

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

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

Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова

Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров

Часть 2

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2015**

УДК 676:634(075)
Т 350
ББК 35.77

Терентьева Э. П., Удовенко Н. К., Павлова Е. А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие/ СПбГТУРП. - СПб., 2015. Ч. 2. – 83 с.

В учебном пособии изложены теоретические основы курса, что облегчает усвоение дисциплины. В частности, в пособии рассмотрены вопросы макро- и микроскопического строения древесины хвойных и лиственных пород, а также номенклатура, химический состав, химические и физико-химические свойства основных компонентов древесины: лигнина, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ.

Настоящее издание предназначено для студентов III и IV курсов для студентов–бакалавров института технологии и безотрывных форм обучения всех направлений. Кроме кратких пояснений, раскрыто содержание дисциплины, включены варианты заданий по контрольной работе, приложен библиографический список и ресурсы Интернет для освоения дисциплины и выполнения контрольных работ.

Рецензенты: доцент кафедры органической химии СПбГТУРП, канд. хим. наук Л.А. Тамм;
зав. отделом производства пищевых растительных белков и биотехнологии ВНИИЖ, канд. техн. наук, доцент М. Л. Доморощенкова.

Рекомендовано Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

© Терентьева Э.П., Удовенко Н.К.,
Павлова Е.А., 2015

© Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2015

Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова

Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров

Часть 2

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2015

Введение

Как известно, химия древесины – наука, изучающая химический состав, физические и химические свойства компонентов, входящих в древесный комплекс, а также превращения, происходящие с компонентами при химической и химико-механической переработке древесного сырья.

В первой части учебного пособия «Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров» подробно были рассмотрены вопросы химического строения, физических и химических свойств, физической структуры и химического поведения главного компонента древесины – целлюлозы.

Во второй части настоящего учебного пособия подробно рассматриваются такие вопросы, как:

- 1) химический состав древесины;
- 2) анатомическое (микроскопическое) и субмикроскопическое строение древесины, морфологические признаки древесных и целлюлозных волокон;
- 3) химическое строение, физические и химические свойства, физическая структура и химическое поведение структурных компонентов древесины – гемицеллюлоз, лигнина и экстрактивных веществ.

Глубокое знание вышеперечисленных вопросов необходимо как для понимания всех существующих на сегодняшний день традиционных технологий химической и химико-механической переработки древесного сырья, так и для развития новых современных способов химической переработки биомассы дерева, таких как энергетическая переработка (биоэнергетика), т.е. использование древесины в качестве биотоплива. В последнее время это направление развивается быстрыми темпами и включает разработку технологий таких видов биотоплива, как биоэтанол, биодизель, биогаз и древесных гранул – пеллет.

1. Классификация растительного сырья

Растительное сырье подразделяется на древесные и травянистые растения. К древесным относят **деревья** и **кустарники**. Все древесные растения являются многолетними, имеют твердые, не отмирающие на зиму стебли.

Деревья – это многолетние растения, состоящие из трех основных частей – корней, ствола и кроны. Наибольшую долю в дереве составляет ствол (60 – 90 %), а крона и корни – по 5 – 20 %, в зависимости от породы, возраста и условий произрастания.

Корни служат для закрепления дерева в почве, придания ему

устойчивости и впитывания воды с растворенными питательными веществами.

Ствол служит для проведения воды и питательных веществ, поддержания кроны, а также для хранения резервных питательных веществ.

Крона состоит из ветвей и листьев и выполняет ряд функций. В частности, ветви являются продолжением ствола и его проводящей системы, а в зеленых частях кроны (хвоя, листва) идут процессы фотосинтеза, испарения воды и газообмена (поглощение диоксида углерода и выделение кислорода).

Общую массу вещества всех частей дерева – ствола, корней и кроны – называют **биомассой дерева**. Её выражают в единицах массы или объема. Лесонасаждения в условиях умеренного климата дают 200 – 400 т/га общей биомассы, из которой на крону приходится 20 – 30 т/га и на корни – 65 – 75 т/га, т.е. они образуют основную массу отходов при лесозаготовках.

Основное промышленное применение имеет древесина ствола, практическое использование кроны и корней ограничено. Однако, в последнее время все чаще эти виды отходов находят практическое применение в использовании их в качестве биотоплива.

Кустарники также имеют одревесневшие надземные части, но в отличие от деревьев их ветвление начинается от поверхности почвы и отсутствует ствол. Высота кустарников не превышает 4 – 6 м, в то время как высота деревьев колеблется от 5 – 7 м до 15 – 25 м, а у некоторых может достигать 100 м и более.

Травянистые растения характеризуются наличием неодревесневших стеблей, которые отмирают к концу вегетативного периода. Различают однолетние, двулетние и многолетние травянистые растения.

2. Строение древесины

Под термином «**древесина**» понимают освобожденную от коры ткань ствола, ветвей и корней. Древесина, как продукт биологического происхождения, построена из клеток. Различают макроскопическое и микроскопическое (анатомическое) строение древесины. При изучении макроскопического строения рассматривают части ствола дерева, видимые невооруженным глазом. При изучении микроскопического строения рассматривают анатомические элементы древесины (клетки), видимые только под микроскопом.

Строение ствола дерева изучают на трех разрезах: **поперечном**, секущем дерево поперек ствола; **продольно-радиальном**, секущем дерево по радиусу или диаметру; **продольно-тангенциальном**, секущем дерево по хорде.

2.1.Макроскопическое строение древесины

Рис. 1. Поперечный разрез ствола хвойной древесины:
1 – сердцевина; 2 – ксилема (собственно древесина); 3 – камбий; 4 – кора;
5 – флоэма (луб); 6 – корка (пробка); 7 – сердцевинные лучи

На поперечном разрезе ствола (рис. 1) различают следующие части: сердцевину, собственно древесину (ксилему), камбий и кору, подразделяемую на внутреннюю часть – луб (флоэму) и наружную часть – корку (пробку).

Сердцевина – центральная часть ствола и ветвей, появляющаяся при росте дерева из семени. Это рыхлая, диаметром несколько миллиметров первичная ткань, называемая **первичной древесиной** и имеющая, как правило, округлую или овальную форму.

Ксилема (собственно древесина) – **вторичная древесная** ткань, образующаяся в результате деления клеток камбия и выполняющая основные функции: проводящую, механическую и запасающую.

Рост деревьев в толщину в течение года происходит неравномерно, возобновляясь весной и прекращаясь осенью (вегетативный период). Поэтому на поперечном разрезе ствола видны годовичные слои (годовичные

кольца или кольца прироста) в виде концентрических окружностей. Ширина годовичных колец зависит от древесной породы, условий произрастания и возраста дерева.

В древесине хвойных пород каждое годовичное кольцо состоит из двух частей: ранней (весенней) и поздней (осенней) древесины. **Ранняя древесина** – внутренняя часть кольца, обращенная к сердцевине, менее плотная и более светлая; **поздняя древесина** – наружная часть кольца, обращенная к коре, более плотная и более темная. Клетки ранней древесины имеют тонкие клеточные стенки и широкие полости, клетки поздней древесины, наоборот, имеют толстые клеточные стенки и узкие полости. Поэтому ранняя древесина выполняет проводящую функцию, поздняя древесина – механическую функцию, а клетки сердцевины и сердцевинных лучей выполняют запасную функцию.

В древесине лиственных пород различия между ранней и поздней древесиной невелики, но между годовичными кольцами существует тонкий слой (два – три ряда клеток), называемый **границей годовичного кольца**.

Камбий – тонкий слой живых клеток, расположенный между ксилемой и лубом (флоэмой). Камбий – это материнский слой дерева. В начале вегетационного периода (весной) клетки камбия набухают и делятся на материнскую и дочернюю. Материнские клетки остаются в камбии, а дочерние распределяются между ксилемой (до 90 %) и флоэмой (лубом) (до 10 %). В результате деления клеток камбия происходит прирост ствола дерева в толщину.

На поперечном разрезе ствола дерева с внешней стороны от камбия располагается кора.

Кора, в свою очередь, состоит из двух частей: внутренней – **луба или флоэмы**, и наружной – **корки или пробки**. Кора выполняет защитную и проводящую функции, а также предохраняет камбий от потери влаги. Защитную функцию выполняет наружная часть – корка. Она защищает дерево от механических повреждений, воздействия насекомых и микроорганизмов, вызывающих гниение, а также от перепада температур.

Луб (флоэма) выполняет проводящую функцию. Ткани луба проводят продукты реакции фотосинтеза в виде растворов органических веществ от кроны вниз по стволу «нисходящий ток», а также хранят резервные питательные вещества.

Проводящие ткани луба состоят из **ситовидных элементов** – **ситовидных клеток** у хвойных деревьев и **ситовидных трубок** у лиственных. Ситовидными эти элементы называют за счет наличия большого количества мелких пор на их поверхности (т. е. напоминают сито). Ситовидные элементы функционируют один вегетационный период, отмирают к концу этого периода и переходят в наружную часть – корку (пробку), а в следующем сезоне образуются новые элементы.

Все древесные породы подразделяют на ядровые и безъядровые. Древесные породы, имеющие четко выраженную темноокрашенную

внутреннюю часть ксилемы, прилегающую к сердцевине (ядро), называют **ядровыми (сосна, лиственница, дуб)**. Древесные породы, у которых центральная часть ствола не отличается по цвету от наружной, называют **безъядровыми**.

Ядро образуется в результате отложения в полостях клеток различных, окрашенных экстрактивных веществ. В результате клетки ядра не могут выполнять проводящую функцию, а выполняют только механическую. Расположенная за ядром более светлая часть ксилемы называется **заболонью**. Заболонная часть ксилемы выполняет проводящую функцию.

Безъядровые породы, в свою очередь, подразделяются на **спелодревесные (ель, пихта, бук)** и **заболонные (береза, клен, липа)**. У спелодревесных пород центральная часть ксилемы содержит меньше воды и подобно ядровым породам выполняет механическую функцию. Это связано с тем, что, как и в ядровых породах, клетки этой части заполняются различными бесцветными экстрактивными веществами. Поэтому в спелодревесных породах проводящую функцию также выполняет заболонная часть. Только у заболонных пород между древесиной центральной и наружной частей ствола нет различий ни в цвете, ни в содержании воды. Поэтому проводящая функция осуществляется по всему диаметру ствола (ксилемы).

2.2. Микроскопическое (анатомическое) строение древесины (ксилемы)

Микроскопическое исследование древесины показывает, что она состоит из плотно соединенных между собой разных по форме и размерам клеток. Различают два основных типа клеток: паренхимные и прозенхимные.

Паренхимные – клетки примерно одинакового размера по всем направлениям (от 0,01 до 0,1 мм), в большинстве случаев имеют тонкие клеточные стенки и большую внутреннюю полость. Паренхимные клетки находятся в сердцевинных лучах, сердцевине, смоляных ходах.

Прозенхимные – клетки, сильно вытянутые, напоминающие по форме волокно, имеют в той или иной мере утолщенные стенки и внутреннюю полость (диаметр 0,01 – 0,05 мм, длина 0,5 – 4,5 мм, иногда до 8 мм). Из прозенхимных клеток состоят годовые слои собственно древесины (ксилемы).

Совокупности клеток одинакового строения, выполняющих одни и те же функции, называются тканями. Ткань, образуемая паренхимными клетками, называется **паренхимой**, а прозенхимными – **прозенхимой**. По выполняемым функциям ткани следует разделить на три основных типа: механические (опорные), проводящие и запасающие.

Для микроскопического изучения строения древесины пользуются тремя срезами: *поперечным* и двумя продольными – *радиальным* и

тангенциальным. Так как в микроскопическом строении древесины хвойных и лиственных пород имеются различия, изучать их срезы следует отдельно.

2.2.1. Исследование срезов древесины хвойных пород

Древесина хвойных пород имеет сравнительно простое строение. Основным анатомическим элементом древесины всех хвойных пород являются **трахеиды**, которые занимают свыше 90 % от общего объема.

Трахеиды – прозенхимные клетки, имеющие форму сильно вытянутых в длину лентовидных волокон с утолщенными одревесневшими стенками и косо срезанными концами. Длина трахеид обычно составляет 1,5 - 5 мм при ширине 0,02 – 0,08 мм. Различают трахеиды весеннего (ранние) и осеннего (поздние) периодов образования.

Ранние трахеиды (соотношение длины к ширине около 100) имеют широкие полости и тонкие стенки с многочисленными порами, выполняют проводящую функцию, «восходящий ток», т.е. проводят воду и растворенные в ней питательные вещества от корней через ствол в крону. Ранние трахеиды образуют **раннюю (весеннюю)** древесину в годичном кольце.

Поздние трахеиды - имеют узкие полости и толстые стенки (соотношение длины к ширине 200). Они длиннее ранних, имеют меньшее число пор, выполняют механическую функцию и образуют **позднюю (осеннюю)** древесину в годичном кольце.

Вторым анатомическим элементом древесины хвойных пород являются **сердцевинные лучи**, которые образованы паренхимными клетками (~ 3 – 5 %). Сердцевинные лучи служат для распределения органических веществ по стволу, для хранения резервных питательных веществ и, следовательно, выполняют запасающую функцию. Они подразделяются на **первичные** (7а на рис. 1), идущие от сердцевины до коры, и **вторичные** (7б на рис. 1), идущие от любого годичного слоя также до коры. Сердцевинные лучи различают по слойности и рядности. **Слойность** определяется числом клеток по высоте сердцевинных лучей, а **рядность** по их ширине. В древесине хвойных пород (сосна, ель, лиственница) имеются **смоляные ходы** – вертикальные и горизонтальные, которые, пересекаясь, образуют единую смолоносную систему. Смоляные ходы представляют собой заполненные смолой межклеточные каналы, выстланные по периферии паренхимными клетками.

Ниже рассматривается анатомическое строение основных представителей древесины хвойных пород: сосны, ели и лиственницы. В качестве примера представлены микроскопические срезы сосны (рис. 2).

Поперечный срез. На поперечном срезе (рис. 2,а) хорошо видны тонкостенные ранние и толстостенные поздние трахеиды. Они расположены правильными рядами и имеют форму, близкую к прямоугольнику. Четко

обозначена граница годичного слоя - граница между поздними трахеидами предыдущего года и ранними трахеидами следующего. Сердцевинные лучи у хвойных пород узкие, как правило, однорядные, пересекают годичные слои по радиусу. Среди трахеид наблюдаются вертикальные смоляные ходы в виде округлых каналов, окруженных живыми клетками эпителия.

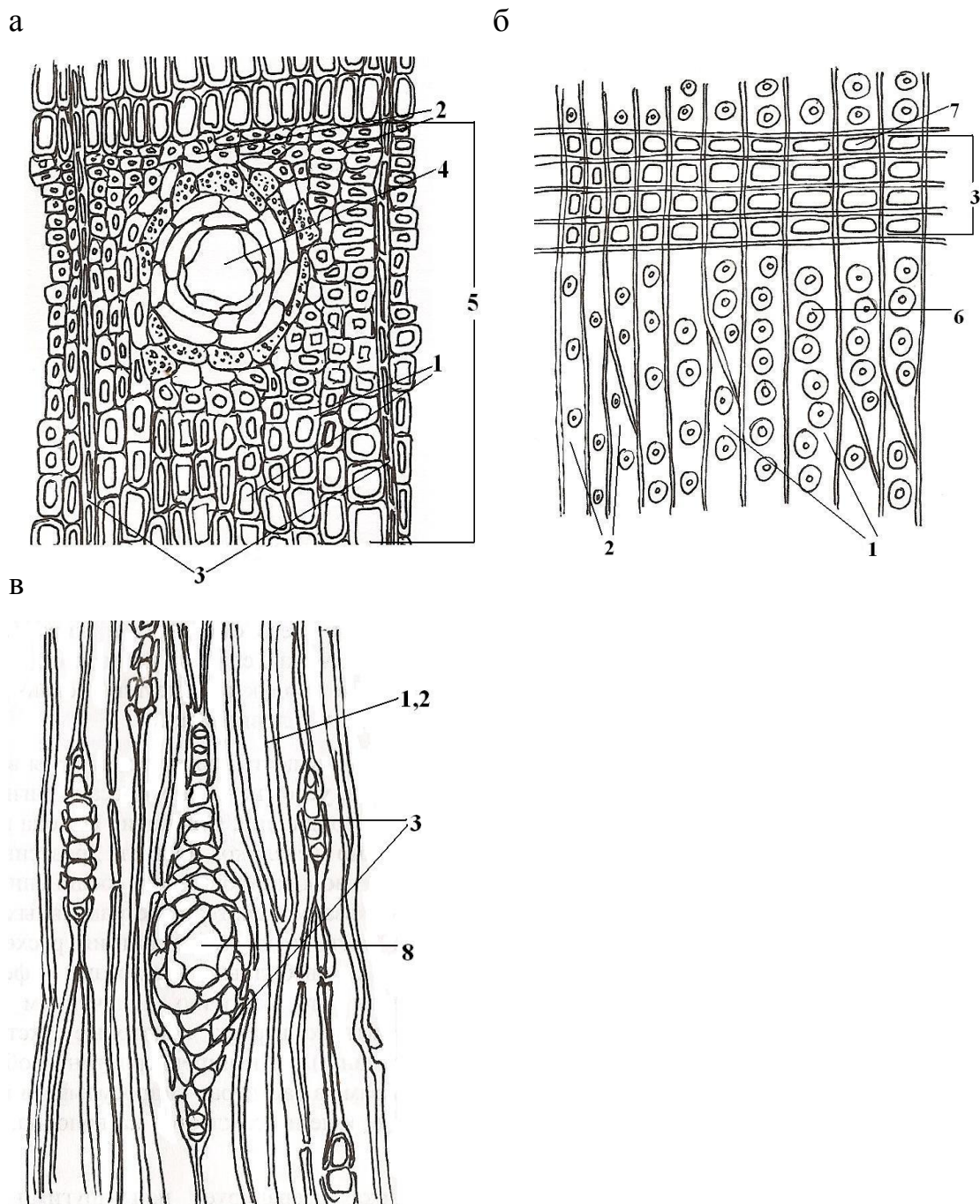


Рис. 2. Микроскопическое строение древесины сосны:

а - поперечный срез; **б** - радиальный срез; **в** - тангенциальный срез; **1** - ранние трахеиды; **2** - поздние трахеиды; **3** - сердцевинные лучи; **4** - вертикальный смоляной ход; **5** - годичный слой; **6** - окаймленные поры; **7** - полуокаймленные оконцевые поры; **8** - горизонтальный смоляной ход

Радиальный срез. На радиальном срезе (рис. 2,б) хорошо заметны годовичные слои, включающие ранние трахеиды с широкими полостями и поздние трахеиды с узкими полостями. Видны заостренные концы трахеид. На радиальных стенках ранних трахеид находятся окаймленные поры. Наличие пор на стенках трахеид облегчает водообмен между соседними элементами. Поры – это неутолщенные участки клеточной стенки. Поре не является свободным отверстием, так как в ней имеется тонкая мембрана, образованная первичной стенкой и межклеточным веществом. Поре в оболочке одной клетки соответствует пора соседней клетки, т. е. образуется пара пор. На рис. 3 представлены три типа пор, встречающихся на стенках клеток древесины. Различают **простые, окаймленные и полуокаймленные поры** (пары пор). *Простые* поры образуются в стенках двух смежных паренхимных клеток. *Окаймленные* поры образуются в стенках смежных прозенхимных клеток (трахеид). У окаймленной поры мембрана имеет в центре утолщение – торус, играющий роль клапана, который может перекрывать пору. *Полуокаймленные* поры возникают в стенках между паренхимной клеткой сердцевинного луча и прозенхимной клеткой трахеиды, образуя так называемое «поле перекреста».

