

## 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ

Растительное сырье состоит из органической и неорганической части. Органическая состоит из углеводной или полисахаридной и ароматической частей (рис.2.1). Углеводная часть состоит из полисахаридов различного строения и полиуронидов (в небольшом количестве).

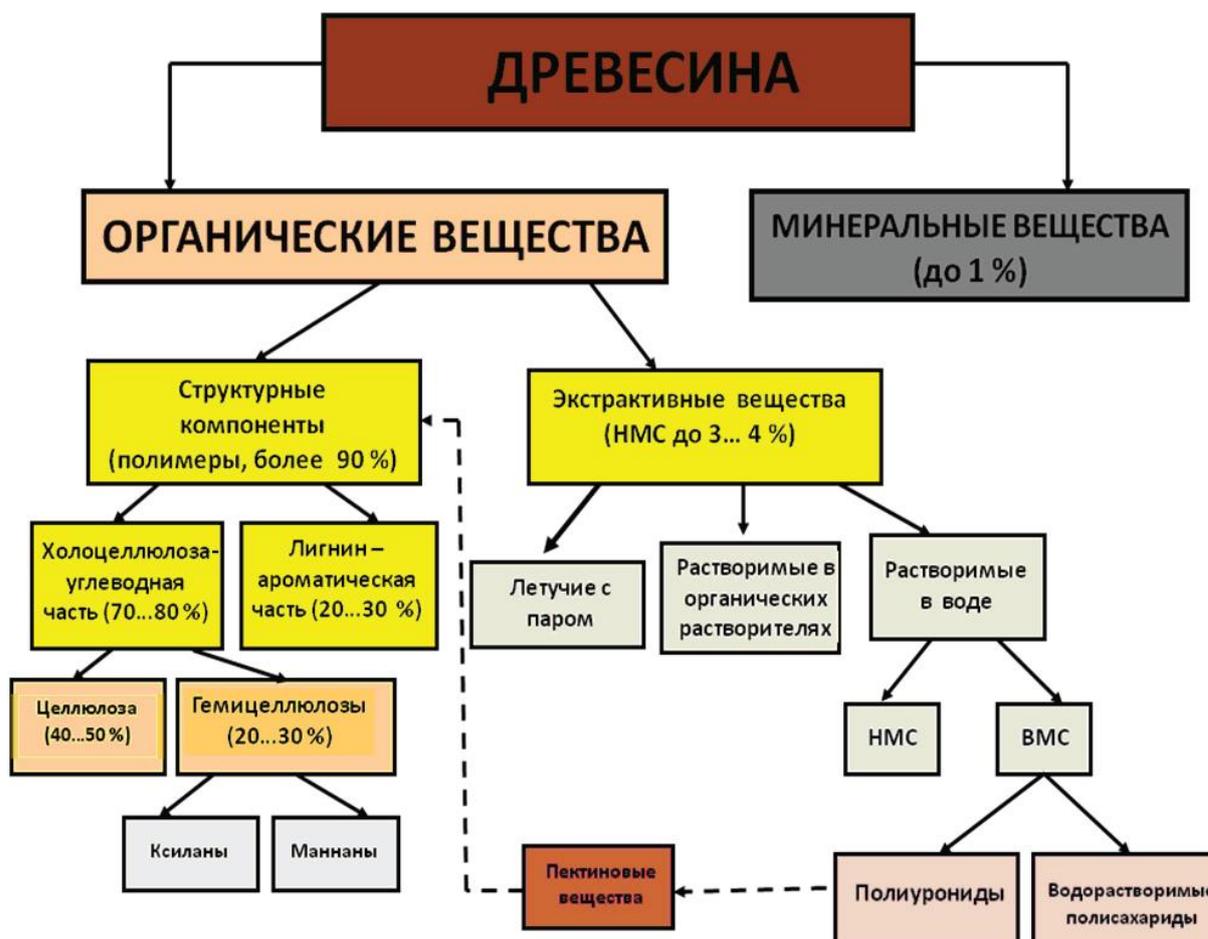


Рис. 2.1. Схема химического состава древесины

Полисахариды углеводной части можно классифицировать по выполняемой функции и по растворимости компонентов. Основную часть полисахаридов относят к структурообразующим компонентам, участвующим в построении клеточной стенки, а водорастворимые компоненты относят к экстрактивным веществам (водорастворимые полисахариды и полиурониды).

