

**Министерство образования и науки
Российской Федерации**

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

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

Кафедра комплексной химической переработки древесины

**ОСНОВЫ ХИМИИ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРЕВЕСИНЫ**

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2010**

УДК 676.16(072)

Основы химии целлюлозы и древесины: учебно-методическое пособие
/Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко, Е.А. Павлова, Р. Г. Алиев; ГОУВПО СПбГТУ
РП. - СПб., 2010. - 23 с.

В учебно-методическом пособии в сжатом виде изложены теоретические основы курса, что облегчает усвоение дисциплины. Настоящее издание предназначено для студентов III курса заочного факультета, обучающихся по специальности 080502 «Экономика и управление на предприятии ЦБП». 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 для самостоятельного освоения дисциплины и выполнения контрольных работ.

Рецензент: доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук
Тамм Л.А.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой комплексной химической переработки древесины ГОУ ВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол № 3 от 5 апреля 2010 г.).

Утверждено к изданию методической комиссией химико-технологического факультета ГОУ ВПО СПбГТУРП (протокол № 6 от 6 апреля 2010 г.).

Рекомендовано Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия.

© ГОУ ВПО Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2010

Введение

Курс «Основы химии целлюлозы и древесины» является одной из первых дисциплин технологического цикла для студентов специальности 080502 и входит в раздел «общеобразовательных и естественнонаучных дисциплин» Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования РФ.

Задача дисциплины состоит в том, чтобы расширить и углубить знания студента в области строения, химического состава и свойств растительного сырья с целью совершенствования технологических процессов его переработки и создания экологически чистых, экономичных и ресурсосберегающих технологий.

В курсе «Основы химии целлюлозы и древесины» излагаются основные понятия по строению и свойствам древесины и ее компонентов, а также превращение основных компонентов древесины в процессах ее переработки.

Курс рассчитан на 12 лекционных часов и самостоятельное задание в виде контрольной работы, выполненной по методическим указаниям, с использованием основной и дополнительной литературы.

1. Строение и химический состав древесины

1.1. Строение 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 запасающие 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 различные 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 запасающие функции, а внешняя – корка – покровные и защитные.

3

Древесина состоит из клеток. Клетки, выполняющие одинаковые функции, образуют ткани (проводящие, опорные, запасающие). 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 ее лигнификация.

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.

4

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, например, бумаги санитарно-гигиенического назначения.

1.2. Элементный и химический состав древесины

Древесина – продукт растительного происхождения. Сложный комплекс, как в анатомическом, так и в химическом отношении. Вещество древесины – это вещество оболочек клеток (клеточных стенок).

Древесина образована главным образом органическими веществами – 99 %.

Содержание минеральных веществ составляет небольшую часть, менее 1 %.

При сжигании и осторожном прокаливании образуется зола (основные элементы: Ca, K, Mg...).

Элементный состав органической части примерно одинаков для разных пород древесины:

C – 49-50 %	O – 43-44 %
H – 6 %	N – 0,1 %

Органическую часть делят на структурные компоненты, которые участвуют в образовании клеточной стенки, и экстрактивные вещества, которые можно извлекать (экстрагировать) нейтральными растворителями. Они не входят в состав клеточной стенки.

Структурные компоненты подразделяют на углеводную часть и ароматическую. Углеводную часть, в свою очередь, подразделяют на целлюлозу и гемицеллюлозы.

Целлюлоза – это линейный гомополисахарид, макромолекулы которого образованы в – D – глюкопиранозными звеньями, соединенными 1 – 4 гликозидными связями. Это главный компонент древесины. Как в хвойных, так и в лиственных породах древесины целлюлозы содержится 45 – 55 %.

Целлюлоза – это полимер с высокой молекулярной массой. Она выполняет функцию основного структурного компонента в клеточной стенке растений.

Гемицеллюлозы – нецеллюлозные полисахариды клеточной стенки, которые, в отличие от целлюлозы, являются смешанными полисахаридами, частично разветвленные. Они растворяются в растворах щелочей и легко гидролизуются разбавленными минеральными кислотами при кипячении. Как и целлюлоза, не растворимы в воде.

Схема химического состава древесины



Лигнин – 3-й высокомолекулярный компонент древесины. Это сетчатый многофункциональный полимер ароматической природы. Он образован фенилпропановыми структурными единицами, которые соединены между собой простыми эфирными и углерод – углеродными связями.