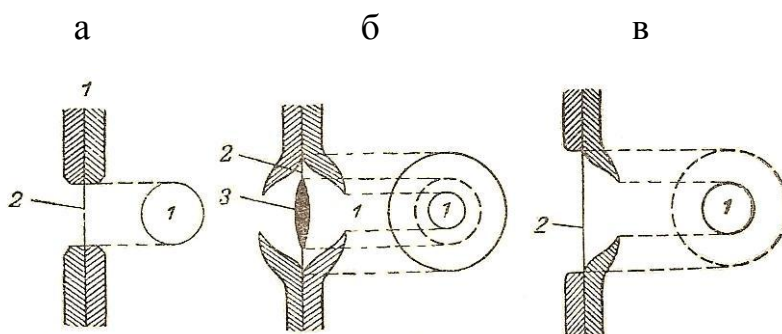


Рис. 3. Типы пор в стенках клеток:

а - простая пора: **1** - канал; **2** - мембрана; **б** - окаймленная пора: **1** - отверстие поры; **2** - мембрана, **3** - торус; **в** - полуокаймленная пора: **1** - отверстие поры; **2** - мембрана

При исследовании радиального среза сосны и ели было установлено, что окаймленные поры на стенках ранних трахеид сосны и ели расположены в один ряд. Особое внимание необходимо обратить на «поле перекреста». Характер и число пор на поле перекреста имеют основное диагностическое значение. На радиальном срезе сосны (см. рис. 2,б) можно наблюдать в поле перекреста по одной крупной полуокаймленной поре, называемой **оконцевой порой**. Наличие оконцевых пор является диагностическим признаком только для сосны.

На радиальном срезе ели в поле перекреста можно наблюдать несколько мелких полуокаймленных **пицеоидных** пор.

Также следует рассмотреть срезы древесины лиственницы. Древесина лиственницы отличается от древесины сосны и ели резким переходом от ранней части к поздней в пределах одного годичного слоя, а также большой шириной ранних трахеид и двухрядным расположением в них окаймленных пор. На полях перекреста сердцевинных лучей с трахеидами как у ели, так и у лиственницы имеется по 4 – 6 мелких полуокаймленных пор, называемых **пицеоидными**. Эти отличия в строении являются диагностическими признаками для древесины ели и лиственницы.

Серцевинные лучи, наблюдаемые на радиальном срезе, проходят перпендикулярно трахеидам и включают в себя несколько слоев паренхимных клеток (высота сердцевинного луча).

Тангенциальный срез. На тангенциальном срезе (рис. 2,в) годичных слоев не видно, так как срез проходит только в какой-то одной части годичного слоя – в ранней или поздней древесине. Клетки сердцевинных лучей имеют вид окружностей. На этом срезе луча можно подсчитать число клеток по высоте (слоистость) и по ширине (рядность). Большинство лучей однорядные, многослойные (от 2 до 15 слоев). Встречаются широкие сердцевинные лучи (двух- или многорядные) с горизонтальными смоляными ходами. Канал смоляного хода выстлан эпителиальными (выделительными) клетками и окружен паренхимными клетками сердцевинных лучей.

На тангенциальном срезе древесины сосны, ели и лиственницы основным диагностическим признаком является размер и строение горизонтальных смоляных каналов (ходов). В древесине сосны смоляные каналы имеют большие размеры, чем в древесине ели и лиственниц. В центре смоляного канала у сосны наблюдается, как правило, несколько эпителиальных клеток, у ели и лиственницы одна крупная эпителиальная клетка.

2.2.2. Исследование срезов древесины лиственных пород

Древесина лиственных пород по сравнению с древесиной хвойных имеет более сложное строение. Основные анатомические элементы древесины лиственных пород образованы, как и в древесине хвойных пород, прозенхимными и паренхимными клетками. Механическую функцию выполняют прозенхимные клетки – **волокна (клетки) либриформа**. Их объем в древесине большинства пород приблизительно 60 – 70 %, но может колебаться от 25 до 75 %. Волокна либриформа представляют собой сильно вытянутые по длине клетки с заостренными концами и толстыми одревесневшими стенками. Длина волокон в два раза меньше трахеид хвойных пород и колеблется от 0,3 до 2,0 мм (соотношение длины к ширине около 40 – 50). Поры на стенках немногочисленные, узкие, щелевидные.

Водопроводящие ткани состоят из сосудов и занимают от объема древесины 20 – 30 %. **Сосуды** (прозенхимные клетки) представляют собой тонкостенные трубки длиной около 2 см, а в отдельных породах до 10 см и более. Сосуды, в свою очередь, состоят из коротких, широких клеток –

члеников сосудов. Их длина может быть от 0,2 до 1,3 мм, а диаметр колеблется в пределах 0,2 – 0,4 мм. На концах члеников сосуда имеется **перфорация**, образованная вследствие растворения перегородок между клетками сосуда. Если при этом в перегородке образуется одно большое округлое отверстие, то такая перфорация называется **простой**. Если же после растворения перегородки в ней остается ряд полос, между которыми расположены щелевидные отверстия, то такая перфорация называется **сложной (лестничной)**.

Паренхимные клетки образуют сердцевинные лучи, которые выполняют запасную функцию. Они развиты значительно сильнее, чем в хвойных породах (~10 – 30 %).

Для изучения лиственной породы древесины под микроскопом рассматриваются срезы древесины осины, березы и дуба (в качестве примера приведены срезы березы, рис. 4).

Поперечный срез. Рассматривая поперечный срез (рис. 4,а), следует, прежде всего, определить границу годичного слоя по двум-трем рядам сплюснутых в тангенциальном направлении волокон либриформа. Основную часть годичного слоя представляют собой волокна либриформа. В поперечном разрезе – это мелкоклеточная ткань.

Далее необходимо найти сосуды, хорошо заметные среди волокон либриформа своими крупными отверстиями. Они примерно одинакового диаметра, располагаются более или менее равномерно по всему годичному слою группами по два-три. Но встречаются как одиночные сосуды, так и группы по шесть-восемь сосудов. Такое распределение сосудов, как наблюдается у березы и осины, позволяет данную древесину отнести к **рассеяннососудистым породам**. Если рассматривать поперечный срез дуба, то в ранней части древесины наблюдаются крупные сосуды, располагаемые кольцом вдоль годичного слоя. Такая лиственная порода называется **кольцесосудистой**.

Затем следует найти сердцевинные лучи. Они представляют собой вертикальные узкие полоски, пересекающие годичные слои древесины поперек. На срезе они видны в виде одного-двух рядов паренхимных клеток.

Радиальный срез. На данном срезе (рис. 4,б), как и на поперечном, хорошо видна граница годичного слоя в виде двух-трех рядов сплюснутых клеток либриформа. Волокна либриформа представлены длинными клетками с заостренными концами.

Особое внимание следует уделить строению сосудов. Рассматривая сосуды на радиальном срезе, видно, что они образованы клетками – члениками сосудов. На концах члеников наблюдается **перфорация**, что является диагностическим признаком лиственных пород древесины. На радиальном срезе березы на члениках сосудов наблюдается перфорация в виде щелевидных отверстий и называется **лестничной**. Рассматривая радиальный срез осины, следует найти перфорацию члеников сосудов в виде одного большого отверстия. Такая перфорация называется **простой**.

Также следует найти на члениках сосудов окаймленные поры.

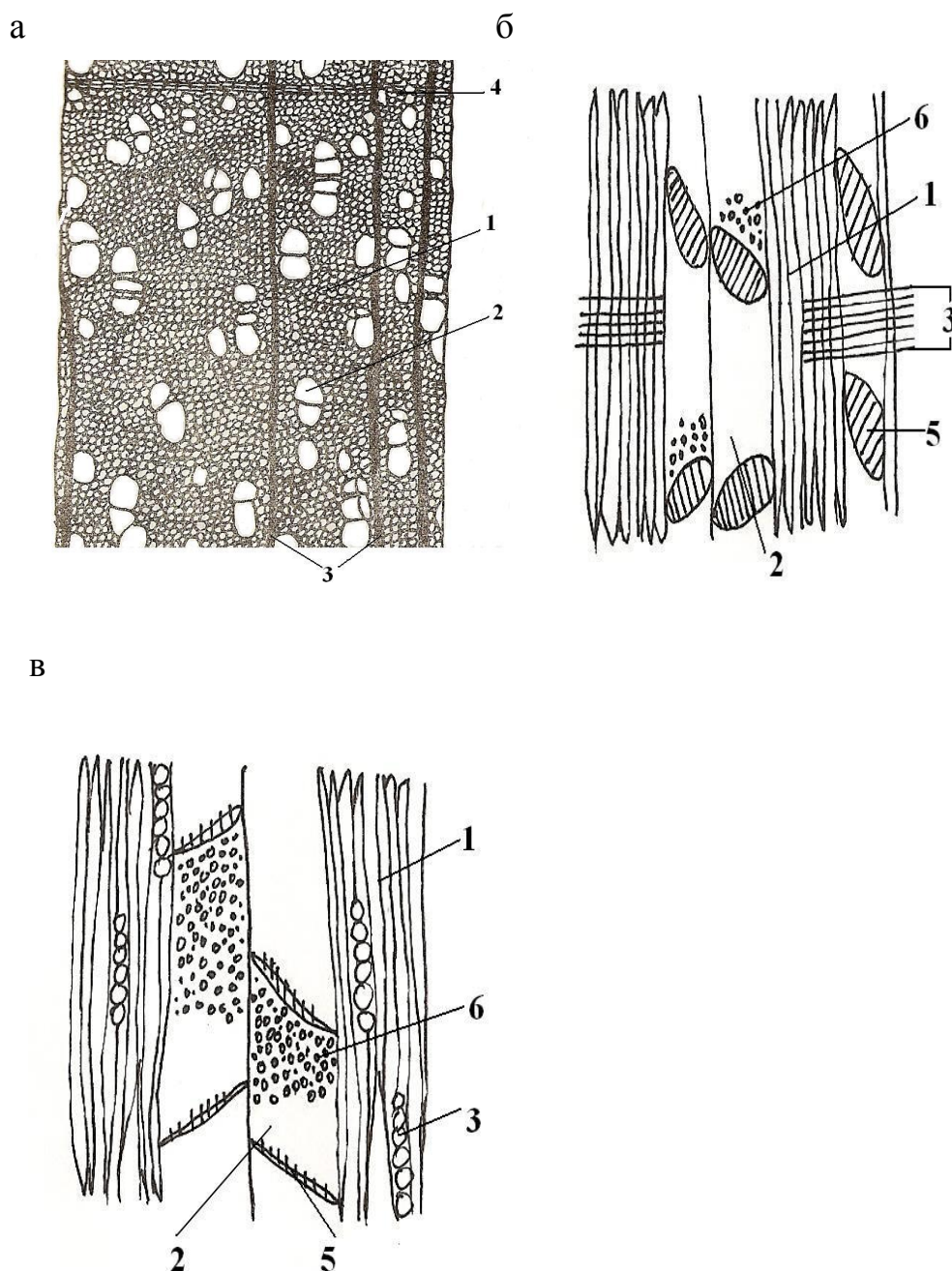


Рис. 4. Микроскопическое строение древесины березы:

а - поперечный срез; **б** - радиальный срез; **в** - тангенциальный срез; **1** – волокна либриформа; **2** – сосуд (членик сосуда); **3** – сердцевинные лучи; **4** – граница годичного слоя; **5** – лестничная перфорация; **6** – окаймленные поры

Затем следует рассмотреть сердцевинные лучи. Они построены из паренхимных клеток и вытянуты перпендикулярно волокнам либриформа и сосудам. Хорошо видно, что сердцевинные лучи в лиственных породах развиты значительно сильнее, нежели в хвойных.

На радиальном срезе дуба следует найти в крупных сосудах обрывки тилл. **Тиллы** – проросшие паренхимные клетки, проникшие через поры в полость сосуда.

Тангенциальный срез. На этом срезе (рис. 4,в) граница годичного слоя не наблюдается. Волокна либриформа видны, как и на радиальном срезе, в виде узких толстостенных клеток с заостренными концами. У сосудов необходимо найти остатки лестничной перфорации для березы, для осины – остатки простой перфорации. Также на стенках сосудов хорошо просматриваются многочисленные окаймленные поры. Основным диагностическим признаком на тангенциальном срезе является не тип перфорации в сосудах, а размер окаймленных пор на стенках сосудов. Так, у березы наблюдаются **мелкие, сомкнутые окаймленные поры**, а у осины – **крупные, округлые окаймленные поры**. Сердцевинные лучи представлены вертикальной цепочкой клеток. Высота их различна и может быть очень большой, ширина же невелика.

В любом процессе химической и химико-механической переработки древесины важную роль играет анатомическое строение древесины.

В результате подробного изучения строения древесины хвойных и лиственных пород, а также исследования целлюлозных волокон под микроскопом, можно сделать следующий вывод: трахеиды хвойных значительно длиннее волокон либриформа лиственных. Поэтому волокнистые полуфабрикаты, полученные из древесины хвойных пород относятся к **длинноволокнистому** сырью, а из лиственных – к **коротковолокнистому** сырью.

3. Химический состав древесины

Так как древесина представляет собой продукт биологического (растительного) происхождения и построена из клеток, то все химические вещества (компоненты), входящие в состав древесины, располагаются в оболочках этих клеток (клеточных стенках).

Полный химический состав древесины представлен в виде схемы (рис. 5).

Как видно на схеме, древесина состоит из минеральных и органических веществ.

Минеральные вещества (зола) - это остаток после сжигания и прокаливания (600 – 800 °С) древесины, содержание которого не велико, до 1 %. По химическому составу зола представляет собой смесь различных солей. Она подразделяется на две части: растворимую в воде (соли Na^+ , K^+) и нерастворимую (соли Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} и др.).

Основную массу древесного вещества составляют органические компоненты, содержание которых достигает 99 %. Элементный состав органической части древесины у различных древесных пород практически одинаков: 49 – 50 % углерода, 43 – 44 % кислорода, около 6 % водорода и 0,1 – 0,3 % азота по отношению к массе абсолютно сухой древесины.

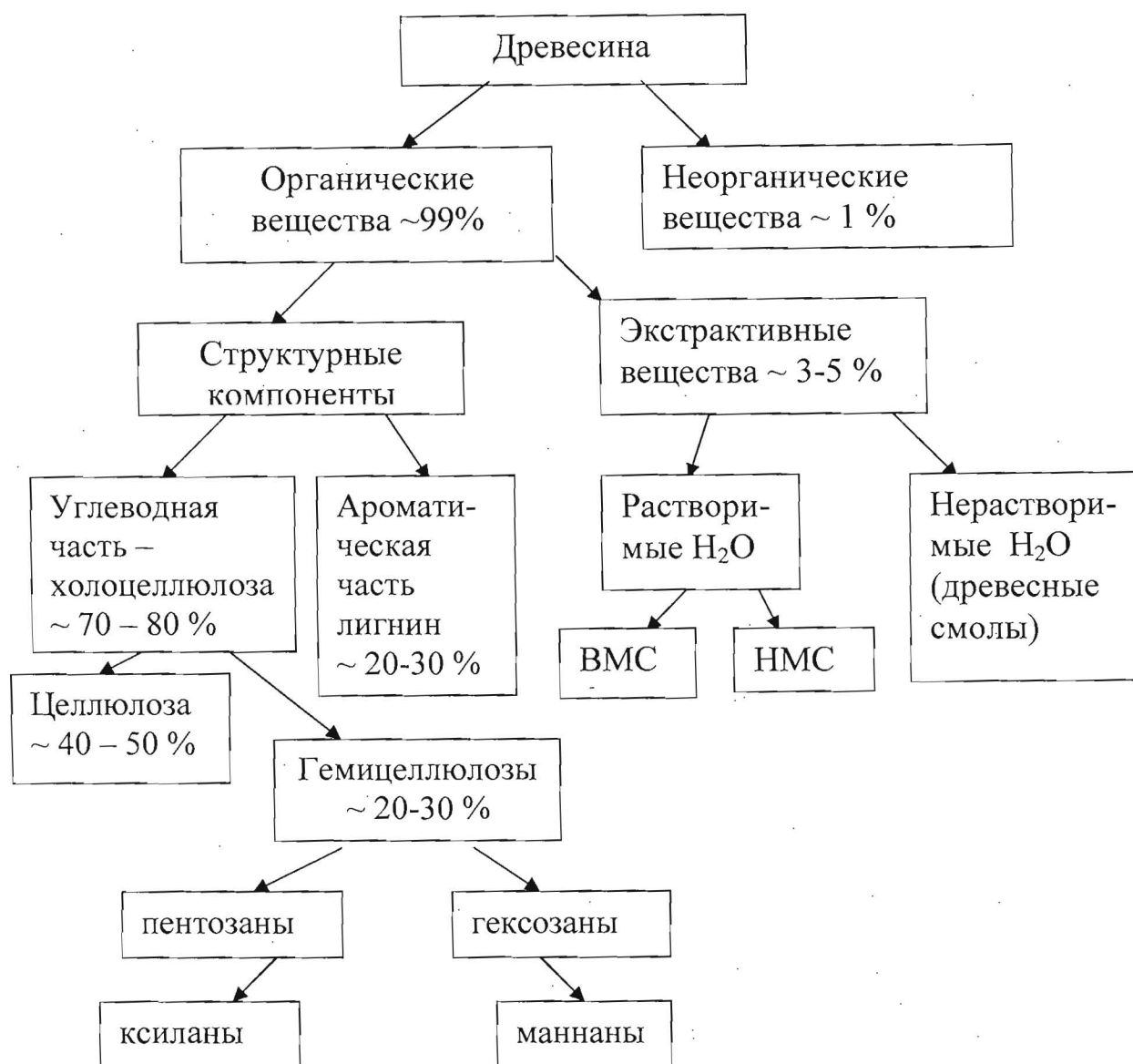


Рис. 5. Химический состав древесины

Органические вещества, в свою очередь, подразделяются на структурные компоненты и экстрактивные.

Структурные компоненты – это вещества, образующие структуру клеточной стенки. Они являются высокомолекулярными соединениями (ВМС), т.е. полимерами, содержание которых в древесине более 90 %. Структурные компоненты подразделяют на углеводную и ароматическую части. **Углеводная часть**, представляющая комплекс полисахаридов, называется **холоцеллюлозой**. Массовая доля холоцеллюлозы составляет в древесине около 70 – 80 %. В состав холоцеллюлозы входят целлюлоза и гемицеллюлозы. По химическому составу **целлюлоза** – это полисахарид, макромолекула которого построена из мономерных звеньев – остатков β -d-глюкопиранозы с общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Является основным компонентом древесины, с содержанием не менее 40 – 50 %.

Гемицеллюлозы – это нецеллюлозные полисахариды, макромолекулы которых построены из остатков различных моносахаридов, пентоз и гексоз. Условно их подразделяют на **пентозаны** $(C_5H_8O_4)_n$ и **гексозаны** $(C_6H_{10}O_5)_n$. Содержание гемицеллюлоз в древесине около 20 – 30 %. Как правило, гемицеллюлозы – это смешанные полисахариды.

В древесине содержатся следующие пентозаны: **ксиланы** (глюкуроноксилан, арабиноглюкуроноксилан). Основными гексозанами являются **маннаны** (глюкоманнан, галактоглюкоманнан).

Ароматическая часть древесины – **лигнин** – это смесь полимеров родственного строения ароматической (фенольной) природы, макромолекулы которых построены из мономерных звеньев, называемых фенилпропановыми структурными единицами. Массовая доля лигнина в древесине составляет 20 – 30 %.

В древесине структурные компоненты тесно связаны между собой связями различного типа. Так, между всеми структурными компонентами действуют силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) и водородные связи, а между лигнином и гемицеллюлозами существуют также химические (ковалентные) связи, что в значительной степени затрудняет разделение структурных компонентов и выделение их в чистом виде.

Экстрактивные вещества – вещества, которые можно извлекать из древесины нейтральными полярными и неполярными растворителями (экстрагировать). Содержание экстрактивных веществ в древесине составляет 3 – 5 %. Несмотря на малую массовую долю, экстрактивные вещества весьма разнообразны по химическому составу и по методу выделения. По методу выделения их подразделяют на три группы: вещества, растворимые в воде; вещества растворимые в органических растворителях; летучие с паром (эфирные масла). Экстрактивные вещества, за исключением водорастворимых полисахаридов и полиуронидов, представляют собой низкомолекулярные соединения (НМС). Экстрактивные вещества в древесине содержатся в основном в полостях клеток, в межклеточных каналах (смоляных ходах хвойных пород), а также могут пропитывать клеточную стенку.