## 2.1. Холоцеллюлоза

Структурные полисахариды, не извлекаемые из древесины нейтральными растворителями и водой называют *холоцеллюлозой*.

Холоцеллюлоза – комплекс полисахаридов древесины, получающийся в виде волокнистого остатка после удаления экстрактивных веществ и удаления лигнина.

В состав холоцеллюлозы входят целлюлоза и нецеллюлозные полисахариды, которые не экстрагируются нейтральными растворителями, используемыми для извлечения экстрактивных веществ (гемицеллюлозы).

Выход холоцеллюлозы при выделении ее из древесины различными методами составляет в среднем для хвойных пород 70...73 %, лиственных пород – 72...79 %.

В промышленности получение холоцеллюлозы рассматривают как перспективный способ выделения полисахаридов древесины для дальнейшей переработки в целлюлозно-бумажном и гидролизных производствах. Содержащиеся в волокнистом полуфабрикате гемицеллюлозы увеличивают выход продукта, а также улучшают размол целлюлозной массы и свойства получаемой бумаги.

## 2.2. Химическое строение целлюлозы

Первые работы, посвященные строению и свойствам целлюлозы, были опубликованы в работах Браконно и Пайена в начале XIX века. Тогда было выяснено, что клеточная стенка древесных растений содержит полисахарид, устойчивый к действию азотной кислоты и щелочи. Этот полисахарид называли целлюлозой или клетчаткой (лат. Cellula – клетка).

К началу XX века все знания о целлюлозе были обобщены, установлена элементарная формула этого вещества  $C_6H_{10}O_5$  и на основании экспериментальных данных было показано, что молекулярная масса ее чрезвычайно высока.

В дальнейшем, работами Хеурса, Марка, Мейера, Штаудингера,

Гесса, Отта, и наших соотечественников П. П. Шарыгина, В.А.Каргина, З.А.Роговина, Н. И. Никитина, В. И. Шаркова в теорию строения целлюлозы было внесено много нового. В настоящее время теория представляет собой систему взаимосвязанных данных:

1. Целлюлоза – жесткоцепной полимер стереорегулярного строения с эмпирической формулой  $[C_6H_{10}O_5]_n$  или  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ . Степень полимеризации природной целлюлозы не велика и зависит от вида растения. Для хлопковой целлюлозы 15000...20000, для древесной 5000...10000, для сульфатной 1000...1400.

2. Элементарным звеном макромолекулы целлюлозы является остаток D-глюкозы (ангидро-В-глюкоза).

3. Элементарное звено в макромолекуле целлюлозы содержит три свободные гидроксильные группы, одну первичную и две вторичные.

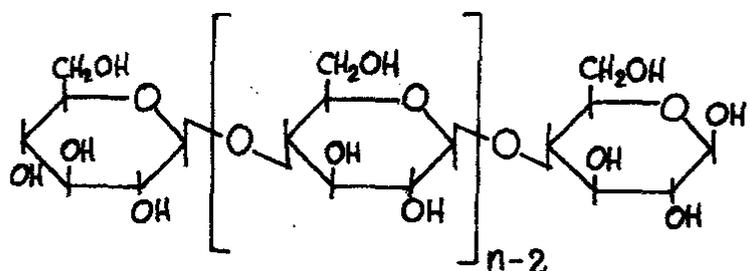
4. Гидроксильные группы в элементарном звене целлюлозы находятся у 2, 3 и 6 атомов углерода.

5. Остатки D-глюкозы в молекуле целлюлозы имеют пиранозную, а не фуранозную форму.

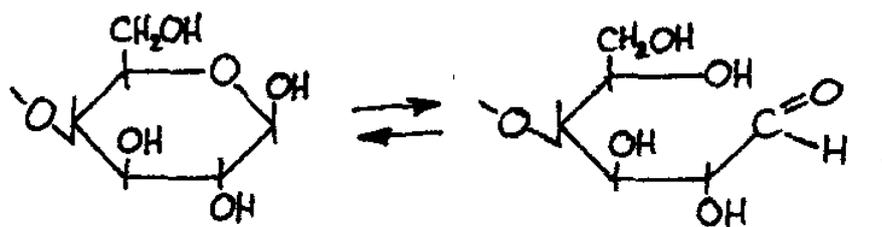
6. Элементарные звенья макромолекулы целлюлозы являются β-стереоизомерными полуацетальными формами, соединенными между собой β - глюкозидной связью.

7. Макромолекула целлюлозы практически не имеет ответвлений.