Химический состав древесины хвойных и лиственных пород

Компонент	Массовая доля в древесине, %
-----------	------------------------------

	хвойные породы	лиственные породы
1. Целлюлоза	40 – 50 %	40 – 50 %
2. Гемицеллюлозы	20 – 25 %	25 – 30 %
- пентозаны (ксиланы)	5 – 12 %	20 – 25 %
- гексозаны (глюкоманнаны)	8 – 14 %	1 – 5 %
3. Лигнин	28 – 30 %	18 – 26 %

Как видно по таблице, содержание целлюлозы в древесине хвойных и лиственных пород практически одинаковое. Содержание гемицеллюлоз в лиственных породах примерно в 1,5 раза больше, чем в хвойных. Большую часть гемицеллюлоз лиственных пород составляют пентозаны (ксиланы), поэтому лиственные породы относятся к пентозансодержащему сырью. Доля гексозанов невелика. В хвойных породах, наоборот, гексозанов больше, чем пентозанов, поэтому хвойные породы относятся к гексозансодержащему сырью. По таблице видно, что хвойные породы больше лигнифицированы, чем лиственные.

2. 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. Сама клеточная стенка построена из двух стенок: первичной (P), образующейся на стадии деления клеток камбия, и вторичной (S), образующейся в результате жизнедеятельности клетки. Вторичная стенка S, в свою очередь построена из трех слоев: наружного S₁, среднего S₂ и внутреннего S₃ (T). Толщина ML 0,2...0,5 мкм, первичной стенки (P) – 0,1...0,3 мкм, слоя S₁ вторичной стенки – 0,1...0,3 мкм, слоя S₂ – 2...6 мкм, слоя S₃ – 0,1...0,2 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 P₁MLP₂) и вторичную стенку (S). 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 S₂, 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. Микрофибриллы (фибриллы) целлюлозы – это пучки макромолекул целлюлозы, переплетенных друг с другом и имеющих определенное направление в пространстве. 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 левым и правым направлением плоских спиралей относительно оси волокон. 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 $5...10^\circ$ в ранней древесине и $20...30^\circ$ в поздней. Структура слоя S_3 напоминает структуру S_1 . Пространства между фибриллами целлюлозы заполняются лигнином и гемицеллюлозами (так называемая, лигноуглеводная матрица).

Таким образом, древесина представляет собой природный полимерный композиционный материал, в котором связующее – лигноуглеводная матрица, а наполнитель – целлюлозные фибриллы. 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.

3. Физические и физико-химические свойства древесины

Древесина является анизотропным капиллярно-пористым гигроскопическим материалом. У анизотропных материалов, в отличие от изотропных, значения характеристик зависят от направления их измерения. Анизотропию древесине придают 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 одинакова 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

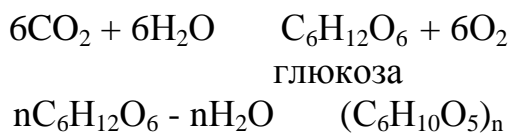
и термомеханической масс, тогда как для твердых пород требуется предварительная химическая обработка (химико-термомеханическая масса). В технологических расчетах используют базисную плотность – отношение массы образца абсолютно сухой древесины к его объему в максимально набухшем состоянии.

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 довольно 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.

4. Целлюлоза: строение и химические свойства

Целлюлоза представляет собой наиболее распространенное органическое вещество в природе. Она является составной частью клеточной стенки всех высших, большинства низших растений (водорослей, грибов, лишайников и т.д.) и некоторых микроорганизмов.

Целлюлоза образуется в растениях в результате сложных биохимических превращений, начинающихся с реакции фотосинтеза углеводов (моносахаридов). Образовавшиеся моносахариды вступают в реакцию полимеризации (поликонденсации) и образуют макромолекулу целлюлозы.



Целлюлоза является основным химическим компонентом древесины хвойных и лиственных пород, содержание ее в древесине 40 – 60 %. Такие растения как камыш, тростник содержат до 42 % целлюлозы, солома и стебли кукурузы приблизительно 30%, хлопчатник - 92 -93 %.

Свойства целлюлозы – физические, физико-химические и химические зависят от химического строения целлюлозы, и от физической структуры – формы макромолекул, межмолекулярного взаимодействия, надмолекулярной структуры.

