

Федеральное агентство по образованию

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Кафедра комплексной химической переработки древесины

ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

**Учебно-методическое пособие
Рабочая программа
Контрольные задания**

Факультет - заочный

Направление 240000 «Химическая технология и биотехнология»

**Специальность 240406 (260300) «Технология химической
переработки древесины»**

**Санкт-Петербург
2006**

УДК 676.16(072)

Химия древесины и синтетических полимеров: учебно-методическое пособие, рабочая программа и контрольные задания / Сост. А.В. Буров, Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко; ГОУВПО СПбГТУ РП. СПб., 2006., 43 с.

В учебно-методическом пособии в сжатом виде изложены теоретические основы курса, что облегчает усвоение дисциплины. Приведена рабочая программа дисциплины «Химия древесины и синтетических полимеров», составленная в соответствии с Государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по направлению 240000 «Химическая технология и биотехнология» и по специальности 240406 (260300) «Технология химической переработки древесины». Настоящее издание предназначено для студентов IV и V курсов заочного факультета, обучающихся по данной специальности. Кроме кратких пояснений по изучению курса, изложены требования к уровню освоения содержания дисциплины, раскрыто содержание дисциплины, включены варианты заданий по контрольной работе, приложен список литературы и ресурсы Интернет для самостоятельного освоения дисциплины и выполнения контрольных работ.

Рецензент: доцент кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов СПбГТУ РП, канд. техн. наук Василев В.М.

Подготовлены и рекомендованы к печати кафедрой комплексной химической переработки древесины ГОУ ВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол № 8 от 2 октября 2006г.)

Утверждены к изданию методической комиссией химико-технологического факультета ГОУ ВПО СПбГТУ РП (протокол № 2 от 10 октября 2006 г.)

Рекомендовано Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия

© ГОУ ВПО Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2006

I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КУРСА

Курс «Химия древесины и синтетических полимеров» является специальной дисциплиной технологического цикла, изучение которой базируется на предшествующих общетеоретических и общетехнических дисциплинах (общая и неорганическая химия, аналитическая химия, органическая химия с основами биохимии, физическая и коллоидная химия, физико-химические методы анализа). Изучаемый курс состоит из пятнадцати разделов:

1. Введение. Особенности древесного сырья

В этом разделе показывается значение изучаемой дисциплины для технологии химической переработки древесины. Дается понятие о древесине как об освобожденной от коры части ствола, ветвей и корней дерева. Отражаются особенности древесного сырья, связанные с его источниками:

- принадлежность к хвойным или лиственным древесным породам и к конкретному ботаническому виду как главные факторы, определяющие качество древесины;

- леса как основной источник древесины и их многофункциональная роль в жизни человека и всей биосферы;

- деревья как источник промышленной древесины; проблема использования всей биомассы дерева, обусловленная ее сложным компонентным составом (древесина, кора и древесная зелень) и анатомическим строением дерева.

2. Химический состав древесины

В разделе показывается, что древесина является ценным углеродсодержащим сырьем с небольшой примесью минеральных веществ (зольность порядка 0,5 %). Некоторая часть древесины (обычно до 5 %) может извлекаться (экстрагироваться) из нее водой и органическими растворителями. Основную массу древесины составляют структурные компоненты – целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Они образуют стенки древесных клеток и относятся к полимерам. Сложность их строения, строения клеточной стенки и древесины в целом весьма затрудняет их выделение и химический анализ древесины.

Химический состав древесины, главным образом, определяется ее принадлежностью к той или иной древесной породе, но имеются существенные различия в химическом составе древесины хвойных и лиственных пород. В древесине хвойных больше лигнина (28...32 %), чем у лиственных (18...26 %). Гемицеллюлоз в древесине лиственных примерно в полтора раза больше, чем в древесине хвойных, и они отличаются по составу. Гемицеллюлозы лиственных это ксиланы (20...25 %) с небольшой примесью

глюкоманнанов (0,5...3,0 %), тогда как у хвойных более ощутима массовая доля глюкоманнанов (8...14 %), чем ксиланов (5...12 %). Целлюлоза главный компонент древесины и ее массовая доля (40...50 %) не определяется принадлежностью к хвойным или лиственным древесным породам.

3. Общие сведения о полимерах и структуре макромолекул

Раздел содержит общие сведения о полимерах как высокомолекулярных соединениях, в гигантских молекулах которых можно выделить многократно повторяющиеся структурные единицы – звенья. На примере полимеров древесины раскрывается классификация полимеров по ряду признаков. Особое внимание уделяется пространственной структуре макромолекул и ее влиянию на свойства полимерных материалов. В древесине присутствуют полимеры со всеми тремя основными типами пространственной структуры макромолекул – линейной (целлюлоза), разветвленной (гемицеллюлозы) и сетчатой (лигнин). Более детально рассматривается химическое строение целлюлозы.

Целлюлоза – линейный стереорегулярный гомополисахарид, макромолекулы которого образованы в-D-глюкопиранозными звеньями, соединенными 1,4-гликозидными связями. В макромолекуле целлюлозы различают повторяющиеся и концевые звенья, последние двух типов – редуцирующие и нередуцирующие. Среднее число мономерных звеньев в макромолекуле – степень полимеризации – природной целлюлозы достаточно велика, так у древесной целлюлозы СП ~ 10000.

4. Методы получения полимеров

Синтез природных полимеров контролируется ферментами, что позволяет получить, например, полимеры с одинаковыми макромолекулами или стереорегулярные полимеры. В промышленности организовано производство исходных веществ – мономеров или олигомеров, на базе которых затем получают синтетические полимеры в виде полимерных материалов и изделий.

Полимеры образуются в ходе реакции полимеризации, которая может иметь цепной или ступенчатый механизм, соответственно различают аддиционную и конденсационную полимеризации. Свойства полимеров будут определяться не только природой исходных мономеров, но и условиями проведения полимеризации.

5. Физическая структура полимеров

Под физической структурой понимают устойчивое расположение отдельных частей тела (атомов, молекул и более сложных образований) в пространстве, обусловленное физическим взаимодействием. У полимеров можно выделить два уровня структуры – молекулярный и надмолекулярный. На первом уровне рассматривают конформацию макромолекулы и ее отдельных звеньев. Конформация макромолекулы, т.е. расположение ее атомов в пространстве, может меняться в результате особого вида теплового

движения – внутреннего вращения фрагментов макромолекулы друг относительно друга. Гибкость макромолекул, или способность к изменению конформации, определяет многие свойства полимерных материалов.

Под надмолекулярной структурой понимают способ упаковки макромолекул в пространственно выделяемых элементах, форму и размеры этих элементов, характер их взаимного расположения и долю общего объема, приходящуюся на эти элементы. Так, в природной целлюлозе можно выделить участки с дальним порядком в расположении атомов и мономерных звеньев, образующих кристаллическую решетку с определенными параметрами элементарной ячейки. Эти кристаллические участки – кристаллиты имеют вытянутую форму с поперечным размером порядка 2...5 нм и длиной от нескольких десятков до сотни и более нанометров. Макромолекулы в кристаллитах укладываются параллельно друг другу. Длина макромолекул (порядка 5 мкм при СП = 10000) значительно превышает длину кристаллита, поэтому макромолекулы переходят из одного кристаллического участка в другой, проходя последовательно через кристаллические и некристаллические участки. Строгой границы раздела между этими участками не существует. Кристаллиты и макромолекулы ориентируются вдоль одного того же направления, образуя еще один элемент пространственной структуры целлюлозы – микрофибриллу. Микрофибриллы – вытянутые, волокнообразные элементы структуры с поперечными размерами 15...30 нм и неопределенной длины. Наличие в структуре микрофибрилл придает природной целлюлозе фибриллярность; целлюлоза при механических воздействиях разрушается на фрагменты вытянутой формы – целлюлозные фибриллы. Доля кристаллических участков (степень кристалличности) в целлюлозе может достигать 70 % и более, в зависимости от природы целлюлозы.

Таким образом, целлюлоза – аморфно-кристаллический фибриллярный полимер. Физическая структура природной целлюлозы создается при биосинтезе и закрепляется межмолекулярным взаимодействием, в котором особое место занимают водородные связи. Внутримолекулярные водородные связи делают целлюлозу жесткоцепным полимером, а межмолекулярные водородные связи играют активную роль не только в формировании физической структуры целлюлозы, но и в межволоконном связеобразовании при получении бумаги.

6. Релаксационные состояния и свойства полимеров

Релаксационные состояния полимеров – это физические состояния, отличающиеся деформационными характеристиками. Под релаксацией понимают происходящий во времени переход в равновесное состояние. При таком переходе меняется физическая структура полимера из-за подвижности ее отдельных фрагментов. Если фрагменты макромолекулы не обладают подвижностью, то изменение физической структуры полимера будет происходить в результате искажения валентных углов и химических связей.

В таком релаксационном состоянии полимерный материал выдержит без разрушения только небольшие деформации и они будут обратимыми (упругими). Это релаксационное состояние для аморфного полимера называется стеклообразным. При появлении подвижности кинетически независимых фрагментов макромолекулы – сегментов – деформация резко увеличивается, но остается обратимой; полимер находится в высокоэластическом состоянии. При появлении подвижности самих макромолекул деформация становится необратимой: полимер находится в вязкотекучем состоянии. Нахождение полимера в том или ином релаксационном состоянии определяет области его применения. Пластомеры эксплуатируют в стеклообразном состоянии в материалах конструкционного назначения, а эластомеры – в высокоэластическом состоянии в резиноподобных материалах.

Время релаксации зависит от размеров фрагмента, определяющего деформативность полимера. Для атомов это ничтожно малое время ($\sim 10^{-12}$ с), для сегментов – это уже осязаемое в ходе эксперимента время, а для макромолекул может иметь очень большие значения. Время релаксации экспоненциально зависит от температуры, резко уменьшаясь с ее увеличением. Следовательно, меняя температуру можно переводить полимер из одного релаксационного состояния в другое. Так, полимер, находящийся в стеклообразном состоянии, при повышении температуры может перейти в высокоэластическое, а затем и в вязкотекучее состояние. Средние температуры этих переходов называют температурой стеклования (T_g) и температурой текучести (T_f), соответственно. Перевод полимера из одного релаксационного состояния в другое используют при переработке полимерных материалов.

Полимеры древесины имеют высокие значения температуры стеклования: для аморфных участков целлюлозы ~ 220 °С (температура плавления кристаллитов ~ 450 °С), для гемицеллюлоз $200 \dots 220$ °С (снижаясь по мере уменьшения СП), для лигнина в древесине ~ 205 °С, что сильно затрудняет переработку древесины и ее полимеров.

7. Растворы полимеров

Растворение полимеров начинается с их набухания. При взаимодействии полимера с жидкостью на начальной стадии небольшие молекулы жидкости диффундируют в полимер, что и приводит к увеличению его объема. Набухание может быть ограниченным и неограниченным, последнее завершается растворением. На эти процессы влияют природа полимера и растворителя, размеры макромолекул и их пространственная структура и гибкость, надмолекулярная структура полимера.

Полимеры древесины отличаются по растворимости. Целлюлоза неограниченно набухает в некоторых концентрированных минеральных кислотах; в разбавленных кислотах и щелочах и в воде набухание ограниченное межкристаллитное, а в концентрированных растворах щелочей

набухание ограниченное внутрикristаллитное. Гемиллюлозы в воде и разбавленных минеральных кислотах не растворяются, но могут растворяться в водных растворах щелочей, растворимость при этом зависит от концентрации и природы щелочи. Лигнин как сетчатый полимер способен только к ограниченному набуханию в полярных растворителях. При делигнификации лигнин переводят в раствор, разрушая его сетчатую структуру.

