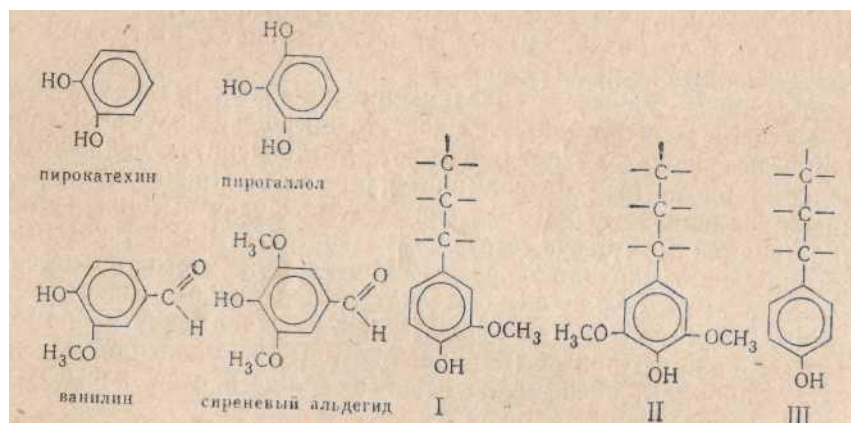
Лигнин – это ароматическая часть древесины, не способная гидролизу минеральными кислотами. Она наименее изучена. Точное строение лигнина еще не известно, несмотря на то, что открыт свыше 130 лет назад. Однако за последние 20 – 30 лет в химии лигнина достигнуты значительные успехи: установлены элементарные звенья лигнина, его характерные функциональные группы, основные типы связей между элементарными звеньями и структуры, присутствующие в макромолекуле лигнина.

Лигнин представляет собой смесь нерегулярных разветвленных полимеров родственного строения, в основе которых лежат близкие по строению ароматические вещества. Макромолекулы лигнина построены из **фенилпропановых структурных единиц $C_6 - C_3$** .



В хвойном лигнине эти единицы являются производными *пирокатехина* (гваяцилпропановые единицы I), а в лигнине лиственных пород, кроме того, содержатся производные *пирогаллола* (сирингилпропановые единицы II).

В состав некоторых лигнинов, главным образом травянистых растений, а иногда хвойной древесины входят единицы, не содержащие метоксильных групп (III).



При мягком окислении нитробензолом в щелочной среде из лигнина хвойных пород получается *ванилин*, а из лигнина лиственных пород — смесь *ванилина* и *сиреневого альдегида*. Единицы III при нитробензольном окислении дают *p*-оксибензальдегид.

Пропановые боковые цепи структурных единиц могут иметь различное строение (в зависимости от содержащихся в них функциональных групп). Таким образом, любой лигнин является сополимером. Лигнины лиственных пород древесины имеют более сложное строение, чем хвойных. Следует подчеркнуть, что структура макромолекул лигнина лишена регулярности, характерной для многих других природных полимеров.

В отличие от полисахаридов в лигнине отсутствует единый вид связи между структурными единицами. Наоборот, для него характерно многообразие связей, в результате чего он имеет макромолекулы с высокой степенью разветвленности. Предполагают, что лигнин в древесине является пространственным полимером, то есть имеет сетчатую структуру.

Лигнин древесины почти полностью не растворим в известных растворителях, не гидролизуеться кислотами до мономерных единиц, очень чувствителен даже к мягким обработкам и поэтому значительно изменяется при выделении. Все это является препятствием для его изучения.

В древесине хвойных пород содержится до 28 – 30% лигнина, а в древесине лиственных пород 18 – 24%.

Лигнин очень рано образуется в растительных клетках. И первые дни после образования клетки и отделения ее от камбия клеточная стенка еще не содержит лигнина. Через небольшой промежуток времени (у некоторых растений даже на второй-третий день) клеточные стенки начинают давать качественную реакцию на лигнин – красное окрашивание с солянокислым флороглюцином.

Процесс лигнификации (одревеснение) приводит к изменению механических свойств клеточных стенок. Растительная ткань становится более прочной и устойчивой, более гидрофобной.

Процесс одревеснения сопровождается накоплением метоксильных групп в лигнине.

В клеточной стенке сложная срединная пластинка имеет высокое содержание лигнина, но большая его часть находится во вторичной стенке. Окончание процесса лигнификации обычно совпадает с прекращением жизнедеятельности клетки.

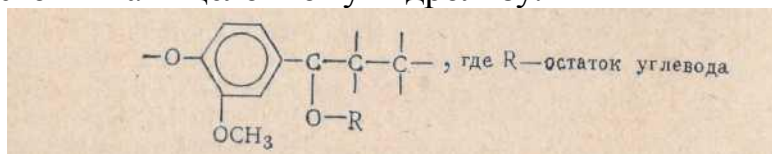
Первоначально в результате микроскопических наблюдений остатков клеточных стенок удаления из них либо углеводов, либо лигнина было выдвинуто предположение о чисто механической связи лигнина с углеводами. Однако трудность разделения углеводов и лигнина привела к заключению о существовании между ними химической связи. Невозможно извлекать углеводы без одновременного частичного удаления лигнина и наоборот. Часть лигнина находится в свободном состоянии. Этот лигнин может извлекаться такими растворителями, как спирт, диоксан, в присутствии катализаторов. Другая часть лигнина может быть выделена из растительных тканей только при помощи сравнительно жестких реакций, которые в какой-то степени изменяют природу самого лигнина.

В различных слоях клеточной стенки, по-видимому, существует различный характер лигноуглеводных связей.

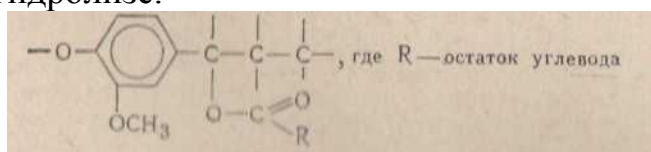
Вопрос о том, с какими именно углеводами связан лигнин, окончательно еще не изучен. Как показали исследования, лигнин может проникать внутрь микрофибрилл целлюлозы и этим затруднять разделение лигнина и целлюлозы. Некоторые исследователи допускают и возможность химической связи лигнина с целлюлозой. Большинство же исследователей склоняются к предположению о существовании химической связи лигнина с гемицеллюлозами. Образование таких связей, по-видимому, происходит уже в процессе биосинтеза лигнина. Промежуточные продукты биосинтеза лигнина – *олиголигнолы* могут присоединяться в некоторых местах к молекулам полисахаридов, а затем за счет соединения олиголигнолов образуются молекулы лигнина, в результате чего лигнин оказывается распространенным по всей клеточной стенке. При этом, как уже указывалось выше, в разных слоях клеточной стенки возникают связи различного характера. Считают, что в срединной пластинке лигнин связан с полиуронидами, а во вторичной стенке – с ксиланом, маннаном и другими полисахаридами. Однако вопрос о связи лигнина с углеводами в древесине требует дальнейшего исследования.

В настоящее время предполагают возможным существование следующих основных типов связей лигнина с полисахаридами:

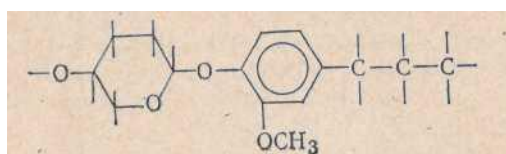
1. **Простая эфирная связь в α -положении** боковой цепочки лигнина, образующаяся за счет бензилспиртовых гидроксильных групп лигнина и спиртовых гидроксильных групп гемицеллюлоз. Эта связь легко гидролизуется кислотами, но сравнительно устойчива к щелочному гидролизу.



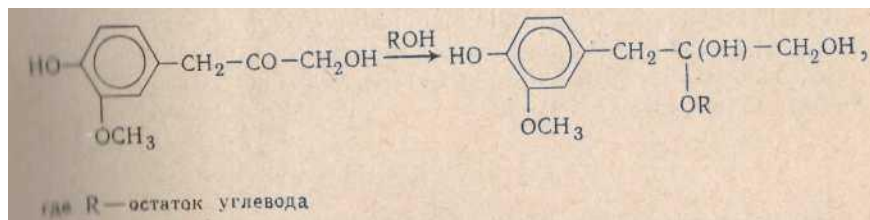
2. **Сложноэфирная связь в α -положении** боковой цепочки лигнина, образующаяся за счет бензилспиртового гидроксильного лигнина и карбоксильных групп урановых кислот. Связь такого типа легко гидролизуется даже при мягком щелочном гидролизе.



3. **Фенилгликозидная связь**, образующаяся за счет фенольных гидроксильных лигнина и гликозидных гидроксильных углеводов. Гликозидные связи такого типа гидролизуются кислотами, но труднее гликозидных связей в макромолекулах полисахаридов.



4. **Полуацетальные (гемикетальные) связи**, образующиеся за счет карбонильных групп лигнина в β -положении и спиртовых гидроксильных углеводов.



Кроме вышеуказанных легкогидролизуемых кислородных связей при сочетании радикалов в процессе биосинтеза могут образовываться кислородные связи других типов, устойчивые к гидролизу, а также углерод-углеродные связи.

Наряду с химическими связями немаловажную роль могут водородные связи. Однако следует заметить, что до настоящего времени имеются лишь косвенные доказательства возможности существования связей всех этих типов. По-видимому, связи лигнина с углеводами разнообразны. В процессе лигнификации образуются поперечные связи между молекулами лигнина и углеводов в случайных местах. Вследствие этого клеточная стенка представляет собой как бы *графт-полимер* пространственной структуры:

лигнин — гемицеллюлозы — лигнин — полиурониды.

Лигнин отличается от углеводов более высоким содержанием углерода (60 – 66% по сравнению с 44,4% в целлюлозе), что обусловлено его ароматической природой. Элементный состав лигнинов несколько колеблется, причем это зависит больше от метода выделения лигнина, чем от породы древесины.

Эмпирические формулы лигнина принято выражать в пересчете на одну фенилпропановую единицу C_6-C_3 . Так, еловый лигнин механического размола (ЛМР) в пересчете на фенилпропановую единицу имеет состав $C_9H_{8,83} O_{2,37} (OCH_3)_{0,96}$.

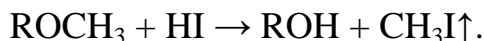
Из девяти атомов углерода в фенилпропановой единице шесть принадлежат ароматическому кольцу. Ароматический характер лигнина в настоящее время считают доказанным. Химические доказательства:

1. Элементный состав (высокий процент углерода).
2. Получение ароматических альдегидов при нитробензольном окислении выделенных лигнинов и лигнина в древесине.
3. Сплавление лигнина со щелочами и окислительное расщепление метилированной древесины с получением ароматических кислот.
4. Озонирование лигнина с получением триозонидов с выходами, соответствующими теоретическому.
5. Гидрогенолиз лигнина под действием водорода в присутствии катализаторов с получением производных пропилциклогексана.
6. Разложение лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке с получением производных фенилпропана.
7. Этаноллиз лигнина с получением производных фенилпропана.
8. Сочетание с диазосоединениями в щелочной среде.

Функциональные группы лигнина.

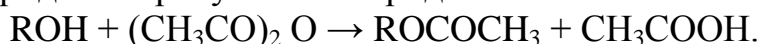
Метоксильные группы. Метоксильные группы являются одними из наиболее характерных функциональных групп лигнина. Лигнины лиственных пород содержат больше метоксильных групп (20 – 22%), чем лигнины хвойных (15 – 17%).

Метоксильные группы определяют по *способу Цейзеля*, основанного на реакции расщепления простых эфиров концентрированной йодистоводородной кислотой:



Образующийся летучий йодистый метил определяют количественно весовым или объемным способом.

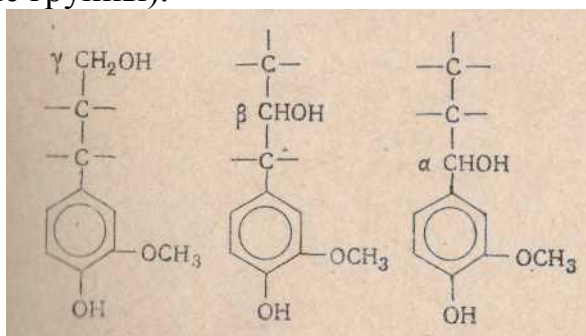
Гидроксильные группы. В лигнине содержатся свободные гидроксильные группы, количество которых несколько колеблется в зависимости от метода выделения лигнина. Общее содержание гидроксильных групп обычно определяют *способом ацетилирования* препарата лигнина уксусным ангидридом в присутствии пиридина:



Количество гидроксильных групп рассчитывают исходя из данных титрования выделившейся уксусной кислоты или определения содержания ацетильных групп в продукте ацетилирования.

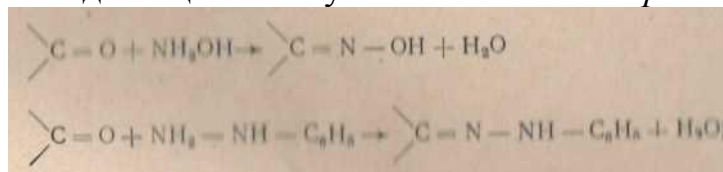
Для разных препаратов лигнина содержание гидроксидов составляет в среднем 9 – 11%. Гидроксильные группы в лигнине имеют различный характер. Они могут быть *фенольными* и *спиртовыми*. Спиртовые (алифатические) гидроксиды находятся в боковой цепочке.

Как показал Фрейденберг, спиртовые гидроксиды, находящиеся и боковых цепях лигнина, являются большей частью вторичными (в α - и β -положении), а частично первичными в γ -положении (иногда находят и третичные гидроксильные группы).

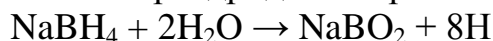


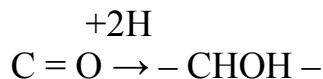
Карбонильные группы. Для количественного определения карбонильных групп применяю:

а) реакции конденсации с получением *оксимов* и *фенилгидразонов*

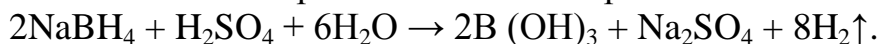


б) реакцию восстановления боргидридом натрия по схеме

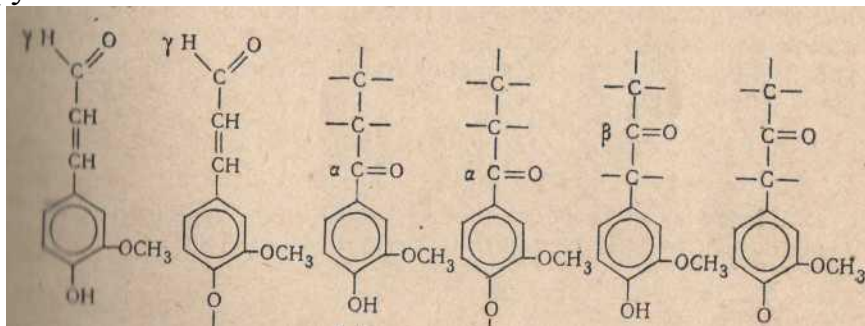




с определением затем избытка реагента способом разложения его кислотой:



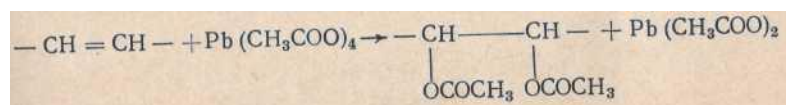
По количеству выделившегося водорода рассчитывают содержание карбонильных групп.



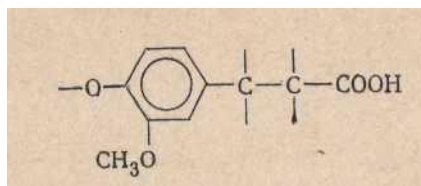
К карбонильным группам относятся *альдегидные, кетонные и хинонные CO-группы.*

Карбонильные группы в α -положении называют *сопряженными* (сопряжение с ароматическим кольцом), а в β -положении *несопряженными*.

Этиленовые двойные связи. Двойные связи в лигнине изучены еще недостаточно. Кюршнеру удалось осуществить реакцию присоединения к ним брома при бромировании препарата лигнина в вакууме. Фрейденберг для определения двойных связей применил реакцию с тетраацетатом свинца:



Карбоксильные группы. Последние исследования показали, что в лигнине содержатся группы $-\text{COOH}$. Природа карбоксильных групп алифатическая, то есть они находятся в боковой цепочке (в γ -положении), а не в ароматическом кольце:



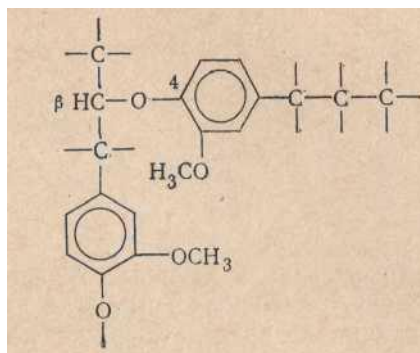
Большие количества карбоксильных групп обычно находят в различных препаратах лигнина и технических лигнинах, главным образом щелочных.

Содержание карбоксильных групп в препаратах лигнина определяют обычно хемосорбционным методом с ацетатом кальция.

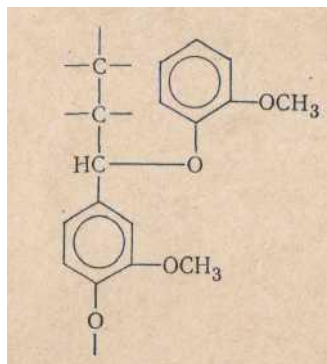
Лигнин не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь нерегулярных сополимеров. Поэтому представление его химического строения в виде структурной формулы невозможно. Можно лишь говорить о типах связей между структурными единицами лигнина, типах структур, входящих в его макромолекулы, и о предположительных схемах строения макромолекул.

В лигнине имеются два основных типа связей: *кислородные связи* (простые эфирные) и *углерод-углеродные*.

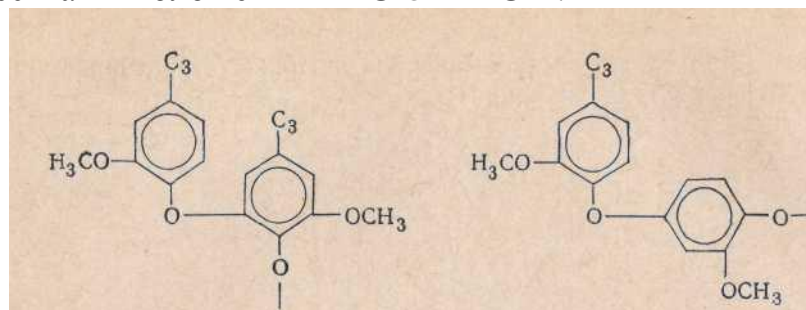
Простые эфирные связи в лигнине. Простая эфирная связь считается основным типом связи в лигнине, которая образуется в основном между ароматическим кольцом и боковой цепочкой – *алкиларильная простая эфирная связь* и в небольшом количестве присутствует *диарильная простая эфирная связь*. Кроме того, в лигнине существуют простые эфирные связи между боковыми цепочками – *диалкильные простые эфирные связи*. Простая эфирная связь в отличие от углерод-углеродной связи способна к реакциям деструкции под действием различных реагентов. Структура с алкиларильной простой эфирной связью **β -O-4** является основной структурой в макромолекуле лигнина.



Структура с алкиларильной простой эфирной связью **α -O-4** существует в лигнине в основном виде циклической структуры, содержащей одновременно углерод-углеродную связь β -5. В небольшом количестве присутствуют нециклические структуры со связью **α -O-4**.

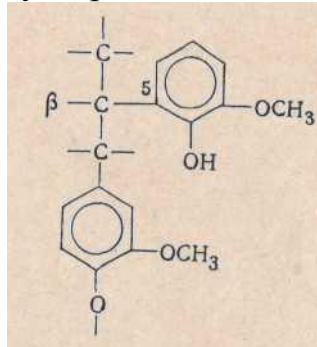


Структуры с диарильной простой эфирной связью присутствуют в небольших количествах в положениях **4-O-5** и **4-O-1**.

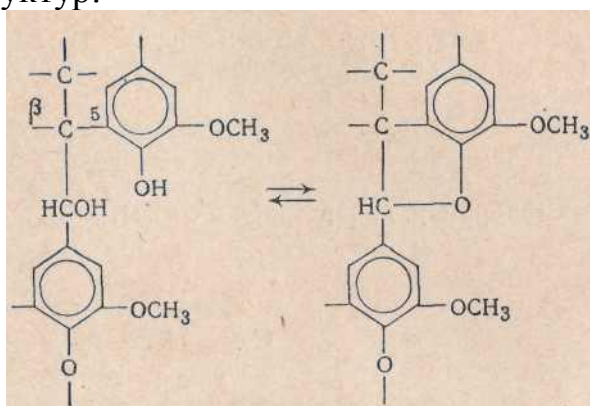


Углерод-углеродные связи в лигнине. Углеродные связи устойчивы к воздействию различных химических реагентов и являются главной причиной, препятствующей полному распаду лигнина до мономеров при различных реакциях деструкции. Определенных закономерностей в распределении как простых эфирных, так и углерод-углеродных связей не существует.

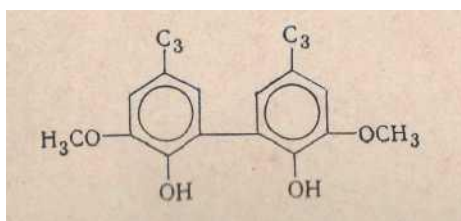
Одним из основных видов структур с углерод-углеродной связью являются структуры с углерод-углеродной связью β -5:



Структура с углерод-углеродной связью β -5 может существовать в виде открытой и закрытой структур:



Кроме того в лигнине находятся углеродные связи в положениях 5-5, β -1, 5-1, 5-6, α -6, α - α и другие.



Лигнин – очень сложный по строению природный полимер. Сложность его структуры обусловлена различием в строении мономерных единиц и многообразием типов связей между единицами. Порядок в расположении отдельных структур в лигнине отсутствует. Об этом говорит изучение процесса биосинтеза лигнина. Этим лигнин существенно отличается от других природных полимеров, которые в основном являются регулярными, построенными по принципу «голова к хвосту». По всей вероятности, в лигнине присутствуют все три типа связей.

- Связи «голова к хвосту» – то это алкиларильные простые эфирные связи β -O-4 и углерод-углеродные связи β -5, то есть связи боковая цепочка – ароматическое кольцо.
- Связи «голова к голове» – это диалкильные простые эфирные связи, а также углерод-углеродные связи между боковыми цепочками.
- Связи «хвост к хвосту» – это углерод-углеродные связи (дифенильные), то есть связи между ароматическими кольцами.