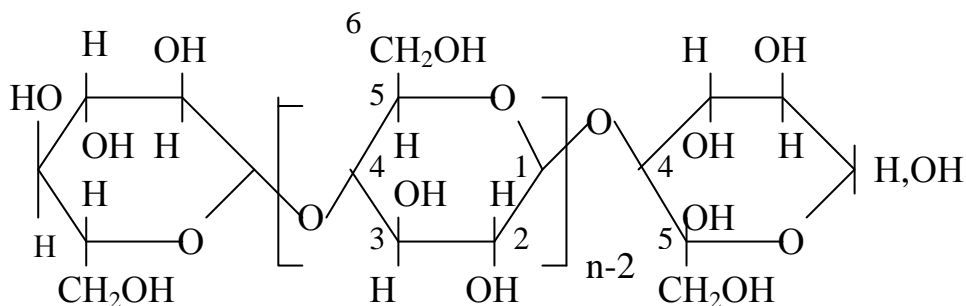
4.1. Химическое строение целлюлозы

Целлюлоза – это линейный гомополисахарид. Макромолекулы целлюлозы

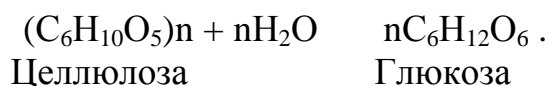
10

представляют собой длинные, не имеющие разветвлений цепи. Макромолекулы построены из мономерных звеньев в-D-глюкопиранозы (остатков в-D-глюкозы), соединенных гликозидными связями 1 – 4.

Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Ее структурная формула имеет вид:

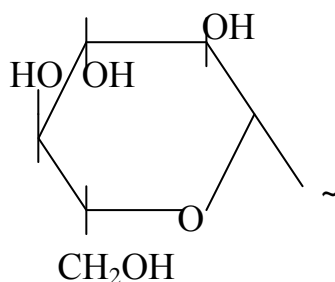


Эта формула является общепринятой и подтверждена химическими и физико-химическими методами исследования. В результате химических исследований было выявлено, что целлюлоза построена только из мономерных звеньев в-D-глюкопиранозы, остатков в-D-глюкозы. Это доказывается реакцией гидролиза. При полном гидролизе целлюлозы получаем глюкозу с выходом до 99 %.



Было также доказано наличие трех свободных гидроксильных (ОН) групп в каждом мономерном звене.

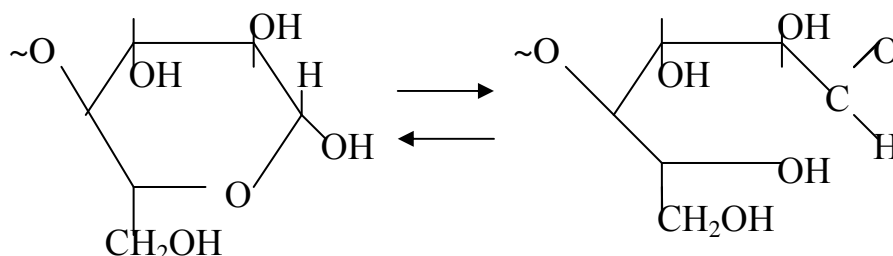
В макромолекуле целлюлозы имеются два концевых звена, которые содержат в своем составе не три, а четыре гидроксильные группы (ОН). У одного концевого звена дополнительная гидроксильная группа у 4-го атома углерода. Это концевое звено называется нередуцирующим:



У другого концевого звена дополнительная гидроксильная группа

11

находится у 1-го углеродного атома и называется гликозидным гидроксилом. Это концевое звено может существовать в открытой альдегидной форме и называется редуцирующим (восстанавливающим) концевым звеном:



Свойства целлюлозы в значительной степени зависят от молекулярной массы. Зная молекулярную массу (ММ), можно определить **степень полимеризации** СП (n), т.е. количество глюкозных остатков, входящих в макромолекулу целлюлозы. СП – это главная характеристика для целлюлозы:

$$\text{СП} = \text{ММ} / 162,$$

где ММ – молекулярная масса целлюлозы;

162 - молекулярная масса мономерного звена $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

СП природной целлюлозы зависит от вида растений. Хлопковая имеет степень полимеризации 15000 – 20000, древесная 5000 – 10000.