8. Таким образом, строение макромолекулы целлюлозы можно представить в следующем виде:



9. Остаток D-глюкозы, находящийся на одном конце макромолекулы целлюлозы («правый»). Является редуцирующим (восстанавливающим), так как может существовать в открытой альдегидной форме

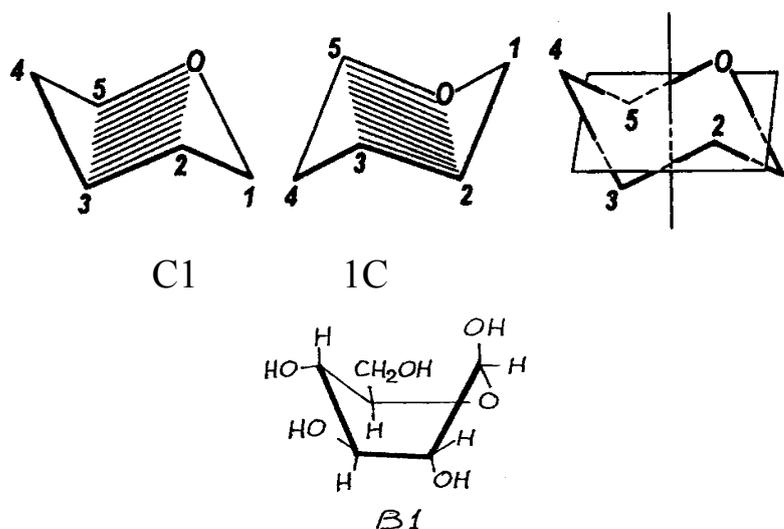


Это доказывается способностью целлюлозы восстанавливать окисные соединения меди до закисных и окисляться йодом в щелочной среде.

Хотя природные целлюлозы, вследствие различных условий биосинтеза, по видимому, и могут отличаться в деталях одна от другой, но основные их свойства, определяемые общей формулой строения, остаются для них неизменными.

### Конформационные превращения элементарных звеньев и макромолекулы целлюлозы

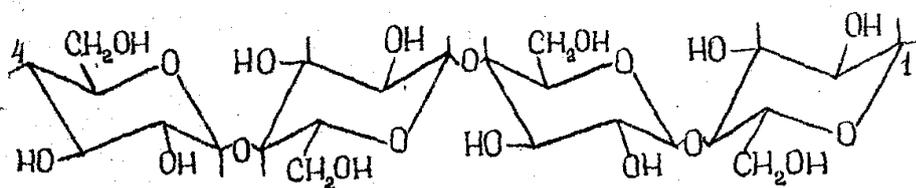
Структурная формула целлюлозы не отражает истинной пространственной формы макромолекулы этого биополимера. Пиранозные кольца не являются плоскими, так как для уменьшения внутренних напряжений принимают пространственные конформации «кресла» или «ванны». Для пиранозных колец возможными являются две конформации «кресла» и шесть конформации «ванны» (B1, 1B, B2, 2B, B3, 3B).



В зависимости от конформации пиранозного цикла меняется пространственная ориентация заместителей в цикле. Для  $\beta$ -D-

глюкопиранозы и ее производных наиболее энергетически выгодной является конформация «кресла» C1, где все гидроксильные группы находятся в экваториальном положении (в плоскости кольца), причем гидроксильные группы размещаются в горизонтальном направлении, а атомы водорода - в вертикальном. Каждое второе звено цепи повернуто на 180° С. Прямолинейность строения макромолекулы целлюлозы возможна лишь с участием элементарных звеньев в конформациях C1 и 1C.

Поэтому структурная формула целлюлозы принимает следующий вид:



Различные физические и химические воздействия на целлюлозу могут привести к образованию и других конформационных форм.

### Межмолекулярные взаимодействия в целлюлозе

Для целлюлозы характерным являются два типа межмолекулярного взаимодействия: *водородные связи* и силы с малой энергией взаимодействия – *силы Ван-дер-Ваальса*.

Наличие водородных связей обусловлено присутствием сильнополярных гидроксильных групп в элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы. Небольшая энергия водородных связей компенсируется их огромным количеством, за счет высокой степени полимеризации целлюлозы, и в суммарном виде она может превосходить энергию ковалентных связей в макромолекуле.