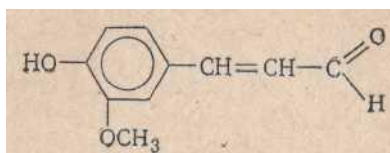
Молекулы лигнина имеют высокую степень разветвленности. Предполагают, что в разветвленных молекулах связи «голова к хвосту»

образуют главные цепи, а «голова к голове» и «хвост к хвосту» – поперечные между главными цепями. При этом в лигнине древесины образуется сетчатая (трехмерная структура). По мнению многих исследователей, такая структура природного лигнина и делает его нерастворимым. Лигнин может перейти в раствор лишь в виде фрагментов сетки после ее разрушения.

Вопрос о строении лигнина до сих пор не решен однозначно. Объясняется это, прежде всего сложностью строения лигнина, а также отсутствием совершенных методов его выделения. Любой из существующих методов выделения лигнина позволяет извлекать только часть лигнина и, как правило, в измененном виде. Препараты лигнинов, выделенных различными методами, отличаются по химическому составу, строению и свойствам. Поэтому данные, полученные на разных препаратах лигнина, очень часто во многом противоречивы. Возможные связи и структуры в лигнине предположительно представляют в виде различных схем строения. Из существующих схем, наиболее полно отражающих современные сведения о строении лигнина и объясняющих его основные свойства и реакции, следует указать на схемы строения фрагментов макромолекулы лигнина, предложенные Фрейденбергом и Адлером. Они составлены с учетом современных данных по количественному составу различных группировок и структур в лигнине, экспериментов с модельными веществами и лигнином механического размола и исследований по биосинтезу лигнина. Эти схемы не являются структурными формулами лигнина и их нельзя рассматривать как окончательные.

В таких небольших фрагментах макромолекулы лигнина невозможно точно воспроизвести все структурные элементы лигнина и типы связей между ними. Тем не менее, эти схемы учитывают наиболее важные сведения о структуре лигнина, имеющиеся в настоящее время, и согласуются с основными свойствами природного лигнина. В схемах достаточно полно отражены количественные соотношения между отдельными типами структур.

Лигнин в клеточных стенках можно распознать по *цветным реакциям*. Чистая целлюлоза дает сине-фиолетовую окраску с раствором хлор-цинк-йода. Если же клеточные стенки содержат лигнин, наблюдается желто-бурое окрашивание. Для качественного определения лигнина чаще всего применяют реакцию с солянокислым раствором флороглюцина, который дает с лигнином красное окрашивание. Предполагают, что эту цветную реакцию дают группы кониферилового альдегида.



С солями анилина лигнин даст желтое окрашивание. Лигнин дает различные цветные реакции и с другими фенолами, нафтолами, ароматическими аминами, а также с некоторыми неорганическими реагентами. Одной из наиболее характерных реакций с неорганическими реагентами является реакция Мейле. При обработке сначала 1% раствором KMnO_4 , затем соляной кислотой и аммиаком лиственничная древесина окрашивается в красный

цвет. Хвойная древесина характерного окрашивания не дает. Таким образом, реакция Мейле позволяет отличать лиственные породы от хвойных.

Методы выделения лигнина.

Методы выделения лигнина из древесины можно разделить на две группы: 1) методы, основанные на переводе углеводной части в раствор и получении лигнина в виде нерастворимого остатка; 2) методы, основанные на растворении лигнина с последующим осаждением его из полученных растворов. Эти методы не являются количественными.

Выделение лигнина методом растворения углеводов.

Получение кислотных лигнинов. Важнейшими методами выделения лигнина из древесины являются методы с применением концентрированных минеральных кислот: 64 – 72% H_2SO_4 и 41 – 42% HCl . Эти методы применяются обычно и для количественного определения содержания лигнина в древесине.

При обработке измельченной древесины крепкими кислотами углеводы гидролизуются и удаляются, а лигнин получается в виде негидролизуемого остатка более или менее темного цвета. Различают *сернокислотный* (лигнин Класона) и *солянокислотный* (лигнин Вильштеттера) лигнины. Препаратом лигнина подобного типа является и технический гидролизный лигнин, который получается в процессе гидролиза древесины разбавленной (около 0,5%) H_2SO_4 при температура 170 – 190°C. Кислотные лигнины загрязнены примесями осмоления углеводов. Кроме того, лигнин под действием концентрированных кислот претерпевает значительные изменения. Поэтому при исследованиях лигнина привлекают методы более мягкого его выделения.

Получение медноаммиачного лигнина. Для научных исследований часто применяют метод выделения лигнина, предложенный Фрейденбергом. Этот метод заключается в попеременной обработке древесной муки кипящей 1% H_2SO_4 и холодным медноаммиачным раствором, растворяющим углеводную часть. Полученный препарат лигнина называют медноаммиачным лигнином, или лигнином Фрейденберга. Он менее изменен, чем кислотные лигнины, и имеет более светлый цвет.

Получение периодатного лигнина. Особый метод выделения лигнина из древесины основан на окислении углеводной части периодатом натрия в кислом растворе, чередующемся с обработкой кипящей водой. При этом целлюлоза и другие полисахариды превращаются в водорастворимые продукты и удаляются. В остатке получается периодатный лигнин золотисто-коричневого цвета. По многим свойствам этот лигнин напоминает природный, но, по-видимому, он является все-таки измененным – несколько окисленным. Об этом говорит и пониженное содержание в нем метоксильных групп.

Выделение лигнина методом его растворения и последующего осаждения. Выделение лигнина растворением в органических растворителях в присутствии кислотных катализаторов (получение органорастворимых лигнинов). К этим методам относится извлечение лигнина этиловым спиртом в присутствии HCl при кипячении. После упаривания раствора и выливания его в воду получают так называемый *этаноллигнин*, который содержит связанный этиловый спирт. Для выделения лигнина можно применять и другие спирты

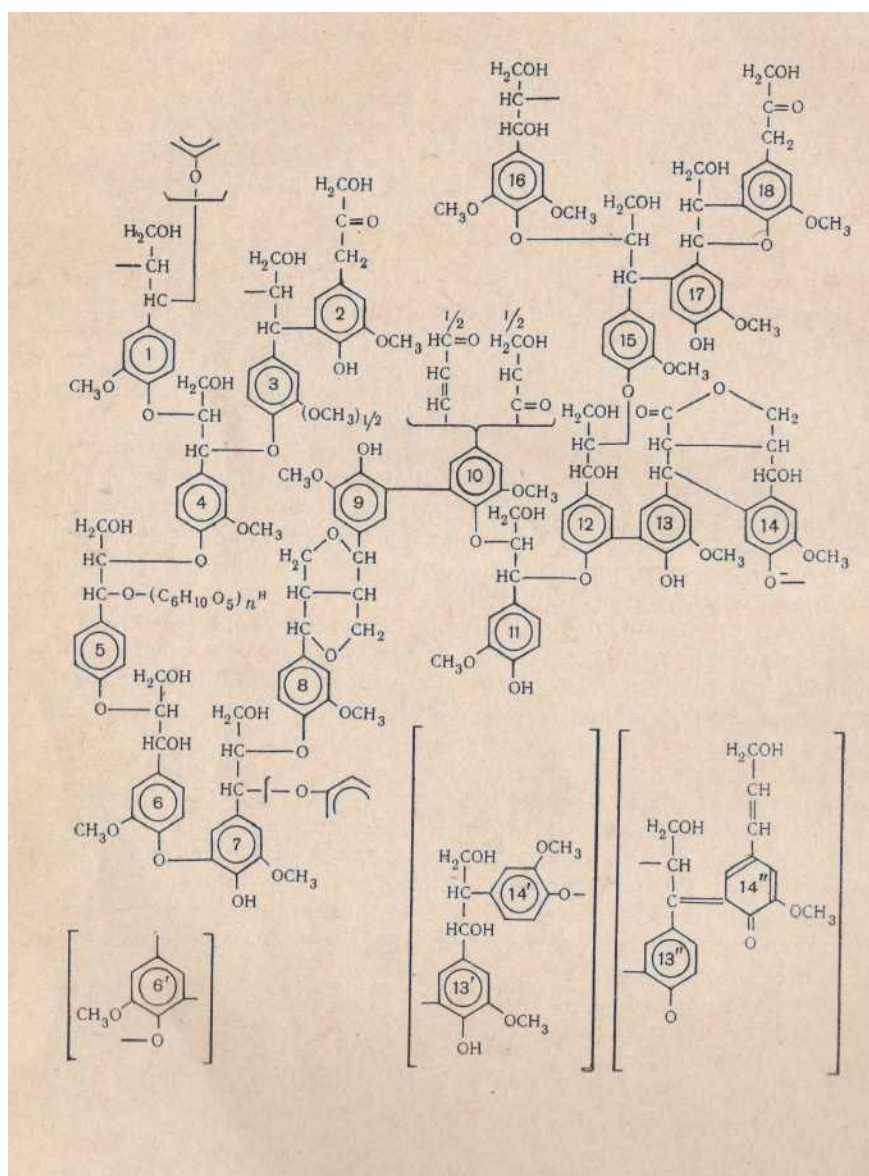
(метиловый, бутиловый, этиленгликоль). Все эти препараты лигнина объединяют в группу *спиртолигнинов*.

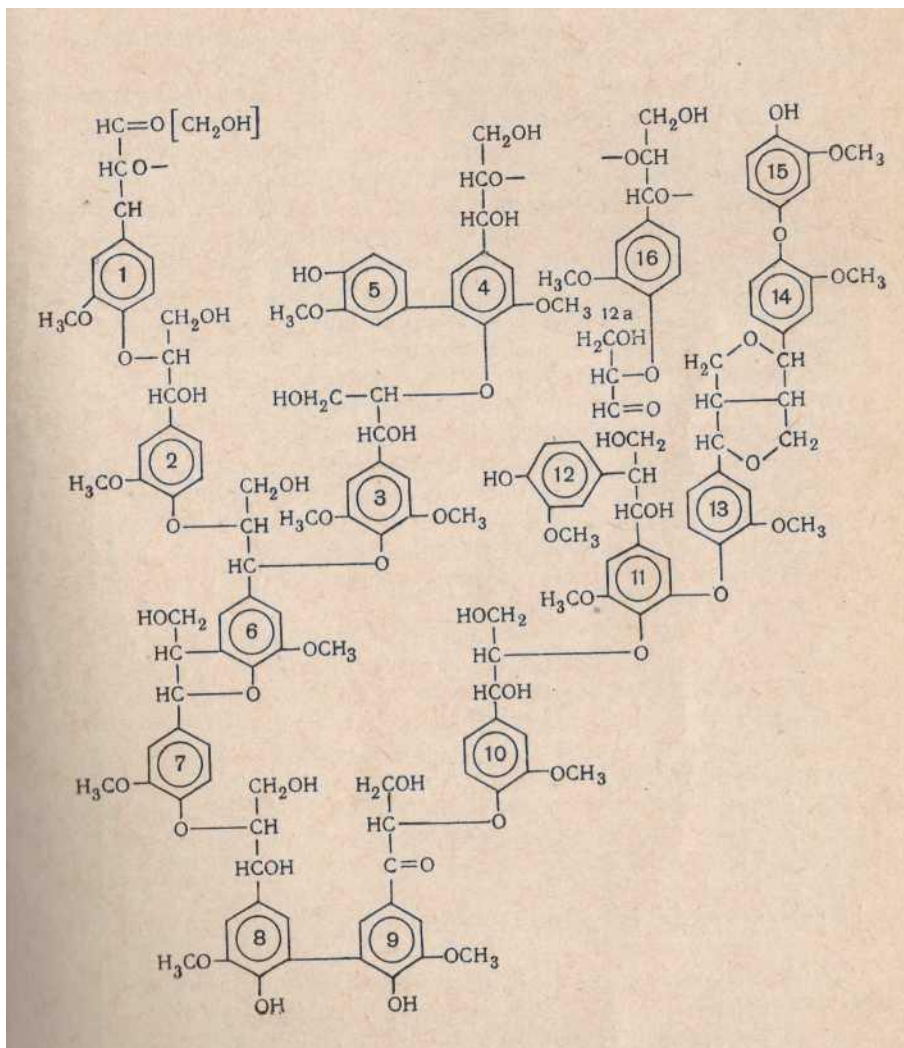
Можно извлекать лигнин из древесины ледяной уксусной кислотой при нагревании после предварительного настаивания древесины с 17 – 18% HCl на холоду. Этот препарат называют *уксуснокислотным лигнином*.

Можно извлечь лигнин из древесины нагреванием с фенолом температуре 100°C в присутствии 0,1 – 1,0% H₂SO₄; получается химическое соединение лигнина с фенолом – *феноллигнин*.

Сравнительно мало измененный лигнин извлекается диоксаном в присутствии 0,1 – 0,3% HCl при температуре 90 – 100°C – *диоксанлигнин*.

Можно извлекать лигнин тиогликолевой кислотой HS – CH₂ – COOH в присутствии HCl при нагревании. Полученный препарат лигнина содержит





В связанном виде тиогликолевую кислоту и называется *тиогликолевокислотным лигнином*, или *лигнотиогликолевой кислотой*.

Получение гидротропного лигнина. Для извлечения лигнина из древесины можно использовать так называемые гидротропные растворы — концентрированные водные растворы некоторых солей (бензоата натрия, ксилолсульфоната натрия). Лигнин извлекается при высокой температуре (150 – 180° С) в течение нескольких часов. Обычно применяют растворы солей в воде концентрацией 40 – 50%. Извлеченный лигнин из раствора выделяют разбавлением большим количеством воды.

Предполагают, что растворение лигнина происходит в две стадии. Сначала происходит водный гидролиз, а затем лигнин растворяется в гидротропном растворе. Способ делигнификации гидротропными растворами можно использовать для варки целлюлозы из лиственной древесины и однолетних растений. При этом повышается выход целлюлозы и улучшается ее качество. Гидротропный лигнин имеет высокую реакционную способность и может найти применение.

Получение нативных лигнинов. К *нативным лигнинам* относят препараты лигнина, извлекаемые из древесины органическими растворителями без применения кислотных катализаторов. Так, Браунс извлекал 2 – 3% лигнина из еловой и осиновой древесины действием спирта при комнатной температуре без кислотных катализаторов. По мнению Браунса, лигнин в этих условиях не изменяется. Однако этим методом извлекается не большое количество лигнина

и нельзя считать, что этот препарат лигнина представляет собой всю массу лигнина в древесине. По-видимому, это низкомолекулярная часть лигнина, не связанного химическими связями с углеводами. Обычно этот препарат называют *нативным лигнином Браунса*. Некоторые химики выделяли лигнин из древесины, пораженной бурой гнилью, вызывающей в основном разрушение углеводной части и расщепление химических связей лигнина с углеводами. Чудаков М.И., например, извлекал лигнин метиловым спиртом при температуре 90°C из древесины кедра, пораженной гнилью. Норд с сотрудниками извлекал лигнин (18 – 22%) этиловым спиртом из гнилой древесины. Эти препараты лигнина называют *ферментными лигнинами*.

Получение лигнина механического размола (ЛМР), или лигнина Бьеркмана. В настоящее время в качестве материала для исследования химического строения лигнина обычно применяют лигнин механического размола. Считают, что этот лигнин является препаратом наиболее близким к природному лигнину.

Бьеркман показал, что можно извлечь значительное количество лигнина из тонко измельченной древесины нейтральными растворителями, если произвести размол древесины в жидкости, не вызывающей набухание, например, в толуоле. Из размолотой древесины лигнин извлекают диоксаном. Из древесины ели при этом извлекается примерно половина лигнина.

Дальнейшая экстракция остатка древесины более эффективными растворителями – диметилформамидом или диметилсульфоксидом дает дополнительное количество лигнина, но уже в виде *лигноуглеводных комплексов*, которые содержат 16 – 24% лигнина, связанного с гемицеллюлозами. На основании этих данных Бьеркман пришел к выводу, что в древесине ели примерно половина свободного лигнина и половина лигнина, связанного с гемицеллюлозами.

Следует заметить, что и лигнин механического размола нельзя считать абсолютно неизменным лигнином, так как при размолке происходит его механическая деструкция. Однако другого более совершенного метода выделения малоизмененного лигнина из древесины пока нет.

Получение технических лигнинов и их применение. При получении технической целлюлозы для извлечения лигнина из древесины пользуются неорганическими реагентами. При сульфитной варке целлюлозы лигнин превращается в водорастворимые соли *лигносульфоновых кислот*. При натронной или сульфатной варке лигнин переходит в щелочной раствор, называемый черным щелоком. Из черного щелока подкисленным осаждают *щелочной лигнин* – сульфатный или натронный. Исследование этих лигнинов имеет большое значение для разработки путей их практического использования.

Лигнин сульфитных щелоков используют в производстве крепителей формовочных земель для литья чугуна, как заменитель дубильных экстрактов. В небольших количествах из этого лигнина получают ванилин. Развитию исследованию лигнина сульфитных и сульфатных черных щелоков способствует также необходимость защиты водоемов от загрязнения сточными водами целлюлозного производства.

На сульфатцеллюлозных заводах лигнин отработанных щелоков сжигается в процессе регенерации едкого натра, а полученное тепло используется.

Способы более глубокой очистки сточных вод сульфатцеллюлозных заводов приводят к получению больших количеств шлама-лигнина, который подобен по составу и свойствам обычному щелочному лигнину и может найти полезное применение.

Большое значение имеет использование отхода гидролизной промышленности – *гидролизного лигнина*. Остающийся после гидролиза углеводной части древесины лигнин сушат и сжигают в виде пылевидного топлива или в виде брикетов. Гидролизный лигнин после его активации щелочью может также использоваться в резиновой промышленности. После окисления слабой азотной кислотой или хлорирования он может применяться для улучшения свойств глинистых растворов, используемых при бурении нефтяных скважин. Из гидролизного лигнина можно получать активированный уголь, а также использовать в производстве пластмасс в качестве наполнителя.

Препараты лигнинов, выделенные из древесины различными методами, значительно различаются по физическим и физико-химическим свойствам. На свойства лигнина оказывает также влияние и порода древесины.

Природный лигнин бесцветен или очень светлого цвета. Лигнин, выделенный спиртом без применения кислотных катализаторов представляет собой светло кремовый порошок. Препараты лигнина, выделенные в более жестких условиях, окрашены. Окраску вызывают хромофорные группы.

Плотность препаратов лигнина колеблется от 1,25 до 1,45 г/см³. Показатель преломления лигнина, равный 1,61, характерен для ароматических соединений.

Рентгенографические исследования, а также исследования термопластических свойств лигнина показывают, что он аморфен. Основная масса природного лигнина не растворима в органических растворителях. Нерастворимость природного лигнина объясняют существованием в нем поперечных химических связей с образованием трехмерной структуры. Лигнины, выделенные в сравнительно мягких условиях, растворимы в органических растворителях.

Препараты лигнина растворяются лишь в тех органических растворителях, которые способны преодолеть энергию межмолекулярных водородных связей (энергию когезии).

Растворы лигнина при достаточно малых концентрациях являются истинными. Однако наличие в молекулах лигнина сильно полярных групп (гидроксильных, карбонильных, карбоксильных), способных к сильному межмолекулярному взаимодействию, приводит к высокой степени ассоциации в растворах лигнинов.

Природный лигнин и препараты растворимых лигнинов термопластичны, тогда как препараты нерастворимых лигнинов, как правило, неплавкие. Как и все полимеры, лигнины не имеют определенных точек плавления – они размягчаются постепенно в широком интервале температур (от 125 до 255°С).

Лигнин представляет собой высокомолекулярное соединение. Для природного лигнина, имеющего трехмерную структуру, понятие молекулярной массы теряет смысл. Различные препараты выделенных лигнинов имеют различную молекулярную массу (от 1000 до 150000 для среднемассовой молекулярной массы).

Препараты лигнина, как и все ВМС, полидисперсны.

Химические реакции лигнина.

Лигнин в химическом отношении является весьма реакционноспособным. Как и любой полимер, лигнин способен к реакциям элементарных звеньев (реакциям функциональных групп и внутримолекулярным перегруппировкам) и к макромолекулярным реакциям. В реакциях функциональных групп могут участвовать все функциональные группы (ароматическое кольцо, гидроксильные и карбонильные группы, двойные связи). Для лигнина характерны также реакции деструкции, которые могут протекать с разрывом простых эфирных связей и более устойчивых углерод-углеродных связей. Особенностью химического поведения лигнина является значительная роль реакций сшивания цепей. Высокой реакционной способностью лигнина объясняются легко протекающие реакции конденсации с образованием новых углерод-углеродных связей и возрастанием молекулярной массы. У лигнина особенно ярко проявляется характерное свойство полимеров – одновременное протекание реакций нескольких типов.

К реакциям элементарных звеньев относятся реакции замещения в ароматическом кольце (хлорирование, нитрование). При изучении лигнина широко применяются реакции алкилирования гидроксильных групп и кислых групп (фенольных, энольных и карбонильных) разнообразных простых и сложных эфиров лигнина.

Из реакций функциональных групп наибольшее значение имеют реакции гидроксильных групп бензилового спирта. В процессах делигнификации щелочным способом важную роль играют фенольные гидроксилы, образующие в этих условиях феноляты и тем самым способствующие растворению лигнина.

Для технологических процессов большое значение имеют реакции замещения в ароматическом кольце – хлорирования, нитрования, сопровождающиеся окислительной деструкцией лигнина.

Реакции окислительной и гидролитической деструкции лигнина используются для перевода его в растворимое состояние и удаления из растительных тканей (процесс делигнификации), а также для изучения химического строения лигнина. Однако, реакции гидролитической деструкции идут одновременно с реакциями сшивания цепей (реакциями конденсации).

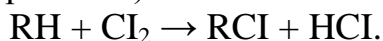
Действие хлора на лигнин.

Лигнин древесины способен хлорироваться, а затем растворяться в водном растворе щелочи, сульфита натрия и некоторых органических растворителях. На этом свойстве лигнина основан способ Кросса и Бивена для определения содержания целлюлозы в древесине и метод выделения холоцеллюлозы. Процесс хлорирования нашел применение для делигнификации растительного сырья в промышленности при так называемом

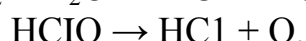
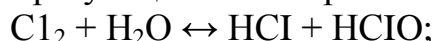
хлорно-щелочном способе получения целлюлозы, основанном на обработке сначала щелочью, затем хлором и снова щелочью. Однако делигнификация с помощью хлора и его соединений используется в основном при отбелке целлюлозы.

Хлорлигнин может применяться как понизитель вязкости глинистых растворов при бурении нефтяных скважин и в ряде других областей народного хозяйства.

При действии хлора на влажную древесину или хлорной воды на древесину или техническую целлюлозу идет реакция замещения с выделением хлористого водорода (хлорирование):



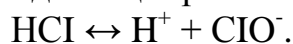
Одновременно идут и окислительные процессы под действием хлорноватистой кислоты, образующейся по обратимой реакции



Соляная кислота в системе хлор – вода полностью диссоциирована на ионы:

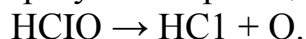


Хлорноватистая кислота диссоциирована сравнительно мало:

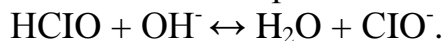


Действие хлора в присутствии воды определяется рН среды, в зависимости от которого в системе хлор – вода будут преобладать молекулярный хлор Cl_2 , хлорноватистая кислота HCl или ионы гипохлорита ClO^- .