Пластифицированные полимеры можно рассматривать как концентрированные растворы полимеров. Под пластификацией понимают введение в полимерный материал специальных веществ – пластификаторов с целью повышения его эластичности и/или пластичности для улучшения технологических и/или эксплуатационных характеристик полимерного материала. При пластификации снижаются температуры релаксационных переходов. Пластификация может происходить как на структурном, так и на молекулярном уровнях.

Для полисахаридов древесины хорошим пластификатором является вода, способная снижать их T_c до $-15\dots-20$ °С. На лигнин пластифицирующее действие оказывает только небольшое количество воды, понижая его T_c до 115 °С. Для повышения эффекта пластификации водой лигнин химически модифицируют, например сульфатируют. Используя пластифицирующее действие воды, по существующим технологиям из древесины получают волокнистые полуфабрикаты, а из них бумагу и картон.

8. Молекулярная масса и полидисперсность полимеров

Молекулярная масса – одна из важнейших характеристик полимерных материалов. Однако, полимерным материалам присуща полидисперсность – неоднородность по размерам макромолекул. Это делает молекулярную массу полимера средней величиной, значение которой зависит от метода усреднения. Наиболее часто определяют среднечисловую, среднемассовую и средневязкостную молекулярную массу.

Отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой для полидисперсного образца > 1 и может использоваться для оценки степени полидисперсности. Более точную картину полидисперсности дает молекулярно-массовое распределение, т.е. соотношение молекул с разной молекулярной массой в данном образце полимера. Молекулярно-массовое распределение устанавливают с помощью фракционирования – разделения образца полимера на части (фракции), отличающиеся по молекулярной массе. Фракционирование может быть аналитическим (построение кривых молекулярно-массового распределения без выделения отдельных фракций) и препаративным (с выделением отдельных фракций). При фракционировании применяют гель-хроматографию, седиментацию в ультрацентрифуге, а также используют зависимость растворимости макромолекул от их размера (фракционное растворение и осаждение). Кривые молекулярно-массового распределения бывают двух типов: дифференциальные и интегральные.

Дифференциальная кривая наглядно показывает характер молекулярно-массового распределения (унимодальное, бимодальное или полимодальное), а интегральная позволяет оценить долю конкретной фракции.

9. Химические превращения полимеров

У полимеров различают реакции мономерных звеньев и реакции макромолекул. В первом случае химические свойства полимера определяет строение мономерного звена, во втором – строение макромолекулы в целом. К реакциям мономерных звеньев относят реакции функциональных групп повторяющихся звеньев, реакции внутривзвенных перегруппировок. К реакциям макромолекул можно отнести реакции деструкции, в ходе которых уменьшается СП, реакции сшивания полимерных цепей и реакции концевых звеньев.

Химические реакции приводят к химическому превращению полимера, т.е. к изменению его химического состава и структуры макромолекулы. Химические превращения могут быть полимераналогичными (меняется химический состав и природа функциональных групп мономерных звеньев без изменения СП), внутримолекулярными (уменьшение длины полимерных цепей, появление в них циклических структур) и межмолекулярными (сшивание полимерных цепей). Небольшая степень химического превращения существенно меняет свойства полимера, что используют для химического модифицирования полимерных материалов.

При переработке, хранении и эксплуатации полимерного материала с ним происходят различного рода физические и химические превращения, приводящие к ухудшению его свойств. Совокупность таких превращений называют старением полимера. С целью замедлить или подавить процессы, ответственные за старение, проводят стабилизацию полимеров. Для стабилизации очень часто в полимер вводят специальные вещества – стабилизаторы, например, антиоксиданты, препятствующие развитию окислительных процессов в полимере.

10. Химические превращения целлюлозы

Химические свойства целлюлозы определяют гидроксильные группы мономерных звеньев и гликозидные связи между звеньями, кроме того в некоторых превращениях участвуют скрытые альдегидные группы редуцирующих концевых звеньев. Для целлюлозы в реакциях функциональных групп характерно дробное поведение, приводящее к получению композиционно неоднородного продукта химического превращения. Результат химического превращения оценивается средней степенью химического превращения. Так, для производных целлюлозы используют среднюю степень замещения – число прореагировавших гидроксильных групп, приходящихся в среднем на одно повторяющееся звено.

В гетерогенных реакциях целлюлозы велика роль ее надмолекулярной структуры. Кристаллические участки целлюлозы могут быть недоступны для реагента. С целью повышения реакционной способности целлюлозы меняют ее физическую структуру, например, с помощью активации обработкой полярными жидкостями или с помощью мерсеризации. Иногда реакции придают квазигомогенный характер, обеспечивая внутрикристаллитное набухание и быстрое проникновение реагента внутрь кристаллитов. Такие реакции называют пермутоидными.

Техническая целлюлоза – волокнистый полуфабрикат, получаемый делигнификацией растительного сырья. Она может быть небеленой, беленой и для химической переработки (облагороженная).

Реакционную способность целлюлозы для химической переработки, обычно, оценивают не по скорости химической реакции, а по ее пригодности к конкретному виду химической переработки. Чистоту такой целлюлозы оценивают по массовой доле б-целлюлозы, пентозанов, смол и других примесей.

Один из распространенных методов изменения физической структуры целлюлозы – обработка растворами щелочей. Если раствор разбавленный, то набухание целлюлозы межкристаллитное. В концентрированных растворах щелочи набухание внутрикристаллитное с полной перестройкой кристаллической структуры целлюлозы, при этом образуется, так называемая, щелочная целлюлоза. Активацию целлюлозы обработкой раствором гидроксида натрия используют при производстве простых эфиров целлюлозы; производство вискозных волокон и пленок начинают с получения щелочной целлюлозы.

После отмывки водой щелочи от щелочной целлюлозы получается мерсеризованная целлюлоза, кристаллические участки которой имеют структуру целлюлозы II. Общее название целлюлоз с кристаллической решеткой целлюлозы II – гидратцеллюлоза. Гидратцеллюлозу можно получать разными способами, в том числе, регенерацией целлюлозы из ее растворов или из производных целлюлозы (регенерированная целлюлоза). Примером гидратцеллюлозных волокон и пленок являются вискозные волокна и пленки, получаемые регенерацией целлюлозы из ее ксантогенатов.

Деструкция целлюлозы может существенно снизить прочностные характеристики целлюлозных волокон. Однако, в некоторых случаях для уменьшения вязкости растворов целлюлозы и ее производных проводят контролируемую деструкцию целлюлозы.

В кислой среде целлюлоза подвергается сольволитической деструкции, т.е. обменной реакции с молекулами растворителя, приводящей к расщеплению гликозидных связей. Наиболее распространена гидролитическая деструкция с участием молекул воды (гидролиз). Скорость гидролиза целлюлозы увеличивается с ростом температуры и кислотности. В разбавленных растворах кислот целлюлоза набухает межкристаллитно; для

молекул воды доступны только аморфные участки, что делает целлюлозу трудногидролизуемым полисахаридом. Так как при гидролизе происходит статистическая деструкция гликозидных связей (деградация), наряду с твердым остатком (гидроцеллюлоза) образуется целый ряд растворимых в воде продуктов гидролиза – D-глюкоза, олигосахариды и целлодекстрины. В концентрированных минеральных кислотах, в которых целлюлоза набухает внутрикристаллитно, гидролиз проходит по всей массе целлюлозы. Высокая кислотность и недостаток воды способствуют протеканию реакции обратной гидролизу (реверсия). В результате образуется смесь олигосахаридов. Для получения глюкозы гидролизат подвергают дополнительному гидролизу (инверсия), разбавляя водой и повышая температуру.

В щелочной среде происходит деградация и деполимеризация целлюлозы. Деградация обусловлена, в первую очередь, окислением целлюлозы с образованием карбонильных групп, способствующих реакции в-элиминирования с расщеплением гликозидных связей. Целлюлоза в щелочной среде легко окисляется присутствующим молекулярным кислородом, что и делает ее неустойчивой к окислительной деструкции. При повышенных температурах (150 °С и более) также происходит слабая гидролитическая деструкция.

Альдегидная группа в редуцирующем концевом звене способствует отщеплению этого звена от макромолекулы. В макромолекуле при этом образуется новое редуцирующее концевое звено, которое отщепляется и т.д. Эту деполимеризацию, называемую пилингом, прерывает реакция стабилизации. В основе деполимеризации и стабилизации целлюлозы лежит реакция в-элиминирования: от редуцирующего концевого звена в первом случае отщепляется макромолекула (в-алкоксиэлиминирование), во втором случае – молекула воды (в-гидроксиэлиминирование). Скорость в-алкоксиэлиминирования выше скорости в-гидроксиэлиминирования, поэтому макромолекула целлюлозы теряет 40...65 звеньев, прежде чем происходит стабилизация концевого звена. Однако в результате деградации целлюлозы образуются новые редуцирующие концевые звенья, и деполимеризация возобновляется.

В целлюлозе можно избирательно окислять альдегидные и гидроксильные группы. Селективное окисление применяют для получения препаратов окисленной целлюлозы, называемых оксигеллюлозой. Оксигеллюлозы бывают восстановительного и кислотного типов.

Целлюлозу для химической переработки используют для производства искусственных волокон и пленок и производных целлюлозы. В зависимости от химической природы, степени химического превращения и степени полимеризации производные целлюлозы могут приобретать разнообразные уникальные характеристики (растворимость в органических растворителях, разбавленных растворах щелочи и даже в воде, хорошие волокно- и пленкообразующие свойства, высокую скорость горения и т.д.)

11. Строение и свойства древесины

Макроскопическое строение ствола дерева изучают на трех разрезах – поперечном, продольном радиальном и продольном тангенциальном. На поперечном разрезе видны сердцевина, собственно древесина (ксилема), камбий и кора. Серцевина обеспечивает рост дерева в высоту. Древесина выполняет проводящие (восходящий ток), опорные и запасующие функции, и образуется в результате деления клеток камбия. Ежегодный прирост древесины – годичный слой состоит из ранней и поздней древесины. Годичные слои пересекаются сердцевинными лучами, идущими в направлении от сердцевины к коре. Серцевинные лучи накапливают резервные вещества. Строение и свойства образующейся древесины меняются с возрастом, поэтому различают ювенильную и зрелую древесину. С возрастом могут происходить и другие изменения в стволе дерева. У некоторых древесных пород центральная часть ствола темнеет и теряет проводящие функции. Этот процесс называют образованием ядра, а соответствующие древесные породы – ядровыми (сосна, лиственница, дуб и др.). Периферическая часть древесины, сохраняющая проводящие функции, называется заболонь. При постоянном воздействии на дерево, приводящим к его отклонению от вертикальной оси, образуется, так называемая, реактивная древесина. У хвойных это сжатая древесина (крень), у лиственных – тяговая. Снаружи ствол дерева покрыт корой. Внутренняя часть коры – луб выполняет проводящие (нисходящий ток) и запасующие функции, а внешняя – корка – покровные и защитные.

Древесина состоит из клеток. Клетки, выполняющие одинаковые функции, образуют ткани (проводящие, опорные, запасующие). Клетки разных тканей отличаются по строению и составу, поэтому после образования новой клетки в результате деления клетки камбия, происходит ее дифференциация. Дифференциация включает следующие стадии: увеличение размеров клетки, утолщение клеточной стенки и лигнификацию.