Наиболее вероятными в природной целлюлозе являются следующие типы водородных связей:

- *внутримолекулярные водородные связи* образуются в пределах одной цепи между соседними глюкопиранозными звеньями.
- *межмолекулярные водородные связи* образуются между цепями и относятся к силам межмолекулярного взаимодействия.

Возможны и другие типы водородных связей, но их существование не является достаточно доказанным.

Силы Ван-дер-Ваальса действуют на значительно больших расстояниях чем водородные связи, но энергия их значительно меньше. Так, для целлюлозы средняя энергия ковалентной связи составляет 210 КДж/моль, водородной – 62 КДж/моль, а сил Ван-дер-Ваальса – 33 КДж/моль.

Водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса в целлюлозе имеют важное значение. Они определяют физическую структуру целлюлозы (форму макромолекул, фазовые и релаксационные состояния, надмолекулярную структуру) и оказывают влияние на все свойства целлюлозы – физические, физико-химические и химические.

У целлюлозы в твердом состоянии регулярная система Н-связей формирует кристаллическую решетку, образование микрофибрилл, фибрилл, ламелл и клеточной стенки. Из-за высокой энергии когезии, обусловленной Н-связями, целлюлоза при нагревании не плавится, а деструктурирует. Высокая энергия когезии затрудняет подбор растворителей для выделенной из древесины целлюлозы. Высокая энергия Н-связей, особенно в кристаллических участках, понижает химическую реакционную способность целлюлозы, оказывая решающее влияние на скорость диффузии реагентов в целлюлозное волокно. Механические свойства технической целлюлозы и бумажного листа определяются межволоконными связями, возникающими в результате образования Н-связей между макромолекулами целлюлозы на поверхностях фибрилл и волокон.

### **Кристаллическое состояние целлюлозы**

Фазовые состояния и надмолекулярная структура полимеров – сложный, недостаточно изученный и противоречивый вопрос физики полимеров. Основными элементами надмолекулярной структуры целлюлозы являются микрофибриллы, которые составляют более крупные агрегаты – фибриллы. Современные методы исследований не позволяют с достоверной точностью определить такую структуру

микрофибрилл. Поэтому существует две концепции тонкой структуры микрофибрилл: двухфазной (аморфнокристаллической) системы и однофазной кристаллической системы с дефектами кристаллической решетки.

В зависимости от степени кристалличности целлюлозы применима и та, и другая ветвь данной теории, по которой микрофибриллы целлюлозы состоят из чередующихся аморфных и кристаллических участков – **кристаллитов**. **Кристаллит** – это участок микрофибриллы, имеющий кристаллическую решетку, в котором существуют кристаллографическая ориентация макромолекул и звеньев, сильное межмолекулярное взаимодействие и минимальная энергия системы.

Трехмерный дальний порядок в расположении цепей в кристаллитах поддерживается за счет водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. В аморфных участках стройный трехмерный порядок отсутствует и сохраняется лишь общая продольная направленность. Кристаллические и аморфные участки не имеют четких границ. Длина макромолекул целлюлозы значительно больше длины кристаллических участков. Суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия в кристаллитах значительно больше энергии ковалентных связей. Все кристаллиты ориентированы в одном направлении - вдоль оси волокна. Длина кристаллитов колеблется от 300 до 800 Å, но для препаратов с высокой степенью кристалличности может достигать 2500 Å, ширина при этом составляет 100 - 400 Å.

Целлюлозные волокна характеризуются двумя показателями: **степенью кристалличности** и **степенью ориентации**.

**Степень кристалличности** (относительное содержание кристаллической части) определяется с помощью рентгенографического анализа. Природные целлюлозные волокна содержат примерно 65...70 % кристаллической части, иногда 90...95 %, в регенерированной целлюлозе ее количество не превышает 35...40 %.

По степени кристалличности и размерам кристаллитов нативные целлюлозы можно расположить в следующий ряд:

1. целлюлоза стеблей травянистых растений меньше или равно 0,5;
2. целлюлоза кустарников 0,61;
3. целлюлоза ксилемы деревьев 0,63;
4. целлюлоза лубяных волокон текстильных растений и хлопкового волокна 0,68;
5. бактериальная целлюлоза 0,78.

**Степень ориентации** показывает, насколько близко совпадают направления кристаллитов с направлением оси волокна, и определяется с помощью методов дифракции рентгеновских лучей и двойного лучепреломления. Степень ориентации высока для целлюлозных волокон травянистых растений, для древесных растений она значительно меньше.