3.1. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород

Древесина различных пород умеренной климатической зоны существенно различается по химическому составу. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород представлен в таблице. Как видно из таблицы, 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 относят к пентозансодержащему сырью. Доля гексозанов невелика

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	5 – 12	20 – 25
(ксиланы)		
- гексозаны	8 – 14	1 – 5
(глюкоманнаны)		
3. Лигнин	28 – 30	18 – 26

В хвойных породах, наоборот, гексозанов больше, чем пентозанов, поэтому хвойные породы относятся к гексозансодержащему сырью. Из таблицы также видно, что лигнина в хвойных породах содержится больше, чем в лиственных.

Необходимо отметить, что химический состав одной и той же породы не является строго постоянным, а зависит от нескольких факторов, таких как: географический район обитания, возраст и др. Даже в стволе одного и того же дерева наблюдаются различия в содержании химических компонентов, как по высоте ствола, так и по его диаметру. Так, содержание гемицеллюлоз несколько выше в вершинной и комлевой частях по сравнению со средней частью ствола. Различия в составе древесины по диаметру связаны в основном с образованием ядровой древесины. Химический состав ядровой древесины отличается повышенным содержанием экстрактивных веществ и пониженным содержанием структурных компонентов древесины, целлюлозы и лигнина.

3.2. Химический состав коры

Химический состав коры деревьев резко отличается от химического состава древесины.

Характерной особенностью химического состава коры является высокое содержание экстрактивных веществ. Массовая доля холоцеллюлозы в коре примерно в 2 раза ниже, чем в древесине (в среднем 30 – 40 %). Основным полисахаридом в коре, как и в древесине, является целлюлоза, но в отличие от древесины, она не является преобладающим компонентом. Содержание ее в коре составляет 10 – 30 %.

Содержание лигнина колеблется в широких пределах от 20 до 50 %. Кора труднее делигнифицируется, чем древесина.

Кора также богата минеральными веществами. Массовая доля золы составляет 5 – 10 %, что в 10 раз превышает зольность древесины. Преобладающими элементами золы являются кальций (82 – 95 %), калий, магний. Следует отметить, что существенные различия в химическом составе

древесины и коры определяют необходимость отдельной переработки этих частей биомассы дерева. Кору можно использовать в качестве топлива, в сельском хозяйстве для получения корокомпостов, в дубильно-экстракционной промышленности для извлечения дубильных веществ, которые используют в кожевенной промышленности для дубления кожи (превращения сырой кожи в дубленую). Благодаря наличию ценных экстрактивных веществ в коре, ее можно использовать в медицине.

4. Строение, химический состав и ультраструктура клеточной стенки

Как было указано ранее (см. с. 6), рост дерева в толщину осуществляется за счет деления клеток камбия. Каждая вновь образовавшаяся клетка проходит три периода развития: увеличение поверхности, формирование клеточной стенки, одревеснение (лигнификация). Все вновь образовавшиеся клетки соединяются между собой с помощью пектиновых веществ, которые образуют межклеточное вещество (ML). В новой клетке на межклеточное вещество откладывается тонкая первичная стенка (P), которая уже содержит целлюлозу.

В дальнейшем происходит увеличение поверхности клетки, т.е. рост клетки до окончательных размеров путем растяжения первичной стенки (P). Следующим этапом развития клетки является формирование (утолщение) клеточной стенки. С внутренней стороны клетки за первичной стенкой формируется вторичная стенка (S), состоящая из нескольких слоев, в которых содержится целлюлоза (в виде фибрилл) и гемицеллюлозы. Параллельно с процессом формирования клеточной стенки начинается процесс ее **одревеснения** за счет появления в клеточной стенке лигнина, т.е. происходит процесс лигнификации.

Лигнин придает стенкам жесткость, прочность и гидрофобность, уменьшая тем самым их гидрофильность. После окончания одревеснения (лигнификации) клетка отмирает. Лигнин появляется сначала в первичной стенке в углах клетки, затем в межклеточном веществе и всей первичной стенке, после чего постепенно лигнифицируется вторичная стенка.

4.1. Слои клеточной стенки и распределение компонентов древесины

Клеточная стенка (оболочка клетки) состоит из нескольких слоев, отличающихся друг от друга строением и химическим составом. Клетки связываются между собой в единую древесную ткань межклеточным веществом, называемым истинной срединной пластинкой ML. В период развития и роста клетки межклеточное вещество состоит из пектиновых веществ, а в зрелой клетке после одревеснения клеточной стенки основным

компонентом межклеточного вещества становится лигнин. Межклеточное вещество – это самостоятельное образование, толщина которого составляет 0,2 – 0,5 мкм.

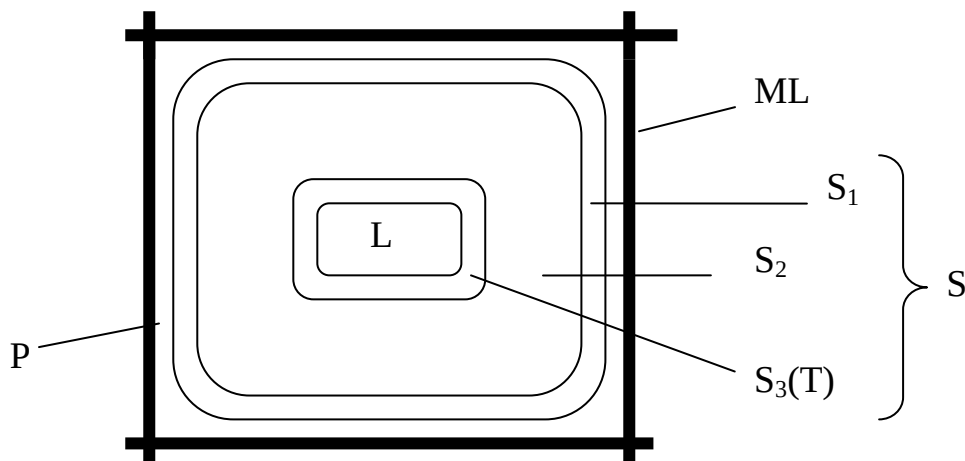


Рис. 6. Строение клеточной стенки

Сама клеточная стенка состоит из двух основных структурных частей: первичной стенки **P** и вторичной стенки **S**. **Первичная стенка (P)** – единственная оболочка на стадии роста клетки до окончательных размеров. Это тонкий слой, толщина которого составляет 0,1 – 0,3 мкм. Первичная стенка состоит из целлюлозы, гемицеллюлоз, пектиновых веществ и лигнина. Первичные стенки двух смежных клеток и межклеточное вещество между ними образуют **сложную срединную пластинку** $P_1 + ML + P_2$ (P_1 ML P_2).

В период формирования клеточной стенки (утолщения) образуется **вторичная стенка (S)**, которая в свою очередь состоит из трех слоев: наружного слоя S_1 , среднего слоя S_2 и внутреннего слоя S_3 . Некоторые ученые считают, что слой S_3 следует рассматривать как самостоятельный слой – **третичную стенку T**. Поскольку вопрос остается дискуссионным, его, как правило, обозначают $S_3(T)$. Буквой **L** на рис. 6 обозначается полость клетки.

Слои S_1 , S_2 и $S_3(T)$ существенно различаются по толщине: S_1 и $S_3(T)$ тонкие, а S_2 толстый и образует основную массу клеточной стенки.

Слой S_1 имеет толщину 0,1 – 0,3 мкм в зависимости от части годичного кольца (поздней или ранней) и древесной породы.

Толщина слоя S_2 составляет в среднем 2 – 6 мкм с колебаниями от 1 мкм в ранней древесине до 7 – 9 мкм в поздней древесине.

Слой $S_3(T)$ самый тонкий (0,1 – 0,2 мкм) в зависимости от древесной породы.

Распределение слоев клеточной стенки по массе в процентах оценивают следующим образом:

- в древесине хвойных пород (трахеиды)

$$P : S_1 : S_2 : S_3(T) = 10 : 8 : 78 : 4;$$

- в древесине лиственных пород (волокна либриформа)

$P : S_1 : S_2 : S_3(T) = 1 : 10 : 87 : 2$.

График распределения структурных компонентов древесины (целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина) схематично представлен на рис. 7.

Как видно на рисунке, межклеточное вещество ML состоит в основном из лигнина (90 % и выше) и небольшого количества пектиновых веществ (до 10 %). В первичной стенке доля лигнина снижается в среднем до 70 %, а доля углеводной части, в которую входят целлюлоза и гемицеллюлозы, составляет около 30 %. В результате сложная срединная пластинка лигнифицирована и массовая доля лигнина в ней составляет 70 – 80 %. Однако этот слой тонкий, и лигнин срединной пластинки соответствует лишь небольшой части (15 – 30 %) общего его количества в клеточной стенке. Во вторичной стенке (S) доля лигнина монотонно снижается от слоя S_1 к слою S_3 , а доля углеводной части возрастает в том же порядке.



Рис. 7. График распределения компонентов древесины.

Как известно, углеводная часть древесины состоит из целлюлозы и гемицеллюлоз, но характер распределения этих компонентов в клеточной стенке различный. Так, содержание гемицеллюлоз монотонно возрастает от первичной стенки (P) к слою $S_3(T)$ вторичной стенки. Как видно на рис. 7, распределение целлюлозы по клеточной стенке неравномерно. Самое низкое содержание целлюлозы в первичной стенке (P), содержание целлюлозы в слое S_1 несколько возрастает. Основная масса целлюлозы находится в слое S_2 вторичной стенки, причем ее доля проходит через максимум в средней его части. В слое S_3 содержание целлюлозы заметно снижается.

Представленный на графике порядок распределения структурных компонентов древесины носит качественный характер. Что касается распределения структурных компонентов по количеству, то основная масса их сосредоточена в слое S_2 , как самом мощном слое клеточной стенки.

4.2. Ультратонкое строение клеточной стенки

Изучается с помощью электронной микроскопии (увеличение в несколько сотен или тысяч раз). В электронном микроскопе можно различить отдельные слои клеточной стенки и их структуру. В частности, было установлено, что **целлюлоза в клеточной стенке располагается в виде микрофибрилл (фибрилл)**. В научной литературе слова «микрофибрилла» и «фибрилла» считаются синонимами и употребляются равнозначно.

Микрофибриллы являются основным элементом надмолекулярной структуры целлюлозы. Они представляют собой пучки макромолекул целлюлозы. Микрофибриллы могут собираться в более крупные агрегаты – **макрофибриллы** и распадаться на более тонкие элементы – **элементарные фибриллы** (нанофибриллы). Микрофибриллы целлюлозы в каждом слое клеточной стенки имеют определенную ориентацию и определенный способ укладки. Микрофибриллы, ориентированные в клеточной стенке в одном направлении, образуют тонкие слои – **ламеллы**.

Макрофибриллы и ламеллы можно обнаружить после механического воздействия на древесину – размола, растирания, раздавливания, т. е. после механического фибриллирования (разволокнения).

Микрофибриллы обнаруживаются после химической обработки, например, после делигнификации древесины в процессе варки и последующего размола, т. е. химического фибриллирования.

Элементарные фибриллы удастся обнаружить после дополнительной обработки ультразвуком.

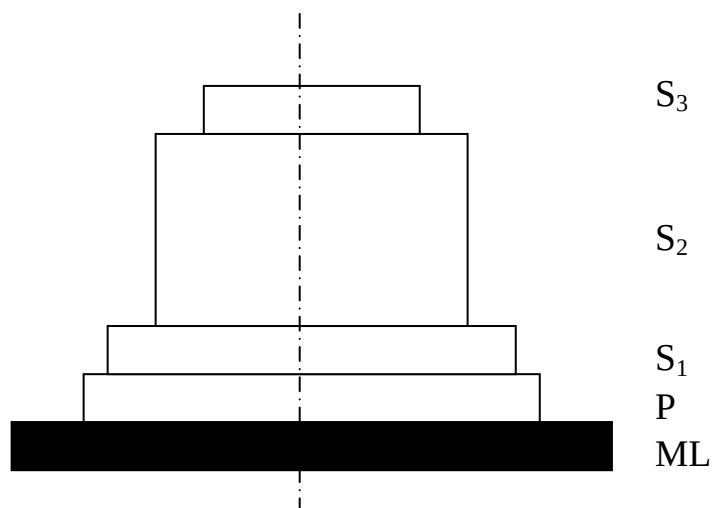


Рис. 8. Схема строения клеточной стенки

Было установлено, что структура межклеточного вещества **ML** аморфна (однородна), фибриллы целлюлозы в ней отсутствуют.

В первичной стенке (Р) доля целлюлозы невелика, фибриллы образуют беспорядочную рыхлую сетку. Первичная стенка должна быть прочной, но в то же время ее структура не должна препятствовать увеличению размеров клетки в процессе ее роста. Считается, что прочность первичной стенки обеспечивается каркасом из целлюлозных микрофибрилл, скрепленных пектиновыми веществами.

В слое S_1 наблюдается спиральная ориентация микрофибрилл, которые образуют несколько ламелл (слоев) с противоположным направлением спиралей (с левым и правым углами наклона относительно оси волокна). Таким образом образуется перекрестная структура слоя S_1 . Количество ламелл колеблется от 2 до 6. Угол наклона спиралей по отношению к оси волокна составляет около 70° у трахеид хвойных и около 50° у волокон либриформа лиственных.

Слой S_2 , как основной слой клеточной стенки, состоит из большого количества ламелл, 30 – 40 в ранней древесине и около 150 и более в поздней. Ламеллы слоя S_2 имеют плотную параллельную правонаправленную укладку с углом наклона микрофибрилл по отношению к оси волокна около $5 - 10^\circ$ в ранней древесине и около $20 - 30^\circ$ в поздней.

Слой $S_3(T)$ также имеет спиральную ориентацию микрофибрилл в ламеллах. Количество ламелл от 1 до 3. Микрофибриллы также располагаются параллельно, но угол наклона по отношению к оси волокна колеблется в широких пределах от 50° до 90° . Структура этого слоя более рыхлая. Считается, что слои S_1 и $S_3(T)$ образуют как бы спиральную обмотку вокруг основного слоя клеточной стенки – S_2 и защищают его от внешних воздействий как со стороны срединной пластинки, так и со стороны полости (L). Спиральная структура клеточной стенки определяет высокую механическую прочность как древесных, так и целлюлозных волокон. При этом перекрестная структура слоя S_1 обеспечивает сопротивление сжатию, а слой S_2 обеспечивает сопротивление растяжению вдоль волокон. Слои Р, S_1 и S_3 обладают высокой устойчивостью к действию химических реагентов.

Бумагообразующие свойства целлюлозных волокон определяются основным слоем клеточной стенки, слоем S_2 , и зависят от степени их фибриллирования, т.е. от степени разволокнения целлюлозных волокон на стадии размола бумажной массы. Чем сильнее идет разволокнение, тем большее число контактов возникает между целлюлозными волокнами в процессе формирования (формования) бумажного полотна. В свою очередь, прочность бумажного полотна определяется числом контактов между волокнами и силой межмолекулярных водородных связей, возникающих в местах контактов на стадии сушки бумажного полотна.

Итак, было установлено, что главный структурный компонент древесины – целлюлоза – располагается в клеточной стенке в виде фибрилл (микрофибрилл) и ламелл. Что касается гемицеллюлоз и лигнина, то они заполняют пространства между фибриллами.

В результате целлюлозные микрофибриллы образуют жесткий каркас в клеточной стенке, который помещен в лигноуглеводную (лигногемицеллюлозную) матрицу. В этой взаимосвязанной системе целлюлоза, имеющая линейное строение, является кристаллическим полимером, а лигнин и гемицеллюлозы являются аморфными, имеющими либо разветвленное, либо сетчатое строение.

Клеточная стенка, несмотря на высокую плотность упаковки ее компонентов, не является абсолютно плотной и способна поглощать пары воды из воздуха, химические реагенты из растворов, что приводит к набуханию древесных и целлюлозных волокон.

5. Физические и физико-химические свойства древесины

Физические и физико-химические свойства древесины определяются ее структурой, которая имеет ряд характерных особенностей.

Древесина имеет **волокнистую структуру**, так как основная масса клеток относится к прозенхимным (трахеиды ранние и поздние, волокна либриформа, сосуды). Вторая особенность древесины – это **слоистая структура**, за счет чередования ранней и поздней древесины. Анатомические элементы и ткани древесины ориентированы определенным образом в стволе дерева, в результате чего в древесине выделяют три структурных направления:

- а) **аксиальное** (вдоль волокон, параллельно оси ствола);
- б) **радиальное** (поперек волокон, вдоль радиуса ствола и вдоль сердцевинных лучей);
- в) **тангенциальное** (вдоль волокон, перпендикулярно сердцевинным лучам и радиусу ствола).

Такие свойства древесины как **прочность, набухание, проницаемость** зависят от структурного направления, в котором они измеряются, и это делает древесину **анизотропным** материалом, т.е. количественные характеристики этих свойств различные по разным направлениям в отличие от изотропного материала.

Третья важная особенность древесины – **пористая структура**. Суммарный объем пор и их линейные размеры также влияют на физические свойства древесины, в частности, на капиллярные процессы, такие как пропитка при контакте древесины с водой или с варочными растворами в процессе варки древесины.

5.1. Плотность, пористость и проницаемость древесины

Для древесины существует два значения, два показателя плотности:

- плотность древесины (ρ_0);
- плотность древесинного вещества ($\rho_{дв}$).

Плотность древесины характеризуется количеством древесинного вещества в единице объема и равна отношению массы древесины к ее объему в соответствующих единицах измерения:

$$\rho_o = \frac{m}{V}, \text{ (кг/м}^3\text{)}$$

Плотность древесинного вещества – это масса единицы объема древесины, образующего клеточные стенки, за минусом внутреннего объема пустот.

Среднее значение плотности древесинного вещества ($\rho_{дв}$) приблизительно одинаковое для различных пород древесины и принято равным около 1530 кг/м³ (при определении объема с помощью воды) или 1440 – 1460 кг/м³ (при определении объема с помощью жидкостей, не вызывающих набухание клеточных стенок). Плотность древесинного вещества ($\rho_{дв}$) определяют следующим образом: массу – путем взвешивания образца, а объем рассчитывают по разнице объема древесины и объема жидкости, заполнившей пустоты в этом объеме.

$$\rho_{дв} = \frac{m}{V_o - V_{пус}}, \text{ кг/м}^3$$

Плотность древесины (ρ_o), в свою очередь, в значительной степени зависит от **пористости** древесины. **Пористость** древесины (Π) выражает относительный объем пустот в ненабухшей древесине, т.е. в древесине, не содержащей воды:

$$\Pi = \frac{V_o}{V_o - V_{дв}}, \text{ \%},$$

где V_o и $V_{дв}$ – объемы образца и древесинного вещества в нем, соответственно.

Пористость древесных пород России составляет около 40 – 75 % и обусловлена наличием пор и полостей в клетках. По плотности древесные породы подразделяют на 3 группы:

- 1) с малой плотностью (~ 540 кг/м³ и меньше) – ель, пихта, сосна, тополь, осина, ива, липа, ольха;
- 2) средней плотности (550 – 740 кг/м³) – лиственница, береза, бук, дуб, вяз, клен, ясень;
- 3) высокой плотности (750 кг/м³ и больше) – акация, граб, некоторые виды березы и дуба.

Со структурой древесины также связано такое свойство как **проницаемость**.

Проницаемость древесины характеризуется способностью пропускать жидкость или газы под давлением и обусловлена существованием в клетках древесины и в межклетниках пор и полостей различных размеров, сообщающихся между собой. Этот показатель важен для процессов химической переработки древесины, в частности, варки. Проницаемость оценивается массовой или объемной скоростью прохождения потока жидкости или газа через единицу площади поверхности образца древесины. Максимальные значения этого показателя наблюдаются вдоль волокон. У древесины лиственных пород проницаемость в несколько раз выше, чем у хвойных, что связано с размерами анатомических элементов (полости у сосудов значительно больше, чем у трахеид хвойных). Проницаемость поперек волокон значительно меньше, на нее большое влияние оказывают строение сердцевинных лучей (рядность и слоистость).

5.2. Влажность древесины и взаимодействие с водой

В живом дереве вода необходима для обеспечения его жизнедеятельности. Содержание воды характеризуется влажностью древесины. Различают два понятия: **относительная влажность** и **абсолютная влажность**.

Относительная влажность – это массовая доля воды, выраженная в процентах по отношению к массе влажной древесины.

Абсолютная влажность – это массовая доля воды, выраженная в процентах по отношению к массе абсолютно сухой древесины.