В древесине различают паренхимные и прозенхимные клетки. Паренхимные клетки имеют примерно одинаковые размеры по всем трем направлениям и долгое время остаются живыми. Они образуют сердцевину, сердцевинные лучи и древесную паренхиму. В древесине некоторых хвойных пород паренхимные клетки участвуют в формировании смоляных ходов. Прозенхимные клетки имеют вытянутую форму и, обычно, быстро отмирают. В древесине они образуют опорные и проводящие ткани. Сильно вытянутые прозенхимные клетки в ЦБП называют древесными волокнами. У паренхимных клеток древесины размеры обычно не превышают 0,1 мм. Строение древесины хвойных и лиственных пород имеет существенные отличия.

Древесина хвойных – весьма однородное по морфологическому составу сырье. Свыше 90 % объема приходится на трахеиды – сильно вытянутые прозенхимные клетки с кососрезанными концами. Длина трахеид достигает 2...5 мм, ширина 0,02...0,08 мм. Различают ранние и поздние трахеиды. У ранних трахеид тонкие стенки и широкие полости, у поздних – толстые стенки и узкие полости. Ранние трахеиды значительно шире поздних (отношение длины к ширине у ранних порядка 100, у поздних ~ 200).

Древесина лиственных менее однородна. 60...70 % объема занимают волокна либриформа. Эти древесные волокна имеют сильно вытянутые концы (веретенообразная форма), толстые стенки и узкие полости. Их длина 0,3...2,0 мм, а отношение длины к ширине 40...60. Другой анатомический элемент – сосуды – длинные широкополостные тонкостенные трубки (20...30 % объема древесины), образованные вертикальными рядами прозенхимных клеток, называемых члениками сосудов. В горизонтальных перегородках этих клеток образуются крупные отверстия – перфорации. Длина члеников 0,2...1,3 мм, а ширина очень сильно меняется (0,02...0,50 мм), отношение длины к ширине в среднем 6...10. Доля паренхимных клеток – 10 % и более.

Таким образом, древесное волокнистое сырье содержит два типа волокон: пластинчатые (ленточные) и трубчатые. У пластинчатых волокон (ранние трахеиды) при получении бумаги в ходе прессования полости смыкаются, у трубчатых (поздние трахеиды, волокна либриформа) – нет, что повышает шероховатость поверхности бумаги. Волокна хвойных примерно в два раза длиннее и шире волокон лиственных. В ЦБП древесина хвойных – длиноволокнистое сырье с хорошими прочностными характеристиками, древесина лиственных – коротковолокнистое сырье с несколько худшими прочностными характеристиками. У лиственных в составе сырья присутствуют членики сосудов. Узкие и длинные членики увеличивают содержание волокон. Широкие членики с тонкими стенками при производстве бумаги сплющиваются и разрушаются, попадая на поверхность листа они повышают пылимость бумаги и ухудшают качество печати из-за их выщипывания с поверхности. Присутствие члеников сосудов придает бумаге пухлость, что используют для получения бумаг с хорошими впитывающими свойствами.

Следует отметить, что древесина хвойных и лиственных по-разному пропитывается растворами химических реагентов. У хвойных жидкость при пропитке древесины двигается по полостям трахеид и через поры – неутолщившиеся участки клеточной стенки с мельчайшими отверстиями, а затем химические реагенты диффундируют в толщу клеточной стенки. У лиственных жидкость быстро перемещается по сосудам. В любом случае скорость пропитки вдоль волокон выше, чем поперек, поэтому критическим размером для равномерной химической переработки древесины является толщина технологической щепы.

Древесина является анизотропным капиллярно-пористым гигроскопическим материалом. У анизотропных материалов в отличие от изотропных значения характеристик зависят от направления их измерения. Анизотропию древесине придает ее слоистость и волокнистость, а также разная ориентация тканей относительно оси ствола. Поэтому в древесине выделяют три направления – аксиальное (вдоль волокон), радиальное (поперек волокон вдоль сердцевинных лучей) и тангенциальное (поперек волокон и сердцевинных лучей).

Древесине присуща пористость – наличие пустот, не заполненных материалом древесины. Пористость определяют для древесины в абсолютно сухом состоянии как долю пустот в общем объеме. У отечественных древесных пород пористость лежит в пределах от 40 до 77 %. Поперечные размеры пустот в древесине меньше капиллярной постоянной воды (3,8 мм при 20 °С), т.е. при контакте с водой наблюдаются такие капиллярные явления, как капиллярная пропитка и капиллярная конденсация. Древесину относят к капиллярно-пористым материалам, подчеркивая этим наличие пустот разных размеров. Для капиллярно-пористых материалов характерно присутствие свободной и связанной воды. Свободная вода содержится в полостях клеток и межклетниках, тогда как связанная – в мельчайших пустотах клеточной стенки.

Древесина гигроскопический материал, т.е. способна поглощать пары воды из окружающей атмосферы. Гигроскопичность древесине придают гидрофильность полимеров клеточной стенки и наличие капилляров. Полимеры древесины поглощают молекулы воды и, кроме того, вода конденсируется в микрокапиллярах клеточной стенки. Гигроскопическая вода это связанная вода, которая содержится в клеточной стенке; при ее поглощении древесина набухает, что приводит к изменению большинства ее характеристик. При погружении в воду максимально набухшей древесины она поглощает дополнительное количество воды. Эта избыточная вода относится к свободной воде.

Из-за гигроскопичности в древесине всегда присутствует вода, содержание которой оценивают, определяя влажность (доля воды, выраженная к массе влажной древесины) или влагосодержание (доля воды, выраженная к массе абсолютно сухой древесины). Абсолютно сухой древесиной называют древесину, высушенную при 103 ± 2 °С до постоянной массы. Кроме того, различают и другие влажностные состояния древесины: воздушно-сухая древесина, свежесрубленная, мокрая и т.д.

Плотность (масса единицы объема) – одна из важнейших технологических характеристик древесины. Плотность материала клеточных стенок древесины (плотность древесинного вещества) примерно одинаковая для всех древесных пород и принята равной 1530 кг/м^3 . На плотность древесины влияют пористость и влажность, поэтому плотность, как и другие характеристики древесины, определяют при постоянной влажности. По

плотности при влажности 12 % отечественные древесные породы подразделяют на три группы: с малой плотностью (540 кг/м^3 и меньше) – сосна, ель, пихта, осина, тополь; средней плотности ($550 \dots 740 \text{ кг/м}^3$) – лиственница, береза, дуб; высокой плотности (750 кг/м^3 и больше) – отдельные виды березы и дуба. Поскольку твердость древесины зависит от ее плотности, деление древесных пород на мягкие, твердые и очень твердые полностью соответствует их делению по плотности. Древесину мягких пород можно использовать в производстве древесной и термомеханической масс, тогда как для твердых пород требуется предварительная химическая обработка (химико-термомеханическая масса). В технологических расчетах используют базисную плотность – отношение массы образца абсолютно сухой древесины к его объему в максимально набухшем состоянии.

Древесина является ценным волокнистым сырьем для ЦБП, которому, однако, присуща вариативность (изменчивость). Главный фактор, определяющий свойства древесины – древесная порода. В мировой ЦБП используется древесина около 30 видов хвойных и примерно столько же лиственных. В России древесное сырье еще более однородно по породному составу, однако разнообразие климатических условий существенно влияет на его свойства. Так, древесина одной и той же породы в зависимости от региона может отличаться по базисной плотности на 10...25 %. Также на свойства древесины влияют влажность, возраст срубленных деревьев, условия и сроки хранения, наличие окраски, гнили, реактивной древесины, ядровой древесины, сучков, степень окорки.

12. Строение и состав клеточной стенки древесных волокон

Клеточная стенка состоит из отдельных слоев, отличающихся химическим составом и физической структурой. Стенки соседних клеток прочно соединены межклеточным веществом (срединной пластинкой, ML), образованным лигнином с небольшой примесью пектиновых веществ. Толщина ML $0,2 \dots 0,5 \text{ мкм}$, первичной стенки (P) – $0,1 \dots 0,3 \text{ мкм}$, слоя S_1 вторичной стенки – $0,1 \dots 0,3 \text{ мкм}$, слоя S_2 – $2 \dots 6 \text{ мкм}$, слой S_3 – $0,1 \dots 0,2 \text{ мкм}$. При механических и другого рода воздействиях древесную ткань можно разделить на две фракции: сложную срединную пластинку (две соседние первичные стенки и соединяющее их межклеточное вещество) и вторичную стенку. Сложная срединная пластинка сильно лигнифицирована: массовая доля лигнина достигает 60...90 %. Во вторичной стенке доля лигнина значительно меньше: у трахеид – 20...25 %, у волокон либриформа – 12...15 %. Однако из-за массивности вторичной стенки именно в ней содержится основная часть всего лигнина (70...85 %). Доля углеводной части постоянно увеличивается при переходе от межклеточного вещества к середине слоя S_2 , оставаясь затем постоянной или несколько уменьшаясь. Меняется и состав углеводной части, если в ML это пектиновые вещества, то в первичной стенке они постепенно замещаются на целлюлозу и гемицеллюлозы. Доля

целлюлозы в углеводной части первичной стенки до 40 %, слоя S_1 – 50...60 %, слоя S_2 – 60...75 %, слоя S_3 – не более 50 %.

Ультраструктура слоев клеточной стенки древесных волокон определяется целлюлозными микрофибриллами. В межклеточном веществе они отсутствуют. В первичной стенке их объем не превышает 15 %, и они образуют рыхлую слегка упорядоченную сетку. Во вторичной стенке микрофибриллы располагаются параллельно друг к другу под определенным углом к оси волокна, создавая спиралевидную структуру. Слой S_1 переходной, он состоит из нескольких тонких слоев – ламелл с чередующимся направлением плоских спиралей. Слой S_2 также ламеллярен, он содержит от нескольких десятков до более сотни ламелл с одинаковым направлением крутых спиралей. Угол наклона фибрилл к оси волокна 5...10° в ранней древесине и 20...30° в поздней. Структура слоя S_3 напоминает структуру S_1 .

Таким образом, древесина представляет собой природный полимерный композиционный материал, в котором связующее – лигноуглеводная матрица, а наполнитель – целлюлозные фибриллы. Вода, содержащаяся в древесине, пластифицирует ее полимеры. При этом пектиновые вещества, гемицеллюлозы и аморфные участки целлюлозы находятся в высокоэластическом состоянии, а лигнин в стеклообразном. Характер разрушения такого композиционного материала определяется не только его структурой, но и релаксационным состоянием элементов этой структуры.

При производстве древесной массы лигнин и кристаллические участки целлюлозы делают древесную ткань жесткой, деструкция проходит по всему материалу. В волокнистом полуфабрикате будет содержаться много разрушенных волокон (мелочь) и пучков, не разделившихся волокон (крупная фракция). Предварительное пропаривание щепы в производстве термомеханической массы повышает температуру древесины выше температуры размягчения лигнина. Сложная срединная пластинка размягчается, а вторичная стенка остается относительно жесткой. При размоле разрушение пойдет преимущественно по сложной срединной пластинке и непрочно связанным между собой тонким ламеллам слоя S_1 . Предварительная химическая обработка в производстве химико-термомеханической и химико-механической масс повышает пластифицирующее действие воды и улучшает разделение древесины на отдельные волокна при последующем размоле.