Два показателя вместе – **степень кристалличности** и **степень ориентации** – определяют **плотность упаковки целлюлозы**. Плотность упаковки влияет на механические, физико-химические свойства (способность к набуханию и растворению), химическую реакционную способность.

### **Кристаллическая решетка целлюлозы**

Теория кристаллического строения целлюлозы подтверждается тем, что удалось получить монокристаллы целлюлозы, установить наличие фазовых переходов и зафиксировать самопроизвольное упорядочение макромолекул в препаратах аморфной целлюлозы.

Как все кристаллические вещества целлюлоза имеет кристаллическую решетку, состоящую из элементарных кристаллических ячеек. По данным рентгенографического анализа установлено, что элементарная кристаллическая ячейка целлюлозы является моноклинной (параллелограмм с неравными гранями и углом в основании  $\neq 90^{\circ}$ ) и вмещает в свой объем 4 глюкозных остатка пяти макромолекулярных цепей целлюлозы. Такая элементарная кристаллическая ячейка получила название **ячейки Мейера и Миша**. Параметры элементарной кристаллической ячейки характеризуются

размерами граней  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) и углом  $\beta$ . Все природные целлюлозы, независимо от места их нахождения, как считают, имеют одну и ту же кристаллическую решетку.

### **Кристаллические модификации целлюлозы**

Как для всех кристаллических веществ, для целлюлозы характерно явление *полиморфизма* - существование нескольких кристаллических модификаций, отличающихся параметрами кристаллической решетки и, как следствие, свойствами.

В настоящее время различают пять основных модификаций целлюлозы (рис. 2.2.):

1. **Целлюлоза I** - природная целлюлоза, содержащаяся в клеточных стенках растительных организмов;
2. **Целлюлоза II** - регенерированная или гидратцеллюлоза, образуемая из целлюлозы I при следующих видах обработки:
  - при растворении с последующим осаждением из раствора;
  - при мерсеризации с последующим разложением щелочной целлюлозы;
  - при этерификации с последующим омылением сложных эфиров;
  - при интенсивном размоле.

Целлюлоза II отличается от целлюлозы I строением элементарной кристаллической ячейки. В результате перераспределения и ослабления водородных связей между макромолекулами целлюлозы, снижается плотность упаковки, улучшается сорбционная способность, скорость диффузии жидкостей, реакционная способность.

3. **Целлюлоза III** - получается из целлюлоз I или II путем набухания в жидком аммиаке или аминах;
4. **Целлюлоза IV** - высокотемпературная форма целлюлозы, получается при нагревании целлюлоз I, II, и III в глицерине при температуре 280 С, с последующим его вытеснением кипящей водой;
5. **Целлюлоза x** - получается при обработке целлюлозы I соляной или фосфорной кислотой. Элементарная кристаллическая ячейка этой

модификации подобна ячейке целлюлозы I, но параметры ее не установлены.

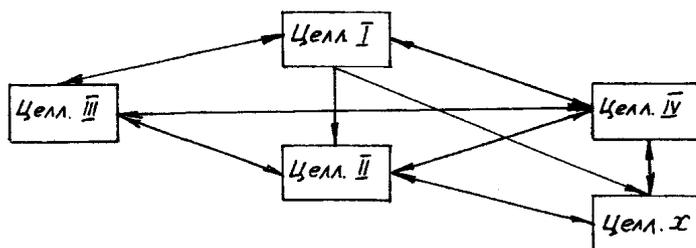


Рис. 2.2. Переходы между кристаллическими модификациями целлюлозы

### Надмолекулярные структуры целлюлозы

Все органические вещества, в том числе и углеводы, образуются в результате частичного восстановления оксида углерода (IV) и последующих реакций конденсации, которые приводят к образованию С-С связей.

Ключевой реакцией фотосинтеза является восстановление  $\text{CO}_2$  до формальдегида, с превращением его в стабильные соединения углеводного характера с последующей конденсацией и образованием макромолекул полисахаридов.