Абсолютно сухая древесина – это древесина, высушенная до постоянной массы при температуре $103 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($101 - 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

По содержанию воды в древесине различают следующие виды:

- **свежесрубленная древесина** с абсолютной влажностью 50 – 100 %;
- **воздушно-сухая древесина** – древесина, высушенная на воздухе с абсолютной влажностью в среднем $\sim 15 - 20 \text{ } \%$, но чаще всего она зависит от относительной влажности воздуха;
- **комнатно-сухая древесина** – древесина, выдержанная в отапливаемом помещении с абсолютной влажностью от 6 – 8 % до 8 – 12 %;
- **мокрая древесина** – древесина, долгое время находящаяся в воде, с абсолютной влажностью выше 100 %, а иногда до 200 % и выше.

Взаимодействие древесины с водой обусловлено двумя факторами:

- 1) древесина является капиллярно-пористым материалом;
- 2) большая часть ($\sim 70 - 80 \text{ } \%$) химических компонентов древесины – это гидрофильные вещества за счет наличия в них гидроксильных групп (холоцеллюлоза: целлюлоза, гемицеллюлозы, пектиновые вещества и др.). Гидрофильные вещества – это вещества, притягивающие воду, гидрофобные – это вещества, отталкивающие воду.

Исходя из анатомического строения, древесина представляет собой гетеро-капиллярную систему, в которой существуют капиллярные пространства первого порядка – **макрокапилляры**, и второго порядка – **микрокапилляры**.

Макрокапилляры (первого порядка) – это полости клеток, поры в стенках клеток (окаймленные, полуокаймленные, простые).

Микрокапилляры (второго порядка) – это мелкие, тонкие капилляры в клеточной стенке между ламеллами, фибриллами, микрофибриллами и внутри микрофибрилл.

В абсолютно сухой древесине субмикроскопические капилляры (второго порядка) практически закрыты. Они открываются в результате взаимодействия древесины с водой или с влажным воздухом. Благодаря гидрофильности значительной части компонентов, древесина обладает **гигроскопичностью** (влагопоглощением), т.е. способностью поглощать пары воды из воздуха (молекулы воды).

При этом молекулы воды заполняют капилляры второго порядка. Такая влага называется **гигроскопической** и является **связанной** за счет образования межмолекулярных водородных связей между молекулами воды и гидроксильными группами гидрофильных компонентов древесины. При относительной влажности воздуха 100 % клеточные стенки полностью насыщаются водой, т. е. достигают **предела гигроскопичности**, и абсолютная влажность в среднем составляет 25 – 30 %. Древесину, содержащую только связанную гигроскопическую влагу, называют **влажной древесиной**.

При поглощении гигроскопической влаги происходит набухание древесины, что приводит к увеличению линейных размеров и объема. Как уже отмечалось, древесина – это анизотропный материал, для нее характерна анизотропия набухания. Вдоль волокон степень набухания значительно ниже, чем в поперечном направлении, а в тангенциальном направлении больше, чем в радиальном.

При контакте влажной древесины с водой в виде жидкости происходит дополнительное поглощение воды. Эта избыточная вода заполняет уже капилляры первого порядка, и ее называют **свободной**. Способность древесины из-за пористой структуры впитывать воду в жидком состоянии называют **водопоглощением**. Древесину, содержащую и связанную, и свободную воду, называют **сырой древесиной**.

При обратном процессе – **сушке древесины** сначала удаляется свободная вода, а затем гигроскопическая влага. При этом происходит два процесса: испарение воды с поверхности древесины и перемещение воды изнутри к поверхности.

На стадии удаления гигроскопической влаги, особенно последних 6 %, наблюдается обратное набуханию явление – **усушка (усадка)** древесины,

которая заключается в уменьшении линейных размеров и объема древесины. Вследствие анизотропии, усадка, как и набухание, происходит неравномерно. Вдоль волокон усадка значительно меньше, чем в поперечной направлении, в тангенциальном направлении деформация в 1,5 – 2 раза больше, чем в радиальном. При неправильной сушке происходит коробление и растрескивание древесины.

Влажность древесины и взаимодействие ее с водой имеет важное значение для механической и химической переработки, например, для пропитки древесины растворами химических реагентов (антисептиков, антипиренов). Вода также используется при активации технической целлюлозы перед проведением химических реакций (получение производных).

Взаимодействие технической целлюлозы с водой в бумажной массе при размол и последующее удаление воды при формовании бумажного полотна и его сушке обеспечивает образование прочных межволоконных (межмолекулярных) водородных связей в бумаге.

Размол бумажной массы всегда проводят в воде, так как за счет набухания волокон целлюлозы происходит ослабление межмолекулярных сил и связей, что в значительной степени облегчает фибриллирование (разволокнение) волокон. Если проводить размол целлюлозы в сухом состоянии, то будет происходить рубка и размельчение волокон, а не разделение на фибриллы и микрофибриллы.

6. Гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды

В углеводную часть древесины, кроме основного полисахарида – целлюлозы, входят нецеллюлозные полисахариды – **гемицеллюлозы (ГЦ)**, а также водорастворимые полисахариды и **полиурониды (полиуронаны)**. Целлюлоза и гемицеллюлозы – структурные компоненты древесины, а водорастворимые полисахариды и полиурониды относятся к экстрактивным веществам.

Гемицеллюлозы, как и целлюлоза не растворимы ни в органических растворителях, ни в воде, но, в отличие от целлюлозы, растворимы в водных растворах щелочей и легко гидролизуются разбавленными минеральными кислотами.

6.1. Строение, классификация и номенклатура гемицеллюлоз

В состав макромолекул гемицеллюлоз входят звенья ангидросахаров, содержащие пять или шесть атомов углерода, т.е. звенья пентоз и гексоз. Полиурониды построены из звеньев гексуроновых кислот.

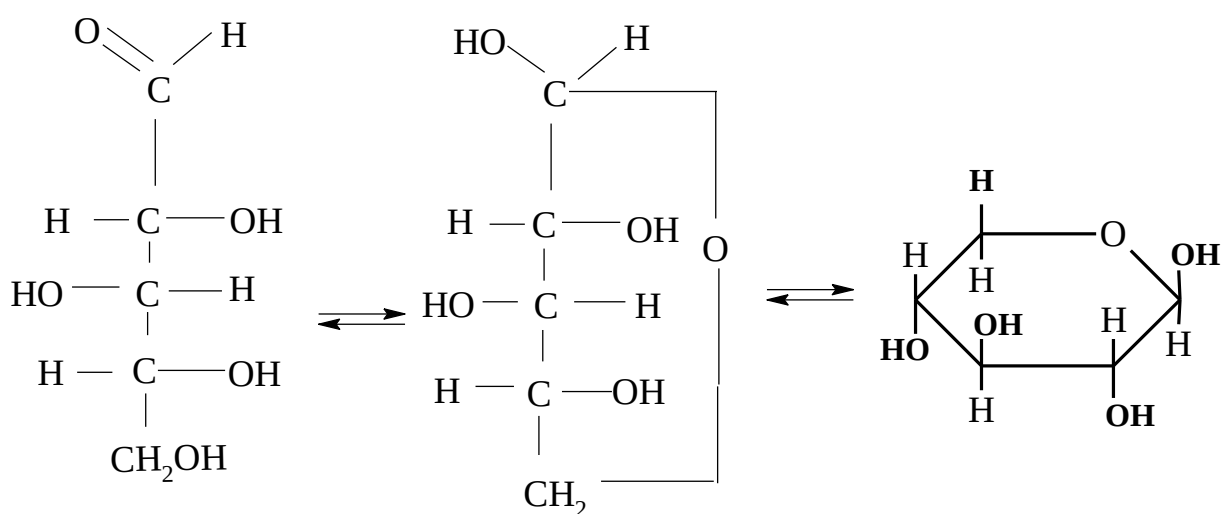
Основными функциональными группами нецеллюлозных полисахаридов, как и целлюлозы, являются гидроксильные (спиртовые) группы. Одно из

концевых звеньев линейной цепи будет редуцирующим, в нем содержится свободный гликозидный гидроксил, который может существовать в открытой альдегидной форме.

При гидролизе нецеллюлозных полисахаридов образуются моносахариды. В гидролизатах найдены следующие моносахариды: из пентоз - D-ксилоза и L-арабиноза; из гексоз – D-манноза, D-галактоза, D-глюкоза; из гексуриновых кислот – D-глюкуроновая, D-галактуроновая, 4-О-метил-D-глюкуроновая.

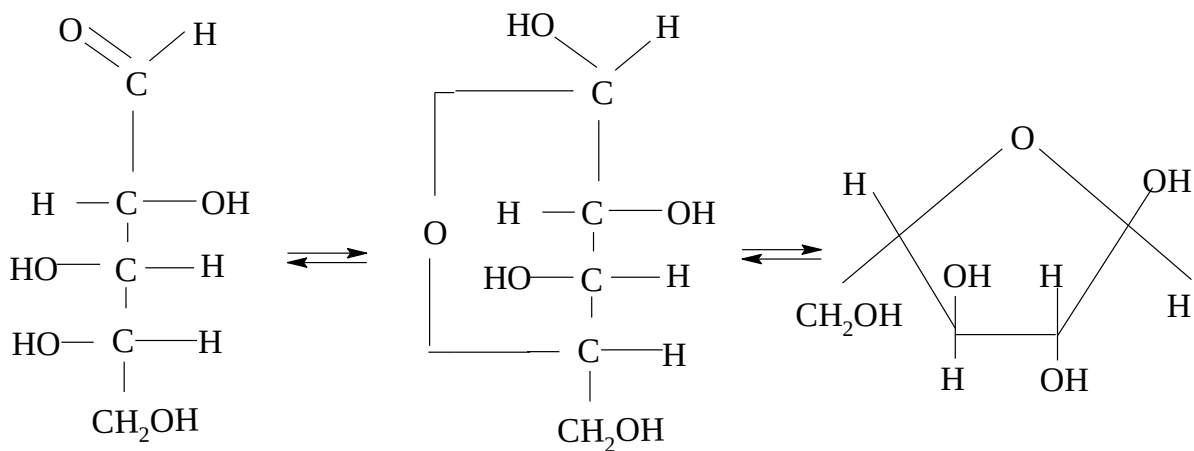
Структурные формулы моносахаридов, входящих в состав нецеллюлозных полисахаридов, представлены ниже:

Пентозы:



D-ксилоза

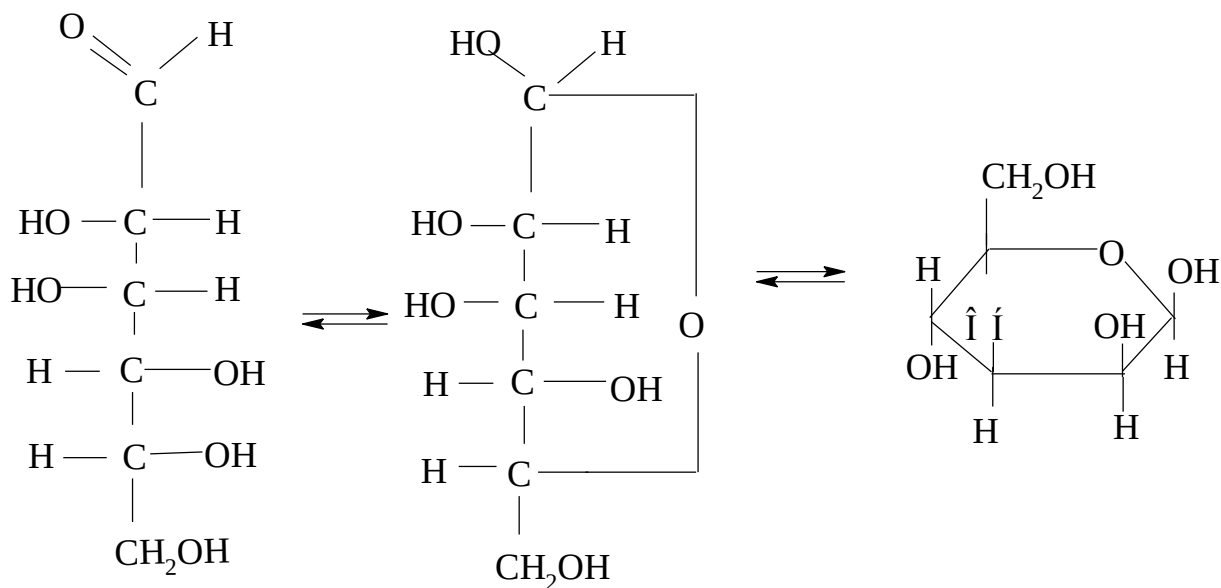
β-D-ксилопираноза



L-арабиноза

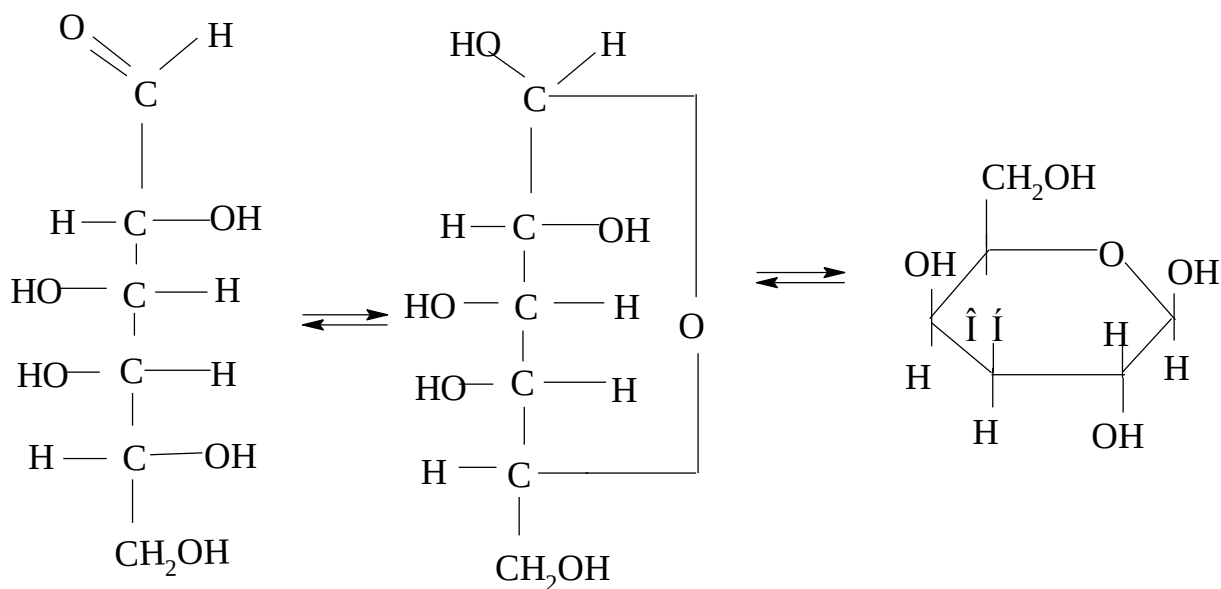
α-L-арабинофураноза

гексозы:



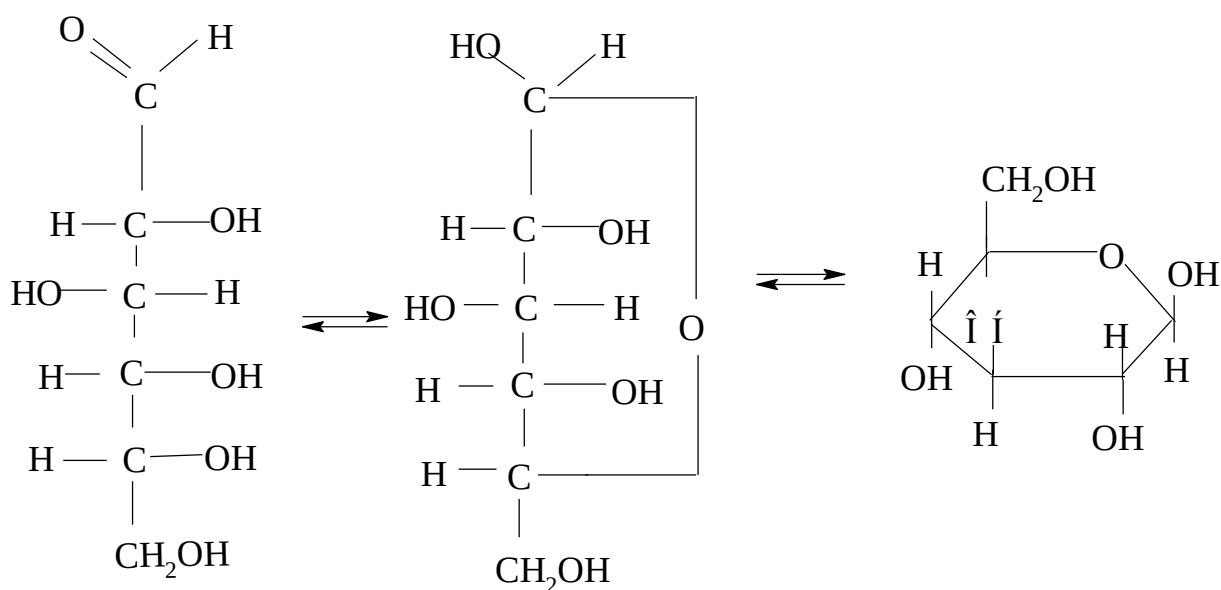
D-манноза

β-D-маннопираноза



D-галактоза

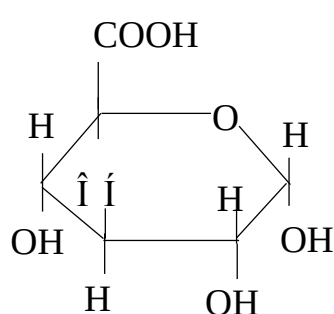
β-D-галактопираноза



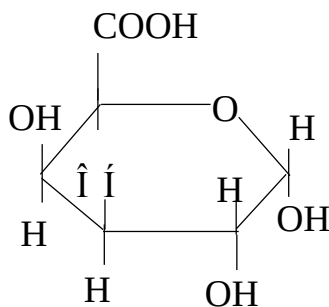
D-глюкоза

β -D-глюкопираноза

уроновые кислоты:



α -D-глюкуроновая



α -D-галактуриновая

Остатки моносахаридов (ангидросахара) в макромолекулах гемицеллюлоз и нецеллюлозных полисахаридов находятся преимущественно в пиранозной форме, но некоторые и в фуранозной (α -L-арабинофураноза).

Большая часть гемицеллюлоз, в отличие от линейного гомополисахарида — целлюлозы, является смешанными полисахаридами, т.е. гетерополисахаридами с разветвленными цепями. Разветвленное строение гемицеллюлоз делает невозможным их кристаллизацию, и поэтому по надмолекулярной структуре они являются аморфными полимерами.

Звенья моносахаридов в цепях нецеллюлозных полисахаридов могут присутствовать в виде β - и α -аномеров и образовывать, соответственно, β - или α -гликозидные связи. Чаще всего в главных цепях присутствуют β -гликозидные связи 1 - 4, а боковые звенья, как правило, присоединяются α -связями: 1 - 2, 1 - 3, 1 - 6.

В смешанном полисахариде всегда можно выделить главный моносахарид, который образует основную долю звеньев главной цепи, а также может входить и в боковые ответвления. В состав боковых ответвлений могут входить как остатки моносахаридов, так и остатки уроновых кислот, свободных или метилированных, например, звенья 4-О-метил-D-глюкуроновой кислоты. Карбоксильные группы (COOH) уроновых кислот придают нецеллюлозным полисахаридам кислый характер и свойства полиэлектролитов, значительная часть карбоксильных групп метилирована.

Некоторая часть гидроксильных групп в гемицеллюлозах ацетилирована, т.е. находится в виде сложных эфиров – ацетатов. Сложноэфирная связь относится к неустойчивым (лабильным) связям. Она легко гидролизует в щелочной среде, несколько более устойчива в кислой среде или под действием воды при повышенной температуре (т.е. в условиях реакции гидролиза).

Что касается номенклатуры нецеллюлозных полисахаридов, то их наименования образуются следующим образом.

Смешанные полисахариды называют с учетом всех моносахаридов, входящих в их состав, начиная с тех, доля которых **наименьшая** и заканчивая **преобладающим** моносахаридом с заменой в его наименовании окончания «оза» на «ан».