В процесс выделения из древесной ткани целлюлоза подвергается деструкции (разрушению), ее СП снижается. Например, делигнификация древесины теми или иными способами снижает СП технической целлюлозы до 1000 – 2000. Целлюлоза, как и другие полимеры, представляет собой смесь макромолекул с различной длиной, т.е. она неоднородна по молекулярной массе (СП). Такое свойство – неоднородность по молекулярной массе называется **полидисперсностью**.

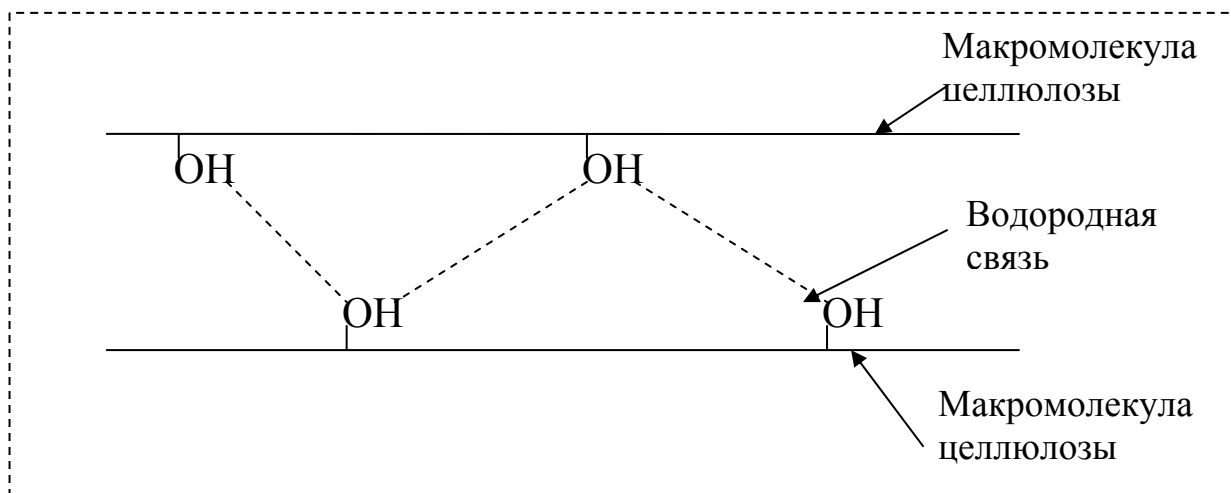
4.2. Надмолекулярная структура целлюлозы

Макромолекулы целлюлозы находятся во взаимодействии друг с другом. Основные виды межмолекулярных взаимодействий: силы Ван-дер-Ваальса. (межмолекулярные силы с малой энергией взаимодействия) и водородные связи (Н-связи). В структуре целлюлозы, у которой каждое элементарное звено имеет 3 ОН-группы, водородные связи имеют большое значение. Водородные связи в целлюлозе образуются между водородными атомами гидроксильной группы одной цепи и кислородом гидроксильной группы другой цепи. Водородные связи стягивают и ориентируют цепные молекулы образуя, пучки – микрофибриллы (фибриллы).

Рентгенографические исследования показали, что целлюлозным волокнам свойственна кристалличность. Микрофибриллы состоят из чередующихся кристаллических (высокоупорядоченных) участков – кристаллитов и аморфных

12

(менее упорядоченных, рыхлых) участков.



Кристаллический участок микрофибрилл характеризуется трехмерным дальним порядком в расположении молекулярных цепей (макромолекулы). Этот дальний порядок поддерживается за счет водородных связей. В кристаллических участках расстояние между двумя макромолекулами минимальны, поэтому они обладают высшей кристаллографической ориентацией и максимальной энергией водородной связи. Именно кристаллические области отвечают за прочность целлюлозы.

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

Кристаллические и аморфные участки не имеют четких границ. Переход от кристаллических к аморфным происходит постепенно. Длина макромолекулы значительно больше длины кристаллических участков или аморфных, следовательно, каждая цепь проходит последовательно ряд кристаллических и аморфных участков, при этом цепи могут прерываться как в аморфных, так и в кристаллических участках.