Фибриллярность древесных и других растительных волокон – важнейшее условие получения бумаги. Наружная фибрилляция волокон при размоле увеличивает число межволоконных связей, а внутренняя фибрилляция насыщает клеточные стенки водой, делая волокна более гибкими. Самые прочные межволоконные связи создаются при участии фибрилл слоя S_2 . У волокон технической целлюлозы сложная срединная пластинка разрушается при варке, а остатки первичной стенки и слой S_1

удаляются при размоле. В результате, у целлюлозы в отличие от других волокнистых полуфабрикатов на поверхности волокон оказываются ламеллы слоя S_2 . Небольшой угол наклона фибрилл в этом слое уменьшает рубку волокон при размоле. Все это делает техническую целлюлозу самым прочным волокнистым полуфабрикатом.

13. Углеводная часть древесины

Углеводы древесины представлены, главным образом, полисахаридами, которые подразделяют на структурные (целлюлоза, гемицеллюлозы) и водорастворимые. К гемицеллюлозам относят нецеллюлозные полисахариды клеточной стенки. В отличие от целлюлозы, они могут растворяться в водных растворах щелочей и легко гидролизуются. Так же как и целлюлоза в воде они не растворяются. В состав гемицеллюлоз входят ксиланы и глюкоманнаны. Водорастворимые полисахариды делят на полисахариды и полиурониды, последние содержат звенья уроновых кислот и относятся к кислым полисахаридам. Название полисахарида обычно образуют из названий моносахаридов, звенья которых входят в макромолекулы данного полисахарида. При этом окончание -оза отбрасывается, а в конце наименования ставится -ан. Название смешанных полисахаридов, макромолекулы которых образованы несколькими типами моносахаридных звеньев, составляют из названий этих звеньев, располагая их в порядке возрастания доли звеньев в составе полисахарида, например, галактоглюкоманнан.

Методы выделения полисахаридов древесины можно разделить на три группы. К первой группе относятся методы, основанные на делигнификации. С помощью этих методов в лаборатории получают волокнистые препараты (холоцеллюлоза, целлюлоза), а в ЦБП – волокнистые полуфабрикаты (полуцеллюлоза, целлюлоза). Холоцеллюлоза – волокнистый остаток после делигнификации предварительно проэкстрагированной древесины. С ее помощью оценивают массовую долю структурных полисахаридов и их состав. Целлюлозу в лабораторных условиях получают, совмещая делигнификацию с мягким гидролизом. С помощью этого препарата определяют массовую долю целлюлозы.

Во вторую группу входят методы, основанные на разной растворимости полисахаридов в воде, водных растворах щелочей и некоторых органических растворителях (диметилсульфоксид). При варке целлюлозы растворимость полисахаридов приводит к их потерям, особенно в щелочных варках. В лаборатории эти методы используют для изучения строения полисахаридов, при этом для изучения структурных полисахаридов в качестве исходного материала используют холоцеллюлозу.

К третьей группе относятся методы, основанные на гидролизе полисахаридов, получаемые при этом растворы углеводов – гидролизаты используют в исследовательских и промышленных целях. Так, определив состав моносахаридов гидролизата и пересчитав его на полисахариды,

устанавливают массовые доли, так называемых, гексозанов, пентозанов и полиуронанов. В гидролизной промышленности гидролизаты идут на дальнейшую биохимическую и химическую переработку. Древесина лиственных относится к пентозансодержащему сырью, так как отличается от древесины хвойных повышенным содержанием пентозанов.

Гемицеллюлозы древесины это смешанные разветвленные полисахариды с невысокой средней степенью полимеризации (до 200). Главная цепь образована пиранозными звеньями моносахаридов, соединенными в-1,4-гликозидными связями. У ксиланов это звенья D-ксилозы, у глюкоманнанов – D-маннозы и D-глюкозы. Такая структура позволяет линейным и слаборазветвленным фрагментам макромолекул гемицеллюлоз плотно упаковываться с целлюлозными микрофибриллами. В результате эта небольшая часть гемицеллюлоз ведет себя как целлюлоза, и получила название целлюлозаны. К главной цепи гликозидными связями присоединены боковые звенья, при этом состав гемицеллюлоз у хвойных более сложен, чем у лиственных. Гемицеллюлозы лиственных это глюкуронооксиланы и глюкоманнаны, хвойных – арабиноглюкуронооксиланы и галактоглюкоманнаны. Гемицеллюлозы ацетилированы: у лиственных – ксиланы, у хвойных – глюкоманнаны. Ацетильные группы при нагревании древесины в воде отщепляются, и выделяющаяся уксусная кислота катализирует гидролиз полисахаридов, что используют для водного предгидролиза при получении целлюлозы для химической переработки. Массовая доля связанной уксусной кислоты в древесине лиственных составляет 3...6 %, что почти в два раза выше, чем у хвойных.

Водорастворимых полисахаридов в древесине обычно немного и они представлены, главным образом, арабиногалактаном, крахмалом и пектиновыми веществами. Исключение составляет древесина лиственницы, отличающаяся повышенным содержанием арабиногалактана. Арабиногалактан сильноразветвленный смешанный полисахарид, главная цепь которого образована галактопиранозными звеньями, соединенными в-1,3-гликозидными связями. Крахмалом называют резервный полисахарид растений. Это гомополисахарид – глюкан, состоящий из двух фракций – амилозы (15...25 %) и амилопектина (75...85 %). У амилозы линейные макромолекулы, в которых звенья D-глюкозы соединены б-1,4-гликозидными связями. У амилопектина сильноразветвленные макромолекулы с б-1,4- и б-1,6-гликозидными связями.

Пектиновые вещества – комплекс взаимосвязанных полисахаридов, в котором выделяют три части: арабинан, галактан и пектиновую кислоту. Пектиновая кислота образована звеньями галактуроновой кислоты с небольшой долей звеньев рамнозы. Основная масса пектиновых веществ (протопектин) в воде не растворяется из-за связывания карбоксильных групп соседних цепей двухвалентными катионами кальция и магния. Удаление катионов обработкой растворами комплексообразователей или сильными

кислотами делает пектиновые вещества водорастворимыми. Поскольку они участвуют в образовании межклеточного вещества и первичной стенки, их можно отнести и к структурным полисахаридам.

Деструкция полисахаридов понижает выход при варке целлюлозы и может повлиять на качество этого волокнистого полуфабриката, поэтому в курсе особое внимание уделяется реакциям деструкции. В кислой среде полисахариды древесины подвергаются гидролизу, так же как и для целлюлозы, существенными факторами при этом являются температура, кислотность среды и надмолекулярная структура полисахарида. Последний фактор делает часть полисахаридов трудногидролизуемыми. К легкогидролизуемым полисахаридам относят полисахариды, гидролизующиеся при кипячении в разбавленных растворах сильных минеральных кислот. Это основная масса гемицеллюлоз, аморфные участки целлюлозы и водорастворимые полисахариды. Остальные полисахариды (основная масса целлюлозы и целлюлозаны) считаются трудногидролизуемыми. Кроме того, при гидролизе проявляются конформационный и индуктивный эффекты. Изменение конформации мономерного звена при расщеплении гликозидной связи приводит к разной скорости этого процесса для разных звеньев, при этом наиболее устойчивой оказывается гликозидная связь в целлюлозе. Индуктивный эффект карбоксильной группы делает устойчивой гликозидную связь звена уроновой кислоты.

В щелочной среде полисахариды деструктируются, главным образом, из-за реакции в-элиминирования с расщеплением гликозидной связи. Эта реакция приводит к последовательному отщеплению редуцирующих концевых звеньев – деполимеризации. Кроме того, из-за легкого окисления полисахаридов молекулярным кислородом в щелочной среде, в макромолекулах образуются карбонильные группы, способствующие реакции в-элиминирования. В результате происходит деградация полисахаридов с образованием новых редуцирующих концевых звеньев. При повышенных температурах (более 150 °С) наблюдается деградация и из-за гидролиза.

Таким образом, при варках в кислой и щелочной средах полисахариды ведут себя по-разному. В условиях кислой сульфитной варки происходит гидролитическая деструкция полисахаридов с резким уменьшением их степени полимеризации. СП гемицеллюлоз сульфитной целлюлозы примерно в три раза меньше, чем сульфатной. Целлюлоза оказывается при этом самым устойчивым полисахаридом: потери целлюлозы практически не происходит, а СП сульфитной целлюлозы несколько выше СП сульфатной. Значительные потери легкогидролизуемых полисахаридов снижают экономическую эффективность переработки древесины лиственных пород. Проблему решает повышение рН (бисульфитная варка). Следует также отметить изменение состава гемицеллюлоз. Например, у хвойных О-ацетилгалактоглоукоманнан

превращается в глюкоманнан, а арабиноглюкуроноксиан – в глюкуроноксиан.

При щелочных варках (сульфатная, натронная) из-за деполимеризации и деградации полисахаридов происходит их потеря. Выход сульфатной хвойной целлюлозы меньше выхода сульфитной хвойной. Особенности строения макромолекул делают ксилан сравнительно устойчивым полисахаридом. Потери глюкоманнана повышает растворимость его небольших молекул в щелочном растворе. Макромолекулы ксилана, особенно обогащенные звеньями глюкуроновой кислоты, также растворяются. Однако при высоких температурах эти звенья отщепляются, и ксилан переосаждается на волокна. Переосаждению ксилана способствует и снижение концентрации щелочи. В результате поверхность волокон сульфатной целлюлозы обогащается ксиланом, что улучшает их бумагообразующие свойства. Однако, необходимо отметить, что звенья глюкуроновой кислоты в ксилане в результате в-элиминирования превращаются в звенья гексенуруновой кислоты, понижающие стабильность белизны волокон. Потери полисахаридов при щелочных варках можно уменьшить, окисляя альдегидные группы редуцирующих концевых звеньев (варки с антрахиноном, полисульфидные варки).

14. Лигнин

Лигнин – ароматический многофункциональный полимер с сетчатой структурой, образованной арилпропановыми звеньями (C_6-C_3), соединенными различными простыми эфирными и углерод-углеродными связями. Лигнин придает стенкам волокон и древесине в целом жесткость. Лигнин, содержащийся в древесине, называют природным. В лаборатории, выделяя лигнин, получают его препараты (сернокислотный лигнин, лигнин молотой древесины, нативный лигнин, диоксанлигнин и т.д.). Выделенный в промышленных условиях лигнин называют техническим (лигносульфонаты, сульфатный лигнин, гидролизный лигнин).

Лигнин – аморфный термопластичный полимер. Способность лигнина размягчаться при повышении температуры используют для переработки лигнифицированных материалов (производство древесных плит, механических масс, гофрокартона). Сетчатая структура лигнина препятствует его растворению, поэтому при делигнификации ее разрушают, применяя химические реагенты. Растворимость образующихся фрагментов лигнина зависит от их размеров, природы и степени химического превращения лигнина и природы растворителя. Варку целлюлозы проводят в водной среде. Лигнин в воде не растворяется, поэтому его переводят в водорастворимую солевую форму (лигносульфонаты, феноляты). При отбелке продукты деструкции остаточного лигнина отмывают щелочными растворами.