В сильно кислой среде при рН ниже 2 преобладает **молекулярный хлор** и основной реакцией лигнина является хлорирование. **При рН от 4 до 6** в системе преобладает **хлорноватистая кислота**, и поэтому окисление лигнина проявляется особенно сильно в результате распада хлорноватистой кислоты:



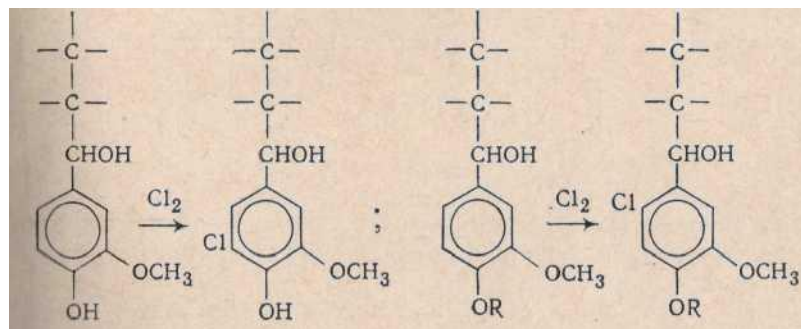
При рН 6 – 8 присутствуют и HClO и ионы ClO^- и в щелочной среде преобладающими будут уже ионы гипохлорита – более слабый окислитель:



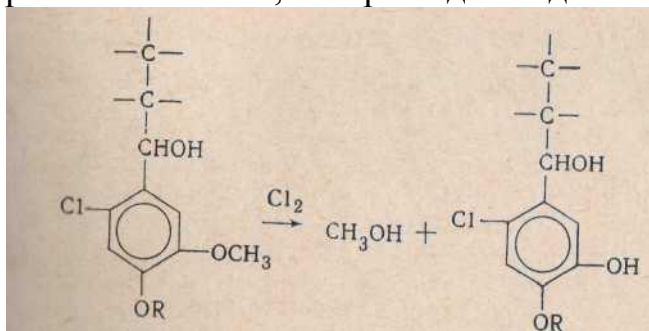
При воздействии хлора на лигнин можно заметить две стадии реакции. Сначала идет быстрая реакция главным образом замещения хлором водорода в ароматическом кольце. Вторая стадия, более медленная, соответствует окислительным реакциям, протекающим с разрушением боковых цепей и расщеплением молекул лигнина.

Процесс хлорирования является очень сложным. Предполагают, что во время его двух стадий происходят реакции нескольких типов.

1. Быстрая реакция электрофильного замещения хлором водорода в ароматическом кольце в 5 и 6 положениях.

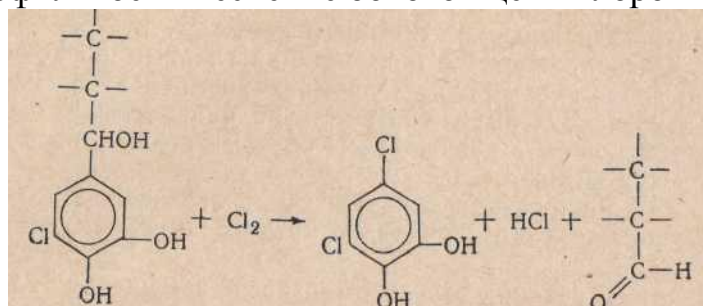


2. Деметилирование лигнина, которое идет медленнее.

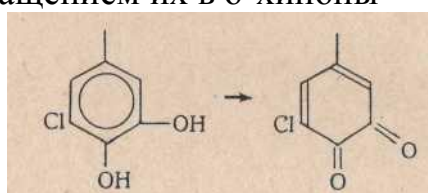


3. Гидролитическое расщепление простых эфирных связей между структурными единицами лигнина с получением низкомолекулярных фрагментов.

4. Электрофильное вытеснение боковой цепи хлором



5. Окисление группировок пирокатехина, образующихся при деметилировании, с превращением их в о-хиноны



Эти соединения под действием других окислителей (например, при гипохлоритной отбелке) разрушаются до алифатических карбоновых кислот.

Реакции гидролиза простых эфирных связей и вытеснения боковых цепей значительно уменьшают размер молекул лигнина, превращая его в продукты, растворимые в щелочи или даже в воде. Получающиеся при этом хлорлигнины представляют собой сложные смеси разных продуктов.

Действие на лигнин азотной кислоты.

Азотная кислота нашла применение для делигнификации древесины с целью получения целлюлозы. Разработан так называемый азотно-щелочной способ варки целлюлозы, заключающийся в обработке древесины разбавленной азотной кислотой HNO_3 (2 – 7%) при температуре близкой к температуре кипения. Лигнин нитруется и окисляется азотной кислотой, а гемицеллюлозы

гидролизуются. Продукты распада лигнина удаляются при обработке разбавленным раствором NaOH при нагревании. Особенно хорошие результаты этот способ дает при варке лиственной древесины и однолетних растений.

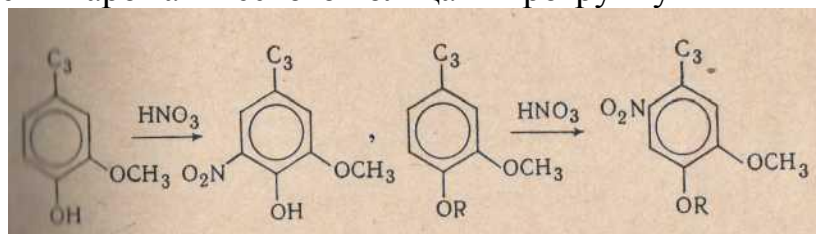
На делигнификации азотной кислотой основан также способ количественного определения содержания целлюлозы в древесине (способ Кюршнера).

Нитролигнин, получаемый из гидролизного лигнина, находит применение при бурении нефтяных скважин.

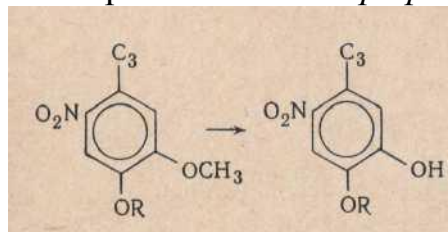
Нитрование лигнина идет очень легко, что обусловлено фенольной природой лигнина. Доказано, что при реакции лигнина с концентрированной азотной кислотой идет именно нитрование. Кроме того, при нитровании происходит частичное деметилирование лигнина.

Механизм нитрования аналогичен механизму взаимодействия лигнина с хлором. Реакция также идет в несколько стадий:

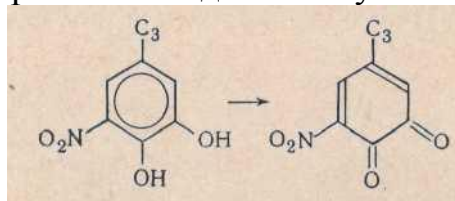
1. Происходит быстрая реакция электрофильного замещения водорода в 5 или 6 положении ароматического кольца нитрогруппу



2. Деметилирование с образованием *нитрофенола*

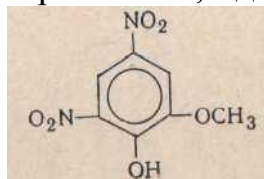


3. Группировки пирокатехина далее могут окисляться в *хиноны*



Получающиеся нитрохиноны легко окисляются далее.

4. При нитровании, как и при хлорировании, происходит реакция электрофильного вытеснения боковых цепей, о чем говорит получение в качестве одного из продуктов нитрования 2,4-динитрогваякола



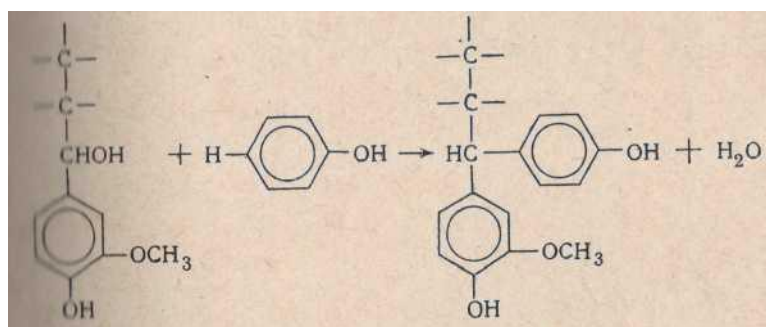
Азотная кислота, участвуя в реакциях окисления, восстанавливается до окислов азота N_2O , NO , N_2O_3 и NO_2 , а также аммиака и цианистого водорода HCN . Кроме того, за счет окислительных реакций выделяются CO и CO_2 . Поэтому при азотно-щелочной варке необходимо предусматривать мероприятия по борьбе с этими токсичными газами.

Разбавленная азотная кислота взаимодействует с лигнином как окислитель, причем реакция окисления идет по цепному свободнорадикальному механизму.

Действие на лигнин фенолов.

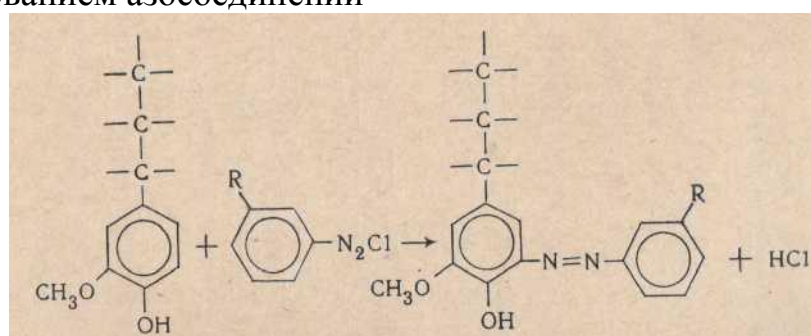
При нагревании древесины с фенолом в присутствии кислотного катализатора лигнин переходит в раствор фенола, причем происходит их химическое взаимодействие.

В последнее время большинство исследователей предполагают, что лигнин в кислой среде реагирует с фенолом за счет группировки бензилового спирта



Реакции с диазосоединениями.

Как любой фенол, лигнин реагирует с диазосоединениями в щелочной среде с образованием азосоединений



С диазосоединениями реагируют структурные единицы лигнина, имеющие свободные фенольные гидроксилы.

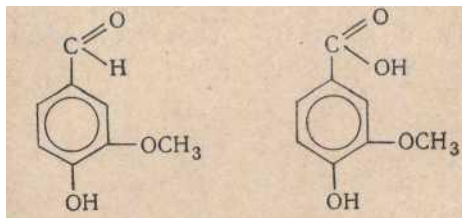
Окисление лигнина.

По сравнению с углеводами лигнин более легко окисляется, что объясняется его фенольной природой.

В случае окисления лигнина кислородом в щелочной среде при нагревании до 200 – 250°C под давлением был получен ряд ароматических кислот: бензойная C_6H_5COOH , фталевая $C_6H_4(COOH)_2$, тримеллитовая $C_6H_3(COOH)_3$, пиромеллитовая $C_6H_2(COOH)_4$, бензолпентакарбоновая $C_6H(COOH)_5$ и меллитовая $C_6(COOH)_6$. Эти опыты послужили одним из первых доказательств ароматической природы лигнина.

Позднее было показано, что лигнин реагирует с кислородом и щелочной среде и при температуре 20° С. С повышением температуры и давления кислорода реакция окисления усиливается. Эти исследования легли в основу разработки способа кислородно-щелочной отбелки целлюлозы.

Большое значение в химии лигнина приобрел метод мягкого окисления лигнина нитробензолом в щелочной среде с получением из хвойного лигнина **ванилина**, а из лиственного лигнина – **ванилина и сиреневого альдегида**.



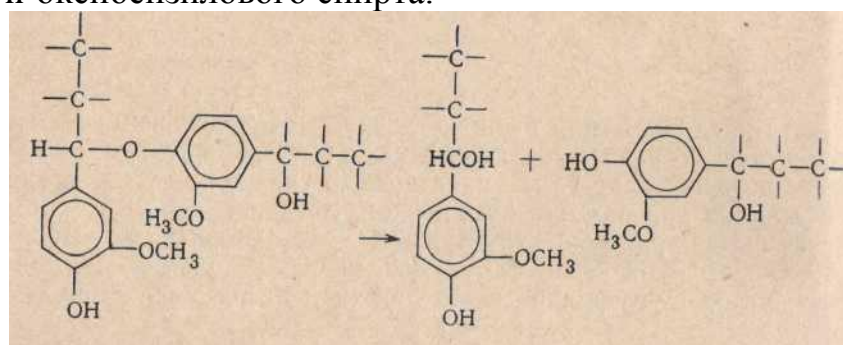
Гидролитическая деструкция лигнина.

С теоретической и практической точек зрения наибольшее значение имеют реакции гидролитической деструкции лигнина, происходящие:

- под действием водных растворов кислот и оснований (гидролиз);
- под действием органических растворителей в присутствии кислотных и щелочных катализаторов;
- с одновременным гидрированием (гидрогенолиз).

Гидролитическая деструкция под действием водных растворов кислот.

Реакция гидролиза лигнина в древесине может идти даже под действием воды при повышенных температурах за счет катализирующего влияния органических кислот, отщепляющихся от гемицеллюлозных компонентов древесины. Более сильное гидролизующее действие оказывают минеральные кислоты. Гидролитическая деструкция идет по простым эфирным связям лигнина, причем простая эфирная связь в α -положении расщепляется значительно легче β -эфирной связи. При расщеплении этих связей могут образовываться активные группировки *n*-оксибензилового спирта.



Образовавшиеся группировки в дальнейшем могут вступать в реакции конденсации.

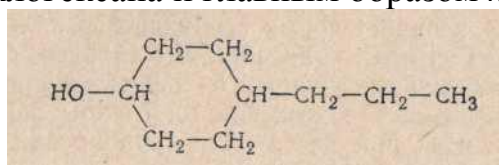
С увеличением температуры и кислотности среды реакции конденсации усиливаются и в определенных условиях становятся преобладающими. Поэтому при гидролизе древесины концентрированными кислотами в растворимое состояние переходят лишь углеводы, а лигнин получается в виде негидролизуемого остатка, так как реакции конденсации доминируют и полностью перекрывают эффект гидролитического расщепления. Однако выделенный из древесины кислотным гидролизом лигнин лишь по количеству соответствует исходному природному лигнину, а химическое строение и свойства такого лигнина оказываются значительно измененными.

Подобное явление существования двух конкурирующих процессов наблюдается и при гидролитической деструкции лигнина водными растворами оснований.

Эти особенности поведения лигнина в кислой и щелочной средах проявляются и в процессах делигнификации древесины.

Гидролитическая деструкция под действием органических растворителей. При нагревании древесины с органическими растворителями (диоксан, спирты) в присутствии минеральных кислот значительная часть лигнина переходит в раствор, из которого его можно высадить разбавлением водой. Превращение лигнина в растворимое состояние происходит вследствие расщепления простых эфирных связей. Часть лигнина при этом превращается в мономерные продукты. Полному превращению лигнина в мономеры препятствуют углерод-углеродные связи. Некоторая часть лигнина подвергается конденсации и не переходит в раствор.

Гидрирование и гидрогенолиз лигнина. При гидрировании лигнина водородом под давлением в присутствии катализаторов получают различные производные пропилциклогексана и главным образом *пропилциклогексанол*



Реакция расщепления кислородных связей с одновременным гидрированием называется *гидрогенолизом*.

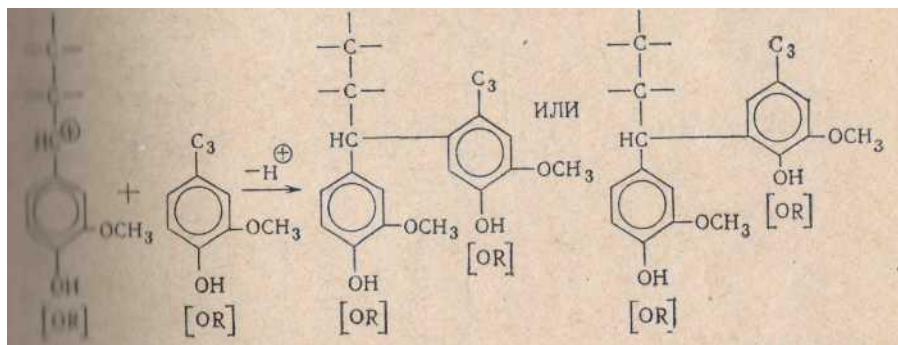
Древесину гидрируют в этиловом спирте в присутствии Ni-катализатора под давлением водорода при температуре 165 – 170° С в течение нескольких часов. Лигнин при этом переходит в раствор. Часть растворенного лигнина можно осадить. Этот препарат лигнина называют *гидроллигнином*.

Применение при гидрогенолизе специальных катализаторов позволяет получать из лигнина с большим выходом мономерные фенолы (п-крезол и другие), являющиеся ценным химическим сырьем.

Реакции сшивания цепей (реакции конденсации).

Лигнин склонен к реакциям сшивания цепей, которые в химии лигнина принято называть ***реакциями конденсации***, причем эти реакции могут идти как в кислой, так и в щелочной среде. Реакции конденсации сопровождаются образованием новых углерод-углеродных связей, что приводит к существенному изменению химического строения макромолекул лигнина, увеличению молекулярной массы, изменению химических и физико-химических свойств лигнина, в том числе к резкому уменьшению растворимости и реакционной способности.

В реакциях конденсации могут участвовать различные группировки в лигнине. Наиболее активны группировки бензилового спирта и его эфира, особенно со свободным фенольным гидроксилом в п-положении. В кислой среде конденсация этих группировок происходит с образованием промежуточного *иона карбония*, который реагирует с другой фенолпропановой единицей в 6 и частично 5 положениях ее ароматического кольца.



В щелочной среде конденсация группировок p-оксибензилового спирта происходит через промежуточный *хинонметид*.

В сильноокислой среде может даже образоваться трехмерная сетка, последующая перестройка которой приводит к образованию лигнине высококонденсированных ароматических структур, дающие при окислении поликарбоновые ароматические кислоты.

Реакции конденсации имеют большое значение в процессах делигнификации древесины при получении из нее целлюлозы.

Тема 2.4 Экстрактивные вещества древесины

Программа

Смола и летучие масла. Терпены.

Методические указания

К экстрактивным веществам относятся вещества, извлекаемые из древесины нейтральными растворителями (водой или органическими растворителями). Они содержатся главным образом в полостях клеток и в межклеточных пространствах, а также могут пропитывать и клеточные стенки.

Содержание экстрактивных веществ в древесине значительно колеблется, от 1 до 40% и даже более, и зависит главным образом от породы, возраста, условий произрастания дерева. В обычных наших древесных породах содержание экстрактивных веществ невелико, в среднем 2 – 4%. Исключением является дуб, древесина которого содержит значительное количество дубильных веществ.

Несмотря на небольшое содержание, роль экстрактивных веществ в древесине очень велика. Они придают ей цвет, запах, вкус, иногда токсичность. От наличия экстрактивных веществ зависит сопротивление древесины нападению насекомых, поражению грибами, гниению.

Природа экстрактивных веществ очень разнообразна. Они включают почти все классы органических соединений.

Иногда экстрактивные вещества вызывают производственные затруднения при химической переработке древесины (например, смоляные затруднения в целлюлозно-бумажном производстве), но чаще они находят применение и дают ценные продукты.

Наибольшее значение имеют *древесные смолы (смоляные кислоты), таннины (дубители) и эфирные масла (терпены и их производные)*. Кроме того, к экстрактивным веществам относятся *красители, камеди (водорастворимые соединения углеводного характера), трополоны, жиры и жирные кислоты, фитостерины, алифатические углеводороды, циклические спирты, алкалоиды, белки, соли органических кислот*.

Распределение экстрактивных веществ существенно колеблется внутри самого дерева. Сахара и резервные питательные вещества, как и крахмал и жиры, находятся в заболонной древесине, а фенольные вещества обычно концентрируются в ядровой части. Различное содержание этих веществ наблюдается как по высоте ствола дерева, так и в древесине ствола и ветвей. Определенное различие в составе экстрактивных веществ имеется и в микроскопической структуре древесины. Жиры находятся в паренхимных клетках, особенно в клетках лучевой паренхимы, а смоляные кислоты накапливаются в смоляных ходах. Некоторые части дерева иногда имеют повышенное содержание экстрактивных веществ, например кора и корни.

Для экстрактивных веществ древесины вследствие их разнообразия и сложности строения некоторых из них практически невозможно предложить единую классификацию. При подразделении их на отдельные группы обычно используют особенности химического строения и некоторые физические свойства. Поскольку состав экстрактивных веществ чрезвычайно разнообразен и количественное выделение отдельных компонентов связано с большими трудностями, в анализе древесины принято определять общее количество экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях, и общее количество веществ, растворимых в воде. При специальном изучении экстрактивных веществ проводят более детальное исследование с разделением их на фракции и выделением отдельных компонентов. Состав извлекаемых из древесины веществ зависит от применяемого растворителя и условий экстракции. Поэтому экстрактивные вещества принято классифицировать по группам на основании последовательности их удаления. Очень часто при анализе экстрактивных веществ используют следующую классификацию:

- 1) летучие с паром;
- 2) растворимые в эфире;
- 3) растворимые в спирте;
- 4) растворимые в воде.

Наиболее часто экстракцию древесины проводят холодной или горячей водой и такими органическими растворителями, как эфир, спирт, спиртобензольная смесь. При обработке водой извлекаются крахмал, пектины, неорганические соли, некоторые полисахариды, циклические спирты, красители, таниды. Органическими растворителями извлекаются жиры, смоляные и жирные кислоты, эфиры этих кислот, смолы, фитостерины, воски.

Смола и летучие масла.

К древесной смоле принято относить вещества, не растворимые в воде, но растворимые в нейтральных органических растворителях. К ним относят смоляные кислоты, жирные кислоты и их сложные эфиры, неомыляемые вещества. Хвойные породы древесины содержат значительно больше смолы, чем лиственные. Наибольшее содержание смолы имеет сосна. Смола лиственной древесины практически не содержит смоляных кислот. В смоле хвойной древесины они обычно составляют 30 – 40%. Жиров и жирных кислот в смоле хвойной древесины содержится 40 – 65%, а в смоле лиственной древесины 60 – 90%.

Содержание неомыляемых веществ значительно колеблется в различных породах древесины. К этим веществам относятся главным образом стерин, высшие спирты, алифатические углеводороды.

Древесную смолу подразделяют на смолу, присутствующую в смоляных ходах некоторых хвойных пород древесины, – *живицу* и смолу, содержащуюся в паренхимных клетках хвойных и лиственных пород древесины.