Целлюлоза является ориентированным полимером, поскольку все кристаллы ориентированы в одном направлении вдоль микрофибрилл. Целлюлозные волокна характеризуются по степени кристалличности (СК) – относительному содержанию кристаллической части в целлюлозе. У природной целлюлозы степень кристалличности в среднем составляет 65-75 %. Доля аморфной части равна соответственно 35-25 %.



4.3. Химические реакции целлюлозы

В целлюлозе имеются 2 реакционных центра:

1 – это гликозидная связь между мономерными звеньями – связь 1 – 4.

2 – это функциональные группы мономерного звена – гидроксильные – спиртовые - у 2, 3 и 6 углеродных атомов.

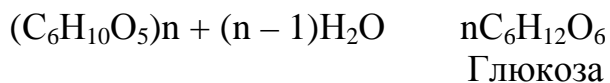
Все химические реакции целлюлозы идут либо по первому реакционному центру, либо по второму.

4.3.1. Гидролиз целлюлозы

Гидролиз целлюлозы – это взаимодействие целлюлозы с водой, приводящее к гидролитической деструкции.

Гидролитическая деструкция – это разрушение целлюлозы при взаимодействии с водой в присутствии катализаторов. При гидролитической деструкции происходит разрыв гликозидных связей 1 – 4 в макромолекуле и присоединение молекулы воды по месту разрыва, при этом степень полимеризации целлюлозы уменьшается (реакция идет по первому реакционному центру).

При полном гидролизе целлюлозы образуется глюкоза:



Для ускорения процесса гидролиза применяют катализаторы – минеральные кислоты (серную, соляную). Гидролиз целлюлозы не происходит сразу до моносахаридов (глюкозы), а идет постепенно, приводя к образованию ряда промежуточных продуктов, имеющих более короткие цепи. Полный или частичный гидролиз может быть осуществлен путем действия на целлюлозу растворами разбавленных (концентрация H_2SO_4 3-5 %) или концентрированных кислот (концентрация H_2SO_4 70-80 %).

Гидролиз разбавленными кислотами протекает при повышенных температурах. Аморфная часть целлюлозы гидролизуется при температуре около 100 °С, а кристаллические участки при температуре 160-190 °С. Реакция проходит на поверхности раздела фаз (целлюлоза – твердая фаза; раствор

кислоты жидкая фаза), т.е. **гетерогенно**. Сначала целлюлоза утрачивает волокнистую структуру и превращается в **гидроцеллюлозу** – смесь исходной целлюлозы с продуктами различной степени гидролиза (целлодекстрины СП 50-70, олигосахариды СП 10-20, глюкоза). Гидроцеллюлоза имеет пониженную степень полимеризации и более высокую степень кристалличности. Если остановить реакцию гидролиза на стадии разрушения только аморфной части, то целлюлозные микрофибриллы распадаются на отдельные кристаллиты. Такой препарат гидроцеллюлозы получил название микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), которая находит применение в медицине (наполнитель, сорбент) и в

косметологии. Если проводить реакцию гидролиза и дальше, то основным конечным продуктом гидролиза целлюлозы будет глюкоза.

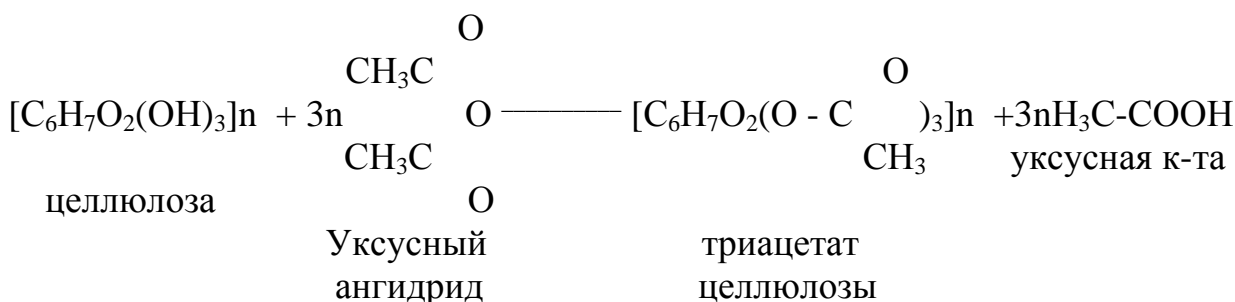
Гидролиз концентрированными кислотами протекает при обычной температуре (20-30 °С). В отличие от гидролиза разбавленными кислотами реакция идет в гомогенной (однородной) среде, т.е. целлюлоза сначала набухает и растворяется в кислоте, а затем начинается процесс гидролиза. Недостаток воды (20-30 %) приводит к тому, что основным конечным продуктом гидролиза целлюлозы будет не глюкоза, а олигосахариды. Для доведения реакции до конца необходимо разбавление реакционной смеси водой и кипячение.