Элементный состав лигнина отличается повышенным содержанием углерода (массовая доля до 60...65 %). Мономерные звенья лигнина часто

называют фенилпропановыми единицами (ФПЕ). Различают три типа этих единиц: *n*-гидроксифенилпропановые, гваяцилпропановые и сиригилпропановые. Лигнин хвойных пород гваяцильный, тогда как у лиственных гваяцил-сиригильный. Соответственно, метоксильных групп больше в лигнине лиственных (массовая доля до 20...22%), чем в лигнине хвойных (15...17 %). Массовая доля гидроксильных групп 10...11 %, т.е. 1,1...1,2 группы на ФПЕ. Из них только 0,2...0,3 приходится на фенольные гидроксильные группы. Следовательно, в природном лигнине доля нефенольных ФПЕ (со связанным фенольным гидроксидом) значительно превышает долю фенольных ФПЕ (со свободным фенольным гидроксидом). Остальных функциональных групп в лигнине существенно меньше: карбонильных – порядка 0,2 группы на ФПЕ, б,в-двойных связей – 0,1 на ФПЕ и карбоксильных групп не более 0,05 на ФПЕ.

Самый распространенный тип связи между ФПЕ в природном лигнине – простая эфирная связь в–О–4 (до 0,5...0,6 на ФПЕ). Простых эфирных связей б–О–4 в лигнине не более 0,2 на ФПЕ. При варке целлюлозы расщепление простых эфирных связей обеспечивает деструкцию лигнина, тогда как С–С-связи стабильны. Среди С–С-связей распространены в–5 (0,2 на ФПЕ), 5–5 (0,05 на ФПЕ у лиственных и 0,10...0,25 у хвойных) и в–1 (0,07 на ФПЕ).

В древесине лигнин тесно взаимосвязан с нецеллюлозными структурными полисахаридами, образуя так называемый лигноуглеводный комплекс. Лигноуглеводный комплекс имеет структуру взаимопроникающих полимерных сеток, в которой к трехмерной сетке лигнина добавляется сетка, образованная за счет химического связывания лигнина с макромолекулами полисахаридов. В лигноуглеводном комплексе выделяют три типа химических связей лигнина с полисахаридами: простую эфирную, сложноэфирную и фенилгликозидную. Наличие такого комплекса сильно затрудняет разделение полимеров древесины.

Химические свойства лигнина определяются его ароматической природой, функциональными группами, структурой мономерных звеньев и типом связей между ними. В соответствии с природой реагирующих частиц (реагентов) при расщеплении химических связей и образовании новых различают гетеролитические (ионные) и гомолитические (свободнорадикальные) реакции. Гетеролитические реакции, в свою очередь, делят на электрофильные и нуклеофильные. Лигнин рассматривают как субстрат, на который воздействует реагент, поэтому в электрофильных реакциях в лигнине атакуются места с наивысшей электронной плотностью (бензольное кольцо), а в нуклеофильных – с наименьшей (пропановая цепочка).

Заместители в бензольном кольце ФПЕ повышают электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к себе. По активирующему действию в электрофильных реакциях эти заместители располагаются в следующий ряд: $O^- > OH \geq OCH_3 > OR \gg$ Алкил

(пропановая цепочка). В качестве реагента – электрофила – может быть катион или поляризованная молекула. Так, при хлорировании это поляризованная молекула хлора ($\text{Cl}^{\delta-}-\text{Cl}^{\delta+}$) или, что значительно эффективнее, хлор-катион (Cl^+). Важнейшая реакция при этом – электрофильное замещение в бензольном кольце. Замещаются не только атомы водорода, но и пропановая цепочка. Кроме того, хлор выступает и как окислитель, расщепляя бензольные кольца и простые эфирные связи. В результате при хлорировании происходит быстрая и сильная деструкция лигнина, что используют для делигнификации.

В нуклеофильных реакциях в зависимости от pH среды участвуют разные активные формы мономерных звеньев лигнина. В кислой среде это бензильный катион, а в щелочной – хинонметид. Эти активные формы образуются при расщеплении связи C_6-O (в кислой среде как в фенольных, так и нефенольных ФПЕ, в щелочной – только в фенольных). Нуклеофил несет на себе неподеленную пару электронов, которую и предоставляет для образования связи с C_6 бензильного катиона или хинонметида. Он может быть нейтральной молекулой или анионом в кислой среде, и анионом в щелочной. Нуклеофильные реагенты используют для делигнификации при варке целлюлозы.

При сульфитной варке (pH 1,5...3) деструкция лигнина происходит за счет кислотнокатализируемого расщепления связей $\text{б}-\text{O}-4$. Образующийся бензильный катион, стабилизированный эффектом сопряжения с бензольным кольцом, может реагировать с «внутренним» нуклеофилом – звеньями лигнина по местам с повышенной электронной плотностью. Это приводит к конденсации лигнина с образованием новых углерод-углеродных связей ($\text{б}-\text{б}$, $\text{б}-5$ и $\text{б}-1$). Находящиеся в варочном растворе сильные «внешние» нуклеофилы – ионы гидросульфита ($:\text{SO}_3\text{H}^-$), взаимодействуя с бензильным катионом, препятствуют конденсации. Вводимая при этом в ФПЕ сульфогруппа ($-\text{SO}_3\text{H}$) не только блокирует активный катион, но и повышает гидрофильность лигнина и способствует его растворению. Связь $\text{в}-\text{O}-4$ в условиях сульфитной варки устойчива, так как образующийся при ее кислотнокатализируемом расщеплении карбокатион не стабилизируется как бензильный катион. Следует заметить, что в качестве «внешних» нуклеофилов могут выступать и фенольные соединения, входящие в состав экстрактивных веществ древесины. Некоторые из них (гидроксистильбены, флавоноиды) вызывают конденсацию лигнина, что затрудняет сульфитную варку целлюлозы из древесины высокосмолистых пород (сосна, лиственница).

При щелочных варках связь $\text{б}-\text{O}-4$ расщепляется только в фенольных единицах с образованием хинонметида. Хинонметид (очень активная частица в нуклеофильных реакциях) взаимодействует с «внутренним» нуклеофилом – фенольной ФПЕ с образованием связей $\text{б}-5$ и $\text{б}-1$. Фенольных единиц в

природном лигнине мало, но они постоянно образуются в ходе варки за счет медленной деструкции связей в–О–4. Конденсация через хинонметид препятствует натронной варке целлюлозы из древесного сырья. При сульфатной варке в растворе содержатся сильные «внешние» нуклеофилы – гидросульфид-ионы ($:SH^-$), которые блокируют хинонметид. Однако, эти сильные нуклеофилы способствуют отщеплению метоксильных групп лигнина с образованием дурнопахнущих газов.

15. Экстрактивные вещества

Экстрактивные вещества извлекают (экстрагируют) из древесины нейтральными растворителями. Эти вещества делят на водорастворимые соединения и не растворимые в воде, последние называют древесными смолами. Часть экстрактивных веществ (летучие, или эфирные масла) обладает высокой летучестью и может отгоняться с водяным паром.

Массовая доля экстрактивных веществ обычно не превышает 3...4 %, однако они распределены в древесине неравномерно, локализуясь в паренхимных клетках (сердцевинные лучи, древесная паренхима), ядровой древесине и смоляных ходах.

Древесные смолы – малополярные гидрофобные вещества. Их выделяют из древесины обработкой малополярными органическими растворителями, а затем разделяют на свободные кислоты (высшие жирные и смоляные) и нейтральные вещества: омыляемые (жиры и воски) и неомыляемые. По природе их можно разделить на две группы – терпены и родственные им соединения и высшие жирные кислоты и родственные им соединения.

Терпены – природные углеводороды, молекулы которых построены из изопреновых единиц (C_5H_8). В древесине хвойных пород, в отличие от древесины лиственных, присутствуют монотерпены ($C_{10}H_{16}$), сесквитерпены ($C_{15}H_{24}$) и дитерпены ($C_{20}H_{32}$), а также их кислородсодержащие производные – терпеноиды. Кроме того, для хвойных характерно наличие смоляных кислот – производных дитерпенов. Содержимое смоляных ходов – живица фактически является раствором смоляных кислот в монотерпенах. При обработке живицы водяным паром отгоняется жидкий продукт – скипидар (смесь монотерпенов) и остается твердый остаток – канифоль (смесь смоляных кислот с примесью нейтральных веществ). Тритерпеновая фракция ($C_{30}H_{48}$) в древесине лиственных и хвойных представлена в основном пентациклическими тритерпеноидами. В эту группу, как производные тритерпенов, входят и содержащиеся в древесине стерины, относимые к классу стероидов.

Высшие жирные кислоты древесины это насыщенные или ненасыщенные монокарбоновые кислоты, имеющие неразветвленную молекулу с четным числом атомов углерода. В их составе преобладают C_{18} -ненасыщенные кислоты (до 80 % и более). В свежесрубленной древесине свободных жирных кислот мало, они в виде сложных эфиров входят в состав молекул жиров и восков. К

воскам относят также высшие спирты и углеводороды с протяженной углеродной цепью в молекуле.

Водорастворимые соединения очень разнообразны по составу (моно-, олиго- и полисахариды, полиурониды, гликозиды, фенольные соединения, белки, растворимые соли и др.). В этом разделе рассматриваются фенольные соединения – простые фенолы, лигнаны, гидроксистильбены, флавоноиды и танины.

Экстрактивные вещества могут повлиять на технологические процессы в ЦБП и качество получаемых продуктов: волокнистых полуфабрикатов, бумаги и целлюлозы для химической переработки. Однако эти вещества являются ценными продуктами лесохимии.

При очном изучении курс рассчитан на 392 часа, в т.ч. 196 часов аудиторных занятий и выполнение курсовой работы. Студенты-заочники изучают курс в основном самостоятельно, читая и конспектируя рекомендуемую литературу, выполняя два контрольных задания и курсовую работу.

По курсу проводятся две экзаменационные сессии в VIII и IX семестрах. Во время экзаменационных сессий читаются обзорные лекции (16 часов на первой сессии и 12 – на второй) и выполняются лабораторные работы в объеме 18 и 16 часов, соответственно. К экзамену допускаются студенты, сдавшие зачет по лабораторным работам и контрольным заданиям. Курсовая работа выполняется в межсессионный период. Задание на курсовую работу студент получает от преподавателя на первой сессии после сдачи зачета.

Примерные темы обзорных лекций

VIII семестр

1. Полимерное состояние вещества.
2. Химический состав и строение древесины.
3. Целлюлоза.
4. Химический состав и физическая структура клеточной стенки.
5. Химические превращения целлюлозы.

IX семестр

1. Углеводная часть древесины.
2. Превращения полисахаридов в процессах делигнификации.
3. Лигнин.
4. Превращения лигнина в процессах делигнификации.
5. Экстрактивные вещества древесины.

II. РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

1. Цели и задачи дисциплины «Химия древесины и синтетических полимеров»

Химия древесины и синтетических полимеров – специальная дисциплина химического цикла. Изучение данной дисциплины базируется на предшествующих дисциплинах химического цикла (неорганической, аналитической, органической, физической и коллоидной химии, физико-химических методов анализа). Она является теоретической основой технологических дисциплин, связанных с химической переработкой древесины и ее компонентов, производством целлюлозных и лигноцеллюлозных волокнистых полуфабрикатов и созданием композиционных материалов на основе древесины и ее полимеров. Изучение дисциплины способствует формированию научного мировоззрения студентов, создает у них научно-обоснованный подход к изучению технологии химической переработки древесины и её экологическим аспектам.