Живица, вытекаемая из смоляных ходов при подсочке хвойных деревьев, представляет собой раствор смоляных кислот в эфирном масле. *Летучими*, или *эфирными, маслами* называют содержащиеся в древесине вещества, которые имеют температуру кипения выше 100°C, но летучи при комнатной температуре и способны перегоняться с паром. К ним относятся

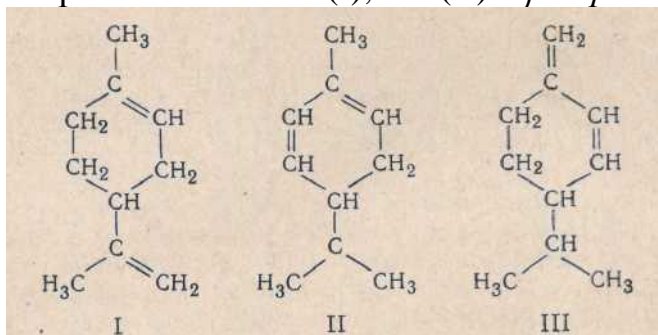
главным образом *смесь терпенов* и родственных им соединений, называемая *скипидаром*.

Терпены.

Все *терпеновые углеводороды* (монотерпены) обычно рассматривают как продукты полимеризации *изопрена* C_5H_8 . Терпеновые углеводороды подразделяются на *монотерпены* (собственно терпены) $C_{10}H_{16}$, *сесквитерпены* $C_{15}H_{24}$, *дитерпены* $C_{20}H_{32}$, *тритерпены* $C_{30}H_{48}$ и *политерпены* $(C_5H_8)_n$. Терпены могут быть ациклическими и циклическими соединениями.

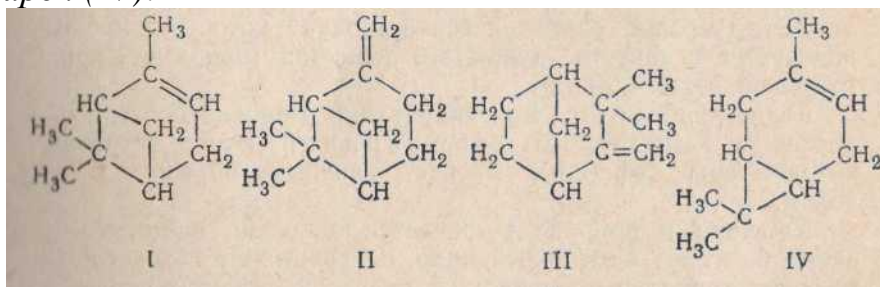
Монотерпены $C_{10}H_{16}$ подразделяются на *алифатические, моноциклические и бициклические терпены*. Алифатические монотерпены содержат три двойные связи и не имеют циклов.

Моноциклические терпены содержат один цикл и две двойные связи. Из них наиболее распространены *лимонен* (I), α – (II) и β – *феландрен* (III):



Лимонен – один из основных компонентов сосновой живицы. Феландрены содержатся в живичном скипидаре и эфирных маслах.

Бициклические терпены имеют два цикла и одну двойную связь. Основными их представителями являются α -*пинен* (I), β -*пинен* (II), *камфен* (III) и Δ^3 – *карен* (IV):



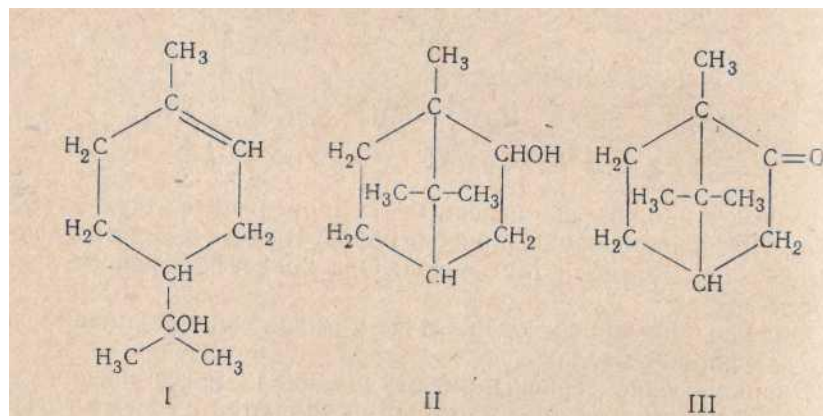
α -Пинен – главная составная часть скипидаров. Из него получают синтетическую камфару.

β -Пинен встречается влетучих маслах вместе с α -пиненом.

Камфен является единственным кристаллическим бициклическим терпеном. Его находят в пихтовом масле и других эфирных маслах.

Δ^3 -Карен содержится во многих скипидарах.

Большее значение имеют некоторые кислородсодержащие производные монотерпенов, которые содержатся в скипидарах. Из таких соединений следует отметить α -*терпинеол* (I), *борнеол* (II) и *камфару* (III):

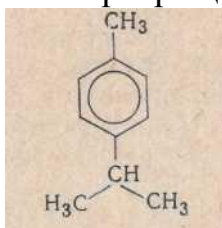


Терпинеол находят в сосновом масле и других эфирных маслах.

Борнеол образуется при гидратации α -пинена и легко окисляется в камфару. Его эфир встречается в пихтовом масле.

Камфара в природе встречается довольно часто, но особенно богат ею камфарный лавр, из древесины которого и извлекают природную камфару. В настоящее время основное количество камфары вырабатывается синтетически из скипидара. Она применяется в качестве пластификатора нитроцеллюлозы, в медицине.

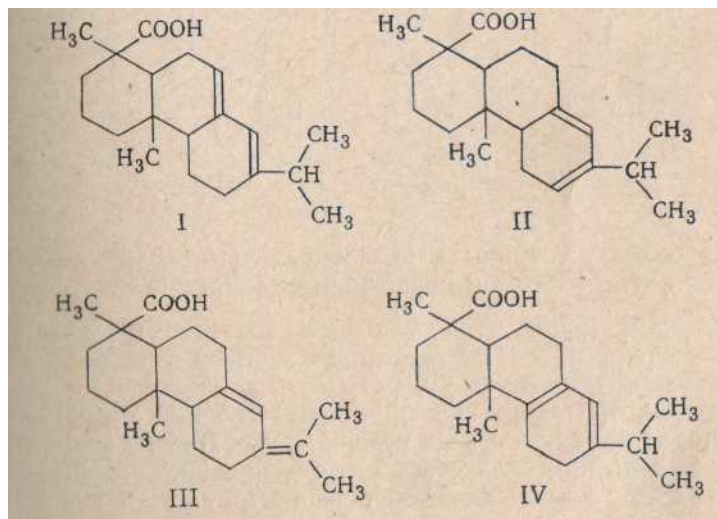
Монотерпены при сульфитной варке могут частично претерпевают изомеризацию и дегидрогенизацию и превращаться при этом в **цимол**.



Смоляные кислоты $C_{19}H_{29}COOH$ рассматривают как производные дитерпенов $C_{20}H_{32}$, которые сами встречаются сравнительно редко.

В живицах различных видов хвойных деревьев содержится трудно разделяемая смесь изомерных смоляных кислот, которые чрезвычайно неустойчивы; при нагревании легко изомеризуются. Кислоты, содержащиеся в живице, называют *первичными*, а измененные – *вторичными*. Таким образом, канифоль, остающаяся после отгонки с паром скипидара из живицы, представляет собой смесь первичных и вторичных кислот.

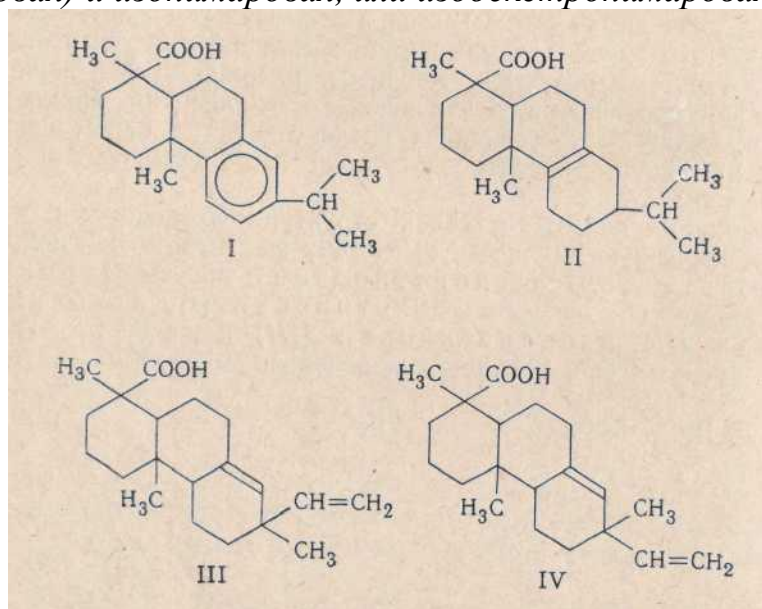
Смоляные кислоты в своей структуре содержат частично восстановленную циклическую систему фенантрена. Их подразделяют на кислоты **типа абиетиновой** и **типа пимаровой**. К первому типу относятся *абиетиновая (I), левопимаровая (II), неоабиетиновая (III) и палюстровая (IV) кислоты*. Они различаются положением двойных связей.



Левопимаровая кислота является главной смоляной кислотой сосновой живицы. При нагревании она изомеризуется в абиетиновую кислоту и поэтому в канифоли она практически отсутствует. Абиетиновая кислота преобладает в смоляных кислотах канифоли. Неоабиетиновая и палюстровая кислоты содержатся как в живице, так и в канифоли. При продолжительном нагревании они частично изомеризуются в абиетиновую кислоту.

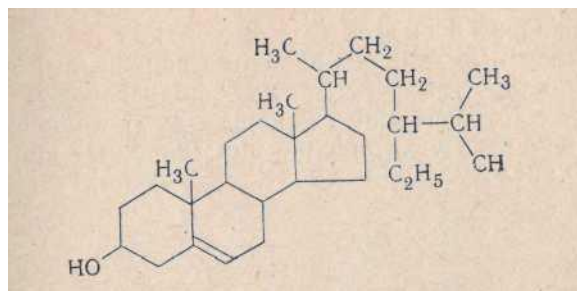
Кислоты абиетинового типа при нагревании могут претерпевать диспропорционирование с образованием *дегидроабиетиновой (I) и дигидроабиетиновой кислот (II)*. Эти кислоты часто находят в живице и канифоли.

К кислотам пимарового типа относятся *пимаровая (III) (декстропимаровая) и изопимаровая, или изодекстропимаровая (IV)*.



Они более устойчивы к окислению, чем кислоты абиетинового типа, и относятся к первичным смоляным кислотам.

Стерины (фитостерины) представляют собой тетрациклические вторичные спирты. Они содержат от 27 до 29 атомов углерода, но часть их циклической системы подобна структуре смоляных кислот, а часть боковой цепи состоит из единиц изопентана. Из фитостеринов наибольшее значение имеет β -ситостерин.



Фитостерины входят в состав нейтральных веществ таллового масла. Применяются они в медицине, парфюмерии.

Жирные кислоты.

В свежесрубленной древесине основная масса жирных кислот находится в виде сложных эфиров – жиров и частично восков. При хранении древесины происходит частичное омыление этих эфиров с образованием свободных жирных кислот.

Жирные кислоты подразделяются на насыщенные и ненасыщенные. Наиболее распространены следующие кислоты: лауриновая $C_{11}H_{23}COOH$, миристиновая $C_{13}H_{27}COOH$, пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$, арахидиновая $C_{19}H_{39}COOH$, бегеновая $C_{21}H_{43}COOH$, лигноцериновая $C_{23}H_{47}COOH$, пальмитолеиновая $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, олеиновая $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, линолевая $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, линоленовая $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, элиостеариновая $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$.

Из них обычно преобладают ненасыщенные кислоты – олеиновая и линолевая. Из насыщенных кислот чаще встречаются стеариновая и пальмитиновая.

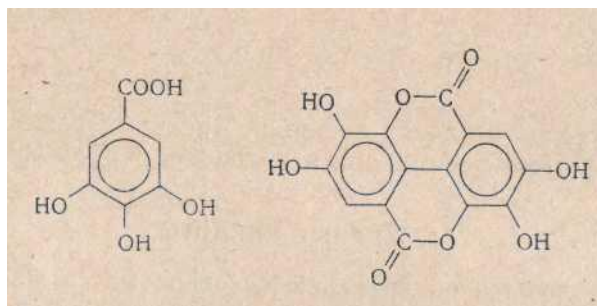
Таннины.

Таннины (дубильные вещества) – это группа водорастворимых экстрактивных веществ, являющихся растительными дубителями, то есть веществами, способными превращать сырую кожу в дубленую.

Они содержатся главным образом в коре многих древесных пород и частично в самой древесине.

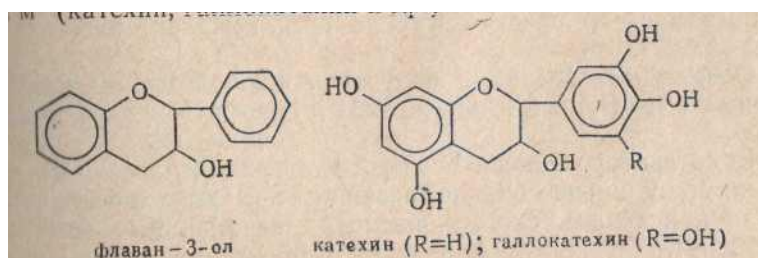
В химическом отношении таннины весьма разнообразны, и в основном это вещества фенольного характера. По общепринятой той классификации их подразделяют на *гидролизуемые* и *конденсированные*.

Гидролизуемые таннины являются сложными эфирами сахаров и фенолкарбоновых кислот. Их подразделяют на *галлотаннины*, которые при гидролизе дают галловую кислоту и *эллаготаннины*, дающие при гидролизе кроме галловой эллаговую кислоту.

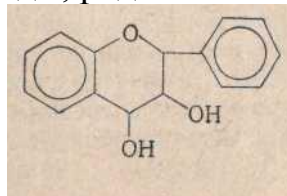


Конденсированные таниды (флобафены) не способны к гидролизу на более простые соединения. Наоборот, при обработке кислотой они склонны к дальнейшей полимеризации. Основные конденсированные таниды условно классифицируются по родственным им многоатомным фенолам, присутствующим вместе с танидами в древесине.

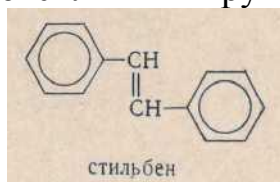
1. Конденсированные таниды, родственные *флаван-3-олам* (катехин, галлокатехин)



2. Конденсированные таниды, родственные *флаван-3,4-диолам*



3. Конденсированные таниды, родственные *оксистильбенам*, то есть производным стильбена с гидроксильными группами в различных положениях



4. Другие конденсированные таниды, состоящие из различных единиц многоатомных фенолов или представляющие собой сложные смеси.

Тема 2.5 Химизм процессов получения технической целлюлозы

Программа

Химия сульфитной и сульфатной варки.

Химия отбелки целлюлозы.

Методические указания

Процесс получения целлюлозы из древесины (варка целлюлозы) заключается в удалении лигнина, большей или меньшей части (в зависимости от назначения целлюлозы) гемицеллюлоз, а также экстрактивных веществ. При этом древесину в виде щепы обрабатывают варочными растворами при повышенных температуре и давлении. Поскольку основной целью любого варочного процесса является удаление лигнина, химизм реакции, протекающих при получении целлюлозы, рассматривают обычно с точки зрения взаимодействия именно этого компонента древесины с варочными реагентами (делигнификация древесины). Наряду с лигнином в варочный раствор переходят значительная часть гемицеллюлоз и экстрактивные вещества, при этом частично разрушается также и целлюлоза. Таким образом, варочный раствор воздействует на весь комплекс веществ древесины.

Основными способами получения целлюлозы являются щелочные (сульфатный и натронный) и сульфитные варочные процессы.

В литературе описан богатый экспериментальный материал по химизму процессов, протекающих при этих способах получения целлюлозы. Однако, несмотря на значительные успехи, достигнутые в этом направлении особенно за последние 15 – 20 лет, многие вопросы, касающиеся взаимодействия лигнина с компонентами варочных растворов, все еще трактуются неоднозначно. Это объясняется, прежде всего довольно ограниченными представлениями о строении лигнина, а также сложностью химических и физико-химических процессов, протекающих при получении целлюлозы из древесины. Некоторые из этих процессов конкурируют между собой, и их действие накладывает друг на друга. Так, наряду с реакциями деструкции лигнина, способствующими его распаду на низкомолекулярные фрагменты и, следовательно, растворению его в варочной жидкости, идут процессы конденсации, приводящие к увеличению молекулярной массы.

На химические превращения лигнина оказывают влияние его доступность для варочных реагентов, морфологическая структура волокна, углеводные компоненты древесины, их связь с лигнином. К сожалению, современный уровень знаний и в этой области и существующие методы исследования не позволяют рассматривать в комплексе все физико-химические и химические процессы, происходящие при варке целлюлозы.

Любой варочный процесс является гетерогенным. Поэтому скорость его определяется не только скоростью химической реакции, но и скоростью проникновения реагирующих веществ из варочного раствора к поверхности, на которой происходит химическая реакция, а также скоростью обратной

диффузии продуктов реакции из реакционной зоны. В соответствии с этим варочный процесс можно разделить на следующие стадии:

- 1) перенос варочных реагентов внутрь щепы (пропитка щепы варочным раствором);
- 2) адсорбция варочных реагентов реакционной поверхностью древесины;
- 3) химические реакции варочных реагентов с компонентами древесины;
- 4) десорбция образовавшихся продуктов реакции с реакционной поверхности древесины;
- 5) диффузионный перенос продуктов реакции из древесины в раствор.

Эти стадии процесса протекают с различной скоростью. Скорость процесса в целом будет определяться стадией, идущей с наименьшей скоростью. Однако установить стадию, лимитирующую скорость варочного процесса, очень трудно из-за его сложности и многообразия влияющих на него факторов. Основными факторами варочного процесса являются концентрация и природа варочных реагентов, температура, продолжительность процесса, а также размеры щепы.

Химия сульфитной варки.

Сульфитные варочные процессы – это обработка щепы варочными растворами, содержащими свободную сернистую кислоту и ее соли, при температуре 120 – 150°C. Катионами в этих солях могут быть кальций (нерастворимое основание), магний (полурстворимое основание), натрий и аммоний (растворимые основания).

Использование различных оснований дает возможность варьировать сульфитный варочный процесс. Сульфитные варочные процессы подразделяют следующим образом:

1. *Сульфитная варка* (кислая сульфитная варка), которая проводится при pH 1,5 – 3,0. Варочный раствор содержит бисульфиты и избыток растворенного SO₂. Применяется любое основание.
2. *Бисульфитная варка*, которая проводится при pH 4,0 – 5,0. Варочный раствор содержит бисульфиты натрия, магния или аммония.
3. *Моносульфитная (нейтрально-сульфитная) варка*, которая проводится при pH 6,0 – 9,5. Варочный раствор содержит сульфиты и бисульфиты натрия, магния или аммония.
4. *Варка с водным раствором SO₂*.
5. *Ступенчатые варки* с различными комбинациями ступеней.

В зависимости от применяемого способа получается техническая сульфитная целлюлоза с различными выходами и содержанием остаточных лигнина и гемицеллюлоз, а следовательно, и с различными качественными показателями.

Распределение компонентов древесины в клеточной стенке оказывает влияние на скорость делигнификации. В ходе варочного процесса происходят изменения в распределении компонентов. Доступность для варочных реагентов клеточных стенок прежде всего зависит от их пористости. Установлено, что наибольшей пористостью обладает вторичная стенка клеточной оболочки, наименьшей – срединная пластинка. При этом лигнин срединной пластинки и

первичной стенки отличается по физической структуре от лигнина вторичной стенки. Эти лигнины также различаются по химическому составу и строению.

При соприкосновении древесины с варочным раствором последний начинает проникать в гетерокапиллярную структуру древесины, причем вдоль волокон раствор проникает примерно в 50 – 100 раз быстрее, чем в поперечном направлении. В первую очередь варочный раствор проникает в лучевые клетки и далее диффундирует через мембраны пор в полости других клеток. Сначала он приходит в контакт со вторичной стенкой, за тем с первичной и в последнюю очередь со срединной пластинкой и вызывает делигнификацию этих слоев клеточной стенки

Варку обычно заканчивают при степени делигнификации 90 – 95% во избежание потерь в выходе и прочности целлюлозы.

Химические реакции лигнина при сульфитной варке. При делигнификации древесины в процессе сульфитной варки с лигнином одновременно протекают три основные реакции: *сульфирование, гидролитическая деструкция и конденсация.*

Эти реакции являются гетеролитическими, протекающими под воздействием нуклеофильных реагентов, атакующих боковую цепь. Из этих реакций первые две способствуют растворению лигнина. Для гидролитической деструкции лигнина, а также для расщепления его связей с углеводами необходимо создание кислой среды. Однако кислая среда оказывает и противоположное действие, приводя к конденсации лигнина, которая препятствует его растворению и снижает реакционную способность по отношению к сульфированию. Реакции конденсации усиливаются с повышением температуры и кислотности среды. Кроме химических реакций конденсации под влиянием кислой среды в лигнине могут наблюдаться и физико-химические изменения, также приводящие к снижению растворимости и реакционной способности. Все процессы, препятствующие растворению лигнина и снижающие его реакционную способность, называют **инактивацией лигнина.**

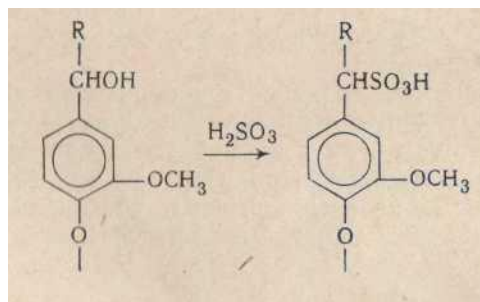
Если инактивация лигнина происходит в очень сильной степени, то лигнин не сульфировается и не растворяется (так называемая «черная варка»). Инактивация лигнина под действием кислой среды и повышенной температуры особенно интенсивно идет в этот период, когда в лигнине еще отсутствуют сульфогруппы. Введение же в лигнин даже небольшого количества сульфогрупп (сульфирование) повышает его устойчивость к влиянию кислой среды.

Таким образом, сульфирование и инактивация лигнина являются конкурирующими процессами. Результаты варки будут зависеть от того, какой из этих процессов преобладает.

Сульфирование лигнина. При нагревании древесины с растворами бисульфита и свободной сернистой кислотой в лигнин вводятся *сульфогруппы SO_3H* . Этот процесс называется **сульфированием.**

Сульфирование лигнина начинается в твердой фазе с образованием *твердой лигносульфоновой кислоты*. Во второй стадии варки в результате гидролитической деструкции лигносульфонозная кислота превращается в

растворимую форму и переходит в раствор в виде солей – *лигносульфонатов*. Окончательно механизм реакции сульфирования лигнина еще не установлен. В реакции сульфирования принимают участие группировки бензильного спирта или его эфира. При этом сульфогруппа встает на место бензильного спиртового гидроксила.