4.3.2. Сложные эфиры целлюлозы и органических кислот

Ацетат целлюлозы – это производное целлюлозы и уксусной кислоты. Реакция ацетилирования – это реакция замещения водорода гидроксильных групп мономерного звена целлюлозы на ацетильные группы (- COCH₃), т.е. она идет по второму реакционному центру.

На практике ацетат целлюлозы получают при взаимодействии целлюлозы и уксусного ангидрида.

Реакция ацетилирования:



В настоящее время промышленность выпускает несколько марок ацетатов для производства ацетатного волокна, кинофото пленки, пластических масс (этролов), негорючих лаков, эмалей и других материалов.

5. Гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды

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

15

моносахаридов, звенья которых входят в макромолекулы данного полисахарида. При этом окончание **-оза** отбрасывается, а в конце наименования ставится окончание **-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.

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 глюкуроноксилены и глюкоманнаны, хвойных – арабиноглюкуроноксилены и галактоглюкоманнаны.

В кислой среде гемицеллюлозы 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 трудногидролизруемыми. 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 трудногидролизруемыми.

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 β -1,4-гликозидными связями. У амилопектина сильно разветвленные макромолекулы с β -1,4- и β -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

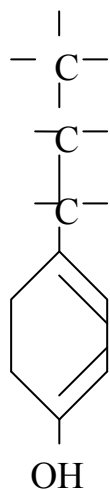
16

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.

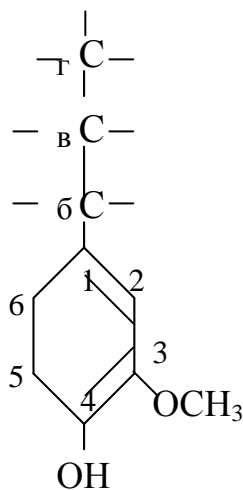
6. Лигнин: химический состав, строение

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).

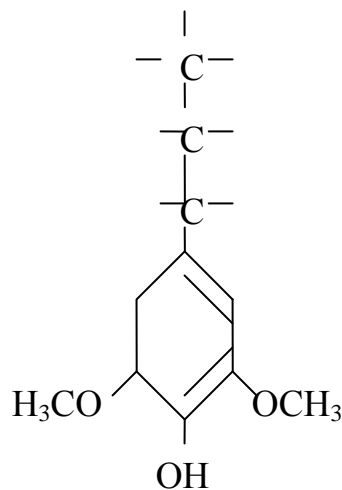
Лигнин – аморфный термопластичный полимер. Способность лигнина размягчаться при повышении температуры используют для переработки лигнифицированных материалов (производство древесных плит, механических масс, гофрокартона). Сетчатая структура лигнина препятствует его растворению, поэтому при делигнификации 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.



п-гидроксифенил-
пропановая единица



гваяцилпропановая
единица



сирингилпропановая
елинипа

17

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 (I), гваяцилпропановые (II) и сирингилпропановые (III).

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).

7. Экстрактивные вещества: понятие, классификация

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).

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.

18

Водорастворимые соединения очень разнообразны по составу: моно-, олиго- и полисахариды, полиурониды, гликозиды, фенольные соединения, белки, растворимые соли, 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.

8. Древесные волокнистые полуфабрикаты

Волокнистые полуфабрикаты классифицируют по характеру воздействия на древесину в процессе их производства. Мировая статистика выделяет химическую (chemical pulp), полухимическую (semi-chemical pulp) и механическую массы (mechanical pulp), что полностью соответствует принятой у нас в стране классификации волокнистых полуфабрикатов на: техническую целлюлозу (целлюлозу), полуцеллюлозу и механическую массу.