Звенья моносахаридов, с которых начинается наименование полисахарида, указывают не полностью, а в виде приставок. Например, если в состав полисахарида входят остатки арабинозы (меньше всего), глюкуроновой кислоты (несколько больше) и ксилозы (больше всего), то наименование полисахарида будет **арабиноглюкуроноксилан**, причем первые находятся в боковых звеньях, а последний составляет линейную цепь макромолекулы. Однако употребляются и краткие названия смешанных полисахаридов: **ксиланы, маннаны, галактаны, арабинаны** и т.д. по остаткам преобладающего моносахарида.

Химическое строение гемицеллюлоз отражают либо **структурными формулами** в виде фрагмента макромолекулы (части цепи), в которую входят все составляющие, либо **символическими формулами**, в которых звенья моносахаридов имеют буквенное обозначение: **Глю** (глюкоза), **Ман** (манноза), **Гал** (галактоза), **Кси** (ксилоза), **Ара** (арабиноза), **ГлюУ** (глюкуроновая кислота), **ГалУ** (галактуроновая кислота). Для обозначения пиранозных или фуранозных форм добавляют букву **п** или **ф** (Арап или Араф), **α** или **β** ставят впереди, например, связь 1 – 3 **α** Араф или 1 – 4 **β** Ксип.

Степень полимеризации гемицеллюлоз составляет в среднем 100 – 200 (с колебанием 30 – 300), т.е. их цепи значительно короче цепей целлюлозы.

Растворимость нецеллюлозных полисахаридов зависит от степени полимеризации (СП), степени разветвленности, химического состава, наличия связей с лигнином, расположения их в клеточной стенке.



Рис. 9. Классификация полисахаридов древесины

Сложный состав нецеллюлозных полисахаридов и разнообразие свойств затрудняют их классификацию. Так, гемицеллюлозы в зависимости от состава подразделяются на **нейтральные** (состоят только из остатков сахаров) и **кислые** (включаются в состав как остатки сахаров, так и остатки уоновых кислот).

В химии древесины используют условное деление нецеллюлозных полисахаридов по химическому строению на **пентозаны**, **гексозаны** и **полиуронаны (полиурони́ды)** (рис. 9).

У пентозанов макромолекулы состоят в основном из остатков пентоз, их условная формула $(C_5H_8O_4)_n$.

У гексозанов макромолекулы состоят в основном из остатков гексоз, их условная формула $(C_6H_{10}O_5)_n$.

У полиуронанов (полиурони́дов) – макромолекулы главным образом состоят из остатков гексуоновых кислот, как свободных, так и

метилованных. Они входят в состав **пектиновых веществ, камедей (гумми), слизей**, которые относятся к высокомолекулярным гидрофильным экстрактивным веществам.

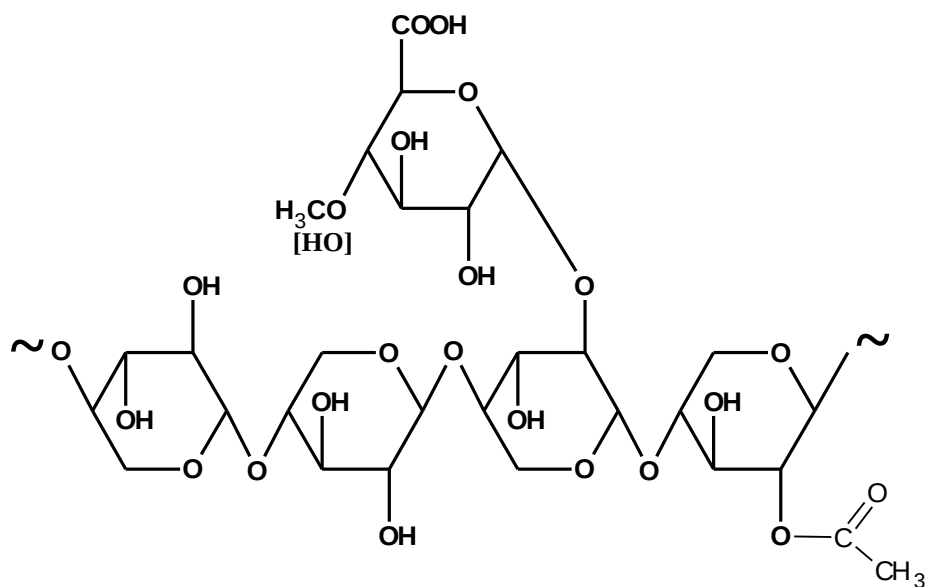
6.2. Гемицеллюлозы древесины хвойных и лиственных пород

В соответствии с химическим составом древесины массовая доля гемицеллюлоз составляет в среднем 20-30 %, но может достигать и до 40 %. В лиственных породах содержание гемицеллюлоз в 1,5 – 2 раза выше, чем в хвойных. Лиственные породы содержат значительно больше пентозанов (20 – 25 %), поэтому лиственные породы относятся к **пентозансодержащему сырью**. Доля гексозанов не велика и составляет 1 – 5 %. Хвойные породы, наоборот, содержат больше гексозанов (8 – 20 %), чем пентозанов (5 – 12 %), поэтому хвойные породы относятся к **гексозансодержащему сырью**.

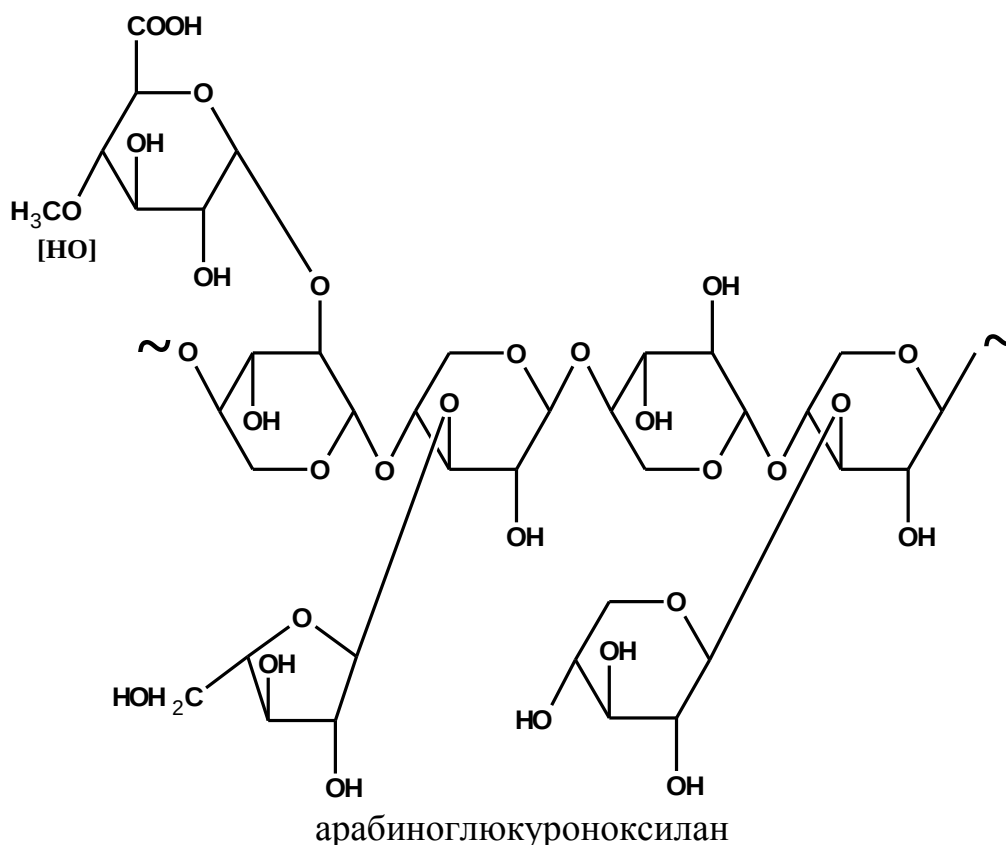
Гемицеллюлозы хвойных и лиственных пород различаются и по химическому составу. Гемицеллюлозы **лиственных** пород имеют более простой состав, из пентозанов – это в основном **глюкуроноксилян**, а из гексозанов – **глюкоманнан**.

Гемицеллюлозы **хвойных** пород имеют более сложный состав. Из пентозанов – это **арабиноглюкуроноксилян** и **глюкуроноксилян**, из гексозанов – это **галактоглюкоманнан**, **глюкоманнан** и **арабиногалактан** и др.

Рассмотрим структурные формулы гемицеллюлоз лиственных и хвойных пород. **Ксиланы** – это смешанные полисахариды разветвленного строения, главная цепь которых построена из остатков β -D-ксилопиранозы, соединенных 1 – 4 гликозидными связями.



глюкуроноксилян, 4-О-метилглюкуроноксилян или
О-ацетил-4-О-метилглюкуроноксилян



Боковыми ответвлениями являются остатки D-глюкуроновой или 4-О-метил-D-глюкуроновой кислот, присоединенные к главной цепи α -гликозидными связями 1 – 2, а также звенья L-арабинофуранозы, присоединенные к главной цепи α -гликозидными связями 1 – 3.

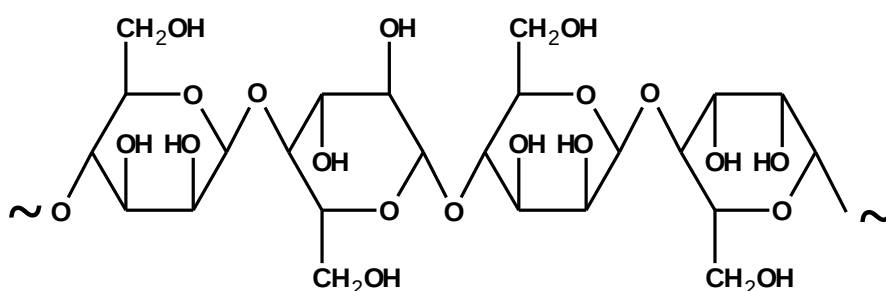
В лиственных породах в среднем содержится одно звено глюкуроновой кислоты на 9 – 10 звеньев ксилозы. Ксиланы лиственных пород ацетилированы, массовая доля ацетильных групп (COCH_3) 12 – 19,5 %, (примерно одна группа на 2 звена ксилозы), в основном находятся у C_2 , меньше у C_3 .

Ксиланы хвойных пород не ацетилированы, а глюкуроновые кислоты, как свободные, так и метилированные, присутствуют (одно звено на 3 – 5 звеньев ксилозы).

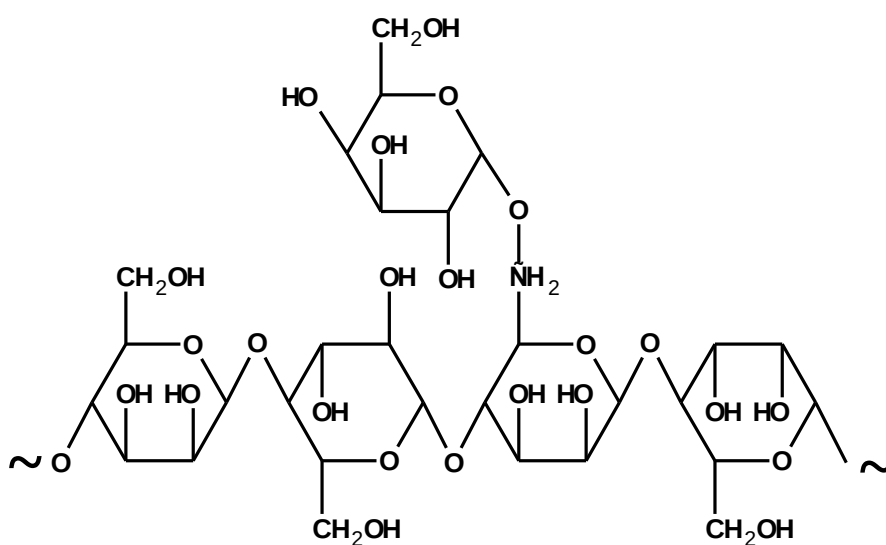
Маннаны относятся к гексозанам. Они являются главными полисахаридами гемицеллюлоз в древесине хвойных пород (до 20 %). В древесине лиственных пород содержание маннанов невелико (от 1 до 3 – 4 %). Это смешанные полисахариды, могут иметь линейное или разветвленное строение.

Глюкоманнан – это линейный полисахарид с гетерополимерной главной цепью, построенной из остатков β -D-маннопиранозы и β -D-глюкопиранозы, соединенных гликозидными связями 1 – 4. Глюкоманнан содержится в основном в лиственных породах. Соотношение Ман : Глю в среднем 3 : 1. Маннаны лиственных пород, как правило, не ацетилированы.

Галактоглоукоманнан – это разветвленный полисахарид, главная цепь которого построена из остатков β -D-маннопиранозы и β -D-глюкопиранозы, соединенных гликозидными связями 1 – 4, а в качестве боковых ответвлений присутствуют остатки α -D-галактопиранозы, соединенные гликозидными связями 1 – 6 (иногда 1 – 3). Галактоглоукоманнан содержится в основном в древесине **хвойных пород**. Соотношение Ман : Глю : Гал в среднем (3 – 4) : 1 : (0,1 – 0,2). Маннаны хвойных пород ацетилированы, доля ацетильных групп 5 – 8 %. Они находятся в любых свободных положениях звеньев D-маннозы (у C₂, C₃ или C₆), иногда ацетилированными оказываются и звенья D-глюкозы.



глюкоманнан: СП от 60 до 100



галактоглоукоманнан: СП от 30 до 100 – 140

6.3. Водорастворимые нецеллюлозные полисахариды

По химическому строению водорастворимые полисахариды не отличаются от гемицеллюлоз. Они так же как и гемицеллюлозы, относятся к пентозанам, гексозанам или полиуронанам (полиурионидам).

Полиуриониды – это сложные комплексы углеводного характера, в которых полимерные цепи построены из остатков гексуроновых кислот.

В классификации по главному составляющему моносахариду водорастворимые полисахариды подразделяются на **глюканы (крахмал)**,

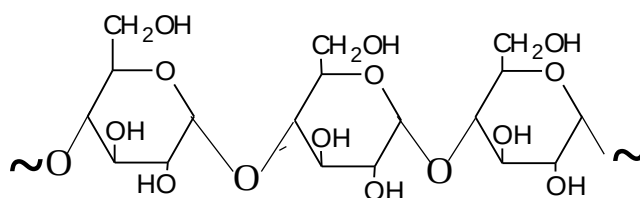
галактаны, арабинаны, галактуронаны. Водорастворимые полисахариды относятся к высокомолекулярным экстрактивным веществам. Они располагаются в древесине в основном в паренхимных клетках (крахмал) и в межклеточных каналах (камеди), но могут содержаться и в клеточной стенке, как правило выполняют запасающие или защитные функции (например, **арабиногалактан**). Пектиновые вещества, которые образуются на стадии деления клеток камбия, выполняют структурообразующую функцию и входят в сложную срединную пластинку.

Строение и свойства отдельных представителей:

а) Глюканы. Крахмал.

Глюканы – это полисахариды, макромолекулы которых построены из остатков **D-глюкозы**. Они относятся к гексозанам. Основным глюканом в древесине является **крахмал (гомоглюкан)**, макромолекулы построены на 100 % из глюкозы. Крахмал является важнейшим резервным питательным веществом. Он находится в паренхимных клетках, в заболони, в живых клетках флоэмы, но отсутствует в ядровой части древесины. Содержание крахмала в древесине около 2 – 5 %. Он состоит из двух фракций, отличающихся друг от друга по степени полимеризации (СП) и пространственной структуре, и подразделяется на **амилозу** и **амилопектин**.

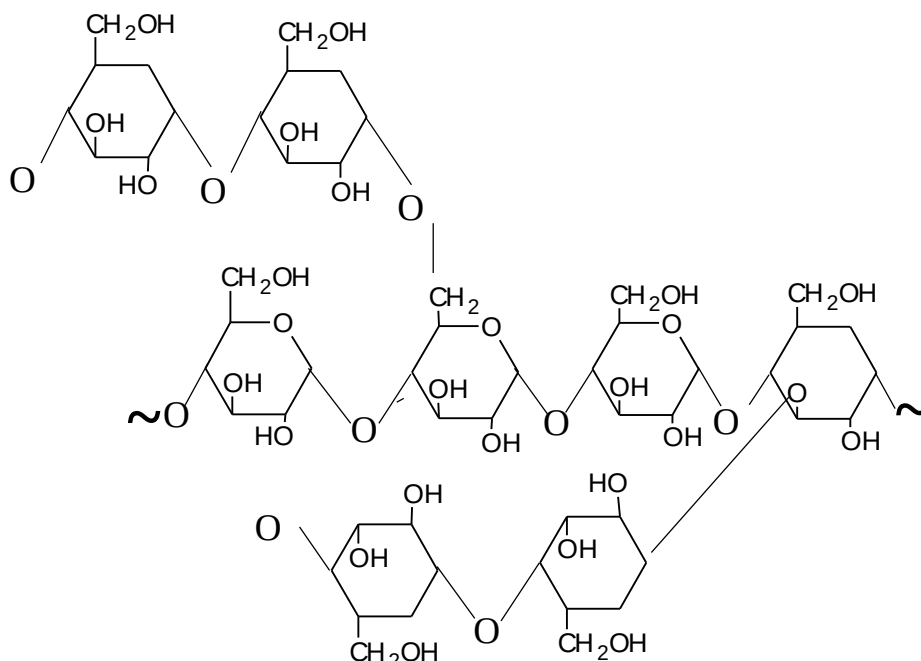
Амилоза – линейные полисахариды, макромолекулы которых состоят из остатков α -D-глюкопиранозы, соединенных гликозидными связями 1 – 4. Степень полимеризации лежит в пределах от 200 до 1000.



Амилоза

Амилопектин – сильно разветвленный полисахарид. Его главные цепи построены из остатков α -D-глюкопиранозы, соединенных 1 – 4 гликозидными связями. Длинные боковые цепи, имеющие такое же строение, присоединяются к звеньям главной цепи α -гликозидными связями в основном 1 – 6 и в небольшом количестве связями 1 – 3. Боковые цепи также могут иметь ответвления. Степень полимеризации амилопектина колеблется от 600 до 6000. Соотношение фракций амилозы и амилопектина в крахмале составляет 15 ÷ 25 % : 75 ÷ 85 % соответственно.

Наличие в крахмале α -гликозидной связи приводит к тому, что α -D-глюкопиранозные циклы располагаются под углом 120 ° относительно друг друга, что приводит к спиральной структуре цепи и невозможности существования вытянутой формы цепи, как это характерно для целлюлозы.



Амилопектин

Следовательно, макромолекулы линейного крахмала (амилозы) не способны образовывать фибриллы, а из-за большой разветвленности амилопектина крахмал представляет собой глобулярный полимер в виде порошка.

Другой гомоглюкан древесины – **каллоза**. Он находится в ситовидных клетках луба (флоэмы) и в паренхимных клетках ксилемы, выполняет защитную функцию. По химическому составу – это линейный гомополисахарид, состоящий из звеньев ангидро- β -D-глюкопиранозы, соединенных 1 – 3 гликозидными связями, способен образовывать фибриллы. Содержание каллозы ~ 2,5 – 3 %.

б) Галактаны. Арабиногалактаны.

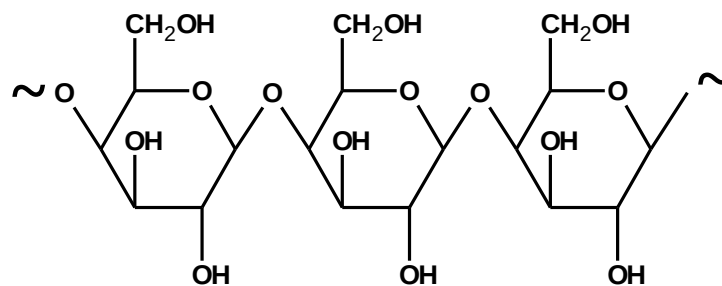
Галактанами называют полисахариды, макромолекулы которых построены в основном из звеньев галактозы.