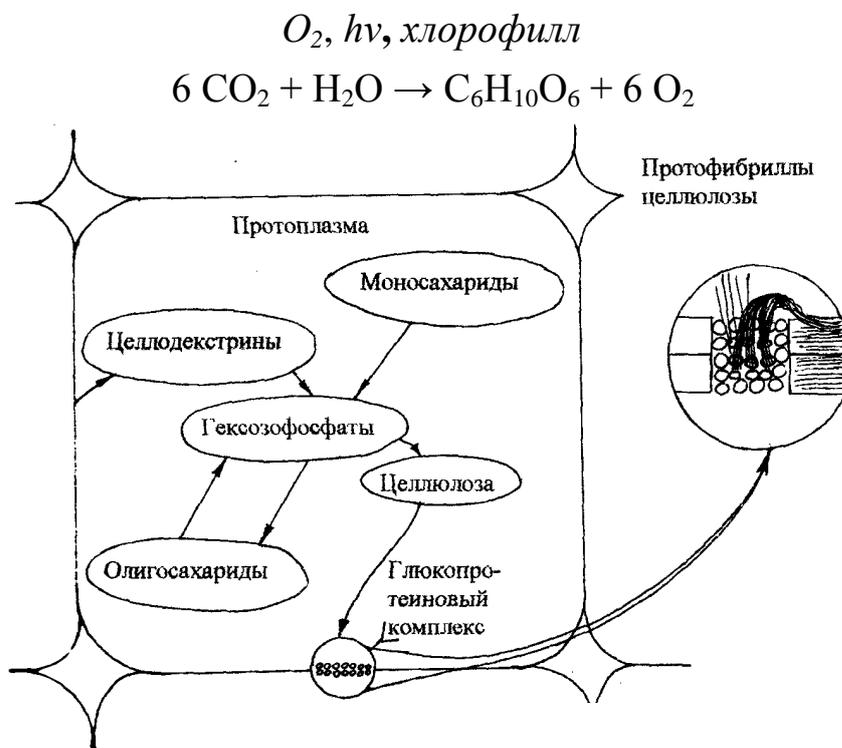


Рис. 2.3. Схема биосинтеза целлюлозы

Общепринятой теории образования надмолекулярных структур целлюлозы не существует. Наибольшее распространение в этом смысле получила гипотеза Фрей-Висслинга.

По современным представлениям наименьшим надмолекулярным образованием целлюлозы является *элементарная фибрилла* (называемые также *протофибриллами, субэлементарные фибриллы, нанофибриллами, мицеллярными прядями, мицеллами*) с диаметром 2...5 нм, включающая в себя четыре целлюлозные макромолекулы. Разные авторы предлагают различные модели *элементарных* фибрилл, представленные на рис. 2.4:

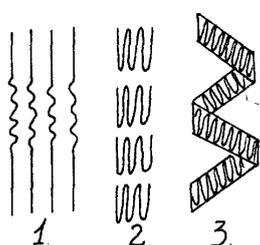


Рис. 2.4. Модели строения протофибрилл:

1. бахромчатая мицелла
2. складчатые цепи
3. лентообразно скрученные складчатые цепи.

Элементарные фибриллы объединяются в *микрофибриллы*, диаметром от 10 до 30 нм, объединяющие по 200 макромолекул целлюлозы, микрофибриллы в фибриллы диаметром 2000-3000 Å. Фибриллы и являются структурным элементом клеточной стенки древесной клетки (рис.2.5.).

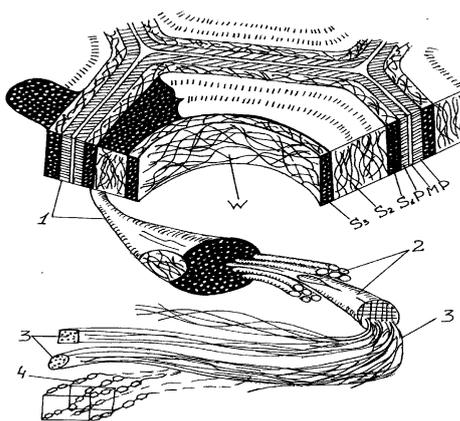


Рис. 2.5. Схема строения клеточной стенки древесной клетки:

- М – истинная срединная пластинка; Р – первичная стенка; Р+М+Р – сложная срединная пластинка; S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> – наружный, средний, внутренний слой вторичной стенки; W – гранулярный слой; 1 – фибриллы;  
 2 – микрофибриллы; 3 – элементарные фибриллы;  
 4 – макромолекулы целлюлозы

При этом все элементы надмолекулярной структуры имеют круглое сечение и объединены в единое целое по типу многожильного каната. Свободные пространства между элементами надмолекулярной структуры заполнены одиночными макромолекулами целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнином.