Целлюлоза представляет собой волокнистый полуфабрикат, получаемый делигнификацией измельченной древесины в процессе, называемом варкой целлюлозы. При варке древесина подвергается воздействию водного раствора химических реагентов при повышенной температуре. Сетчатая структура лигнина при этом разрушается, в нем появляются гидрофильные ионогенные группы, что и обеспечивает растворение лигнина. В ходе варки полностью разрушается межклеточное вещество, соединяющее соседние клетки, и древесина разделяется на отдельные волокна. Кроме того, происходит удаление лигнина из стенок волокон, что повышает их гибкость и степень набухания в воде и улучшает фибриллирование при последующем размоле в процессе приготовления бумажной массы.

В промышленности для производства целлюлозы используют различные варианты сульфатного и сульфитного методов варки. Полученный после варки волокнистый полуфабрикат называется небеленой целлюлозой. В нем всегда содержится небольшое количество, так называемого, остаточного лигнина. Качество этого волокнистого полуфабриката оценивают по степени удаления лигнина и прочностным характеристикам изготовленных из него отливок – бумагоподобных изделий, получаемых по стандартной методике на специальных аппаратах.

В современных схемах производства беленой целлюлозы после варки проводят дополнительную делигнификацию с помощью кислородно-щелочной обработки. При этом удаляется более 50 % остаточного лигнина. Затем волокнистая масса идет на отбелку. Цель отбелки – удаление остаточного лигнина и улучшение оптических характеристик волокнистого полуфабриката. На стадиях отбелки целлюлозу обрабатывают разными реагентами и промывают. Качество беленой целлюлозы определяется ее прочностными и оптическими характеристиками. Кроме того, учитывают использованные при отбелке реагенты. Так, выделяют беленую целлюлозу, полученную без

19

использования молекулярного хлора, или ECF-целлюлозу (Elemental Chlorine Free), и беленую целлюлозу, полученную без хлорсодержащих реагентов, или TCF-целлюлозу (Total Chlorine Free).

Целлюлоза для химической переработки – особый вид волокнистого полуфабриката, из которого должны быть удалены все нецеллюлозные примеси. Поэтому стадии отбелки дополняются облагораживанием целлюлозы обработкой растворами щелочи. Иногда такую целлюлозу, в отличие от беленой, называют облагороженной. За рубежом сохранился термин «растворимая целлюлоза» (dissolving wood pulp), поскольку химической переработкой получают производные целлюлозы, растворяющиеся в традиционных растворителях, что и используют для производства материалов и изделий на основе целлюлозы. Качество целлюлозы для химической переработки определяется ее химической чистотой, реакционной способностью и степенью полимеризации.

Полуцеллюлозу также получают делигнификацией в процессе варки. Однако, достигаемая при этом степень делигнификации невелика, межклеточное вещество полностью не разрушается, и для разделения массы на отдельные волокна требуется дополнительный механический размол.

Термин «механическая масса» объединяет волокнистые полуфабрикаты высокого выхода (85...98 %), в производстве которых основная роль в разделении древесины на волокна отводится механическому размолу.

По характеру воздействия на древесину при производстве механической массы можно выделить четыре типа полуфабрикатов:

- древесная масса (размол на дефибрерах или рафинерах);
- термомеханическая масса (комбинация контролируемого нагрева древесины и размола: предварительный нагрев щепы с последующим

размолот при повышенной температуре, контролируемый нагрев балансов в зоне дефибрирования и т.п.);

- химико-термомеханическая масса (комбинация относительно слабой химической обработки, контролируемого нагрева и размолота при повышенной температуре);
- химико-механическая масса (комбинация химической обработки с размолотом).

Регенерированные волокнистые полуфабрикаты производят из макулатуры, распуская ее на отдельные волокна. Важными подготовительными операциями являются сбор и сортирование макулатуры. Различают белые (графические виды бумаги, т.е. бумаги для фиксирования информации) и бурые сорта макулатуры (упаковочные виды бумаги и картона и т.п.). После роспуска макулатуры в разбивателях барабанного типа образующуюся волокнистую массу очищают от посторонних примесей, удаляют из нее типографскую краску и сортируют на длиноволокнистую и коротковолокнистую фракции. Дополнительное диспергирование при высокой концентрации массы (25...35 %) и повышенной температуре (60...120 °С) применяют для удаления загрязняющих частиц и дезактивации микроорганизмов, а также для

20

перемешивания с отбеливающими реагентами.