Цель дисциплины:

создать теоретический фундамент дисциплин технологического цикла специальностей 240401, 240406, 240501, 261201 и заложить основы комплексного подхода к использованию лесосырьевых ресурсов.

В курсе излагаются основные понятия и закономерности химии и физико-химии высокомолекулярных соединений, строение и свойства древесины и её компонентов, химизм основных процессов, протекающих при переработке древесины и целлюлозы.

Большое внимание уделяется процессам переработки древесины в целлюлозно-бумажной промышленности в свете их развития и создания новых технологических процессов, их совершенствования и интенсификации на основе глубокого изучения химических процессов переработки древесины, экономической целесообразности использования различных компонентов древесины.

В ходе изучения фактического материала студенты знакомятся с теоретическими основами физики и химии ВМС, с новейшими методами определения состава, строения, свойств и реакционной способности основных полимерных компонентов древесного сырья.

Задачи дисциплины:

в результате изучения курса "Химия древесины и синтетических полимеров" каждый студент должен:

- изучить основы химии и физики полимеров для последующего изучения природных полимеров древесины с целью выработки научного подхода к вопросам технологии химической переработки древесины и целлюлозы;
- приобрести знания о строении, составе и свойствах древесины и древесных материалов как наиважнейшего природного композиционного материала;
- усвоить современные представления о химическом строении, физической структуре и химизме превращений основных компонентов древесины в процессах ее переработки и уяснить главные направления использования древесины и ее компонентов;
- получить необходимые сведения о химической переработке полимеров на примере целлюлозы;
- освоить основные методы физико-химического анализа полимеров, разделения древесины на компоненты и их анализа.

2. Требования к уровню освоения содержания дисциплины

В результате изучения дисциплины «Химия древесины и синтетических полимеров» будущий специалист должен:

Знать:

- особенности полимерного состояния вещества, методы получения полимеров, формирование химической и физической структуры полимеров, роль молекулярной массы, пространственной структуры макромолекул, надмолекулярной структуры и релаксационного состояния полимерных материалов в процессах их переработки, особенности взаимодействия полимеров с низкомолекулярными соединениями, в т.ч. с растворителями, пластификаторами и химическими реагентами, основные типы химических превращений полимеров;
- химическое строение целлюлозы, физическую структуру целлюлозы и ее роль в процессах переработки целлюлозных материалов, методы изменения физической структуры целлюлозы и ее технологических и эксплуатационных характеристик, основные типы производных целлюлозы;
- особенности древесного сырья, принципиальную схему его химического анализа, основные химические компоненты древесины, анатомическое строение древесины, морфологический и химический состав древесины хвойных и лиственных пород, ультраструктуру клеточной стенки древесных волокон, свойства древесины как анизотропного, капиллярно-пористого гигроскопического материала, строение и свойства полимеров древесины, групповой состав экстрактивных веществ древесины, превращения компонентов древесины в процессах ее химической переработки.

Уметь:

проводить химический анализ древесины, определять основные физические и химические свойства технической целлюлозы, идентифицировать древесную

техническую целлюлозу по породному составу, объяснять природу процессов, происходящих при химической и механической переработке древесины.

3. Объем дисциплины и виды учебной работы (часы)

Форма обучения - очная

Вид учебной работы	Всего	Семестры	
		VI	VII
Общая трудоемкость дисциплины	392	173	219
Аудиторные занятия	196	108	88
В т.ч. лекции	70	36	34
практические занятия	-	-	-
лабораторные занятия	126	72	54
и др. виды ауд. занятий	-	-	-
Самостоятельная работа	196	65	131
В т.ч. курсовой проект (работа)	66	-	66
расчетно-графические работы	-	-	-
реферат (ед.)	-	-	-
др. виды СРС	130	65	65
Вид итогового контроля	Зачет	-	-
	Экзамен	Экзамен	Экзамен

4. Содержание дисциплины

Разделы дисциплины и виды занятий (часы)

№ п/п	Раздел дисциплины	Лекции	ПЗ	ЛР	СРС
1.	Введение. Особенности древесного сырья	2	-	18	8
2.	Химический состав древесины	4	-	-	10
3.	Общие сведения о полимерах и структуре макромолекул	3	-	-	10
4.	Методы получения полимеров	3	-	-	4
5.	Физическая структура полимеров	5	-	4	7
6.	Релаксационные состояния и свойства полимеров	3	-	-	6
7.	Растворы полимеров	3	-	16	6

Окончание таблицы

№ п/п	Раздел дисциплины	Лекции	ПЗ	ЛР	СРС
8.	Молекулярная масса и полидисперсность полимеров	3	-	18	6
9.	Химические превращения полимеров	3	-	-	4
10.	Химические превращения целлюлозы	7	-	16	4
11.	Строение и свойства древесины	8	-	12	20
12.	Строение и состав клеточной стенки древесных волокон	4	-	8	20
13.	Углеводная часть древесины	8	-	16	35
14.	Лигнин	10	-	8	36
15.	Экстрактивные вещества	4	-	10	20
	Итого	70	-	126	196

Содержание разделов дисциплины

Раздел 1. Введение. Особенности древесного сырья

Содержание, цели и задачи курса. Значение курса химии древесины для технологии химической переработки древесины и производства древесных материалов. Понятие о древесине. Древесина как природный полимерный композиционный материал.

Роль древесины как воспроизводимого органического сырья. Продукты переработки древесины и целлюлозы. Источники древесины. Древесные растения, бинарная номенклатура, хвойные и лиственные древесные породы. Понятие о лесах и их роли в биосфере Земли, проблема устойчивого лесопользования. Строение дерева, его основные части, их относительный объем и сырьевое значение. Проблема использования всей биомассы дерева.

Раздел 2. Химический состав древесины

Химический состав древесины. Элементный состав. Органические и минеральные вещества древесины. Классификация компонентов древесины. Экстрактивные вещества. Высокомолекулярные компоненты древесины; целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин. Принципы разделения компонентов древесины. Принципиальная схема химического анализа древесины

Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.

Раздел 3. Общие сведения о полимерах и структуре макромолекул

Высокомолекулярные соединения (ВМС). Полимеры, олигомеры, мономеры. Макромолекула, полимерная цепь, составное звено, мономерное звено, повторяющееся звено. Степень полимеризации и полидисперсность полимера. Полимерное состояние вещества, особенности свойств ВМС.

Классификация полимеров по происхождению, составу звеньев, химическому составу и составу главной цепи.

Пространственная структура макромолекул, линейные, разветвленные и сетчатые полимеры. Фибриллярные и глобулярные полимеры. Конфигурация макромолекул, регулярность и нерегулярность, стереорегулярность и стереонерегулярность в структуре макромолекул.

Классификация полимеров по деформационным характеристикам, методу переработки и области применения.

Химическое строение целлюлозы; повторяющиеся и концевые звенья. Древесина как комплекс природных полимеров.

Раздел 4. Методы получения полимеров

Образование ВМС в природе и получение искусственных полимеров. Понятие о процессах полимеризации как способе получения синтетических полимеров.

Аддиционная полимеризация. Исходные мономеры. Гомо- и сополимеризация. Цепной процесс полимеризации, активные центры. Свободнорадикальная полимеризация, инициирование и ингибирование. Ионная полимеризация.

Конденсационная полимеризация. Поликонденсация. Исходные мономеры и влияние их строения и функциональности на структуру и свойства полимеров. Полиприсоединение.

Технические приемы синтеза полимеров и влияние процесса полимеризации на свойства получаемых полимерных материалов.

Раздел 5. Физическая структура полимеров

Пространственная форма, конформационные превращения и гибкость макромолекул. Конформационные превращения и форма макромолекул целлюлозы; конформация мономерных звеньев.

Межмолекулярное взаимодействие и его особенности в полимерах, энергия когезии.

Агрегатные и фазовые состояния полимеров. Надмолекулярная структура полимеров, особенности аморфного и кристаллического состояния полимеров. Надмолекулярная структура целлюлозы. Роль внутри- и межмолекулярных водородных связей в формировании структуры целлюлозы. Кристаллическое строение нативной целлюлозы, полиморфные модификации целлюлозы. Степень кристалличности. Ориентированное

состояние и фибриллярность нативной целлюлозы, строение целлюлозных микрофибрилл.

Методы изучения физической структуры полимеров.

Раздел 6. Релаксационные состояния и свойства полимеров

Понятие о релаксационных состояниях полимеров. Стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояние аморфных полимеров, переход из одного состояния в другое, температуры переходов. Особенности кристаллических полимеров. Виды деформации полимеров в различных релаксационных состояниях. Термомеханический метод исследования полимеров, термомеханические кривые аморфных и кристаллических полимеров. Теплостойкость полимеров.

Роль релаксационных состояний полимеров древесины в процессах механической и химической переработки древесины и древесных волокнистых полуфабрикатов.

Раздел 7. Растворы полимеров

Особенности процесса растворения полимеров, набухание и растворение. Факторы, определяющие набухание и растворение полимеров. Термодинамика самопроизвольного растворения полимеров. Набухание и растворение полимеров древесины при химической переработке.

Взаимодействие в растворах. Разбавленные и концентрированные растворы полимеров. Пластификация полимеров. Вода как пластификатор полимеров древесины и ее роль в процессах производства волокнистых полуфабрикатов и бумаги.

Раздел 8. Молекулярная масса и полидисперсность полимеров

Полидисперсность полимеров. Среднее значение молекулярной массы полимеров. Химические и физико-химические методы определения молекулярной массы. Вязкость разбавленных растворов и вискозиметрический метод определения молекулярной массы.

Определение неоднородности полимеров по молекулярной массе. Аналитическое и препаративное фракционирование полимеров. Кривые молекулярно-массового распределения. Влияние молекулярной массы на технологические и эксплуатационные характеристики полимеров. Особенности определения степени полимеризации и молекулярно-массового распределения целлюлозы. Растворы целлюлозы и их практическое значение. Способы растворения и растворители целлюлозы.

Раздел 9. Химические превращения полимеров

Практическое значение химических превращений полимеров. Особенности химических реакций полимеров. Классификация химических реакций полимеров. Полимераналогичные превращения. Макромолекулярные реакции. Химическое модифицирование полимеров.

Реакции деструкции полимеров. Физическая, химическая и биологическая деструкция. Реакции сшивания макромолекул. Старение и стабилизация полимеров.

Раздел 10. Химические превращения целлюлозы

Классификация химических реакций целлюлозы. Особенности химических реакций целлюлозы как полимера. Производные целлюлозы и их основные типы.

Технические целлюлозы. Реакционная способность целлюлозы для химической переработки, роль примесей и надмолекулярной структуры. Физико-химические и химические методы изменения физической структуры целлюлозы.

Действие растворов щелочей на целлюлозу. Мерсеризация и щелочная целлюлоза. Химическое взаимодействие целлюлозы со щелочами. Набухание целлюлозы в растворах щелочей. Растворимость технической целлюлозы в растворах щелочей. Гидратцеллюлоза. Физическая структура, способы получения и свойства. Гидратцеллюлозные волокна и плёнки.

Реакции деструкции целлюлозы. Сольволитическая деструкция. Гидролиз целлюлозы. Продукты гидролиза целлюлозы в разбавленных и концентрированных минеральных кислотах. Окислительная деструкция. Основные направления реакции окисления целлюлозы. Селективное окисление целлюлозы. Оксигеллюлозы. Деполимеризация и деградация целлюлозы в щелочной среде, реакции в-элиминирования и гидролиза.