### **Качественное и количественное определение целлюлозы**

К *качественным методам* определения целлюлозы в древесных препаратах относятся цветные реакции целлюлозы с реагентами:

- раствор хлор-цинк-иода ( $ZnCl_2 + KI + I_2 + H_2O$ ) – фиолетовое окрашивание
- раствор йода в серной кислоте - темно-синее окрашивание
- растворы суббетативных красителей (конго красный, бензопурпурин и др.) - красное окрашивание.

Но качественное определение эффективно для чистых образцов, а для загрязненных - цветовая гамма не соответствует указанной, поэтому используют *количественные* методы, с помощью которых определяют количество целлюлозы в препарате. Количественные методы являются прямыми и основаны на *выделении целлюлозы* из исследуемого материала, к ним относятся.

1. *Хлорный метод* (метод Кросса и Бивена), заключающийся в чередующейся обработке влажным хлором и раствором сульфита натрия. Исходную древесину предварительно подвергают экстракции. Полученная целлюлоза несколько загрязнена гемицеллюлозами и лигнином, несколько гидролизована и окислена. Метод считается наиболее точным.

2. *Метод Шмидта* заключается в чередующейся обработке оксидом хлора (IV) и раствором сульфита натрия. Полученная целлюлоза несколько загрязнена гемицеллюлозами, но деструктирована очень незначительно.

3. *Азотнокислотный метод* (метод Кюршнера и Хоффера) заключается в обработке исходной древесины смесью

концентрированной азотной кислоты и этанола в соотношении 1:4. При этом предварительное экстрагирование древесины не требуется, полученная целлюлоза практически не содержит примесей, но более разрушена по сравнению с первыми двумя методами. Метод оперативен и достаточно точен.

4. **Азотнощелочной метод** - основан на поочередном кипячении древесины с 3 % растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. Полученная целлюлоза мало загрязнена гемицеллюлозами и лигнином и очень незначительно разрушена. Выход целлюлозы по этому методу близок к выходу по методу Кюршнера и Хоффера. Метод оперативен и хорош для массовых определений.

Кроме вышеперечисленных препаративных методов существует ряд методов выделения, применяемых для ее промышленного получения для последующей химико-механической или химической переработки. К таким методам относятся **сульфитный** и его модификации (обработка древесины сульфитами и гидросульфитами кальция, натрия, калия или аммония), **натронный** (обработка гидроксидом натрия), **сульфатный** (обработка сульфидом натрия), **хлорно-щелочной** (обработка хлором и гидроксидом натрия), **азотно-щелочной** (обработка азотной кислотой и гидроксидами натрия, калия или аммония), перспективный метод **высокотемпературного взрывного автогидролиза**, заключающийся в обработке древесины перегретым водяным паром при высоком давлении и последующим резким сбросом давления до атмосферного. Таким образом, при подобных видах обработки выделяется **техническая целлюлоза**. Технической, является любая выделенная из растительного сырья целлюлоза, она содержит некоторое количество примесей и в определенной степени разрушена.

#### **Технические целлюлозы и их анализ**

В технической целлюлозе определяют степень чистоты, степень разрушения, содержание  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -целлюлоз, определяют надмолекулярную структуру и молекулярную массу, степень

кристалличности, анализ на содержание функциональных групп.

### **Определение содержания $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -целлюлоз**

Образцы целлюлозы содержат фракции с разной степенью полимеризации, то есть разной полидисперсностью, влияющей на их растворимость, также технические целлюлозы могут содержать небольшое количество гемицеллюлоз, обладающих повышенной растворимостью по сравнению с целлюлозой, поэтому условно различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фракции.

Под  ***$\alpha$ -целлюлозой*** понимается фракцию целлюлозы, устойчивой к растворяющему действию раствора гидроксида натрия 18 % концентрации;

Под  ***$\beta$ -целлюлозой*** - фракцию растворимую в 18 % растворе, но не растворимую в 10 %, и под  ***$\gamma$ -целлюлозой*** - фракцию растворимую в 10 % растворе.

Образец целлюлозы обрабатывают раствором щелочи концентрацией 18 %. В щелочном фильтрате, полученном от фильтрования  $\alpha$ -целлюлозы, определяют  $\beta$  и  $\gamma$  -целлюлозы.

### **Определение количества функциональных групп**

Основными функциональными группами технической целлюлозы являются гидроксильные, альдегидные, при окислении могут образовываться карбонильные, карбоксильные, кетонные.