Отбелка регенерированных волокнистых полуфабрикатов пероксидом водорода или дитионитом натрия проводится при их использовании в производстве бумаг для печати и письма и санитарно-гигиенических бумаг и изделий.

Контрольные задания

Вариант 1

1. Анатомическое строение древесины хвойных пород.
2. Гемицеллюлозы. Пентозаны, строение, химический состав.
3. Химическое строение макромолекулы целлюлозы.
4. Гидролиз целлюлозы разбавленными минеральными кислотами.

Вариант 2

1. Анатомическое строение древесины лиственных пород.
2. Классификация и номенклатура гемицеллюлоз.
3. Химическое строение макромолекулы целлюлозы.
4. Понятие о лигнине. Структурные единицы лигнина.

Вариант 3

1. Строение клеточной стенки древесины.
2. Гемицеллюлозы. Гексозаны, строение, химический состав.
3. Химическое строение макромолекулы целлюлозы.
4. Гидролиз целлюлозы концентрированными минеральными кислотами.

Вариант 4

1. Понятие об основных химических компонентах древесины.
2. Водорастворимые полисахариды древесины.

3. Химическое строение макромолекулы целлюлозы.
4. Экстрактивные вещества древесины. Классификация.

Вариант 5

1. Анатомическое строение древесины хвойных пород.
2. Функциональные группы лигнина.
3. Химическое строение макромолекулы целлюлозы.
4. Понятие о альфа-, бета-, гамма- целлюлозе.

Вариант 6

1. Макроскопическое строение древесины.
2. Гемицеллюлозы. Пентозаны, строение, химический состав
3. Химическое строение макромолекулы целлюлозы.
4. Нитраты целлюлозы. Получение, состав, применение.

Вариант 7

1. Строение клеточной стенки древесины.
2. Гемицеллюлозы. Гексозаны, строение, химический состав.

21

3. Химическое строение макромолекулы целлюлозы.
4. Ацетаты целлюлозы, получение, состав.

Вариант 8

1. Физические свойства древесины. Влажность, плотность, пористость.
2. Лигнин структурные единицы
3. Химическое строение макромолекулы целлюлозы.
4. Гидролиз целлюлозы разбавленными минеральными кислотами

Вариант 9

1. Химический состав древесины.
2. Классификация и номенклатура гемицеллюлоз.
3. Химическое строение макромолекулы целлюлозы.
4. Экстрактивные вещества древесины. Классификация

Вариант 10

1. Древесные волокнистые полуфабрикаты.
2. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Химическое строение макромолекулы целлюлозы.
4. Понятие о альфа-, бета-, гамма- целлюлозе.

Библиографический список

а) Основная литература

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов.- СПб.: СПбЛТА, 1999.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов.- М.: Экология, 1991.

3. Химия древесины и целлюлозы. Методические указания к лабораторным работам./ сост. А. В. Буров, З. П. Ельницкая , Э. П. Терентьева: ЛТИ ЦБП. –Л., 1991. Ч. 1 - 3.

4. Никитин В.И., Оболенская А.В., Щеголев П.Н. Химия древесины и целлюлозы. - М.: Лесная промышленность 1978.

б) Дополнительная литература

1. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учебник для вузов / под. ред. Б.Д. Богомолова и С.А. Сапотницкого. – М.: Лесная промышленность, 1989.

2. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. - М.: Лесная промышленность, 1985;1994. т. 1-3.

3. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов: учебное пособие.- М.: МГУЛ, 2002.

4. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции/ пер. с англ.- М.: Лесная промышленность, 1988.

Оглавление

Введение.....	3
1. Строение и химический состав древесины.....	-
1.1. Строение древесины.....	-
2.2. Элементный и химический состав древесины.....	5
2. Строение и состав клеточной стенки древесных волокон.....	7
3. Физические и физико-химические свойства древесины.....	8
4. Целлюлоза: строение и химические свойства.....	10
4.1. Химическое строение целлюлозы.....	-
4.2. Надмолекулярная структура целлюлозы.....	12
4.3. Химические реакции целлюлозы.....	14
5. Гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды.....	15
6. Лигнин: химический состав, строение.....	17
7. Экстрактивные вещества: понятие, классификация.....	18
8. Древесные волокнистые полуфабрикаты.....	19
9. Контрольные задания.....	21
10. Библиографический список.....	22