Гидролитическая деструкция лигнина. В первой стадии сульфирования образуется твердая лигносульфоная кислота. При ее образовании расщепляется очень небольшое число связей между мономерными единицами, и поэтому твердая лигносульфоная кислота остается в виде агрегата с поперечными связями, нерастворимого в варочной жидкости. При варке с основанием эта кислота находится в древесине в виде соли. При сульфитной варке происходит гидролитическая деструкция связей лигнина с углеводами, а также связей нециклического бензильного простого эфира и простых эфирных связей в β-положении. При этом макромолекулы лигнина распадаются на фрагменты, растворимые в варочной жидкости. Возможно, что деструкция лигнина сопровождается и разрывом некоторых углерод-углеродных связей.

Какой из процессов – сульфирование или гидролиз – определяет скорость делигнификации, зависит от условий варки. При низкой кислотности варочного раствора скорость делигнификации определяется скоростью гидролитической деструкции, а при высокой кислотности скорость делигнификации может быть обусловлена и скоростью сульфирования.

При сульфитной варке в производственных условиях кинетика процесса усложняется частичным расщеплением варочных реагентов и побочными реакциями их с другими компонентами древесины.

Во время делигнификации в варочный раствор в первую очередь переходят макромолекулы лигнина с меньшей молекулярной массой, так как они быстрее диффундируют в раствор, чем более крупные фрагменты. По мере протекания процесса делигнификации средняя молекулярная масса растворенных лигносульфонатов возрастает за счет постепенного перехода более крупных фрагментов в варочный раствор, чему способствует увеличение диаметра капиллярных пространств в древесине после постепенного удаления гемицеллюлоз. Максимальная средняя молекулярная масса достигается при удалении из древесины около 90% лигнина. Растворенные лигносульфонаты подвергаются дальнейшему гидролизу. При этом средняя молекулярная масса снижается и достигает минимума после разрыва всех способных к гидролизу связей.

Однако в течение всего процесса делигнификации наряду с реакциями гидролитической деструкции протекают реакции конденсации. Поэтому после

достижения минимальной средней молекулярной массы становится заметным ее увеличение. При длительном нагревании в кислой среде могут даже образовываться водонерастворимые лигносульфонаты. В отработанном сульфитном щелоке наряду с низкомолекулярными лигносульфонатами (M около 500) содержатся лигносульфонаты с очень высокой молекулярной массой (800000 и более). Высокомолекулярные лигносульфонаты можно выделять из щелока высаливанием, осаждением аминами, диализом или электродиализом.

Конденсация лигнина. В процессе сульфитной варки наряду с реакциями сульфирования и гидролитической деструкции, способствующими переходу лигнина в раствор, идут конкурирующие реакции конденсации, снижающие реакционную способность лигнина по отношению к сернистой кислоте и ее солям и препятствующие его растворению.

Обработка древесины в кислой среде не прекращает реакцию лигнина с сульфитным варочным раствором, а лишь сильно замедляет ее. Для растворения инактивированного лигнина необходимо введение в него большего количества серы.

В мягких условиях кислотной обработки древесины химических изменений лигнина может и не быть. В этом случае инактивация лигнина связана лишь с коллоидно-химическими изменениями. Частички лигнина под влиянием кислоты собираются в более крупные агрегаты (коалесценция), и поэтому он становится менее доступным действию сульфитных варочных растворов. При длительной сульфитной варке такой уплотненный лигнин пептизируется и переходит в раствор.

В более жестких условиях кислотной обработки древесины решающую роль играют химические изменения лигнина, обусловленные реакциями конденсации с образованием поперечных углерод-углеродных связей. Реакция конденсации лигнина в кислой среде идет по механизму, приведенному ранее, с образованием новых углерод-углеродных связей в положениях α -5 и α -6.

При образовании только одной поперечной связи между двумя молекулами лигнина молекулярная масса удваивается (элементный состав практически не изменяется), что резко снижает растворимость продукта конденсации.

Сульфогруппы блокируют активные гидроксилы бензилового спирта и тем самым препятствуют протеканию реакций конденсации. В определенных условиях, например при недостаточном сульфировании и высокой кислотности среды, реакции конденсации могут совершенно затормозить растворение лигнина. Основание в варочном растворе регулирует кислотность среды и концентрацию ионов бисульфита и тем самым способствует протеканию реакций сульфирования, а не конденсации.

Бисульфит кальция, имеющий более высокую степень диссоциации по сравнению с сернистой кислотой, снижая кислотность среды, одновременно увеличивает концентрацию ионов бисульфита.

В процессе варки концентрация ионов бисульфита постепенно снижается за счет расхода их на реакцию сульфирования лигнина и другие реакции. Поэтому при отсутствии основания (или небольшой его концентрации), особенно при высокой температуре, когда константа

диссоциации сернистой кислоты становится очень низкой, концентрация ионов бисульфита будет очень незначительна и сульфирование замедляется, а высокая кислотность может вызвать инактивацию. Следовательно, варка с раствором SO_2 без основания возможна лишь при высокой концентрации SO_2 и низкой температуре. Высокая температура в этом случае недопустима, так как уже в начале варки образуется сильная лигносульфовая кислота.

Предполагаемый механизм конденсации лигнина объясняет также трудности, возникающие при сульфитной варке древесины смолистых пород (например, сосны), у которых в ядровой части содержатся вещества фенольного характера.

Важную роль играет также реакция взаимодействия лигнина продуктами распада углеводов (с фурфуролом, оксиметилфурфуролом). Эти продукты могут вступать в реакцию конденсации с лигнином, как с фенолом, и приводить к увеличению молекулярной массы лигнина за счет сшивания его цепей.

Поведение полисахаридов при сульфитной варке. При сульфитной варке происходит гидролитическое расщепление полисахаридов. Это приводит к уменьшению выхода углеводной части древесины и снижает прочность получаемом целлюлозы.

Гемицеллюлозы из-за большей их доступности гидролизуются быстрее, чем целлюлоза. Однако при приближении момента полной делигнификации гидролиз целлюлозы ускоряется вследствие удаления защищающего ее лигнина. Но все же из-за высокой кристалличности и низкой общей доступности целлюлозы ее распад относительно невелик.

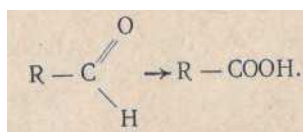
Большая часть гемицеллюлоз, доступных действию варочной кислоты, при кислой сульфитной варке гидролизуются до моносахаридов. Некоторая часть гемицеллюлоз остается в отработанном сульфитном щелоке в виде обрывков макромолекул различного размера. Гемицеллюлозы, которые ориентированы совместно с целлюлозой, во время сульфитной варки не гидролизуются и остаются в виде примесей в технической целлюлозе.

Некоторые исследования показывают, что во время сульфитной варки такие полисахариды, как арабиногалактан, пектиновые вещества, гидролизуются полностью. От галактоглюкоманна отщепляется галактоза. 4-Метилглюкуроноарабиноксилан теряет единицы арабинофуранозы и превращается в 4-метилглюкуроноксилан. При дальнейшем гидролитическом расщеплении глюкуроноксилан и глюкоманн превращаются в молекулы с меньшей длиной цепей и растворяются в щелоке. Замечено, что при обработке нейтральными или слабощелочными растворами сульфита глюкоманн в хвойной древесине и ксилан в лиственной теряют ацетильные группы. Деацетилированные полисахариды в результате рекристаллизации и адсорбции на целлюлозе удерживаются в ней и увеличивают выход технической целлюлозы. Такое явление называют *стабилизацией гемицеллюлоз*. Следовательно, для увеличения выхода целлюлозы за счет сохранения гемицеллюлоз первую ступень варки рекомендуется проводить в нейтральной или слабощелочной среде, чтобы предохранить гемицеллюлозы от дальнейшего гидролиза во второй ступени варки. Наоборот, при получении целлюлозы для

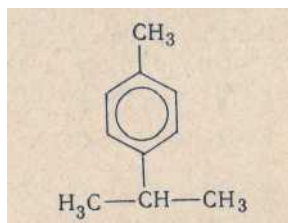
химической переработки для усиления гидролиза гемицеллюлоз рекомендуется повышать кислотность варочной кислоты, температуру и продолжительность варки.

Побочные реакции при сульфитной варке. При сульфитной варке сера расходуется не только на сульфирование лигнина. Значительная часть сернистой кислоты разлагается или связывается с продуктами разложения лигнина и углеводов.

При разложении сернистой кислоты происходит реакция диспропорционирования с образованием тиосульфата и сульфата. Тиосульфат автокатализирует дальнейшее разложение сернистой кислоты. Присутствие органических соединений усложняет механизм разложения. Например, сахара восстанавливают бисульфит в тиосульфат, превращаясь при этом в альдоновые кислоты:



Предполагают, что тиосульфат может вступать во взаимодействие с лигнином, поэтому в щелоче тиосульфат не накапливается. Терпены превращаются в п-цимол

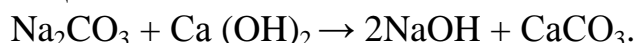


Окисление сахаров усиливается с повышением концентрации основания, увеличивающего концентрацию ионов бисульфита. Поэтому при варке с бисульфитом из-за разложения щелока нельзя достичь такой же степени делигнификации, как при кислой сульфитной варке.

Химия щелочной варки.

Различают два основных способа щелочной варки: **натронный** и **сульфатный**. Сульфатный способ получил настоящее время наиболее широкое применение как эффективный и экономичный способ делигнификации древесины практически всех пород и в том числе отходов лесопиления. Натронный варочный процесс имеет ограниченное применение, в основном при получении целлюлозы из лиственной древесины.

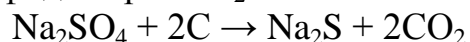
При щелочных способах варки древесину в виде щепы обрабатывают варочным раствором (варочным щелоком) при температуре 170 – 175° С. В случае натронной варки варочным реагентом является едкий натр NaOH. При регенерации щелоков потерю NaOH восполняют добавкой соды Na₂CO₃ с последующей каустизацией:



При сульфатной варке (крафт-процесс) варочными реагентами являются едкий натр NaOH и сульфид натрия Na₂S.

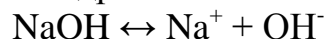
Способ получил название сульфатного (а получающаяся целлюлоза – сульфатной целлюлозы), так как при регенерации для восполнения потерь щелочи добавляют сульфат натрия Na₂SO₄, который при сжигании упаренного

отработанного щелока под действием углерода органических веществ восстанавливается в сульфид натрия Na_2S :

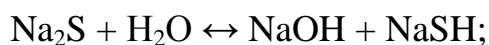


С целью улучшения технологии сульфатного процесса, повышения выхода и качества получаемой' целлюлозы предложены различные модификации этого процесса: варка с предгидролизом, варка с растворами сульфида и полисульфидов натрия, ступенчатая варка и другие. В последнее время большое внимание уделяется щелочным варочным процессам с использованием восстановителей и окислителей.

В варочном щелоке едкий натр, будучи сильным электролитом, диссоциирует на ионы натрия и гидроксила:



Сернистый натрий диссоциирует на ионы натрия и сульфида и частично гидролизуется по уравнениям:



Равновесие этих реакций зависит от рН варочных щелоков. При высоком рН сернистый натрий гидролизуется практически только до гидросульфида. В процессе варки щелочность раствора меняется и поэтому меняется и состояние равновесия. В начале варки при высоком рН в варочном щелоке преобладают ионы сульфида, которые постепенно с уменьшением рН превращаются в ионы гидросульфида.

Таким образом, в натронном варочном щелоке активными ионами являются ионы OH^- , а в сульфатном варочном щелоке – ионы OH^- , S^{2-} и SH^- .

Принципиальной разницы в растворяющем действии на лигнин варочных щелоков натронного и сульфатного нет. И в том и в другом случае лигнин переходит в раствор под действием NaOH . Однако сульфид натрия сульфатного варочного щелока оказывает специфическое влияние на процесс варки. Скорость делигнификации при сульфатной варке выше, чем при натронной. Выход и прочность, технических сульфатных целлюлоз вследствие меньшего разрушения гемицеллюлоз и самой целлюлозы выше, чем натронных.

Меньшее разрушение и растворение целлюлозы и гемицеллюлоз при сульфатной варке объясняется более низкой щелочностью сульфатного щелока по сравнению с натронным при одной и той же концентрации активной щелочи ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$). По мере расходования NaOH при варке увеличивается степень гидролиза Na_2S . Таким образом, Na_2S играет как бы роль буфера, из которого все время образуются новые количества NaOH . Кроме того, сульфид натрия как восстановитель предохраняет углеводы от щелочной деструкции – деполимеризации с редуцирующего конца макромолекулы. Гидросульфид натрия NaSH , образующийся при гидролизе, также является активным варочным компонентом, поэтому сульфатный щелок по сравнению с натронным оказывает более сильное делигнифицирующее действие, что позволяет вести процесс варки при более низких концентрации щелока и температуре.

Скорость делигнификации увеличивается с повышением температуры и концентрации щелочи. Но это допустимо лишь до определенного предела,

после которого начинают сильно снижаться выход и прочность целлюлозы. Тогда делигнификация становится менее избирательной и усиливается распад полисахаридов, приводящий к потере выхода и прочности целлюлозы. В отличие от сульфитного варочного раствора щелочные варочные растворы почти одинаково проникают в щепу в продольном и поперечном направлениях, причем скорость их проникновения значительно выше, чем варочной кислоты при сульфитном способе варки. Этому способствует набухание клеточных стенок древесины под воздействием щелочи.

Скорость растворения углеводов и лигнина на различных стадиях варочного процесса не одинакова. Растворение древесины начинается с извлечения гемицеллюлоз. В начале варки при низких температурах скорость химических реакций невелика, и гемицеллюлозы извлекаются из древесины путем обычной щелочной экстракции. Дальнейшее растворение гемицеллюлоз связано с химическими реакциями их деструкции и расщепления связей с лигнином. При растворении гемицеллюлоз клеточные стенки ослабляются и делаются более доступными для воздействия варочных реагентов, что способствует удалению лигнина. В процессе варки скорость удаления лигнина увеличивается. Делигнификация при сульфатной варке, как и при сульфитной, начинается во вторичной стенке и заканчивается в срединной пластинке. Лигнин срединной пластинки и лигнин, находящийся в углах между клетками, начинает интенсивно растворяться только после удаления 50% всего лигнина. После удаления примерно 90% лигнина скорость делигнификации резко падает и начинает разрушаться и растворяться целлюлоза со скоростью, увеличивающейся с уменьшением содержания остаточного лигнина. Продукты реакций лигнина и углеводов со щелочью, перешедшие в раствор, под действием щелочи разрушаются далее с образованием различных низкомолекулярных соединений. Следует заметить, что при натронной варке в отличие от сульфатной делигнификация практически прекращается после перехода в раствор половины лигнина, что обусловлено преобладанием конденсационных процессов лигнина над его деструкцией.

Раствор после варки целлюлозы называют черным щелоком. В нем содержатся растворенный лигнин, называемый *щелочным лигнином*, и продукты разрушения углеводов (различные оксикислоты и их лактоны), уксусная и муравьиная кислоты, метиловый спирт, смолы, жиры. Сложный состав веществ, растворенных в черном щелоке, говорит о многообразии реакций, протекающих с разрушением всех составных частей древесины при высокой температуре варки.

Химические реакции лигнина при натронной и сульфатной варке. По современным воззрениям химические превращения лигнина при щелочных способах варки рассматриваются с точки зрения существования двух конкурирующих между собой процессов: 1) деградации лигнина, связанной с расщеплением связей в макромолекуле лигнина и способствующей его растворению и 2) конденсации продуктов расщепления лигнина, сопровождающейся превращением их в более крупные фрагменты и тем самым препятствующей его растворению.

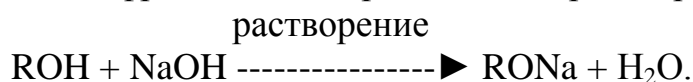
При натронной варке процессы конденсации лигнина доминируют, так как активные группы лигнина, участвующие в таких реакциях, оказываются незащищенными. Вследствие этого натронная варка не применяется на практике для делигнификации хвойной древесины.

Механизм взаимодействия NaOH с лигнином как при натронной, так и при сульфатной варке практически одинаков. Однако наличие в сульфатном варочном щелоке ионов S²⁻ и SH⁻ усложняет химические реакции, протекающие при варке с лигнином. Рассмотрим реакции лигнина с NaOH и Na₂S.

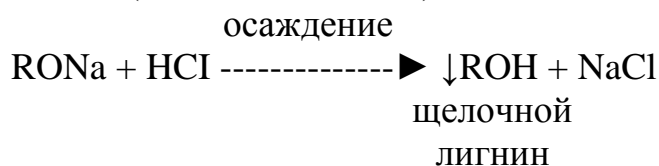
Большинство исследователей процесс растворения лигнина при щелочных способах варки рассматривают как комплекс гетеролитических реакций, протекающих под воздействием нуклеофильных реагентов NaOH и Na₂S. С этой точки зрения растворение лигнина при варке является следствием определенных ионных реакций фрагментации лигнина с разрывом связей между структурными единицами. Наряду с этой теорией существует теория гемолитического расщепления лигнина, высказанная Клайнертом. Деградацию лигнина Клайнерт представляет как процесс термической деструкции связей в макромолекуле лигнина с образованием свободных радикалов. Экспериментально наиболее обоснована теория гетеролитического расщепления, поэтому эта теория будет изложена ниже более подробно. Согласно этой теории расщепление связей в макромолекуле лигнина при щелочной варке происходит под воздействием нуклеофильных реагентов (ионов OH⁻ и SH⁻).

Действие едкого натра на лигнин. При действии NaOH на лигнин образуются феноляты за счет взаимодействия со свободными фенольными гидроксилами; происходит деструкция простых эфирных связей с образованием новых фенольных гидроксидов и уменьшением молекулярной массы: расщепляются углерод-углеродные связи; протекают реакции деструкции фрагментов лигнина с образованием низкомолекулярных соединений и реакции конденсации с образованием новых углерод-углеродных связей.

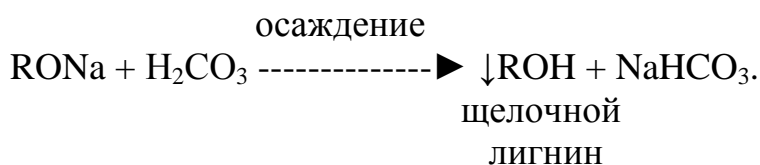
Лигнин и его фрагменты переходят в раствор с образованием фенолятов:



При подкислении минеральными кислотами и даже очень слабой угольной кислотой лигнин (щелочной лигнин) высаживается из черного щелока



или



Осаждаемый щелочной лигнин (в зависимости от способа варки различают натронный и сульфатный лигнины) значительно изменен по

сравнению с природным. Он не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь продуктов, различающихся по молекулярной массе и строению.

В процессе щелочной варки в лигнине появляются новые свободные фенольные гидроксилы. Их образование происходит за счет гидролитической деструкции алкиларильных простых эфирных связей (β -O-4, α -O-4, α -O- γ).

Диарильные простые эфирные связи устойчивы к щелочной деструкции, и реакции их расщепления при варке имеют второстепенное значение.

Расщепление простых эфирных связей β -O-4 и связей α -O-4 в открытых структурах приводит к деградации лигнина с образованием продуктов, растворимых в щелочи. Расщепление простых эфирных связей только с образованием новых фенольных гидроксильных групп без деградации макромолекулы повышает гидрофильность лигнина и тем самым также способствует его растворению.

Углерод-углеродные связи между структурными единицами лигнина, по-видимому, устойчивы к щелочной деструкции. Однако под действием щелочи при повышенной температуре могут расщепляться углеродные связи в боковых пропановых цепях β - α и β - γ с образованием ванилина и формальдегида.

Фрагменты лигнина, перешедшие в раствор, подвергаются дальнейшей деструкции с образованием низкомолекулярных соединений.

При варке наряду с реакциями деградации, способствующими растворению лигнина, идут процессы, сопровождающиеся укрупнением молекул и образовавшихся фрагментов лигнина и тем самым препятствующие его растворению. Эти процессы связаны с образованием новых углерод-углеродных связей за счет реакций конденсации.

Образующиеся при деструкции свободные фенольные гидроксилы, с одной стороны, приводят к увеличению растворимости лигнина в щелочи и, с другой стороны, активируют группы бензильного спирта, участвующие в реакциях конденсации. Основной реакцией конденсации является конденсация за счет гидроксила бензильного спирта и 5 или 6 положения ароматического кольца другой структурной единицы лигнина с образованием новых углерод-углеродных связей, то есть структур дифенилметана.

При натронном способе варки в отличие от сульфатного способа активные группы бензильного спирта не защищены от конденсации, а реакции деградации лигнина за счет разрыва простых эфирных связей β -O-4 идут лишь частично. Вследствие этого при натронной варке процессы конденсации оказываются преобладающими над процессами деструкции.

Роль сульфида натрия и химические реакции серы при сульфатной варке. Вследствие сложности реакций лигнина при сульфатной варке вопрос о роли сульфида натрия является наиболее спорным.

Существующие теории по данному вопросу можно разделить на три группы. Во всех этих теориях положительное влияние сульфида натрия на процесс делигнификации объясняется меньшей интенсивностью реакций конденсации в его присутствии, однако механизм действия Na_2S рассматривается с различных позиций.

Согласно теории, предложенной шведскими и финскими исследователями (Адлер), гидросульфид натрия (получающийся в результате гидролиза сульфида натрия) как более сильный нуклеофильный реагент по сравнению с едким натром вызывает более интенсивную деградацию лигнина за счет расщепления простых эфирных связей. Кроме того, гидросульфид натрия вступает в химическое взаимодействие с группами лигнина, способными к конденсации, и, блокируя эти группы, препятствует развитию этого процесса. Таким образом, сторонники этой теории признают существование химической связи серы с лигнином.

Тищенко Д.В. и сотрудники предложили другую теорию сульфатной варки. По их мнению, гидросульфид натрия приводит к восстановительному расщеплению сконденсировавшихся группировок лигнина, то есть теория сульфатной варки может рассматриваться как теория восстановительного действия серы на лигнин.