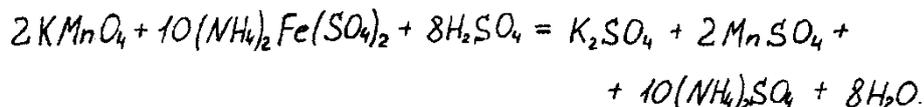
### **Анализ целлюлозы на чистоту**

Технические целлюлозы, полученные из древесины, в той или иной степени загрязнены примесями (лигнин, гемицеллюлозы, пектиновые вещества, смолы, жиры, воск, зола), освобождение от них является сложной задачей, и в большинстве случаев необходимость в этом отсутствует. Поэтому для характеристики чистоты технических целлюлоз их подвергают анализу с целью определения количества указанных примесей.

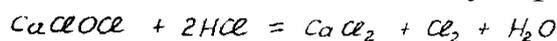
Для определения остаточного **лигнина** в целлюлозе («жесткость») применяют два метода ***перманганатный*** и ***хлорный***.

Сущность ***перманганатного*** метода заключается в окислении

остаточного лигнина в кислой среде перманганатом калия с последующим титрованием избытка последнего солью Мора



По *хлорному методу* остаточный лигнин определяют окислением хлорной известью в кислой среде с последующим добавлением иодида калия и титрованием выделившегося иода тиосульфатом натрия



Содержание *гемицеллюлоз* в технических целлюлозах соответствует содержанию  $\beta$  и  $\gamma$  фракциям.

*Пектиновые вещества* определяют кипячением с раствором молочной кислоты с последующим осаждением их этанолом. Таким методом выделяется до 95% пектиновых веществ.

Содержание *жиров, смол и восков*, определяется экстракцией эфиром, спиртобензольной смесью или хлороформом.

*Зольность* целлюлозы определяют гравиметрически сжиганием и прокаливанием до постоянной массы.

### **Химические реакции целлюлозы**

Для целлюлозы характерны все реакции свойственные ВМС. Все реакции подразделяют:



### Реакции функциональных групп

При этих реакциях получают искусственные полимеры. При этих реакциях могут образовываться производные различного типа: молекулярные соединения, продукты замещения, продукты окисления.

Продукты замещения образуются за счет реакция между гидроксильными группами,  $-\text{COCH}_3$ ;  $\text{OCH}_3$ , таким образом, получают простые и сложные эфиры целлюлозы.

Продукты окисления бывают деструктированы частично. Молекулярные соединения и продукты замещения характеризуют показателем – степень замещения, которая показывает количество гидроксильных прореагировавших на один глюкозный остаток. Степень замещения может быть от 0 до 3.  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$

$\gamma$ -показатель, который характеризует количество прореагировавших гидроксильных, приходящихся на 100 остатков глюкозы.  $\gamma - 0 \dots 300$ .

Химические реакции зависят от длины макромолекул и надмолекулярной структуры. Химические реакции целлюлозы подразделяются на гомогенные и гетерогенные. В гомогенных реакциях целлюлоза вначале переходит в раствор, а затем вступает в реакции. При этом типе реакции получаются более однородные продукты. Однако чаще встречаются гетерогенные реакции.

Различают три типа гетерогенных реакций:

1. Мицеллярно-поверхностные – это реакции, которые протекают на поверхности кристаллических участков и внутри аморфных. При этих реакциях химический состав молекул может значительно измениться, а рентгенограмма не изменяться.
2. Мицеллярно-гетерогенные реакции идут в две стадии: вначале реагируют аморфные участки и поверхности кристаллических участков, затем реагент проникает внутрь кристаллических участков и это приводит к изменению рентгенограммы.
3. Молекулярные реакции – эти реакции характеризуются быстрым проникновением реагента внутрь кристаллических участков с резким изменением рентгенограммы, то есть реакция протекает как бы гомогенно.

Резкой границы между этими типами реакций нет.

Реакционная способность целлюлозы определяется только для технических целлюлоз идущих на химпереработку. Реакционная способность характеризуется по скорости реакции этерификации. Эта способность зависит от очень многих факторов, и в первую очередь от неоднородности целлюлозы. Неоднородность целлюлозы характеризуется несколькими показателями:

Макронеоднородность – по величине макромолекул и полидисперсности;

Микронеоднородность – неоднородность по величине молекул;

Морфологическая – источник получения целлюлозы, условия произрастания, выделения целлюлозы, наличие повреждений на поверхности волокон;

Структурная неоднородность – аморфно-кристаллическое строение целлюлозы.