Различают однородные галактаны (гомогалактаны) и смешанные галактаны (гетерогалактаны). Макромолекулы однородных галактанов построены из остатков β -D-галактопиранозы, соединенных гликозидными связями 1 – 4 и, следовательно, имеют линейное строение.

Макромолекулы смешанных галактанов имеют разветвленное строение, главная цепь которых построена из звеньев β -D-галактопиранозы, соединенных гликозидными связями 1 – 3. К главной цепи присоединены боковые ответвления – остатки α - и β -L-арабинофуранозы, присоединенные гликозидными связями 1 – 6 (арабиногалактан). Соотношение звеньев галактозы и арабинозы в макромолекуле арабиногалактана составляет в среднем 6 : 1 (колеблется от 3 : 1 до 10 : 1).

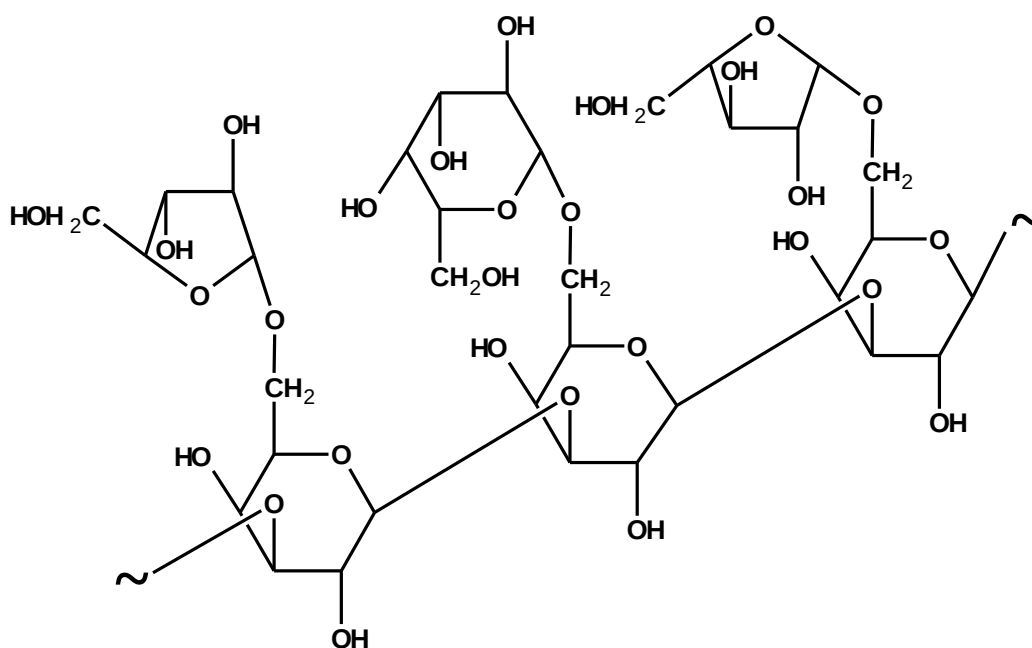
Арабиногалактан – это наиболее распространенный из смешанных разветвленных галактанов в древесных породах и характерен в основном для

древесины лиственницы разных видов. В лиственнице арабиногалактан преимущественно содержится в ядровой древесине, и его массовая доля составляет 15 – 30 %, тогда как содержание галактанов в древесине других пород в среднем составляет 0,5 – 3 %.



Фрагмент цепи линейного галактана

Арабиногалактан, как видно по формуле, сильно разветвленный полисахарид.



Фрагмент разветвленной макромолекулы арабиногалактана

Степень полимеризации арабиногалактанов от 100 до 600, они растворимы в воде.

Арабиногалактан оказывает значительное влияние на переработку древесины лиственницы в целлюлозно-бумажном производстве с целью получения технической целлюлозы.

Лиственница – наиболее широко распространенная порода хвойных лесов России, особенно в Сибири. Для улучшения условий делигнификации

лиственницы сульфатным способом и повышения качества получаемой технической целлюлозы арабиногалактан предварительно удаляют путем обработки древесины перед варкой горячим водным раствором (**предгидролиз**).

Полученные растворы арабиногалактанов обладают клеящими свойствами, следовательно, могут использоваться для проклейки бумаги, а также в производстве кормовых дрожжей. Выделенный арабиногалактан представляет собой белый аморфный порошок.

в) Полиурониды. Пектиновые вещества.

Полиурониды – это полимерные углеводы, макромолекулы которых построены в основном из остатков уроновых кислот (или их метилированных производных) и остатков моносахаридов. Они входят в состав пектиновых веществ, камедей, слизей и относятся к высокомолекулярным гидрофильным экстрактивным веществам.

Пектиновые вещества (пектины) – это комплекс углеводов веществ кислого характера, в состав которых входит **пектиновая кислота, арабинан и галактан**. Они подразделяются на **растворимые и не растворимые в холодной воде**.

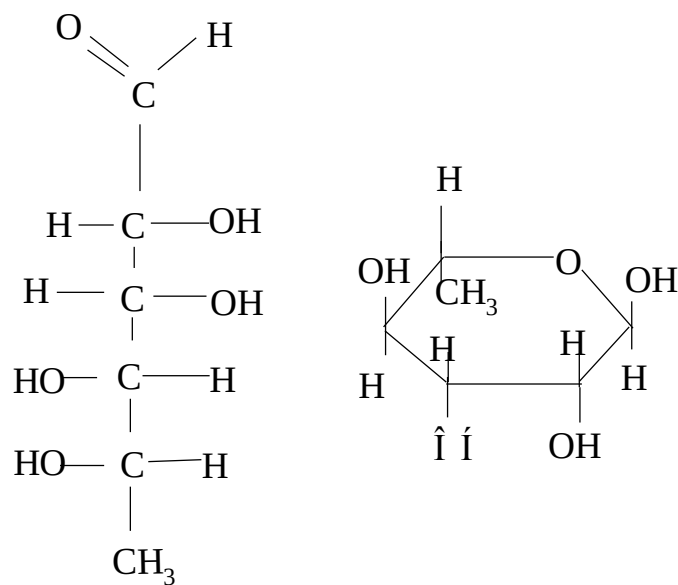
Растворимые пектины содержатся в соках растений, особенно фруктовых и ягодных.

Не растворимые в холодной воде **пектины (протопектины)** содержатся в корнеплодах (морковь, свекла и др.), в плодах (яблоки, груши, вишни, сливы, цитрусовые и др.), содержание их достигает 10 – 25 %. В волокнах текстильных растений (лен, хлопок), в соломе злаков массовая доля пектинов составляет 0,5 – 2 %. В древесине содержание пектиновых веществ невелико. Массовая доля их колеблется от 0,5 – 1,5 до 3 – 4 %. Пектиновые вещества в древесине входят в состав сложной срединной пластинки и вместе с лигнином обеспечивают связывание клеток в ткани. В молодых растениях и в период роста пектиновые вещества играют важную роль в водном обмене.

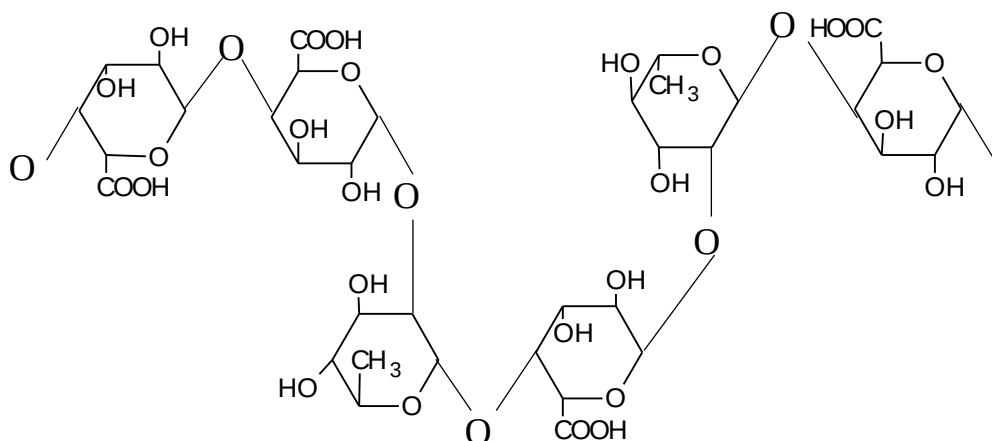
Связанная пектиновыми веществами вода не замерзает и трудно испаряется, поэтому пектины придают молодым растениям устойчивость к замерзанию и засухе.

Растворимые и нерастворимые пектины взаимосвязаны и могут в растительных тканях переходить друг в друга. Протопектин можно перевести в раствор нагреванием с водой при температуре 100 °С, при этом происходит слабый гидролиз, например, при приготовлении растительной пищи.

Основным компонентом пектиновых веществ является **пектиновая кислота**. По химическому составу пектиновая кислота является **рамногалактуронаном**. Макромолекула рамногалактуронана построена из звеньев α -D-галактуроновой кислоты, соединенных гликозидными связями 1 – 4, и включает звенья α -L-рамнопиранозы, связанные с галактуроновой кислотой гликозидными связями 1 – 2 или 1 – 4.

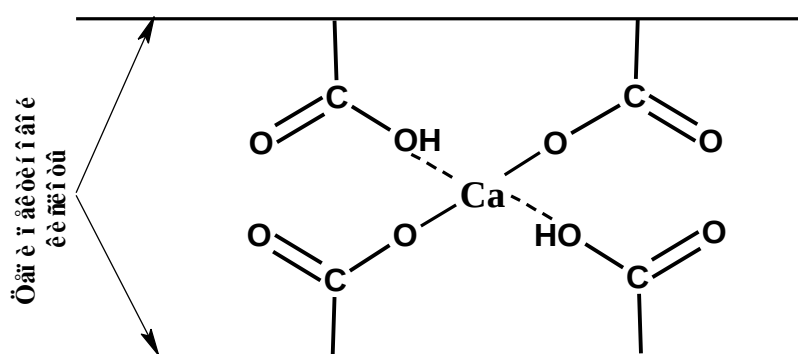


α-L-рамнопираноза



Фрагмент макромолекулы пектиновой кислоты (рамногалактуронан)

Пектиновые вещества проявляют катионообменные свойства за счет того, что свободные карбоксильные группы пектиновой кислоты способны образовывать соли Ca или Mg, при этом могут образовывать поперечные мостики, лишая пектины растворимости в воде по схеме:



Камеди и слизи – по химическому составу – это водорастворимые полисахариды и полиурониды, очень похожие на пектиновые вещества.

Камеди (гумми) – выполняют защитные функции, так как возникают при механических и биологических процессах повреждения коры деревьев или каких-либо других тканей в дереве, т.е. при патологических процессах.

Слизи в отличие от камедей являются продуктами нормального метаболизма (обмена веществ) и выполняют запасающие функции, а также способствуют удержанию воды в тканях.

6.4. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды древесины

Присутствие гликозидных связей в макромолекулах полисахаридов делает их способными к гидролитической деструкции, приводящей к разрыву этих связей и присоединению молекулы воды по месту разрыва. В результате образуются новые концевые звенья, редуцирующие и не редуцирующие, и снижается степень полимеризации, вплоть до образования моносахаридов.

По скорости процесса гидролиза в кислой среде полисахариды древесины подразделяются на **легко- и трудногидролизуемые**, что связано с особенностями их надмолекулярной структуры.

К **легкогидролизуемым** относятся полисахариды, способные гидролизоваться разбавленными кислотами (например, 2 – 5%-й соляной кислотой) при температуре 100 °С.

К **трудногидролизуемым** относятся полисахариды, способные гидролизоваться концентрированными минеральными кислотами (например, 70 – 80%-й серной кислотой или 40 – 42%-й соляной кислотой) при комнатной температуре. Гидролиз трудногидролизуемых полисахаридов разбавленными минеральными кислотами можно осуществить только при очень высоких температурах 160 – 190 °С.

Состав холоцеллюлозы по отношению к гидролизу можно представить схемой (рис. 10). Как видно на схеме, в холоцеллюлозе к трудногидролизуемым полисахаридам относятся кристаллическая часть целлюлозы и **целлюлозаны**.

Целлюлозаны относятся к трудногидролизуемым полисахаридам, так как они расположены внутри кристаллических участков целлюлозных микрофибрилл, и они будут гидролизоваться только совместно с этими участками.

К легкогидролизуемым полисахаридам в холоцеллюлозе относятся аморфная часть целлюлозы, основная часть гемицеллюлоз, водорастворимые полисахариды и полиурониды.

Основная часть гемицеллюлоз относится к легкогидролизуемым, в первую очередь, из-за их расположения в клеточной стенке, большей доступности к воздействию водных растворов кислот, а также из-за их аморфного строения.

6.5. Гидролитическая деструкция полисахаридов древесины.

Механизм реакции. Факторы, влияющие на скорость процесса

Как известно, реакция гидролиза – это реакция взаимодействия с водой. Однако гидролиз полисахаридов под действием воды осуществить практически невозможно из-за очень малой скорости реакции. Она ускоряется (катализируется) сильными минеральными кислотами и протекает по ионному механизму. Было установлено, что расщепление гликозидных связей происходит в случайных местах макромолекулярной цепи и приводит к быстрому снижению степени полимеризации (СП), т.е. реакция идет как статистическая деструкция (деградация).

При кислотном гидролизе катализатором является протон, который в водном растворе кислот находится в гидратированной форме, в виде иона гидроксония



Чем больше концентрация протонов, тем больше скорость реакции, поэтому в качестве катализаторов применяют сильные минеральные кислоты, такие как соляная (HCl) или серная (H₂SO₄).

Гидролиз полисахаридов под действием иона гидроксония (H₃O⁺) идет в несколько стадий:

1. Протонирование гликозидной связи.

На этой стадии гликозидная связь выступает в роли донора неподеленной электронной пары (основание Льюиса) и после присоединения протона (H⁺) превращается в оксониевый ион (быстрая стадия).

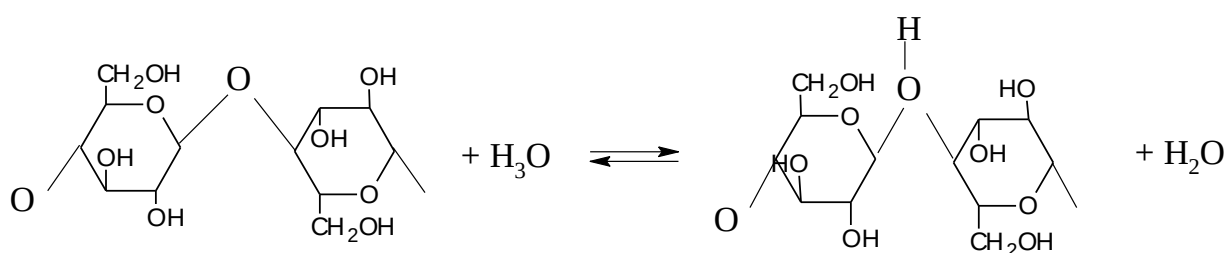
2. Гетеролитическое расщепление протонированной связи с образованием циклического карбкатиона и нередуцирующего концевго звена отщепившейся части макромолекулы (медленная стадия, определяющая скорость процесса).

3. Присоединение воды к карбкатиону (быстрая стадия).

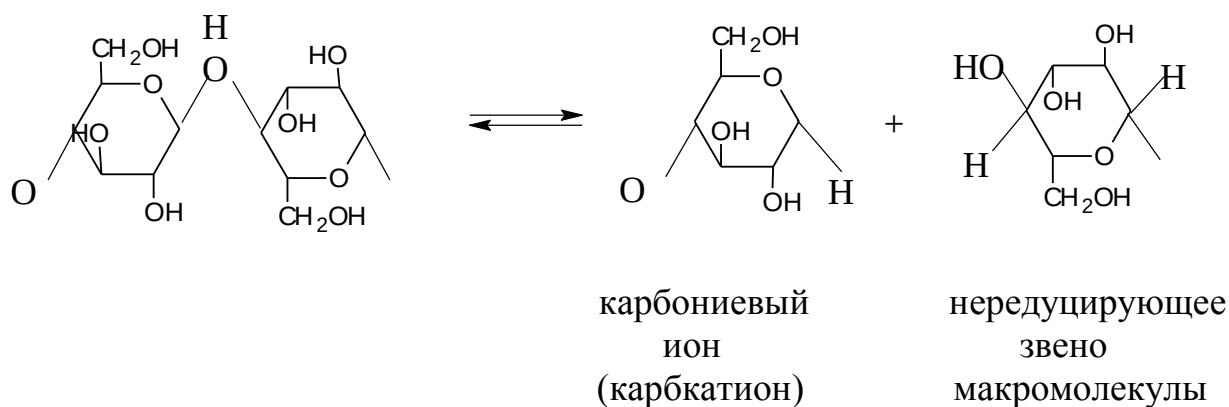
4. Регенерация протона и образование редуцирующего звена другой части молекулы.

Схема процесса гидролиза гликозидной связи представлена на примере макромолекулы целлюлозы:

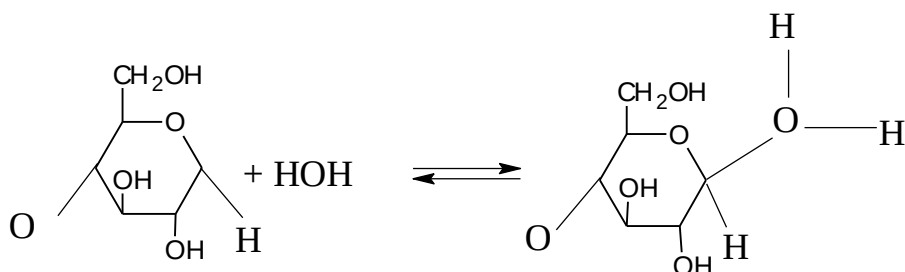
1-я стадия:



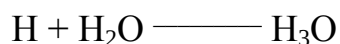
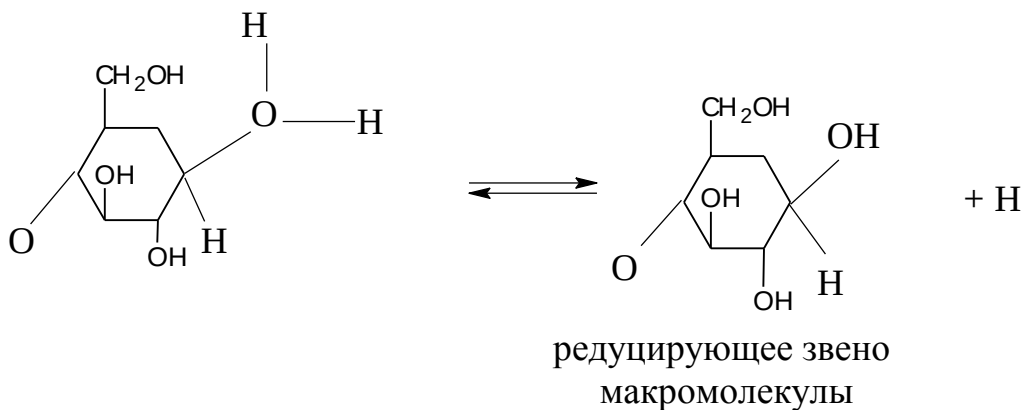
2-я стадия



3-я стадия:

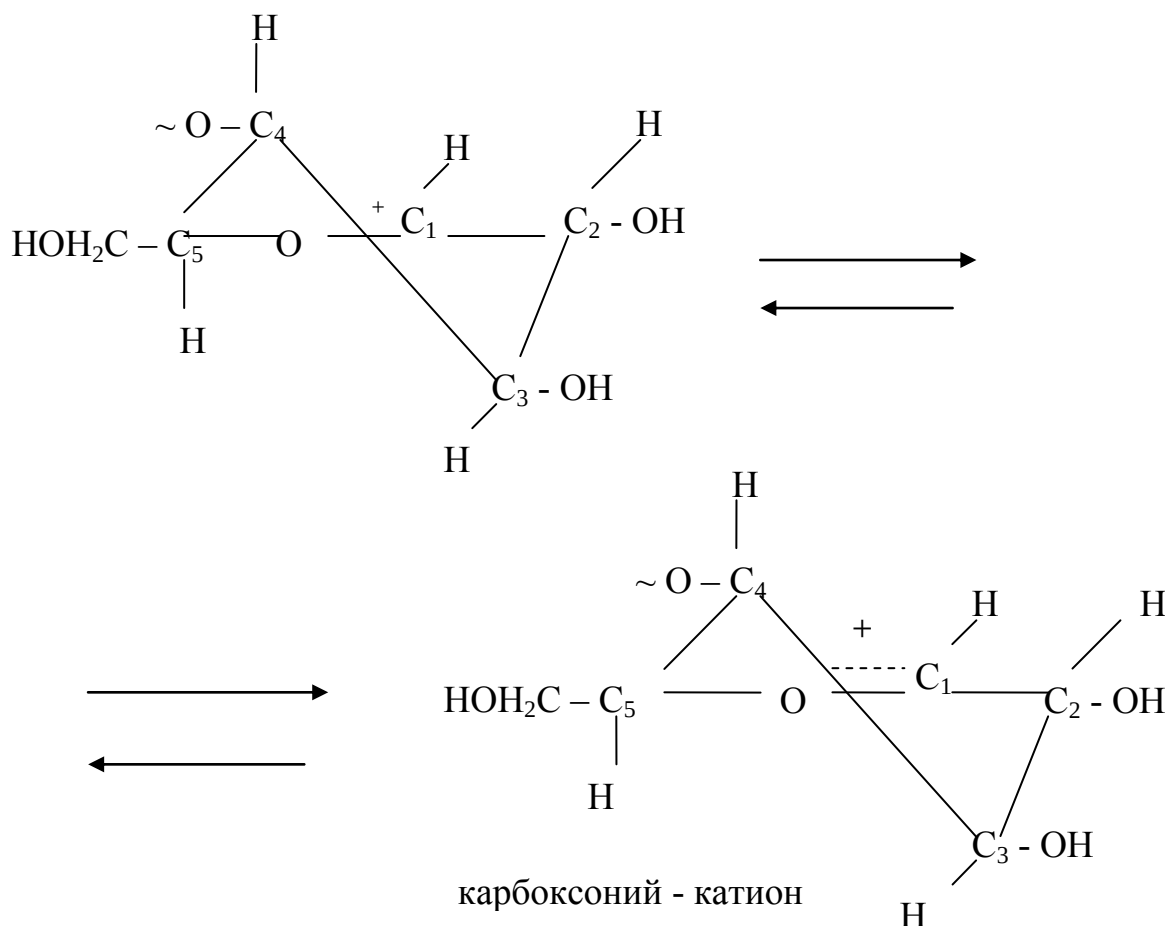


4-я стадия:



Как было указано ранее (см. часть 1, с. 12 – 13) пиранозный цикл мономерного звена целлюлозы (как и других полисахаридов) находится в устойчивой конформации кресла С1. На стадии гетеролитического разрыва гликозидной связи (2-я стадия) происходит изменение конформации цикла из кресла С1 в более устойчивую конформацию полукресла. В конформации полукресла 1-й, 2-й, 5-й атомы углерода и кислород пиранозного цикла

находятся в одной плоскости. В результате образовавшийся циклический карбокатион стабилизируется резонансом путем переноса части положительного заряда от атома углерода C₁ на атом кислорода пиранозного цикла, за счет наличия у кислорода двух свободных неподеленных электронных пар. Образуется устойчивый карбоксоний - катион. Именно поэтому гликозидная связь в реакции гидролиза полисахаридов всегда разрывается со стороны C₁, а не со стороны C₄.



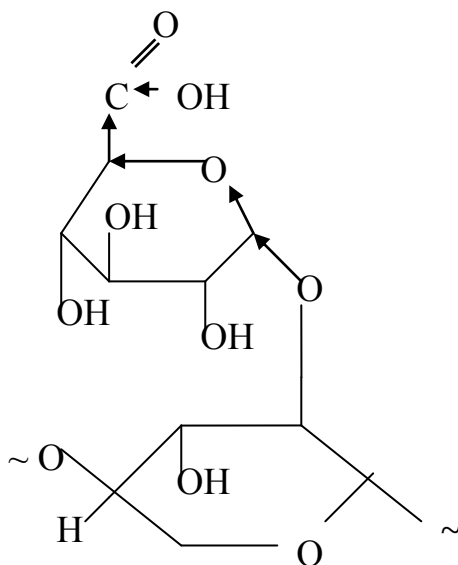
На скорость реакции гидролиза полисахаридов оказывают влияние различные структурные факторы, такие как:

- доступность полисахаридов в клеточной стенке;
- размер цикла (пятичленный или шестичленный);
- конформационные превращения;
- стерические, индуктивные эффекты и др.

Как известно, доступность полисахаридов определяется ультраструктурой клеточной стенки и надмолекулярной структурой полисахаридов. Значительное влияние на скорость оказывает и размер цикла. Пятичленные циклы (**фуранозиды**) гидролизуются значительно быстрее, чем шестичленные циклы (**пиранозиды**). Это связано с меньшей устойчивостью пятичленных циклов из-за большей степени стерических (пространственных) напряжений в них.

Конформационные эффекты, приводящие к различию скоростей гидролиза полисахаридов, определяются их химическим строением, вернее различным расположением гидроксильных групп у моносахаридов, входящих в состав полисахаридов. В результате для сахаров β -ряда наиболее устойчивыми к гидролитической деструкции оказываются глюкозидные связи, тогда как маннозидные гидролизуются в 2 – 3 раза быстрее, а галактозидные и ксилозидные в 4 – 5 раз быстрее глюкозидных. Боковые звенья α -L-арабинофуранозы в арабиноглюкуронооксилах и α -D-галактопиранозы в галактоглюкоманнах отщепляются от главных цепей очень легко и значительно быстрее звеньев главной цепи, т.е. β -связь более прочная, чем α -связь.

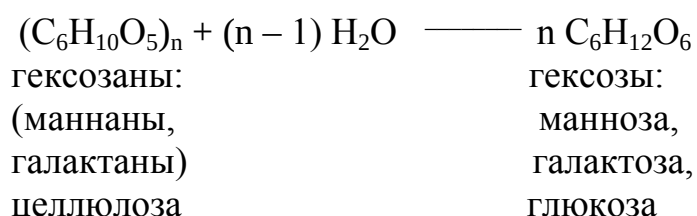
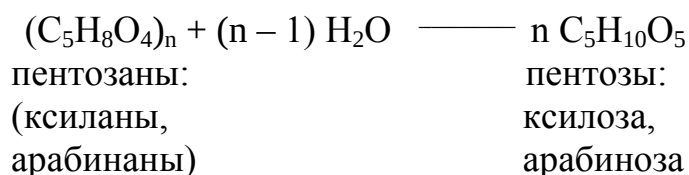
Влияние индуктивных эффектов обусловлено присутствием звеньев уроновых кислот в макромолекулах полисахаридов, что приводит к стабилизации гликозидной связи и снижению скорости реакции гидролиза. Это связано с тем, что карбоксильная группа уроновых кислот относится к электроноакцепторным заместителям и создает отрицательный индуктивный эффект (т.е. перераспределяет электронную плотность связей на себя), в результате чего понижается электронная плотность на атоме кислорода гликозидной связи и ослабляется протонирование этой связи по схеме:



Большое влияние на скорость реакции гидролиза оказывают также концентрация кислоты (как катализатора) и температура. Чем выше концентрация катализатора, тем больше скорость, а повышение температуры на 10 °C увеличивает скорость реакции в 2 – 4 раза.

6.6. Гидролиз полисахаридов древесины разбавленными и концентрированными минеральными кислотами

Реакции полного гидролиза полисахаридов для пентозанов и гексозанов можно представить следующими уравнениями:

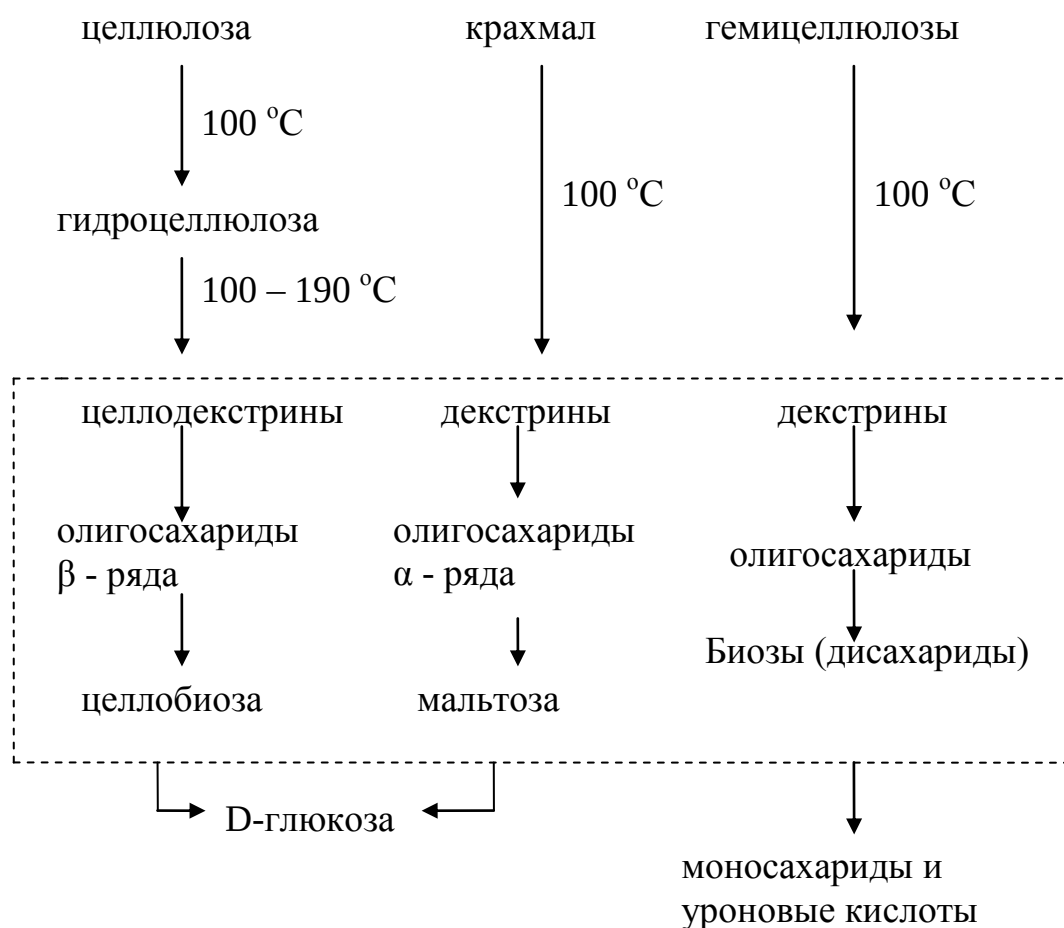


Процесс гидролиза полисахаридов до моносахаридов идет через ряд промежуточных продуктов с постепенным снижением степени полимеризации. В разбавленных и концентрированных кислотах гидролиз идет по разным схемам и требует разных условий.

6.6.1. Гидролиз полисахаридов древесины разбавленными кислотами

Процесс гидролиза протекает в две стадии, начинается гетерогенно (1-я стадия), а заканчивается гомогенно (2-я стадия).

В первой стадии на проведение процесса оказывает влияние надмолекулярная структура полисахаридов. Скорость реакции относительно невысокая, и для ее увеличения требуется повышенная температура: около 100 °С для гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов и около 160 – 190 °С для гидролиза трудногидролизуемых. Гидролиз целлюлозы, крахмала и гемицеллюлоз можно представить в виде схемы:



Как видно на схеме, целлюлоза на первом этапе превращается в гидроцеллюлозу. **Гидроцеллюлоза** – это смесь неизменной целлюлозы с продуктами различной степени гидролиза. На первом этапе гидролизу подвергается только аморфная часть целлюлозы, поэтому гидроцеллюлоза имеет пониженную степень полимеризации, но более высокую степень кристалличности по сравнению с исходной целлюлозой. Реакция протекает довольно быстро, а дальше практически останавливается. Для дальнейшего гидролиза кристаллической, трудногидролизуемой части целлюлозы и целлюлозанов, с целью превращения их в растворимые в воде целлодекстрины, олигосахариды и др., требуется значительное повышение температуры (160 – 190 °C).

На первой стадии гетерогенного гидролиза аморфных крахмала и гемицеллюлоз реакция также протекает довольно быстро и сопровождается резким снижением СП полисахаридов с превращением их в растворимые промежуточные продукты: **декстрины** (СП 50 – 70) и **олигосахариды** (СП 5 – 20), которые переходят в раствор.

Вторая стадия – гомогенный гидролиз декстринов и олигосахаридов до моносахаридов протекает значительно медленнее. В результате в растворе одновременно присутствуют все промежуточные продукты гидролиза: декстрины, олигосахариды и моносахариды.

Особенностью процесса гидролиза полисахаридов разбавленными минеральными кислотами является то, что его можно остановить на любой стадии и выделить промежуточные продукты, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности (в фармацевтической, в химической, в пищевой – загустители и стабилизаторы под индексом Е).

6.6.2. Гидролиз полисахаридов древесины концентрированными минеральными кислотами

При действии концентрированных кислот на измельченную древесину кислота сначала проникает в полости клеток, потом в клеточные стенки и вызывает их набухание. После полного набухания начинается процесс растворения полисахаридов в кислоте и только потом гидролиз. В первую очередь растворяются и гидролизуются легкогидролизуемые полисахариды, а затем трудногидролизуемые. Процесс гидролиза древесины концентрированными кислотами протекает в гомогенной среде при комнатной температуре (20 – 25 °С).

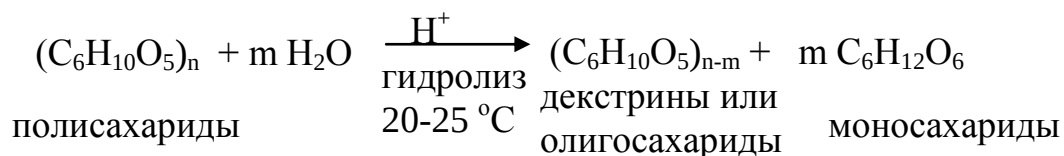
Для растворения полисахаридов применяют либо серную кислоту с концентрацией от 62 % и выше (обычно используют кислоту с концентрацией 70 – 80 %), либо сверхконцентрированную соляную кислоту с концентрацией 40 – 42 %.

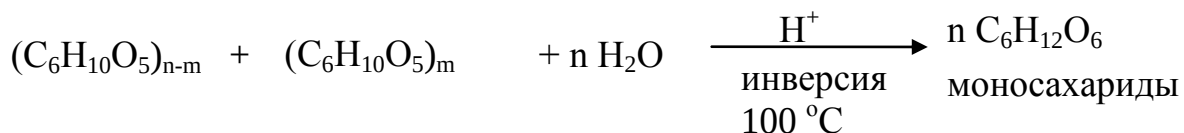
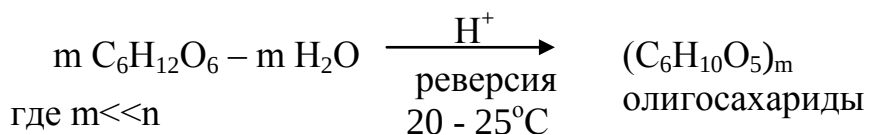
В результате процесс гидролиза концентрированными кислотами протекает в условиях недостатка воды в реакционной смеси, и реакция идет не до конца, поэтому конечными продуктами гидролиза на первой стадии будут не моносахариды, а олигосахариды. **Олигосахариды** в условиях недостатка воды образуются двумя способами:

- в результате частичного гидролиза полисахаридов;
- в результате **реверсии** (реакции, обратной гидролизу) образовавшихся моносахаридов. Реверсия может проходить не только до олигосахаридов, но и с образованием низкомолекулярных декстринов (СП>20).

Декстрины и олигосахариды способны легко гидролизоваться дальше разбавленными кислотами. Поэтому для доведения реакции гидролиза до конца, т. е. до моносахаридов, проводят вторую стадию - **инверсию** (дополнительный гидролиз) путем разбавления реакционной смеси водой (до массовой доли кислоты 3 – 4 %) с последующим кипячением.

Стадии гидролиза концентрированными кислотами можно представить следующим образом:





Особенностью гидролиза полисахаридов концентрированными минеральными кислотами является то, что из-за высокой скорости процесса и высокой концентрации кислоты остановить и выделить промежуточные продукты невозможно.

7. Лигнин. Общие понятия

Лигнин – это ароматическая часть древесины, представляет собой смесь полимеров родственного строения и химического состава. Природный лигнин имеет трехмерную сетчатую пространственную структуру и практически не растворяется. Для выделения (растворения) лигнина из древесины требуется разрушение его сетчатой структуры при помощи жесткого химического воздействия, приводящего к деструкции химических (ковалентных) связей. По надмолекулярной структуре лигнин, как природный, так и выделенный, представляет собой аморфный полимер.

Лигнин рано образуется в растительных клетках. В первые дни существования новых клеток ксилемы клеточная стенка еще не содержит лигнина. Однако у некоторых древесных пород уже на второй – третий день клеточные стенки начинают давать качественные (цветные) реакции на лигнин. Образование лигнина в клеточной стенке (лигнификация) начинается с углов клетки, а затем распространяется на все слои клеточной стенки. Лигнин придает клеточной стенке жесткость, прочность и гидрофобность (способность отталкивать воду). По окончании процесса лигнификации клетка отмирает.

7.1. Структурные единицы лигнина. Функциональные группы

Мономерными звеньями лигнина считаются **фенилпропановые структурные единицы (ФПЕ)**. Фенилпропановые единицы бывают трех видов: пара-гидроксифенилпропановые (H), гваяцилпропановые (G) и сирингилпропановые (S).

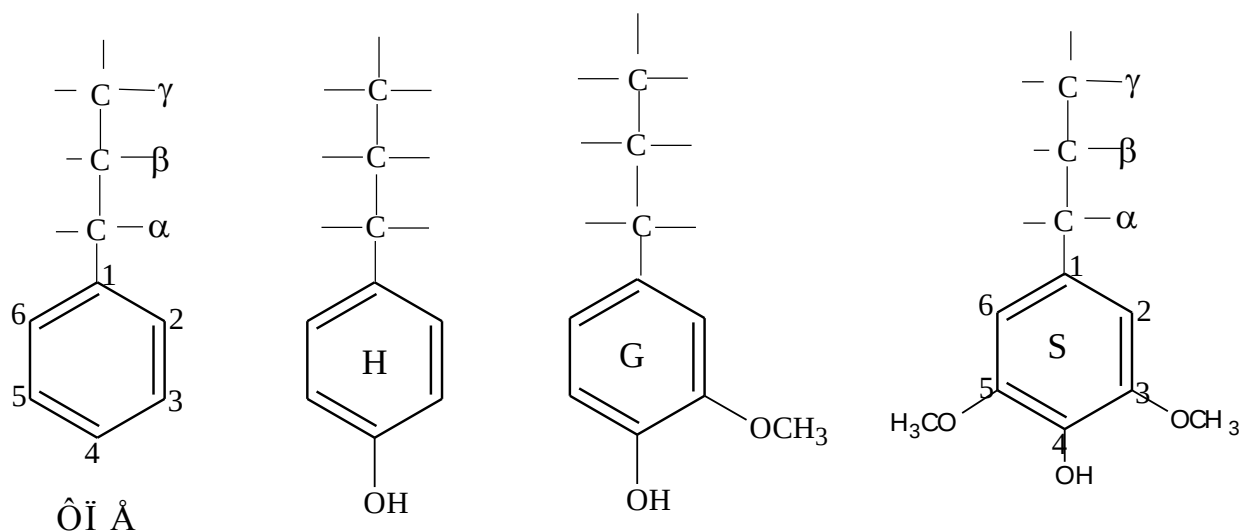


Рис. 11. Фенилпропановые единицы лигнина

В соответствии с номенклатурой, нумерацию углеродных атомов бензольного кольца в ФПЕ начинают от пропановой цепи, а атомы углерода пропановой цепи обозначают как α -, β -, γ - (рис. 11).

Древесина хвойных и лиственных пород отличается по количественному содержанию лигнина, а также по его качественному составу. Массовая доля лигнина в древесине хвойных пород составляет в среднем 28 – 30 %, а в древесине лиственных пород – 18 – 24 %. Лигнин хвойных пород состоит в основном из гваяцилпропановых структурных единиц (G). В состав лигнина лиственных пород, кроме гваяцилпропановых, в значительных количествах входят сингилпропановые структурные единицы (S). Пара-гидроксифенилпропановые единицы входят в состав лигнинов травянистых растений и в небольших количествах в состав хвойных и лиственных пород.