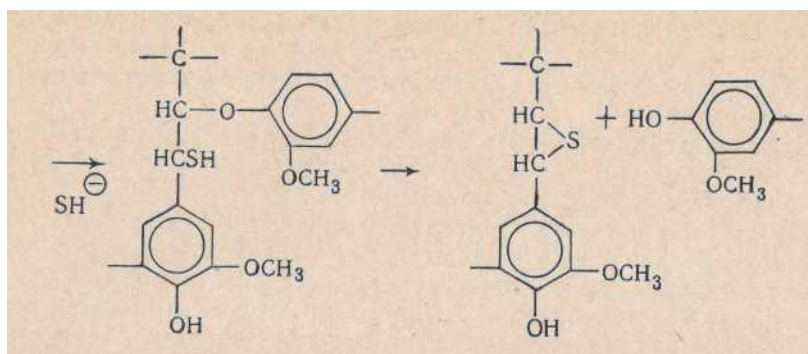
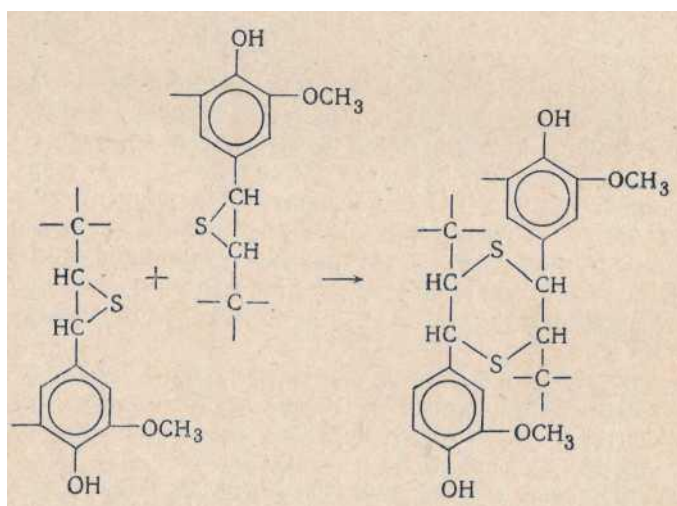
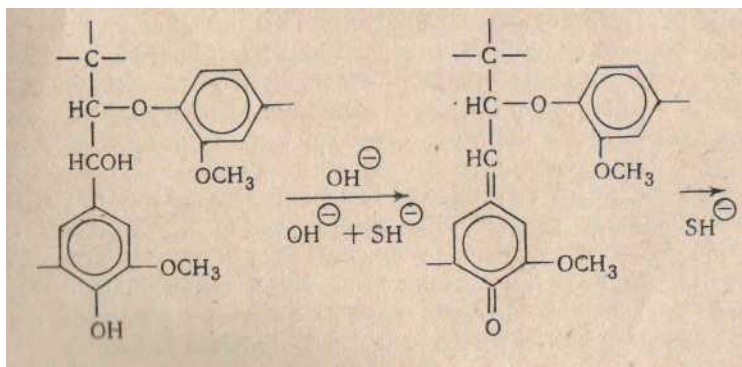
Однако сторонники этих двух теорий придерживаются единого мнения о природе процессов конденсации (по типу конденсации фенолоальдегидных смол).

Кроме того, ряд исследователей (Клайнерт, Никитин В.М.) выдвигают иные гипотезы относительно природы процессов увеличения молекулярной массы лигнина при щелочной варке. Одни из них рассматривают процесс укрупнения макромолекул лигнина как процесс полимеризации, протекающий по ионному механизму с образованием промежуточных ненасыщенных структур. Другие считают, что такие процессы идут по радикальному механизму за счет радикалов, образующихся либо при гомолитическом расщеплении лигнина, либо из промежуточных хинонметидов. Положительное влияние серы при сульфатной варке объясняют действием ее как замедлителя радикальных процессов.

Рассмотрим реакции лигнина при сульфатной варке с точки зрения первой, наиболее распространенной теории. Гидросульфид натрия, присутствующий в варочном щелоке, существенно изменяет поведение фенольных структур с простой эфирной связью β -О-4. Сульфатный варочный щелок расщепляет такие структуры практически полностью, а натронный – только на 1/3, то есть в реакции расщепления β -алкиларильной простой эфирной связи при наличии свободного фенольного гидроксила NaSH оказывается более эффективным, чем NaOH.

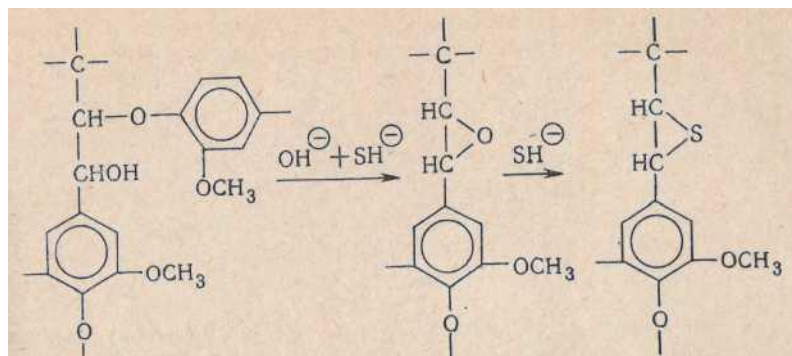
Образующийся в качестве промежуточного соединения хинонметид превращается в *меркаптан* (что предотвращает реакцию конденсации), который далее расщепляется с образованием *эписульфида*.

При этом сера может вводиться и в γ -положение боковой цепочки. Образовавшийся эписульфид может претерпевать дальнейшие превращения с образованием сложной смеси продуктов. За счет димеризации двух групп эписульфида может образоваться структура *дитиана*.



Являются ли дитианы промежуточными или конечными продуктами реакции, еще не выяснено. Предполагают, что в начальный период варки образуется лигнин, богатый серой, по-видимому, за счет структур дитиана, которые затем разрушаются и содержание серы уменьшается. В лигнине, выделенном из сульфатного черного щелока, находят обычно 2 – 4% серы.

Если фенольный гидроксил замещен (группы В'), то реакция расщепления простой эфирной связи в β -положении идет только через промежуточные эпоксиды по рассмотренному выше механизму, причем в этой реакции NaOH оказывается более эффективным, чем NaSH, но группировка эписульфида защищает гидроксил бензилового спирта от конденсации.



Фенилкумарановые структуры при сульфатной варке, как и при натронной, теряют формальдегид и превращаются в стильбеновые структуры. Простые эфирные связи α -O-4 в открытых структурах и α -O- γ в структурах пинорезинола расщепляются натронным и сульфатным щелоками одинаково. Ионы гидросульфида во всех этих реакциях оказывают положительное влияние на ход процесса делигнификации, защищая группы бензилового спирта от конденсации.

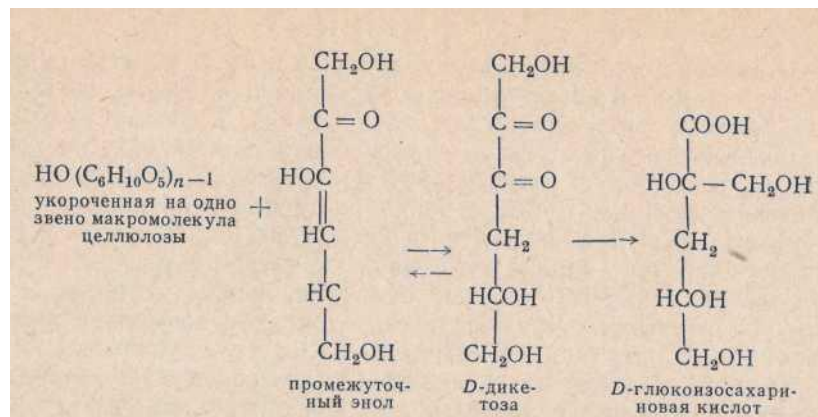
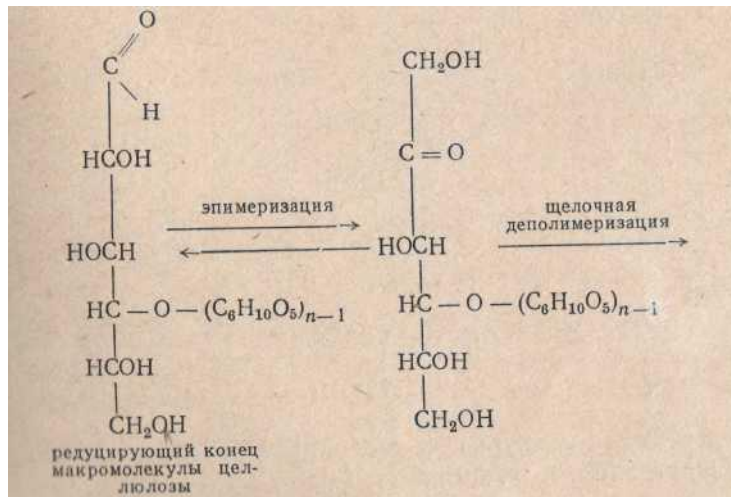
Таким образом, роль серы заключается и в блокировании активных групп лигнина и в участии в реакциях расщепления простых эфирных связей.

Действие варочного раствора на полисахариды. При действии щелочных варочных растворов на древесину наряду с лигнином в раствор переходят и углеводы, главным образом гемицеллюлозы. Количество перешедших в раствор углеводов зависит от условий варки, которые в свою очередь определяются типом и назначением получаемой целлюлозы. Целлюлоза при высокой температуре варки также несколько разрушается. В начальный период варки разрушающее действие щелочи на целлюлозу в значительной мере ослабляется защитным действием лигнина. В конце варки растворение лигнина в щелочи замедляется и защитное действие его ослабляется. Чем выше температура варки, тем больше скорость растворения целлюлозы приближается к скорости растворения лигнина. Поэтому практически стараются вести варку при возможно более низкой температуре (160 – 170° С). Вследствие значительного разрушения целлюлозы щелочью при высокой температуре (около 10%) выход целлюлозы при щелочной варке всегда на 6 – 8% ниже, чем при сульфитной.

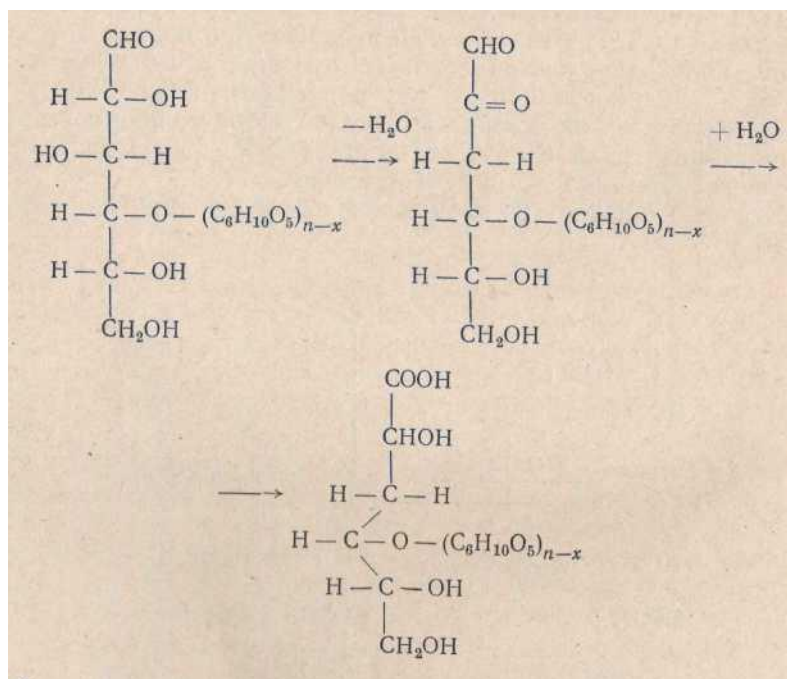
Гемицеллюлозы древесины при действии горячих разбавленных растворов щелочей в условиях варки деструктурируются. При этом могут происходить четыре типа реакции: 1) разрыв химических связей между гемицеллюлозами и другими компонентами клеточной стенки; 2) отщепление ацетильных групп; 3) реакция отщепления мономерного звена с редуцирующего конца молекулы; 4) щелочной гидролиз гликозидных связей. Образующиеся моносахариды претерпевают дальнейшие превращения

При щелочной деградации целлюлозы идут реакции последних двух типов. Преобладающей реакцией при щелочной деградации полисахаридов является постепенное отщепление мономеров (деполимеризация) с редуцирующего конца молекулы с образованием изосахариновых кислот. Образование новых редуцирующих групп в результате щелочного гидролиза способствует реакции постепенного отщепления.

Эта реакция идет по следующей схеме (на примере целлюлозы):



Сначала концевое звено эпимеризуется и остаток глюкозы переходит в остаток фруктозы, который в свою очередь, отщепляясь от макромолекулы целлюлозы, превращается через промежуточные энол и дикетозу в глюкоизосахариновую кислоту. Макромолекула целлюлозы при этом укорачивается на одно звено, и процесс отщепления с редуцирующего конца повторяется до тех пор пока не произойдет реакция стабилизации редуцирующей концевой группы вследствие ее перегруппировки в группу D-глюкометасахариновой кислоты:



Восстановление редуцирующих групп (сульфидом натрия при сульфатной варке; восстановителями, добавляемыми при натронной варке) препятствует реакции деполимеризации и повышает выход целлюлозы за счет сохранения самой целлюлозы, а также гемицеллюлоз. Роль восстановителя может играть и сам лигнин. Можно использовать и другой путь – изменить соотношение скоростей реакций стабилизации и деполимеризации повышением температуры.

Образующиеся изосахариновые кислоты подвергаются дальнейшему распаду с образованием сложной смеси органических кислот. На нейтрализацию образующихся кислот, в том числе уксусной и муравьиной, расходуется значительное количество щелочи (3/4 от общего ее расхода).

Замечено, что пентозаны более устойчивы к действию щелочей, чем гексозаны. Сульфатные целлюлозы удерживают значительное количество ксилана, увеличивающего прочность целлюлозы.

Побочные продукты сульфатной варки. В отработанном черном щелоке содержится сложный комплекс веществ, переходящих в раствор при разрушении древесины под воздействием варочного щелока. Основным компонентом черного щелока является *сульфатный щелочной лигнин*. Наряду с ним в щелоке содержатся продукты разрушения полисахаридов, экстрактивные вещества и продукты их превращений. Некоторые из них находят полезное применение и их называют *побочными продуктами сульфатной варки*. Наиболее важными из них считаются *сульфатный лигнин*, а также *сульфатное мыло*.

Сульфатное мыло представляет собой смесь натриевых солей смоляных и жирных кислот и продуктов их окисления. При продолжительном хранении упаренного черного щелока сульфатное мыло всплывает на поверхность, увлекая за собой смолянистые

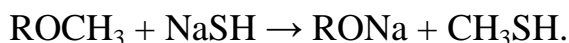
нейтральные вещества. Выход мыла зависит от содержания смол и жиров в исходной древесине.

При разложении сульфатного мыла минеральной кислотой получается смола темного цвета – *талловое масло*. Талловое масло представляет собой смесь смоляных (45%) и жирных (11%) кислот и неомыляемых нейтральных веществ (14%). Жирные кислоты в основном состоят из олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$, пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$ и линолевой $C_{17}H_{29}COOH$ кислот.

Талловое масло применяют в производстве моющих средств, лаков и красок, флотореагентов, защитных покрытий, смазок. Смоляные кислоты, выделенные из таллового масла, используют в качестве заменителя канифоли. Из нейтральной фракции таллового масла выделяют фитостерин, используемый для получения лекарственных препаратов и в парфюмерной промышленности.

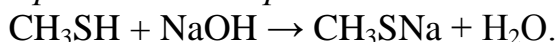
Наряду с побочными продуктами, находящимися в отработанном щелоке, при сульфатной варке образуются летучие побочные продукты, которые удаляются при сдвудке. К таким продуктам относятся *сульфатный скипидар, метанол* и различные *сернистые соединения*. Сульфатный скипидар представляет собой смесь терпенов с другими летучими продуктами варки, главным образом с сернистыми соединениями.

Метанол в основном образуется из гемицеллюлоз и частично за счет отщепления метоксильных групп лигнина под действием едкого натра. Метоксильные группы могут отщепляться и под действием гидросульфида натрия, причем деметилирование в этом случае идет более интенсивно. В результате образуется летучий тиоспирт – *метилмеркаптан* (около 1кг на 1т целлюлозы):

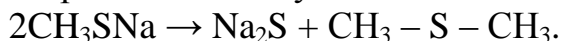


Он имеет неприятный запах (ощущаемый уже при $1/46 \cdot 10^6$ доле в 1 м^3 воздуха).

Избыточный NaOH в черном щелоке связывает метилмеркаптан с образованием нелетучего *меркаптида натрия*:



Из меркаптида натрия может получиться *диметилсульфид* (тиоэфир):



В результате окисления метилмеркаптана также может образоваться и *диметилдисульфид*:



В последнее время диметилсульфид начали получать в промышленных масштабах с целью производства (способом окисления) ценнейшего растворителя – диметилсульфоксида $(CH_3)_2SO$.

Химия отбелки целлюлозы. При отбелке технических целлюлоз как для бумаги, так и для химической переработки стремятся в основном повысить ее белизну, то есть удалить или обесцветить вещества, присутствующие в качестве примесей в технической целлюлозе, обладающие хромофорными группами. Такими веществами обычно являются лигнин, смолы, а также красящие вещества, характерные для той породы древесины, из которой получена техническая целлюлоза. Количество всех этих примесей зависит от условий получения целлюлозы. Какими бы способами ни была получена

целлюлоза, она всегда содержит некоторое количество этих трудно извлекаемых веществ, вследствие особенностей их залегания в структуре волокна. Полного удаления этих веществ при парке невозможно достигнуть без разрушения целлюлозного волокна. Поэтому удаление лигнина при отбелке можно рассматривать как продолжение варочного процесса. Темный цвет целлюлозе придают также вещества, адсорбируемые из варочного щелока.

Для удаления и химического изменения темноокрашенных продуктов целлюлозу обычно подвергают обработке окислителями, а также восстановителями. При этом окрашенные вещества становятся водорастворимыми и извлекаются из целлюлозы. Однако следует заметить, что в настоящее время нет совершенных способов отбелки и пока что не найдены реагенты, избирательно окисляющие лигнин и не вызывающие разрушения целлюлозы и, следовательно, не изменяющие ее физико-химических свойств. Изменение этих свойств целлюлоз в значительной степени связано с окислительным воздействием на них белящих реагентов.

При получении целлюлозы для химической переработки отбелку комбинируют с облагораживанием целлюлозы. облагораживание проводится с целью повышения химической чистоты целлюлозы за счет уменьшения содержания лигнина, смол, ионов металлов, нецеллюлозных полисахаридов, низкомолекулярных фракций с целью увеличения молекулярной однородности целлюлозы, а также изменения ее некоторых химических и физических свойств. Для облагораживания целлюлозу обычно обрабатывают щелочью. Получение облагороженной целлюлозы необходимо для производства искусственного волокна и других продуктов ее химической переработки, а также некоторых специальных видов бумаги.

Процесс отбелки обычно стремятся вести так, чтобы максимально сохранить прочность целлюлозы, особенно целлюлозы, предназначенной для производства бумаги. При производстве целлюлозы для химической переработки, наоборот, стараются понизить степень полимеризации. В качестве отбеливающих реагентов обычно применяют окислители: хлор и его соединения (гипохлориты, двуокись хлора, хлориты, реже хлораты), перекиси водорода и натрия, восстановители (гидросульфиты натрия и цинка, а также боргидрид натрия). Для отбелки могут быть использованы также перуксусная и сульфаминовая кислоты. Чаще всего на практике применяют хлор и его соединения как наиболее дешевые реагенты. Из соединений хлора наименьшее разрушающее действие на углеводы при максимальной деструкции лигнина оказывает двуокись хлора. Однако она недостаточно дешева, кроме того, ядовита и взрывоопасна, что ограничивает в какой-то мере ее применение. Перекиси водорода и натрия применяются в основном для отбелки древесной массы и целлюлозы высокого выхода. Для их отбелки используются и такие восстановители, как гипосульфит и гидросульфит. Что касается боргидрида натрия, то этот реагент пока не нашел применения на практике из-за высокой стоимости.

В последнее время большое значение придают кислородно-щелочному способу отбелки и облагораживания целлюлозы. Этот способ основан на легкой окисляемости лигнина в щелочной среде кислородом. Продукты окисления

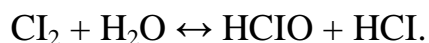
лигнина легко растворяются в щелочи. При таком процессе одновременно с делигнификацией целлюлозы происходит и ее облагораживание. При этом способе отбеливания исключается из технологического процесса операция хлорирования. Сточная вода после кислородно-щелочной отбеливания менее загрязняет водоемы, чем вода после отбеливания хлором и гипохлоритами.

При отбеливании целлюлозы в одну ступень невозможно достигнуть полного удаления лигнина без значительной деградации углеводной части. Поэтому на практике обычно используют отбеливание в две или в несколько ступеней (многоступенчатая, комбинированная отбеливание) с промежуточными операциями промывки или щелочной обработки. Такой способ отбеливания дает возможность использовать более мягкие условия обработки целлюлозы и более рационально расходовать белящие реагенты при сохранении прочности волокон.

Хлорирование древесной целлюлозы. На начальных стадиях отбеливания целлюлозы обычно применяют молекулярный хлор – кислую хлорную воду, которая действует как делигнифицирующий агент. Так как обработку этим реагентом проводят в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление, малая концентрация хлора), то он вызывает лишь незначительное разрушение углеводной части. Лигнин уже под воздействием хлора становится растворимым в щелочи и даже в воде и удаляется при последующей щелочной обработке.

Так как основной реакцией хлора в кислой среде является реакция замещения в молекулах лигнина, стадию отбеливания целлюлозы, заключающуюся в обработке кислым раствором хлора, называют хлорированием.

При хлорировании древесной целлюлозы хлор взаимодействует с водой по реакции



В зависимости от pH среды в системе хлор – вода могут преобладать Cl_2 , HClO или ClO^- . В кислой среде, в которой происходит хлорирование древесной целлюлозы, активными реагентами являются Cl_2 и HClO . Хлор участвует в реакциях замещения, а хлорноватистая кислота окисляет лигнин. Однако, доминирующей является первая реакция. Одновременно протекают и реакции, приводящие к распаду лигнина на низкомолекулярные продукты, растворимые в воде и щелочи. Наиболее быстро протекает реакция замещения, на эту стадию процесса расходуется более 50% хлора. В отличие от реакции окисления реакция замещения не зависит от температуры.

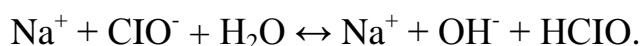
Остаточный лигнин сульфитных целлюлоз менее конденсирован и имеет более низкую молекулярную массу, поэтому он более реакционноспособен по отношению к хлорированию, чем лигнин сульфатных целлюлоз, и значительно легче удаляется при последующей щелочной обработке. Кроме того, лигнинный остаток сульфатных целлюлоз состоит из аморфных мелкодисперсных частиц и распределяется довольно равномерно по всему поперечному сечению волокна. Лигнинный остаток сульфитных целлюлоз более или менее сохраняет морфологическую структуру клеточной стенки и концентрируется в наружном и в меньшей степени во внутренних слоях волокна, что также способствует его более легкому удалению.

В процессе хлорирования при взаимодействии хлора с целлюлозой за счет реакций окисления появляются карбоксильные и карбонильные группы, что приводит к пожелтению целлюлозы. Одновременно с этими реакциями происходит гидролитическое расщепление гликозидных связей в макромолекулах полисахаридов, катализируемое кислотами, присутствующими в реакционной смеси.

Удалить полностью лигнин однократным хлорированием не удастся, поэтому хлорирование проводят в несколько ступеней. Однако и после многоступенчатого хлорирования в целлюлозе еще остается лигнин (10 – 25% от первоначального количества). Полное удаление этого остаточного лигнина вместе с красящими веществами достигается при последующей обработке целлюлозы гипохлоритом или другими окислителями (двуокисью хлора, перекисью водорода и иногда хлоритами).