Ксантогенаты целлюлозы, получение вискозных волокон и пленок. Нитраты и ацетаты целлюлозы, получение, свойства и применение. Свойства и методы получения простых эфиров целлюлозы.

Раздел 11. Строение и свойства древесины

Макроскопическое строение ствола дерева; сердцевина, ксилема, камбий, кора. Годичные кольца, ранняя и поздняя древесина. Ювенильная и зрелая древесина. Заболонная и ядровая древесина. Реактивная древесина.

Микроскопическое (анатомическое) строение древесины. Клетки и ткани. Основные стадии формирования древесной ткани. Строение древесины хвойных и лиственных пород.

Значение строения и химического состава древесины и другого растительного сырья в химико-механической переработке. Древесина как волокнистое сырье. Вариативность (изменчивость) древесного сырья; основные факторы, определяющие качество древесины в ЦБП.

Внешний вид древесины. Древесина как анизотропный материал. Капиллярно-пористая структура древесины. Пористость древесины.

Влажность древесины и взаимодействие древесины с водой. Относительная влажность (влажность) и абсолютная влажность (влагосодержание). Влажностные состояния древесины, понятие об

абсолютно сухой древесине. Водопоглощение и гигроскопичность древесины. Свободная и связанная (гигроскопическая) вода в древесине.

Плотность древесного вещества. Плотность древесины и её влияние на свойства древесины. Мягкие и твердые древесные породы.

Строение и состав коры. Понятие о древесной зелени.

Раздел 12. Строение и состав клеточной стенки древесных волокон

Слои клеточной стенки. Распределение химических компонентов в клеточной стенке. Целлюлозные микрофибриллы и лигноуглеводная матрица. Ультраструктура слоев клеточной стенки. Значение состава и строения клеточной стенки в технологических процессах ЦБП.

Раздел 13. Углеводная часть древесины

Углеводы древесины. Классификация и номенклатура полисахаридов древесины. Методы выделения и разделения полисахаридов древесины, холоцеллюлоза и целлюлоза. Технические целлюлозы и области их применения.

Гемицеллюлозы древесины хвойных и лиственных пород. Ксиланы и глюкоманнаны; строение и свойства. Водорастворимые полисахариды древесины, глюканы, галактаны, арабинаны. Арабиногалактан. Пектиновые вещества.

Влияние молекулярной массы, надмолекулярной структуры и релаксационного состояния полисахаридов на процессы химической переработки древесины. Гидролитическая деструкция полисахаридов в кислой среде. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды древесины. Деструкция полисахаридов в щелочной среде; реакции деполимеризации, окислительной и гидролитической деструкции.

Химические превращения полисахаридов древесины при делигнификации в кислой и щелочной средах, характер изменения структуры и состава углеводной части древесных волокон и его влияние на характеристики технических целлюлоз.

Раздел 14. Лигнин

Понятие о лигнинах. Природный лигнин и препараты лигнина. Пространственная структура и неоднородность природного лигнина. Роль лигнина в формировании свойств древесной ткани. Лигнификация клеточных стенок, образование лигноуглеводной матрицы. Качественное определение лигнина в растительных тканях.

Методы выделения препаратов лигнина. Кислотные лигнины. Органорастворимые лигнины. Нативные лигнины. Лигнин молотой древесины. Понятие о технических лигнинах. Прямые и косвенные методы количественного определения лигнина.

Физические и физико-химические свойства лигнинов. Растворимость лигнина. Термопластичность лигнина, роль воды и химического модифицирования.

Химическое строение лигнина. Элементный состав. Функциональные группы. Основные типы связей и димерных структур в лигнине.

Лигноуглеводный комплекс. Основные типы связей лигнина с углеводами.

Химические реакции лигнина. Реакции функциональных групп. Взаимодействие лигнина с электрофильными реагентами. Взаимодействие лигнина с нуклеофильными реагентами в кислой и щелочной средах. Сольволитическая деструкция лигнина. Реакции сшивания макромолекул (реакции конденсации). Деструкция и конденсация лигнина в процессах делигнификации. Химические превращения лигнина в условиях сульфитной варки. Реакции лигнина при натронной варке. Роль гидросульфид-иона в химических превращениях лигнина при сульфатной варке.

Окисление лигнина. Роль реакций окисления в процессах делигнификации. Окислительно-восстановительные реакции лигнина и углеводов при варках с антрахиноном в щелочной среде.

Раздел 15. Экстрактивные вещества

Экстрактивные вещества древесины, локализация в древесной ткани. Выделение и разделение экстрактивных веществ. Летучие (эфирные) масла. Смолистые вещества древесины. Водорастворимые соединения.

Липофильные компоненты экстрактивных веществ. Терпеновые соединения. Монотерпены древесины. Смоляные кислоты. Живица, скипидар и канифоль. Фитостерины. Жирные кислоты, жиры и воски древесины.

Фенольные компоненты экстрактивных веществ. Лигнаны, гидроксистильбены и флавоноиды. Танины и их классификация.

Роль экстрактивных веществ в процессах переработки древесины.

5. Виды учебных занятий

5.1. Практические занятия учебным планом не предусмотрены

5.2. Лабораторный практикум

№ п/п	№ раздела дисциплины	Наименование лабораторных работ
1.	1	Качественное определение волокон и их морфологических характеристик
2	1	Определение равномерности провара небеленой целлюлозы

Продолжение таблицы

№ п/п	№ раздела дисциплины	Наименование лабораторных работ
3.	1	Определение равномерности отбелки целлюлозы
4.	1	Идентификация беленой целлюлозы по методу варки
5.	5	Влажность целлюлозы
6.	7	Набухание целлюлозы в воде и растворе щелочи
7.	7	Определение массовой доли б-целлюлозы
8.	7	Фракционирование целлюлозы фосфорнокислотным методом
9.	8	Построение кривых молекулярно-массового распределения целлюлозы
10.	8	Определение степени полимеризации целлюлозы вискозиметрическим методом
11.	8	Медное число целлюлозы
12.	10	Определение содержания карбоксильных групп в технической целлюлозе
13.	10	Получение ацетата целлюлозы
14.	10	Определение связанной уксусной кислоты в ацетате целлюлозы
15.	11	Определение влажности древесины
16.	12	Микроскопическое исследование строения древесины хвойных пород
17.	12	Микроскопическое исследование строения древесины лиственных пород
18.	12	Микроскопическое исследование древесных волокон
19.	12	Идентификация древесной целлюлозы по породному составу
20.	13	Определение целлюлозы в древесине азотно-спиртовым методом
21.	13	Определение легкогидролизуемых полисахаридов
22.	13	Определение уроновых кислот
23.	14	Определение лигнина сернокислотным методом
24.	15	Определение массовой доли веществ, экстрагируемых петролейным эфиром

№ п/п	№ раздела дисциплины	Наименование лабораторных работ
25.	15	Определение массовой доли веществ, экстрагируемых горячей водой

5.3. Курсовой проект (работа)

Курсовая работа посвящена исследованию морфологических, химических и физико-химических характеристик образца беленой технической древесной целлюлозы и включает следующие разделы:

Введение

Отражается значимость технической древесной целлюлозы как основного первичного волокнистого полуфабриката ЦБП и сырья для химической переработки. Показываются достоинства и области применения того вида целлюлозы, который явился объектом исследования. Указывается цель работы.

Аналитическая часть (литературный обзор)

Проводится краткий анализ основных промышленных методов производства древесной целлюлозы, сопоставляются сульфатный и сульфитный методы и свойства соответствующих целлюлоз. Описываются основные химические превращения полисахаридов древесины, лигнина и экстрактивных веществ в процессе варки исследуемой целлюлозы. Приводятся показатели качества, соответствующие техническим требованиям на данную целлюлозу, и сопоставляются требования к беленым целлюлозам и целлюлозам для химической переработки.

Методическая часть

Описываются методики проведения эксперимента и обработки его результатов.

Экспериментальная часть

Описываются результаты наблюдений и измерений, приводится расчет характеристик целлюлозы по результатам измерений.

Обсуждение результатов

Полученные результаты сопоставляются с литературными данными, дается объяснение возможным расхождениям. Делается общее заключение о характеристиках исследованной целлюлозы.

Выводы

Литература.

5.4. Примерный перечень тем самостоятельной работы

Самостоятельная работа студентов предусматривает подготовку к экзаменам по темам, изложенным в разделе 4, выполнение и защиту курсовой работы с подготовкой по вопросам, изложенным в разделе 5.3. Кроме этого студенты самостоятельно готовятся к выполнению лабораторного практикума. Текущий контроль самостоятельной работы студентов осуществляется на коллоквиумах.

Вопросы для обсуждения на коллоквиумах:

1. Химическое строение целлюлозы.
2. Определение целлюлозы в древесине.
3. Технические целлюлозы, показатели качества.
4. Набухание целлюлозы в воде и растворах щелочей.
5. Растворимость технической целлюлозы в растворах щелочей, б-целлюлоза.
6. Полидисперсность полимеров, средние значения молекулярной массы полимеров.
7. Методы определения молекулярной массы полимеров.
8. Вискозиметрический метод определения степени полимеризации целлюлозы.
9. Фракционирование полимеров, построение кривых молекулярно-массового распределения.
10. Фосфорнокислотный метод фракционирования целлюлозы.
11. Гидролитическая деструкция целлюлозы.
12. Медное число целлюлозы.
13. Окисление целлюлозы.
14. Карбоксильные группы в технической целлюлозе и их определение.
15. Особенности химических реакций целлюлозы как полимера.
16. Ацетаты целлюлозы, получение и свойства.
17. Анатомическое строение древесины хвойных и лиственных пород.
18. Схема химического анализа древесины.
19. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
20. Полисахариды древесины, классификация и номенклатура.
Методы выделения и разделения полисахаридов:
холоцеллюлоза, целлюлоза и водорастворимые полисахариды;
гексозаны, пентозаны и полиуронаны.
21. Гидролитическая деструкция полисахаридов древесины, легко- и трудногидролизуемые полисахариды.
22. Уроновые кислоты в древесине, методы определения.
Пектиновые вещества.
23. Понятие о лигнине, неоднородность природного лигнина,
основные типы связей и димерных структур.

24. Методы определения лигнина. Сернокислотный метод определения лигнина.
25. Экстрактивные вещества древесины, выделение и разделение.
26. Древесные смолы, состав и основные представители. Растворители и аппаратура для определения смол.
27. Водорастворимые вещества древесины, основные классы водорастворимых соединений. Фенольные компоненты экстрактивных веществ, лигнаны, гидроксистильбены, флавоноиды и таннины.

6. Учебно-методическое обеспечение

6.1. Рекомендуемая литература

а) Основная

- Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов.- СПб.: СПбЛТА, 1999.
- Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов.- Нижний Новгород: Академия, 2003.
- Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: учебник для вузов.- М.: Химия, 1989.
- Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов.- М.: Экология, 1991.