Химия отбелки гипохлоритом. На последней стадии отбелки обычно применяют щелочные растворы гипохлорита, который реагирует главным образом как окислитель и является скорее белящим, чем делигнифицирующим реагентом. В зависимости от pH среды состояние равновесия водного раствора гипохлорита может быть представлено различными уравнениями. Окислительный потенциал HClO увеличивается с повышением кислотности среды, но в присутствии лигнина окисляющая способность водного раствора при низких pH невелика, так как в результате большой скорости хлорирования количество Cl_2 уменьшается и равновесие $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$ сдвигается влево.

В растворах гипохлорита при pH ниже 4 присутствуют молекулярный хлор, хлорноватистая кислота и ионы гипохлорита. При pH 4 молекулярный хлор отсутствует, при pH от 4 до 6 преобладает хлорноватистая кислота, а при pH 6 – 8 присутствуют и HClO и ионы ClO^- . В щелочной среде существует равновесие



Окисление углеводов особенно резко выражено при pH 4 – 8, поэтому следует избегать проведения гипохлоритной отбелки в этих пределах pH. Даже при pH выше 10 окислительное воздействие на целлюлозу проявляется в довольно значительной степени. Карбонильные группы, появляющиеся при этом в целлюлозе, снижают устойчивость целлюлозы к щелочной деструкции. Поэтому, если после обработки гипохлоритом проводится щелочная обработка, наблюдаются значительные потери в выходе и прочности целлюлозы.

Для того чтобы свести к минимуму деструкцию углеводов при гипохлоритной отбелке, концентрацию активного хлора и температуру следует поддерживать на низком уровне, а pH – на высоком. Обычно отбелку стараются вести в умеренно щелочных растворах. В этом случае достигается максимальная белизна при минимальной деградации целлюлозы.

Одноступенчатая гипохлоритная отбелка без предварительного хлорирования снижает прочность целлюлозы. Лигнин при этом удаляется плохо, и белизна целлюлозы оказывается неустойчивой.

Взаимодействие гипохлорита с древесной целлюлозой можно условно подразделить на две конкурирующие реакции: 1) окисление лигнина и других

окрашенных веществ, 2) окисление целлюлозы и гемицеллюлоз. Лигнин сравнительно быстро вступает в реакцию с гипохлоритом. Одновременно, но с меньшей скоростью происходит деструкция углеводов, причем делигнификация (первая реакция) преобладает в целлюлозах с высоким содержанием лигнина. При действии гипохлорита на лигнин окисляются главным образом ароматические кольца со свободными фенольными гидроксильными группами. Это дает некоторый отбеливающий эффект, так как фенолы окрашены в щелочной среде, а после окисления окраска ослабляется.

Химизм отбеливания двуокисью хлора. Двуокись хлора является высокоизбирательным делигнифицирующим реагентом для древесины. Подобное действие оказывают и слабокислые растворы хлорита натрия. По-видимому, здесь делигнифицирующим агентом также является ClO_2 , образующаяся из хлорита.

Двуокись хлора очень часто применяют для придания технической целлюлозе повышенной белизны, причем в большинстве случаев на последней ступени многоступенчатой отбеливки. Когда требуется получить менее разрушенную целлюлозу с большей белизной, двуокись хлора используют вместо гипохлорита, так как целлюлоза при этом разрушается в незначительной степени. Однако двуокись хлора с успехом может быть применена и в качестве основного отбеливающего реагента.

Разработано несколько схем отбеливки целлюлозы и других полуфабрикатов двуокисью хлора в различных сочетаниях с перекисью водорода, гипохлоритом, боргидридом натрия, перуксусной кислотой.

В водном растворе двуокиси хлора могут существовать ионы хлората и хлорита согласно уравнению



а также ионы хлорида. Соотношение этих ионов зависит от рН среды.

Двуокись хлора почти не вступает в реакцию с углеводами, за исключением избирательного окисления альдегидных групп, что способствует стабилизации белизны целлюлозы. При действии двуокиси хлора в первую очередь окисляются ароматические кольца лигнина, особенно кольца со свободными фенольными гидроксильными группами, а не боковые цепи. При этом образуются хиноны, циклические перекиси, щавелевая и малеиновая кислоты. При действии ClO_2 происходят также медленное деметилирование лигнина, хлорирование и деструкция в результате электрофильного замещения боковых цепей.

Отбеливание целлюлозы перекисью водорода. Отбеливание перекисью водорода обычно применяют для полуфабрикатов высокого выхода (с высоким содержанием лигнина), а также на стадии доотбеливания целлюлозы. Активным отбеливающим элементом является гидропероксильный ион HOO^- :



Согласно этому уравнению ионизации количество гидропероксильных ионов будет увеличиваться с повышением щелочности раствора. Однако существует предельный рН отбеливания (10,5), выше которого отбеливающее действие перекиси снижается.

Являясь сильным окислителем, перекись водорода окисляет лигнин и тем самым делигнифицирует целлюлозу. Отбелка перекисью водорода является поверхностной, так как H_2O_2 плохо диффундирует внутрь волокон целлюлозы.

Кислородно-щелочная отбелка целлюлозы. Кислородная отбелка проводится в щелочной среде при температуре около $100^{\circ}C$ и давлении 0,5 – 1,5 МПа (5 – 15 кгс/см²). При кислородно-щелочной отбелке одновременно протекают сложные химические реакции, в том числе окисление лигнина, окислительная деструкция целлюлозы и гемицеллюлоз, а также растворение гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы, то есть собственно облагораживание.

По сравнению с другими способами отбелки этот способ обладает очень ценным преимуществом – исключается загрязнение сточных вод вредными примесями. Другим преимуществом этого способа отбелки технической целлюлозы является его экономичность, так как расход кислорода сравнительно невелик, и он значительно дешевле других реагентов, обычно применяемых при отбелке.

Тема 2.6 Гидролиз древесины

Программа

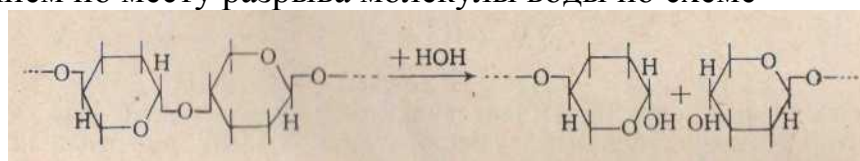
Гидролитическая деструкция полисахаридов. Методы промышленного гидролиза.

Методические указания

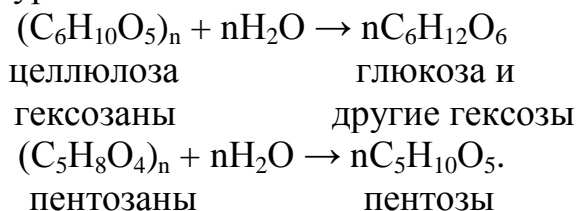
Древесина благодаря высокому содержанию углеводной части – целлюлозы и гемицеллюлозных полисахаридов – является ценным сырьем для получения моносахаридов и продуктов их переработки. Превращение полисахаридов древесины в моносахариды (осахаривание) основано на гидролитической деструкции.

Гидролитическая деструкция полисахаридов древесины.

Наличие в молекулах целлюлозы и гемицеллюлоз гликозидных связей делает их способными к гидролитической деструкции под действием гидролизующих агентов – водных растворов кислот. При гидролитической деструкции полисахаридов происходит разрыв гликозидных связей с присоединением по месту разрыва молекулы воды по схеме



Реакции полного гидролиза полисахаридов древесины могут быть выражены следующими уравнениями:



Полисахариды древесины в связи с особенностями надмолекулярной структуры можно разделить, на две группы: *легко-* и *трудногидролизуемые*. К легкогидролизуемым относят полисахариды, способные гидролизоваться разбавленными кислотами при температуре около 100°C. Трудногидролизуемые полисахариды гидролизуются концентрированными минеральными кислотами при нормальной температуре. Гидролиз трудногидролизуемых полисахаридов разбавленными кислотами можно осуществить лишь при высокой температуре (160 – 190°C) при соответствующем давлении. К трудногидролизуемым полисахаридам относится целлюлоза и небольшая часть гемицеллюлоз (целлюлозаны), к легкогидролизуемым полисахаридам – гемицеллюлозы и небольшая часть целлюлозы (аморфная часть).

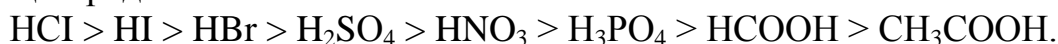
Процесс гидролиза полисахаридов до моносахаридов идет через ряд промежуточных продуктов с постепенным уменьшением степени полимеризации. В разбавленных и концентрированных кислотах гидролиз идет по разным схемам. В разбавленной кислоте гидролитическая деструкция

полисахаридов древесины идет гетерогенно, чем и обуславливается влияние надмолекулярной структуры на гидролизуемость. В концентрированных кислотах (H_2SO_4 , сверхконцентрированная HCl) целлюлоза и другие полисахариды растворяются и дальнейший их гидролиз идет в гомогенной среде. Скорость гидролиза в гомогенной среде значительно выше, чем в гетерогенной, так как надмолекулярная структура уже не влияет на гидролизуемость полисахаридов.

При высокой температуре гидролиз может быть осуществлен действием только воды. Однако скорость гидролиза в этих условиях очень мала. Поэтому гидролиз проводят с применением катализаторов – кислот. Катализаторами служат ионы водорода, точнее ионы гидроксония:

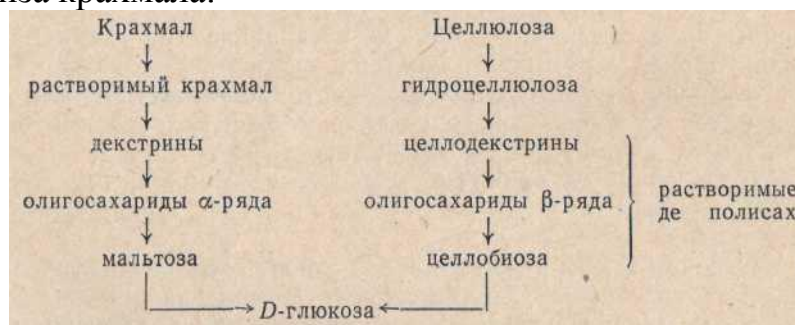


Чем больше ионов H^+ , тем быстрее идет гидролиз. Поэтому в качестве катализаторов применяют сильные кислоты (с большой степенью диссоциации). По каталитической активности кислоты можно расположить в следующий ряд:



В практике (в том числе в гидролизном производстве) обычно применяют H_2SO_4 и HI .

В разбавленной кислоте схему гидролиза целлюлозы можно сравнить со схемой гидролиза крахмала:



Сначала целлюлоза утрачивает волокнистую структуру и превращается в гидроцеллюлозу. Эта реакция протекает быстро уже при мягких условиях гидролиза. Реакция же превращения гидроцеллюлозы в растворимые полисахариды идет медленно. Эта стадия реакции практически и определяет скорость гидролиза (трудная гидролизуемость кристаллических участков). Сначала образуются целлодекстрины (СП 50 – 60 и ниже – до 10 – 7), а затем олигосахариды (СП от 3 до 7 – 10). Отдельные олигосахариды (целлопентаоза $C_{30}H_{52}O_{26}$, целлотетраоза $C_{24}H_{42}O_{21}$ и целлотриоза $C_{18}H_{32}O_{16}$) были выделены из продуктов гидролиза в чистом виде. Реакция гидролиза олигосахаридов в простые сахара опять протекает быстро. Предпоследний продукт гидролиза – дисахарид целлобиоза $C_{12}H_{22}O_{11}$. При гидролизе целлобиозы образуются две молекулы глюкозы.

При гидролизе древесины гидролизуются как целлюлоза, так и гемицеллюлозы. Гидролиз гемицеллюлоз протекает, как и гидролиз целлюлозы, через стадию образования растворимых полисахаридов. Но в отличие от целлюлозы (трудногидролизуемой) у легкогидролизуемых аморфных гемицеллюлоз реакция образования растворимых полисахаридов протекает

очень быстро, даже быстрее, чем реакция гидролиза этих растворимых полисахаридов до простых сахаров (пентоз и гексоз).

Скорость реакции гидролиза полисахаридов резко увеличивается с повышением температуры. Варьируя концентрацию кислоты и температуру, можно обеспечить нужную скорость гидролиза.

Одновременно с гидролизом полисахаридов при действии тех же катализаторов (кислот) идет процесс разрушения моносахаридов с образованием различных продуктов распада. Продуктами распада гексоз являются оксиметилфурфурол, продукты его распада (левулиновая и муравьиная кислоты), а также гуминовые вещества, а продуктами распада пентоз – фурфурол, муравьиная кислота, гуминовые вещества. Гуминовые вещества образуются в результате конденсации оксиметилфурфуrolа, фурфуrolа и продуктов их разложения. Это высокомолекулярные соединения, состав которых точно еще не установлен.

Скорость реакции распада моносахаридов определяется теми же факторами, что и скорость реакции их образования (гидролиза): температурой, концентрацией кислоты и продолжительностью процесса. Поэтому режим гидролиза растительного сырья с целью его осахаривания подбирают таким образом, чтобы распад сахаров был наименьшим.

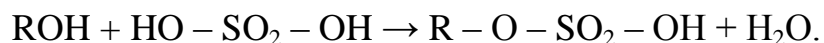
Гидролиз концентрированными кислотами осуществляют при обычной температуре. Он имеет некоторые особенности. В отличие от гидролиза разбавленными кислотами он идет в гомогенной среде, так как целлюлоза и другие полисахариды сначала набухают и растворяются в крепкой кислоте. Серная кислота растворяет целлюлозу при концентрации 62% и более, а соляная – при концентрации 40 – 41%.

Целлюлоза в концентрированных кислотах образует растворимые кислотные целлюлозы:

- в серной кислоте $(C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot H_2SO_4)_n$;
- в соляной кислоте $(C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot HCl)_n$;
- в фосфорной кислоте $(C_6H_{10}O_5 \cdot 2H_2O \cdot H_3PO_4)_n$;
- в азотной кислоте $(C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O \cdot HNO_3)_n$.

Ионы гидроксония (H_3O^+) разрывают водородные связи между гидроксильными группами целлюлозы, образуют с ними свои связи и придают заряд целлюлозе. Противоположно заряженные ионы (анионы кислоты) благодаря электростатическому притяжению проникают в кристаллическую решетку и вызывают внутримицеллярное набухание и далее растворение целлюлозы. В реакционной среде должно быть определенное оптимальное количество воды. Вода необходима для ионизации кислоты, но количество воды должно быть недостаточным для разложения аддитивного соединения.

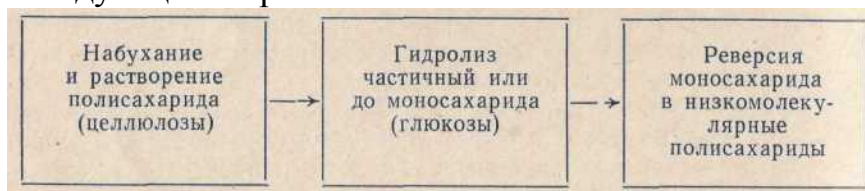
Некоторые концентрированные кислоты, например серная, способны реагировать с гидроксильными группами полисахаридов с образованием сложных эфиров по схеме



Гидролиз полисахаридов концентрированными кислотами идет в условиях, когда имеющаяся в смеси вода связывается как полисахаридами, так и кислотами. Недостаток воды приводит к тому, что основными продуктами

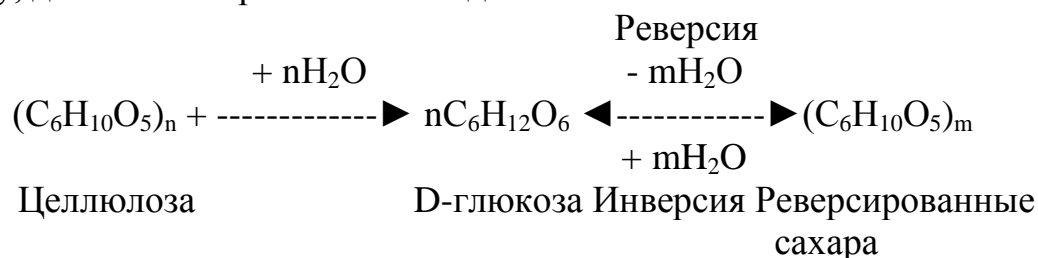
гидролиза являются не моносахариды, а олигосахариды. Низкомолекулярные полисахариды (олигосахариды) в условиях недостатка воды образуются в результате частичного гидролиза полисахаридов и, кроме того, в результате *реверсии* (реакции, обратной гидролизу) моносахаридов, образующихся при более глубоком гидролизе.

Таким образом, принципиальная схема реакции гидролиза целлюлозы и других полисахаридов концентрированными кислотами может быть представлена следующим образом:



Поэтому при гидролизе концентрированными кислотами в гидролизатах всегда содержатся главным образом низкомолекулярные полисахариды (олигосахариды) – продукты частичного гидролиза и продукты реверсии. Они способны легко гидролизироваться дальше разбавленными кислотами.

Для получения моносахаридов растворы олигосахаридов в концентрированных кислотах подвергают *инверсии*, то есть, дополнительному гидролизу, для этого их разбавляют водой:



Распад сахаров при гидролизе полисахаридов концентрированными кислотами идет с образованием гуминовых веществ. скорость реакции распада резко увеличивается с повышением температуры. Но, так как гидролиз концентрированными кислотами всегда проводится при низких температурах, распад сахаров не велик и поэтому выход их почти количественный. С этой ГОЧКИ зрения гидролиз концентрированными кислотами имеет определенное преимущество.

Методы промышленного гидролиза и использование его продуктов.

Под *гидролизом* растительного сырья понимают процесс превращения полисахаридов древесины или однолетних растений и простые сахара. Параллельно развивались два направления этого процесса:

- 1) гидролиз разбавленными минеральными кислотами при высоких температуре и давлении;
- 2) гидролиз концентрированными кислотами при обычных температуре и давлении.

Гидролиз водными растворами кислот (главным образом серной кислоты) концентрацией 0,2 – 1% осуществляется при температуре 160 – 190⁰С и избыточном давлении 1 – 1,5 МПа (10 – 15кгс/см²) без последующей регенерации катализатора.

Гидролиз разбавленными кислотами можно осуществлять четырьмя методами: **стационарным, ступенчатым, методом пульсирующей перколяции и методом непрерывной перколяции.**

В настоящее время *стационарный метод* применяется только для гидролиза гемицеллюлоз (предгидролиз древесины перед сульфатной варкой, гидролиз сельскохозяйственных отходов).

Метод ступенчатого гидролиза был предложен для снижения распада сахаров при гидролизе древесины. Дальнейшим усовершенствованием процесса гидролиза древесины разбавленными кислотами явился метод пульсирующей перколяции с подачей кислоты и отбором гидролизата порциями. В настоящее время на гидролизных заводах применяется метод непрерывной перколяции: разбавленная кислота непрерывно протекает через слой измельченной древесины, а образующиеся сахара непрерывно удаляются из реакционного пространства. Гидролиз в этих условиях осуществляется с 0,5% H₂SO₄ при 180 – 190⁰С. Общая продолжительность гидролиза 3 часа.

Несмотря на то, что при гидролизе растительного сырья концентрированными кислотами может быть получен почти количественный выход моносахаридов, этот способ долгое время не был осуществлен в промышленном масштабе из-за более сложной технологии, необходимости использования кислотоупорной аппаратуры, а также из-за трудностей, связанных с регенерацией кислоты.

Наиболее полно изучена технология гидролиза древесины сверхконцентрированной 41% HCl. Сложной операцией в этом процессе является выделение кристаллической глюкозы из гидролизатов. Глюкоза плохо кристаллизуется в присутствии неглюкозных сахароз, солей, коллоидных веществ. Неглюкозные сахара удаляют предгидролизом сырья (0,5 – 0,8 % HCl при нагревании или 25 – 38% HCl при обычной температуре). Другие примеси удаляют с помощью, ионообменников и активированного угля.

В гидролизном производстве продукты гидролитической деструкции полисахаридов – моносахариды обычно подвергают последующей **биохимической и химической переработке** с целью превращения их в ряд важных для народного хозяйства веществ. В виде товарной продукции выпускают *кристаллическую глюкозу* и в небольших количествах *кристаллическую ксилозу*.

Биохимическая переработка основана на сбраживании моносахаридов различными видами *дрожжей и микроорганизмов* с образованием различных продуктов. Гексозы (глюкоза, манноза, галактоза) сбраживаются специальными расами дрожжей (сахаромицеты и шизосахаромицеты) в *этиловый спирт*. Реакцию брожения можно представить следующим образом:



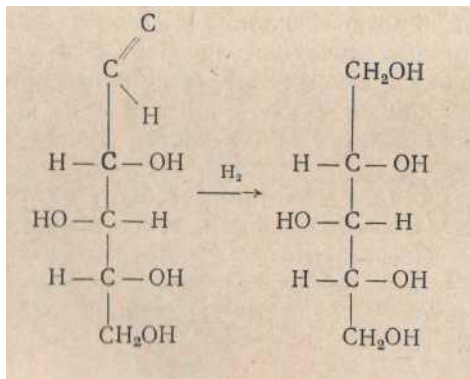
Пентозы в спирт сбраживаться не могут, но на пентозных (и гексозных) гидролизатах выращивают *кормовые дрожжи*.

Химическая переработка гидролизатов основана на некоторых характерных реакциях гексоз и пентоз.

Пентозы в результате реакции дегидратации превращаются в *фурфурол*, который находит широкое применение в качестве растворителя, в производстве

пластмасс, синтетических волокон. Большое значение имеют производные фурфурола, особенно продукты его гидрирования (*фурфуриловый* и *тетрагидрофурфуриловый спирты*). Из фурфурола получают *фуран* и *терагидрофуран*.

При гидрировании гексоз и пентоз получают соответствующие спирты – *гекситы* и *пентиты*. При гидрировании ксилозы получается пятиатомный спирт *ксилит*

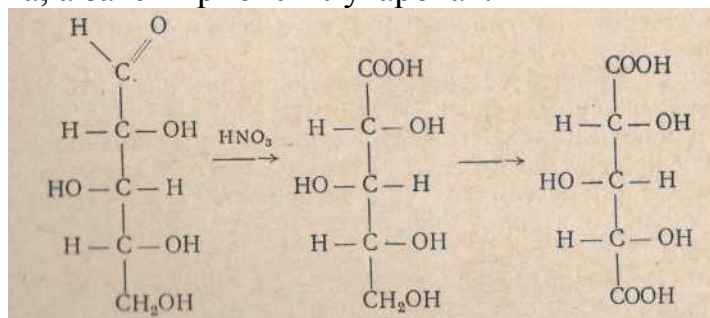


Гидрирование осуществляется водородом под давлением с Ni-катализатором при температуре 115 – 120° С. Ксилит применяется в основном в пищевой и фармацевтической промышленности, но может использоваться и как заменитель глицерина в различных синтезах. Особый интерес представляет применение ксилита для получения его эфиров, например нитроксилита. В последнее время ксилит начинают применять для получения пластмасс. На основе ксилита получен новый вид искусственной смолы — ксифтали (типа глифталея). Эти смолы представляют полимерные ксифталевые эфиры – эфиры ксилита и фталевой кислоты.

Если проводить гидрирование при более высокой температуре (выше 150°С), молекула ксилозы расщепляется с образованием *глицерина*, *этиленгликоля* и *пропиленгликоля*. Из глюкозы с помощью подобной реакции получают спирт *сорбит*.

При окислении гексоз и пентоз можно получить различные монокарбоновые и дикарбоновые кислоты. В настоящее время наиболее изучены вопросы применения и производства *триоксиглутаровой кислоты*, получающейся при окислении ксилозы.

При окислении ксилозы азотной кислотой получается сначала ксилоновая кислота, а затем триоксиглутаровая:



Триоксиглутаровая кислота может заменять лимонную кислоту кондитерском производстве, применяется в качестве комплексообразователя в производстве редких металлов, в медицине для стабилизации крови. Кислоту

можно получать и действием HNO_3 на ксилан без промежуточного выделения ксилозы.

В связи с развитием производства синтетического этилового спирта производство гидролизного спирта постепенно теряет свое значение, все большее развитие получают другие направления переработки продуктов гидролиза – *гидролизно-дрожжевое, гидролизно-фурфурольное производства и производство и переработка ксилозы с получением в качестве основного продукта кристаллического ксилита.*

В *гидролизно-спиртовом производстве* одновременно с *этиловым спиртом* получают *углекислоту (твердую или жидкую), кормовые дрожжи, фурфурол или ксилит.*

В *гидролизно-дрожжевом производстве* для выращивания кормовых дрожжей кроме пентозно-гексозных гидролизатов используют *предгидролизаты сульфатцеллюлозного производства и отработанные сульфитные щелока.*

Основным сырьем гидролизно-фурфурольного производства и производства ксилита служат сельскохозяйственные отходы с высоким содержанием пентозанов (кукурузная кочерыжка, хлопковая шелуха, подсолнечная лузга) и листовая древесина.

Долгое время не находил рационального применения многотоннажный отход гидролизной промышленности – *гидролизный лигнин*. В последние годы проведен ряд работ, показавших, что из гидролизного лигнина могут быть получены ценные продукты.

Тема 2.7 Термическое разложение древесины

Программа

Продукты термического разложения древесины. Химизм термического разложения древесины.

Методические указания

При нагревании древесины без доступа воздуха происходит ее разложение. Этот процесс называется *сухой перегонкой*, или *пиролизом*, древесины.

Процесс сухой перегонки является одним из наиболее старых промышленных способов химической переработки древесины, однако химизм его до сих пор не выяснен полностью. Состав и количество продуктов термического разложения зависят в основном от температуры нагревания, его продолжительности, среды, в которой проводится разложение, и от породы древесины.

Термическое разложение начинается уже при температуре несколько выше 100°C , но при такой температуре оно идет очень медленно. При температурах выше 150°C разложение становится уже довольно энергичным. Различные компоненты древесины при этом ведут себя по-разному. Замечено, что наименее устойчивы к нагреванию пентозаны, затем целлюлоза и лигнин.

При подробном исследовании процесса сухой перегонки древесины (березы) было замечено, что в первый период (примерно в течение 2 часов) процесса разложения, когда температура внутри реторты составляет $150 - 160^{\circ}\text{C}$, разложение идет еще сравнительно слабо. *Жидкий дистиллят*, выделяющийся при этом, состоит главным образом из *воды*. В дальнейшем (в течение 1 – 2 часов) температура внутри реторты начинает подниматься и через некоторое время становится на $20 - 30^{\circ}\text{C}$ выше температуры снаружи реторты, что указывает на экзотермический характер протекающих реакций.

Главные реакции распада идут примерно при температуре $275 - 285^{\circ}\text{C}$ и далее до 350°C . При этом выделяются большие количества CO_2 и *жидкого дистиллята*, содержащего *уксусную кислоту*, ее *гомологи* и *метанол*, а затем начинают выделяться *смолы легкие* и затем *тяжелые*.

На конечной стадии сухой перегонки – при температуре $350 - 400^{\circ}\text{C}$ (до 500°C) – образуется незначительное количество жидких продуктов, главным образом выделяется *тяжелая смола*. Образуются также газы CO_2 , CO и *углеводороды*. Остаток сухой перегонки представляет собой *древесный уголь*.

Таким образом, продуктами сухой перегонки являются: *уголь, жидкий дистиллят и газы*. Жидкий дистиллят, обычно называемый *жижкой*, при стоянии разделяется на два слоя: верхний водный слой, называемый *подсмольной водой*, и смоляной слой, называемый *отстойной, или осадочной смолой*.

Выход продуктов пиролиза значительно колеблется в зависимости от температуры и продолжительности процесса. В среднем для обычных

древесных пород получается 30 – 35% угля, 15 – 50% жидкого дистиллята и 15 – 20% газов. При этом выход уксусной кислоты составляет для хвойных пород 2,5 – 3,5%, для лиственных пород 7%, выход метанола соответственно 0,7 – 0,9 и 1,2% от абсолютно сухой древесины.

Продукты термического разложения древесины.

Уголь. Уголь — это нелетучие углеродистые продукты термического разложения, содержащие адсорбированные летучие продукты. Древесный уголь не является чистым углеродом, и состав его может значительно колебаться. С повышением конечной температуры обугливания выход угля падает, а содержание углерода в нем повышается. Выше 600⁰С изменения уже сравнительно незначительны. Порода древесины оказывает некоторое влияние лишь на минеральную часть угля. В процессе прокаливания угля при 900⁰С часть углерода (летучий углерод) выделяется в виде газов.

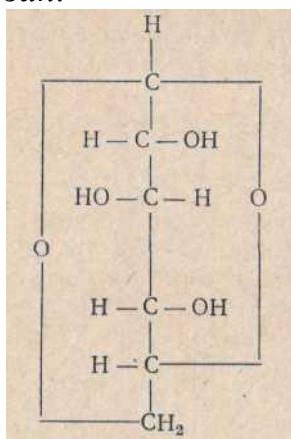
Древесный уголь применяется в металлургии, для получения активированного угля, сероуглерода и четыреххлористого углерода.

Водный дистиллят. Подсмольная вода, или отстоявшаяся жижка, содержит водорастворимые продукты разложения древесины. В составе этой жижки найдены разнообразные органические соединения, в том числе различные *кислоты жирного ряда* (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая), *спирты* (главным образом метиловый), *сложные эфиры* (метилацетат, этилацетат), *кетоны* (ацетон, метилэтилкетон), *альдегиды* (муравьиный, уксусный, фурфурол). Из них практическое значение имеют уксусная кислота, метиловый спирт, метилацетат и ацетон. Другие вещества, содержащиеся в очень малых количествах, почти не используются.

В отстоявшейся жижке содержатся также нелетучие смолистые вещества, называемые *растворимой смолой*. При перегонке отстоявшейся жижки эти вещества дают смолистый остаток, поэтому их называют также *кубовой смолой*.

Растворимая смола имеет углеводное происхождение. Она содержит главным образом вещества углеводного характера и сахара, а также продукты конденсации фенола с альдегидами и некоторые вещества отстойной смолы, которые становятся растворимыми в воде благодаря присутствию уксусной кислоты, метанола и ацетона. Состав этой растворимой смолы значительно колеблется и зависит от породы древесины.

В углеводных продуктах в растворимой газогенераторной смоле найден ангидрид глюкозы – *левоглюкозан*.



Отстойная смола. *Отстойная смола* состоит из летучих продуктов термического разложения древесины, не растворимых в водном дистилляте. Эти вещества при отстаивании жижки собираются в виде *смоляного слоя*. Частично смола содержит и нелетучие вещества, которые в виде мельчайших капель уносятся с дистиллятом.

Древесная смола представляет сложную смесь многих органических соединений. Состав ее зависит от условий разложения и от породы древесины и полностью еще не изучен. Древесная смола при стоянии и перегонке легко изменяется, что затрудняет ее изучение.

В случае лиственной древесины смола является продуктом разложения древесины. В случае хвойной древесины в состав смолы входит и природная смола, а также продукты ее превращений. Другой особенностью хвойной смолы является отсутствие в ней производных пирогаллола, характерных для лиственных смол.

Выход смолы составляет для лиственных пород около 4 – 6% от водного дистиллята, для хвойных пород – около 10 – 12%. Наиболее важной составной частью древесной смолы являются *фенолы*. Они составляют 10 – 20% от общего количества смолы. Среди них найдены фенол, *пирокатехин*, *их гомологи* и *метиловые эфиры*, а в лиственных смолах, кроме того, *производные пирогаллола*.

Переработка смолы заключается в ее разгонке. При *разгонке на фракции* получают: 1) *кислую воду и легкие масла* (температура кипения ниже 140⁰С; плотность менее 1); 2) *легкий креозот* (200 – 240⁰С); 3) *тяжелый креозот* (240 – 300⁰С).

Легкие масла имеют ограниченное применение (как растворители и горючее для двигателей). Легкий креозот (креозотовые масла) представляет смесь фенолов и применяется для их получения. Тяжелый креозот, содержащий в основном пирокатехин и производные пирогаллола, используется для получения антиокислителей для крекинг-бензинов.

Кроме фенолов в смоле содержится до 20% *оксикислот*. Они нелетучи и при перегонке смолы остаются в остатке – *неке*.

Газы. Газообразные продукты пиролиза древесины состоят из неконденсирующихся газов, а также из малолетучих веществ, частично увлекаемых газами.

Состав газов меняется в ходе сухой перегонки. При температуре от 150 до 280⁰С выделяются почти исключительно *СО₂* и *СО* (2:1). В последующие периоды при температуре выше 280⁰С (при экзотермической реакции) количества *СО₂* и *СО* снижаются и появляются *водород* и *углеводороды*. При 700 – 900⁰С газы примерно на 4/5 состоят из *водорода*. Количество углеводородов достигает максимума при 380 – 500⁰С, а затем падает.

При обычном процессе сухой перегонки (с конечной температурой 450 – 500⁰С) неконденсирующиеся газы имеют примерно следующий состав (%): *СО₂* 43 – 46, *СО* 29 – 33, *водород* 1,9 – 2,3, *непредельные углеводороды* 2,2 – 3,7, *метановые углеводороды* 17 – 22.

Химизм термического разложения древесины.

Химизм термического разложения древесины исследован недостаточно. При низких температурах благодаря наличию воды в древесине протекают в основном *реакции гидролиза полисахаридов*. При более высокой температуре происходят уже более сложные *процессы термического разложения*. В первой фазе (при 250 – 350⁰С) разлагаются главным образом углеводы и выделяются летучие продукты. Во второй фазе (при 350 – 450⁰С) происходит в основном разложение лигнина и экстрактивных веществ.

Процесс термического разложения включает целый ряд изменений компонентов древесины в результате *реакций изомеризации, расщепления молекул (крекинга), а также конденсации и полимеризации*.

Процесс изомеризации изучен сравнительно мало. Установлены лишь некоторые реакции *изомеризации смоляных кислот и терпенов*. Процесс термического расщепления (крекинг) также пока изучен недостаточно. Предполагают, что термическое разложение компонентов древесины идет по радикальному цепному механизму. Однако экспериментально это предположение доказать очень трудно и о свободных радикалах, образующихся при пиролизе древесины, известно очень мало. При термическом разложении древесины в вакууме в токе водорода процесс разложения идет в направлении превращения малоустойчивых высокомолекулярных веществ в более устойчивые вещества.

Опыты по разложению древесины перегретым паром, а также в среде углеводородов (в парах бензола, керосина, ксилола) показали, что при разложении в этих более мягких условиях увеличивается выход уксусной кислоты.

В настоящее время процесс сухой перегонки в ретортах постепенно теряет свое значение. Более широкое применение получает процесс термического разложения древесины в газогенераторах. Условия термического разложения (термолиза) древесины в газогенераторе существенно отличаются от разложения в замкнутом пространстве (в реторте) и приближаются к условиям разложения в вакууме в восстановительной среде. В газогенераторе струя газа уносит малолетучие продукты, предохраняя их от дальнейшего разложения. Кроме того, продукты разложения в момент образования восстанавливаются водородом, присутствующим в газе, с образованием более устойчивых веществ. Поэтому состав продуктов, получаемых в газогенераторе, отличается от продуктов обычной сухой перегонки.

Термическое разложение целлюлозы. Изучение термического разложения целлюлозы, с одной стороны, имеет значение для изучения процесса термического разложения древесины в целом, а с другой стороны, во многих производственных процессах целлюлозу приходится подвергать воздействию повышенной температуры, например сушить при повышенной температуре. Поэтому важно знать, какие при этом целлюлоза может претерпевать изменения. Нагревание вызывает более или менее глубокое разложение целлюлозы – *деструкцию*. Глубина термической деструкции зависит от температуры, продолжительности нагрева, а также от степени полимеризации (СП) целлюлозы, наличия в ней примесей и от состава

окружающей среды. В присутствии воды или воздуха термическая деструкция сопровождается гидролитическим или окислительным распадом.

Деструкция целлюлозы сопровождается уменьшением вязкости ее растворов и содержания высокомолекулярных фракций и увеличением растворимости и медного числа. Особенно сильный распад целлюлозы происходит в присутствии воздуха и влаги. В условиях, исключающих гидролитическое и окислительное расщепление, СП целлюлозы снижается в результате чисто термической деструкции.

На термоустойчивость целлюлозы влияет СП: снижается с уменьшением СП. Примеси в целлюлозе также влияют на ее термоустойчивость.

При умеренном нагреве ($120 - 180^{\circ}\text{C}$) изменяется цвет целлюлозы, снижается ее прочность, увеличиваются растворимость и медное число, уменьшаются вязкость растворов целлюлозы и содержание в ней альфа-целлюлозы.

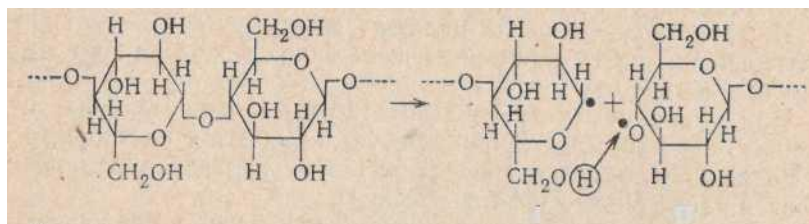
При более высокой температуре ($230 - 240^{\circ}\text{C}$) происходят химические реакции, приводящие к изменению элементного состава целлюлозы. Наблюдается отщепление воды и значительно увеличивается содержание карбоксильных групп. После нагревания в течение 10 часов при $185 - 284^{\circ}\text{C}$ целлюлоза сохраняет кристаллическую структуру. После нагревания целлюлозы при 300°C получается аморфная структура.

При нагреве до 275°C и выше происходит интенсивный распад целлюлозы с выделением тепла, газообразных и жидких продуктов. К $400 - 450^{\circ}\text{C}$ выделение жидких продуктов заканчивается и образуется целлюлозный уголь с выходом $35 - 40\%$. Сначала уголь сохраняет волокнистую структуру, а при $400 - 500^{\circ}\text{C}$ появляется графитовая структура.

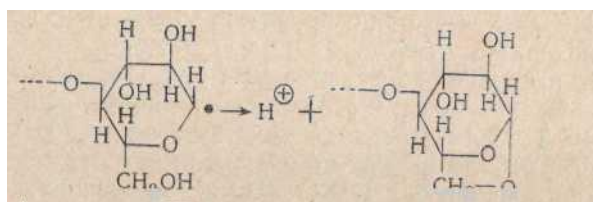
Жидкие продукты распада целлюлозы содержат уксусную кислоту, ацетон, муравьиную кислоту, формальдегид, фурфурол, метил- и оксиметилфурфурол, метилэтилкетон. В продуктах термического разложения целлюлозы отсутствует метанол. В смоле, образующейся при разложении целлюлозы, содержатся в небольшом количестве фенолы.

Продукты термического разложения целлюлозы в вакууме сильно отличаются от продуктов разложения при атмосферном давлении. Основным продуктом вакуум-термического разложения целлюлозы является β -D-левоглюкозан (перегоняющийся при $200 - 300^{\circ}\text{C}$) с выходом $30 - 40\%$.

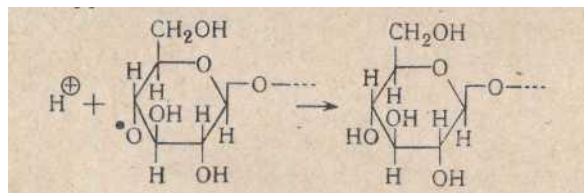
Реакция термической деструкции целлюлозы идет по радикальному механизму. Сначала происходит разрыв макромолекул целлюлозы по глюкозидным связям 1 – 4 с образованием фрагментов – радикалов с СП около 200.



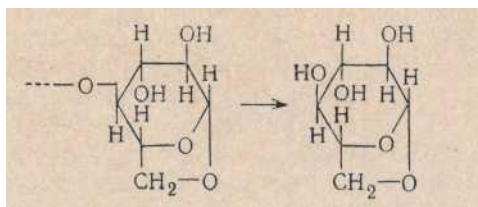
Концевое звено радикала I превращается в звено левоглюкозана в результате отрыва протона от первичной спиртовой группы.



Свободный радикал II присоединяет протон и превращается в стабильный фрагмент.



Во второй стадии процесса происходит деполимеризация с отщеплением молекулы левоглюкозана.



Целлюлоза с более плотной упаковкой макромолекул (хлопковая) дает значительно больше левоглюкозана (до 60%), чем гидратцеллюлоза (2 – 5%).

Термическое разложение лигнина. Исследования процесса сухой перегонки лигнина показали, что лигнин более устойчив к термолизу, чем целлюлоза. Экзотермический распад лигнина происходит при более высокой температуре (350 – 450⁰С). Повышенная термоустойчивость лигнина обусловлена его ароматическим строением.

При сухой перегонке лигнина получается в 1,5 раза больше угля, более чем в 2 раза больше смолы и меньше водного дистиллята, чем при сухой перегонке целлюлозы.

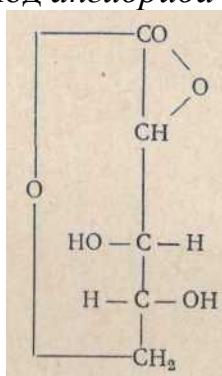
В водном дистилляте главным образом содержатся *метиловый спирт* (выход 0,7 – 0,9%), *уксусная кислота* и *ацетон*, причем уксусной кислоты получается в несколько раз меньше, чем при сухой перегонке древесины.

Осадочная смола является в основном продуктом термического разложения лигнина, а полисахариды служат источником образования растворимой смолы. В составе смолы, получающейся из лигнина, найден ряд фенольных соединений с общим выходом 56 – 57% : *фенол, гваякол, диметоксифенол, их гомологи*. Некоторые из них сохраняют боковую цепь из трех атомов углерода в *n*-положении к фенольному гидроксилу. Установлено, что при температуре 400 – 450⁰С и до 900⁰С в основном происходит разрыв связей С—С. Реакция деметоксилирования при пиролизе (в отличие от гидролиза) практически не идет; Она может наблюдаться лишь как побочная реакция гидролитического расщепления в присутствии паров воды.

Газы, получающиеся из лигнина, характеризуются высоким содержанием СО (до 50%) и метана (до 38%) и малым количеством СО₂ (около 10%).

Термическое разложение гемицеллюлоз. При сухой перегонке древесины гемицеллюлозы являются, главным источником образования *уксусной кислоты*. Однако термическое разложение чистых гемицеллюлоз изучено еще недостаточно, что объясняется трудностью их выделения в чистом виде. Можно отметить, что пиролиз гемицеллюлоз при атмосферном давлении имеет сходство с пиролизом целлюлозы. Однако гемицеллюлозы менее устойчивы, чем целлюлоза, и их экзотермический распад начинается примерно при температуре 220⁰С.

Изучение *вакуумной перегонки ксилана* показывает, что из него получают летучие кислоты с обычным выходом, наблюдается повышенный выход *фурфурола* и высокий выход *ангидрида ксилозы — ксилозана*.



Более низкая термостойкость гемицеллюлоз объясняется их меньшей плотностью упаковки по сравнению с целлюлозой. Это свойство гемицеллюлоз используют при получении так называемой *бурой древесины* пиролизом древесины в среде керосина. Бурая древесина сохраняет лигнин и целлюлозу и может быть использована для получения глюкозы способом гидролиза, а также для варки целлюлозы.

Изучение процессов термического разложения отдельных компонентов древесины (целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз) показало, что основные продукты перегонки – *уголь, водный дистиллят, смола и газы* — образуются из всех составных частей древесины. Уголь и смола в наибольших количествах получают из лигнина, а в наименьших – при разложении целлюлозы. Уксусная кислота получается при термическом разложении всех компонентов древесины. Однако ее выход из древесины значительно больше арифметической суммы выходов из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз. Это объясняется тем, что основным источником уксусной кислоты являются ацетильные группы, связанные главным образом с пентозанами, легко отщепляющиеся и теряющиеся при выделении гемицеллюлоз.

Различие в выходах метанола из древесины и лигнина объясняется тем, что метанол образуется главным образом за счет ОСН₃-групп гемицеллюлоз, связанных менее прочно, чем метоксильные группы лигнина.

Фенолы, содержащиеся в смоле, образуются в основном из лигнина. Поэтому смола хвойных пород содержит только фенолы пирокатехинового ряда, а смола лиственных пород, кроме того, и производные пирогаллола.

Заключение

Данное методическое пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальностям 35.02.04 «Технология комплексной переработки древесины» дневного отделения.

Методическое пособие включает программы по темам разделов и теоретический курс лекций. Методическое пособие составлено с целью оказания помощи студентам в самостоятельном изучении материала, поможет выполнить и защитить лабораторные работы и подготовиться к сдаче экзамена.

Список использованных источников

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. — 2-е изд. испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 624 с. — ISBN 978-5-8114-1061-3. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/210482>.
2. Леонович, А. А. Физика и химия полимеров: учебное пособие для вузов / А. А. Леонович. — Санкт-Петербург: Лань, 2021. — 104 с. — ISBN 978-5-8114-7406-6. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/176869>.
3. Сафин, Р. Г. Технологические процессы и оборудование деревоперерабатывающих производств: учебник/Р.Г.Сафин; Казанский национальный исследовательский технологический университет. — 3-е изд., исправ., перераб. — Казань: Казанский научно-исследовательский технологический университет (КНИТУ), 2018. — 744 с.: ил., табл., схем. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=612747>. — Библиогр.: с. 730-736. — ISBN 978-5-7882-2471-8. — Текст: электронный.
4. Введение в специальность «Химическая переработка древесины»: учебное пособие : [16+] / сост. Л. Н. Герке ; Федеральное агентство по образованию, Казанский государственный технологический университет. — Казань: Казанский научно-исследовательский технологический университет (КНИТУ), 2010. — 127 с. : ил., табл., схем. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=258922>.