б) Дополнительная

- Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: учебник для вузов.- М.: Высшая школа, 1988.
- Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов.- М.: Высшая школа, 1992.
- Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов: учебное пособие для студентов специальностей 260200, 260300.- М.: МГУЛ, 2002.
- Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции: пер. с англ.- М.: Лесная промышленность, 1988.
- Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения.- М.: Лесная промышленность, 1986.
- Боровиков А.М., Уголев Б.Н. Справочник по древесине.- М.: Лесная промышленность, 1986.
- Чудаков М.И., Ельницкая З.П., Буров А.В. Теоретические основы процесса делигнификации древесины: текст лекций.- Л.: ЛТА, 1989.
- Буров А.В., Алиев Р.Г., Диевский В.А., Ельницкая З.П., Терентьева Э.П., Шарков В.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебное пособие.- СПб.: СПбГТУРП, 1994.
- Буров А.В., Диевский В.А., Ельницкая З.П. Химия древесины и

целлюлозы. Методические указания к лабораторным работам.- Л.: ЛТИ ЦБП, 1987. Часть I.

Буров А.В., Шарков В.В., Алиев Р.Г. Химия древесины и целлюлозы. Методические указания к лабораторным работам.- Л.: ЛТИ ЦБП, 1989. Часть II.

Буров А.В., Ельницкая З.П., Терентьева Э.П. Химия древесины и целлюлозы. Методические указания к лабораторным работам.- Л.: ЛТИ ЦБП, 1991. Часть III.

6.2. Средства обеспечения освоения дисциплины

- комплект стендовых фотографий по анатомическому строению древесины хвойных и лиственных пород;
- наборы препаратов срезов древесины разных пород;
- комплект стендовых фотографий по ультраструктуре клеточной стенки древесных волокон.

Ресурсы Интернет:

- <http://www.fao.org/forestry>
- <http://www.tappi.org>
- <http://www.referat.ru>
- <http://www.lesprom.ru>

7. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Лабораторные работы проводятся в специально оборудованных помещениях лабораторий микроскопического и химического анализов древесины и волокнистых полуфабрикатов. Лаборатории оснащены всеми необходимыми для выполнения работ оборудованием, химическими реактивами и материалами согласно используемым методикам анализа.

III. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Контрольная работа № 1

Вариант 1

1. Понятие о полимерах.
2. Пространственная форма, конформационные превращения и гибкость макромолекул.
3. Особенности процесса растворения полимеров, набухание и растворение.
4. Классификация химических реакций полимеров.
5. Роль внутри- и межмолекулярных водородных связей в формировании структуры целлюлозы.
6. Деполимеризация и деградация целлюлозы в щелочной среде, реакции в-элиминирования и гидролиза.
7. Слои клеточной стенки древесных волокон и распределение в них химических компонентов.

Вариант 2

1. Классификация полимеров по происхождению и химическому составу.
2. Межмолекулярное взаимодействие и его особенности в полимерах.
3. Разбавленные и концентрированные растворы полимеров.
4. Особенности химических реакций полимеров.
5. Полиморфные модификации целлюлозы.
6. Ксантогенаты целлюлозы, получение вискозных волокон и пленок.
7. Ультроструктура слоев клеточной стенки.

Вариант 3

1. Классификация полимеров по составу звеньев и составу главной цепи.
2. Агрегатные и фазовые состояния полимеров.
3. Пластификация полимеров.
4. Полимераналогичные превращения.
5. Ориентированное состояние и фибриллярность нативной целлюлозы, строение целлюлозных микрофибрилл.
6. Действие растворов щелочей на целлюлозу.
7. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.

Вариант 4

1. Пространственная структура макромолекул, линейные, разветвленные и сетчатые полимеры. Фибриллярные полимеры.
2. Надмолекулярная структура полимеров.
3. Вода как пластификатор полимеров древесины и ее роль в процессах производства волокнистых полуфабрикатов и бумаги.
4. Физическая, химическая и биологическая деструкция полимеров.

5. Химическое строение целлюлозы; повторяющиеся и концевые звенья.
6. Ацетаты целлюлозы, получение, свойства и применение.
7. Принципиальная схема химического анализа древесины.

Вариант 5

1. Конфигурация макромолекул, регулярность и нерегулярность, стереорегулярность и стереонерегулярность в структуре макромолекул.
2. Особенности аморфного и кристаллического состояния полимеров.
3. Молекулярная масса, степень полимеризации и полидисперсность полимеров.
4. Реакции деструкции полимеров.
5. Ориентированное состояние и фибриллярность нативной целлюлозы, строение целлюлозных микрофибрилл.
6. Гидролиз целлюлозы; продукты гидролиза в разбавленных и концентрированных минеральных кислотах.
7. Плотность древесины. Мягкие и твердые древесные породы.

Вариант 6

1. Понятие о процессах полимеризации как способе получения синтетических полимеров.
2. Релаксационные состояния полимеров.
3. Средние значения молекулярной массы полимеров.
4. Реакции сшивания макромолекул.
5. Роль внутри- и межмолекулярных водородных связей в формировании структуры целлюлозы.
6. Нитраты целлюлозы, получение, свойства и применение.
7. Влажность древесины и взаимодействие древесины с водой.

Вариант 7

1. Свободнорадикальная полимеризация.
2. Виды деформации полимеров в различных релаксационных состояниях.
3. Химические и физико-химические методы определения молекулярной массы полимеров.
4. Старение и стабилизация полимеров.
5. Способы растворения и растворители целлюлозы.
6. Окисление целлюлозы. Основные направления реакции окисления целлюлозы. Оксигеллюлозы.
7. Микроскопическое (анатомическое) строение древесины хвойных и лиственных пород.

Вариант 8

1. Ионная полимеризация.
2. Термомеханический метод исследования полимеров, термомеханические кривые аморфных и кристаллических полимеров.

3. Вязкость разбавленных растворов полимеров и вискозиметрический метод определения их молекулярной массы.
4. Химические превращения полимеров.
5. Кристаллическое строение нативной целлюлозы.
6. Растворимость технической целлюлозы в растворах щелочей, понятие об б-целлюлозе.
7. Макроскопическое строение ствола дерева; сердцевина, ксилема, камбий, кора.

Вариант 9

1. Конденсационная полимеризация.
2. Роль релаксационных состояний полимеров древесины в процессах механической и химической переработки древесины и древесных волокнистых полуфабрикатов.
3. Фракционирование полимеров по молекулярной массе.
4. Особенности химических реакций полимеров.
5. Конформационные превращения и форма макромолекул целлюлозы, конформация ее мономерных звеньев.
6. Особенности химических реакций целлюлозы как полимера.
7. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.

Вариант 10

1. Полимерное состояние вещества, особенности свойств высокомолекулярных соединений.
2. Факторы, определяющие набухание и растворение полимеров.
3. Кривые молекулярно-массового распределения полимеров.
4. Реакции деструкции полимеров.
5. Химическое строение целлюлозы; повторяющиеся и концевые звенья.
6. Набухание целлюлозы в растворах щелочей.
7. Принципиальная схема химического анализа древесины.

Контрольная работа № 2

Вариант 1

1. Классификация и номенклатура полисахаридов древесины.
2. Реакции деполимеризации и стабилизации полисахаридов в щелочной среде.
3. Функциональные группы лигнина.
4. Взаимодействие лигнина с электрофильными реагентами.
5. Липофильные компоненты экстрактивных веществ. Терпеновые соединения. Монотерпены древесины.

Вариант 2

1. Методы выделения и разделения полисахаридов древесины, холоцеллюлоза и целлюлоза.

2. Реакции окислительной и гидролитической деструкции полисахаридов в щелочной среде.
3. Прямые и косвенные методы количественного определения лигнина.
4. Химические превращения лигнина в условиях кислой сульфитной варки.
5. Смоляные кислоты.

Вариант 3

1. Гемиллюлозы древесины лиственных пород.
2. Химические превращения полисахаридов древесины при делигнификации в щелочной среде.
3. Основные типы связей и димерных структур в лигнине.
4. Взаимодействие лигнина с нуклеофильными реагентами в кислой среде.
5. Экстрактивные вещества древесины, выделение и разделение.

Вариант 4

1. Гемиллюлозы древесины хвойных пород.
2. Гидролиз полисахаридов в кислой среде. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды древесины.
3. Лигноуглеводный комплекс. Основные типы связей лигнина с углеводами.
4. Реакции лигнина при сульфатной варке.
5. Жирные кислоты, жиры и воски древесины.

Вариант 5

1. Водорастворимые полисахариды древесины, крахмал, арабиногалактан.
2. Химические превращения полисахаридов древесины при делигнификации в условиях кислой сульфитной варки.
3. Основные типы связей и димерных структур в лигнине.
4. Взаимодействие лигнина с нуклеофильными реагентами в щелочной среде.
5. Роль экстрактивных веществ в процессах переработки древесины.

Вариант 6

1. Пектиновые вещества древесины.
2. Реакции деполимеризации и стабилизации полисахаридов в щелочной среде.
3. Термопластичность лигнина, роль воды и химического модифицирования.
4. Взаимодействие лигнина с электрофильными реагентами.
5. Жирные кислоты, жиры и воски древесины.

Вариант 7

1. Гемиллюлозы древесины хвойных пород.

2. Химические превращения полисахаридов древесины при делигнификации в щелочной среде.
3. Методы выделения препаратов лигнина. Понятие о технических лигнинах.
4. Взаимодействие лигнина с нуклеофильными реагентами в кислой среде.
5. Смоляные кислоты.

Вариант 8

1. Гемиллюлозы древесины лиственных пород.
2. Гидролиз полисахаридов в кислой среде. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды древесины.
3. Функциональные группы лигнина.
4. Роль гидросульфид-иона в химических превращениях лигнина при сульфатной варке.
5. Танины и их классификация.

Вариант 9

1. Классификация и номенклатура полисахаридов древесины.
2. Механизм гидролитической деструкции полисахаридов в кислой среде.
3. Основные типы связей и димерных структур в лигнине.
4. Реакции лигнина при натронной варке.
5. Фенольные компоненты экстрактивных веществ, лигнаны, гидроксистильбены и флавоноиды.

Вариант 10

1. Методы выделения и разделения полисахаридов древесины, холоцеллюлоза и целлюлоза.
2. Химические превращения полисахаридов древесины при делигнификации в условиях кислой сульфитной варки.
3. Понятие о лигнинах. Природный лигнин и препараты лигнина. Пространственная структура и неоднородность природного лигнина.
4. Взаимодействие лигнина с нуклеофильными реагентами в щелочной среде.
5. Фитостерины.

Содержание

I.	Теоретические основы курса.....	3
	1. Введение. Особенности древесного сырья.....	—
	2. Химический состав древесины.....	—
	3. Общие сведения о полимерах и структуре макромолекул.....	4
	4. Методы получения полимеров.....	—
	5. Физическая структура полимеров.....	—
	6. Релаксационные состояния и свойства полимеров.....	5
	7. Растворы полимеров.....	6
	8. Молекулярная масса и полидисперсность полимеров.....	7
	9. Химические превращения полимеров.....	8
	10. Химические превращения целлюлозы.....	—
	11. Строение и свойства древесины.....	11
	12. Строение и состав клеточной стенки древесных волокон.....	14
	13. Углеводная часть древесины.....	16
	14. Лигнин.....	19
	15. Экстрактивные вещества.....	22
	Примерные темы обзорных лекций.....	23
II.	Рабочая программа.....	24
	1. Цели и задачи дисциплины «Химия древесины и синтетических полимеров».....	—
	2. Требования к уровню освоения содержания дисциплины.....	25
	3. Объем дисциплины и виды учебной работы (часы).....	26
	4. Содержание дисциплины.....	—
	5. Виды учебных занятий.....	32
	6. Учебно-методическое обеспечение.....	36
	7. Материально-техническое обеспечение дисциплины.....	37
III.	Контрольные задания.....	38