Лигнин, в отличие от полисахаридов, полифункциональный полимер. Содержит функциональные группы: метоксильные, гидроксильные (фенольные и алифатические), карбонильные (альдегидные и кетонные), карбоксильные, а также двойные связи. Для функциональных групп лигнина характерны все свойства и закономерности химических реакций, известные для них в органической химии. Эти реакции используются для их количественного определения.

Метоксильные группы (- OCH₃). В лигнинах хвойных пород массовая доля метоксильных групп составляет 15 – 17 %, в лигнинах лиственных пород – до 20 – 22 %. Метоксильные группы находятся в 3 и 5 положениях ФПЕ.

Гидроксильные группы (-OH). Они в лигнине подразделяются на фенольные и алифатические. Фенольные OH-группы находятся в бензольном кольце у С₄, а алифатические – в пропановой цепи в α и γ положениях. Фенольные гидроксильные группы делятся на свободные и связанные (т. е. образуют связи с другими ФПЕ). Общее содержание свободных

гидроксильных групп составляет примерно 10 – 11 %.

Структурные единицы лигнина со свободными фенольными гидроксильными группами называют фенольными единицами, а ФПЕ со связанными фенольными гидроксилами – нефенольными единицами.

Двойные связи (-CH=CH-) алкенового типа находятся в пропановых цепях в положении между α и β углеродными атомами. Такие двойные связи называют сопряженными, поскольку создается система чередования двойных и простых связей между бензольным кольцом и пропановой цепью. В результате возникает эффект сопряжения между р-электронами α - β двойной связи пропановой цепи и р-электронами двойных связей бензольного кольца, приводящий к смещению электронной плотности в ту или другую сторону. Содержание α - β двойных связей в природном лигнине составляет около 1 %.

Карбонильные группы (C=O). Они могут быть альдегидными и кетонными. Общее содержание карбонильных групп в лигнинах составляет в среднем 0,2 группы на ФПЕ (2 – 3 %). Альдегидные группы ($\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$) находятся в γ положении, а кетонные в α и β положениях. Карбонильные группы (C=O), двойные связи которых находятся в сопряжении с бензольным кольцом, называются сопряженными и находятся в α положении пропановой цепи. Карбонильные группы, находящиеся в β и γ положениях пропановой цепи, относятся к несопряженным.

Карбоксильные группы ($\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$) в природном лигнине находятся в γ -положении пропановой цепи. Присутствуют в очень небольшом количестве, около 0,5 %.

7.2. Основные типы связей в лигнине на примере димерных структур

Природный лигнин хвойных и лиственных пород представляет собой полифункциональный гетерополимер, в состав которого входят разные типы фенилпропановых единиц (H, G и S) с различным набором функциональных групп (метоксильных, гидроксильных и т.д.) и наличием разного типа связей между ними. Поэтому химическое строение лигнина представляют не структурной формулой, как это характерно для изображения макромолекулы целлюлозы, а чаще всего формулами димерных структур, содержащих те или иные типы связей между фенилпропановыми звеньями.

Все связи в лигнине подразделяются на две группы: простые эфирные и углерод - углеродные (рис. 12).

Простые эфирные связи.

У лигнина возможны три типа простых эфирных связей:
алкил – O – арил

арил – О – арил

алкил – О – алкил

Из них главными являются алкил – О – арил, в частности β – О – 4 и α – О – 4. Преобладающей связью оказывается связь β – О – 4 (рис. 12,1), в лигнинах хвойной древесины таких связей содержится около 30-50 %, а в лиственной древесине их содержание достигает 60 %. Связь α – О – 4 (рис. 12.И) присутствует в небольшом количестве, до 8 – 10 %.

Простые эфирные связи арил – О – арил (4 – О – 5) и алкил – О – алкил (α – О – γ , γ – О – γ) составляют в лигнинах хвойных и лиственных пород относительно небольшую долю.

Простые эфирные связи всех типов в лигнине неустойчивы и относительно легко расщепляются при различных химических воздействиях.

Углерод – углеродные связи.

Как и для простых эфирных связей, в лигнине возможны три типа углерод – углеродных связей:

алкил – арил;

арил – арил;

алкил – алкил.

Основным видом связи алкил – арил является связь β -5, содержание в лигнине около 10 – 15 %. Связь β -5 может существовать в виде открытой структуры (рис. 12,И) и закрытой (циклической), содержащей одновременно простую эфирную связь α -О-4 (рис.12,Иа). Доля ФПЕ, содержащих одновременно связи β -5 и α -О-4, составляет 8 – 11 %, а доля структурных единиц, содержащих связи β -5 в открытой структуре, составляет 3 – 5 %.

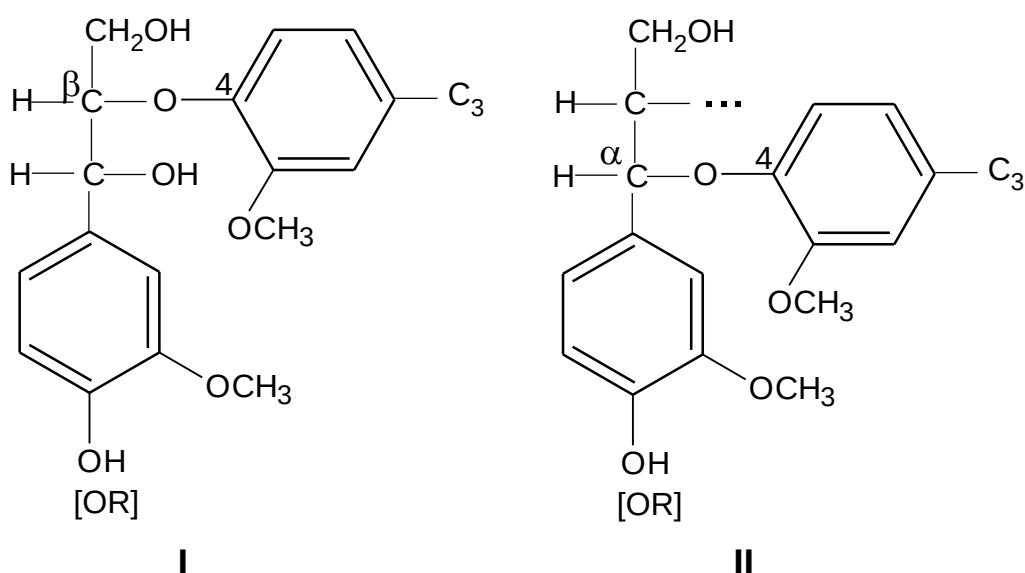


Рис. 12. Основные типы связей в димерных структурах лигнина

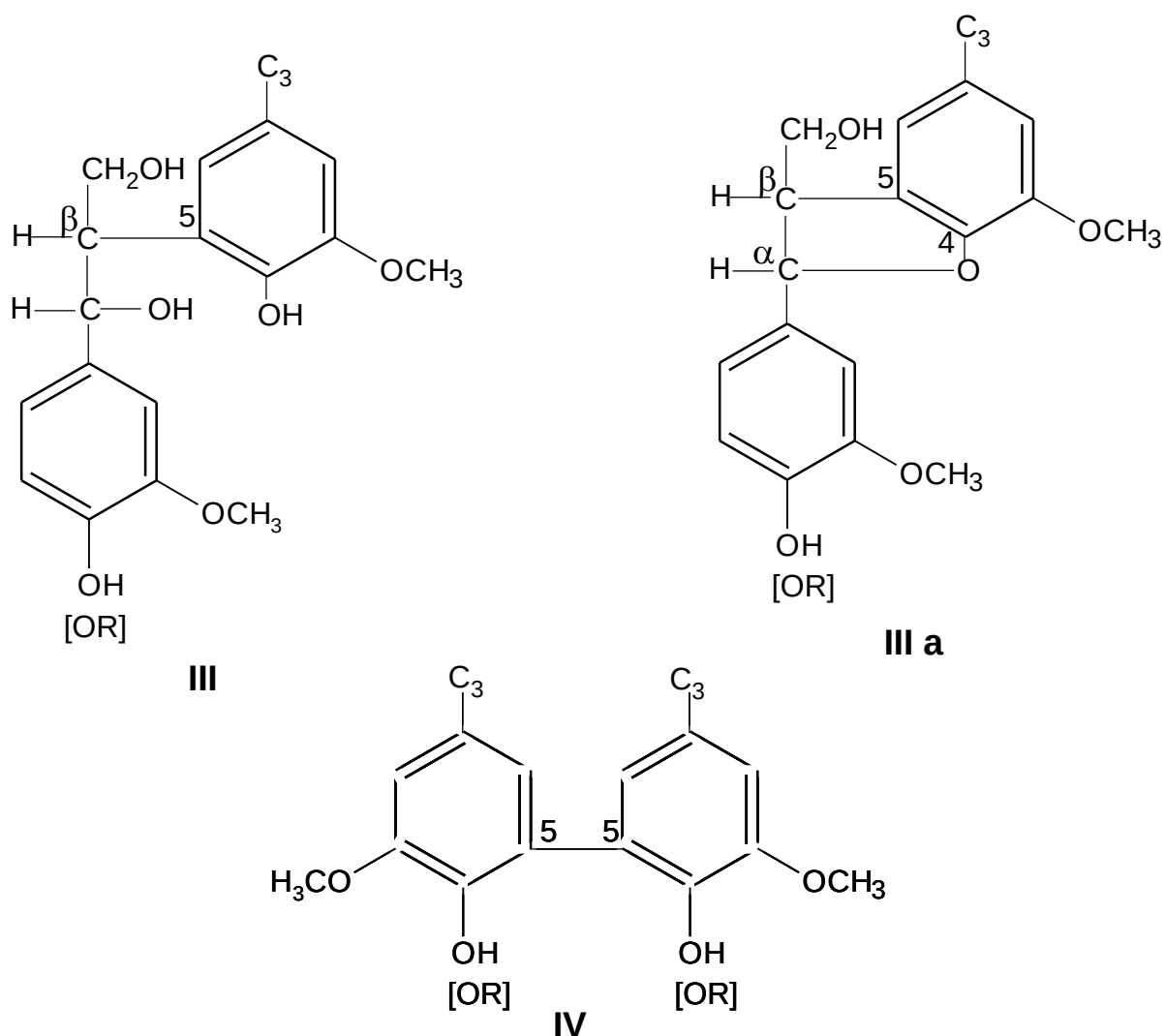


Рис. 12. Продолжение

Связи арил – арил представлены главным образом бифенильными структурами со связью 5-5 (рис.12,IV). Содержание в лигнине по данным различных исследователей существенно различаются: от 5 до 25 % для лигнина хвойных и около 2 % для лигнина лиственных.

К связям алкил-алкил относятся связи β-β (см. с. 73). Содержание их в лигнине колеблется от 2 – 5 % до 10 – 13 %.

Углерод – углеродные связи наиболее устойчивы при химических превращениях, однако они могут расщепляться при окислении, а также при физической деструкции (термической, механической и др.).

7.3. Связи лигнина с полисахаридами. Лигноуглеводный комплекс

На основании результатов изучения микроскопического строения древесины было установлено, что целлюлозные микрофибриллы образуют в клеточной стенке каркас (фибрилярную арматуру). Целлюлозный каркас

окружен лигноуглеводной (лигногемицеллюлозной) матрицей, состоящей из аморфных лигнина и гемицеллюлоз, тесно связанных между собой. Первоначально предполагали наличие чисто механических связей между лигнином и гемицеллюлозами. Однако трудность разделения полисахаридов и лигнина привела к предположению о существовании химических (ковалентных) связей между ними, поэтому препараты выделенных из древесины лигнинов всегда содержат примесь углеводов.

В настоящее время предполагают существование трех основных типов ковалентных связей лигнина с нецеллюлозными полисахаридами: сложноэфирная связь, простая эфирная связь, фенилгликозидная связь.

7.3.1. Сложноэфирная связь в α – положении

Как известно, сложноэфирная связь образуется путем взаимодействия спирта и кислоты. Этот тип связи показан на примере взаимодействия лигнина с глюкуроноксианом. Спиртовой составляющей является фенилпропановая единица лигнина, содержащая, как правило, наиболее реакционноспособные гидроксильные группы в α – положении. Кислотная составляющая – это звено глюкуроновой кислоты в глюкуроноксианах.

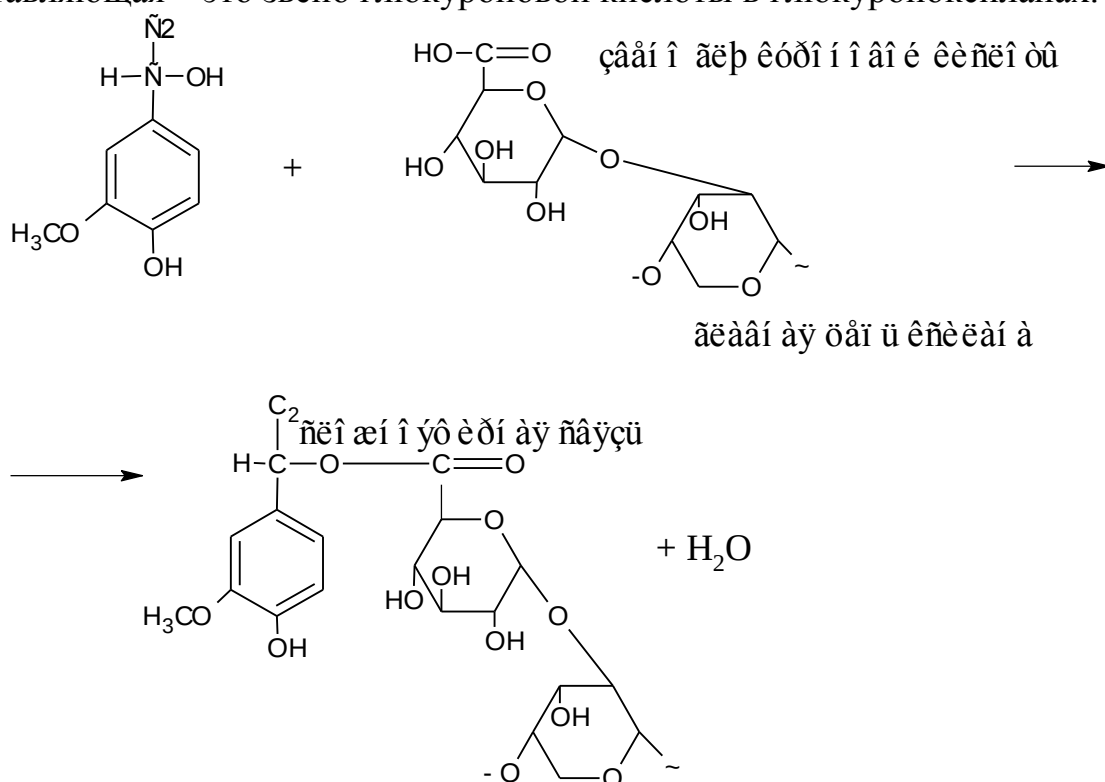


Рис. 13. Схема образования сложноэфирной связи

Такие связи содержатся преимущественно в древесине лиственных пород, поскольку глюкуроноксианы являются основными представителями гемицеллюлоз в них. Сложноэфирные связи легко гидролизуются в кислой и щелочной средах.

7.3.2. Простая эфирная связь в α – положении

Простая эфирная связь образуется реакцией дегидратации путем взаимодействия гидроксильных групп (-ОН) двух спиртов. В качестве одного спирта выступает гидроксильная группа в α – положении фенилпропановой единицы лигнина. Вторым спиртом является гидроксильная группа у второго (C_2), третьего (C_3) или шестого (C_6) углеродных атомов бокового звена моносахарида, входящего в состав макромолекулы гемицеллюлоз. Этот тип связи показан на примере взаимодействия лигнина с галактоглокоманнаном.

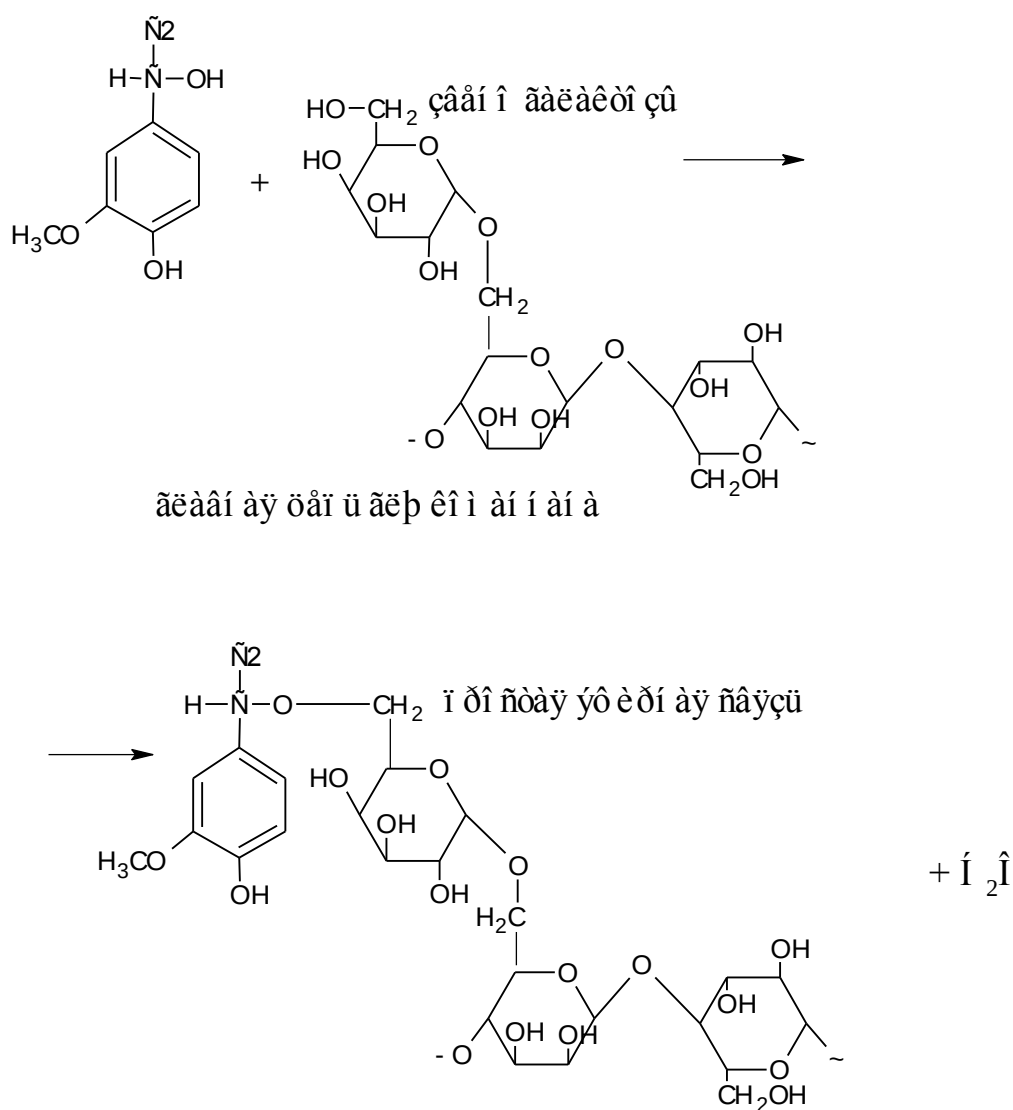


Рис. 14. Схема образования простой эфирной связи

Простая эфирная связь является преобладающим типом связи между лигнином и гемицеллюлозами, как в лиственных так, и в хвойных породах.

7.3.3. Фенилгликозидная связь

Фенилгликозидная связь – это разновидность простой эфирной связи, которая возникает между гликозидным гидроксилом концевого редуцирующего звена макромолекулы гемицеллюлозы (находится у первого атома углерода (C₁)) и фенольным гидроксилом ФПЕ лигнина (гидроксильная группа находится в четвертом положении бензольного кольца).

Образование фенилгликозидной связи рассмотрено на примере взаимодействия ФПЕ лигнина и макромолекулы ксилана.

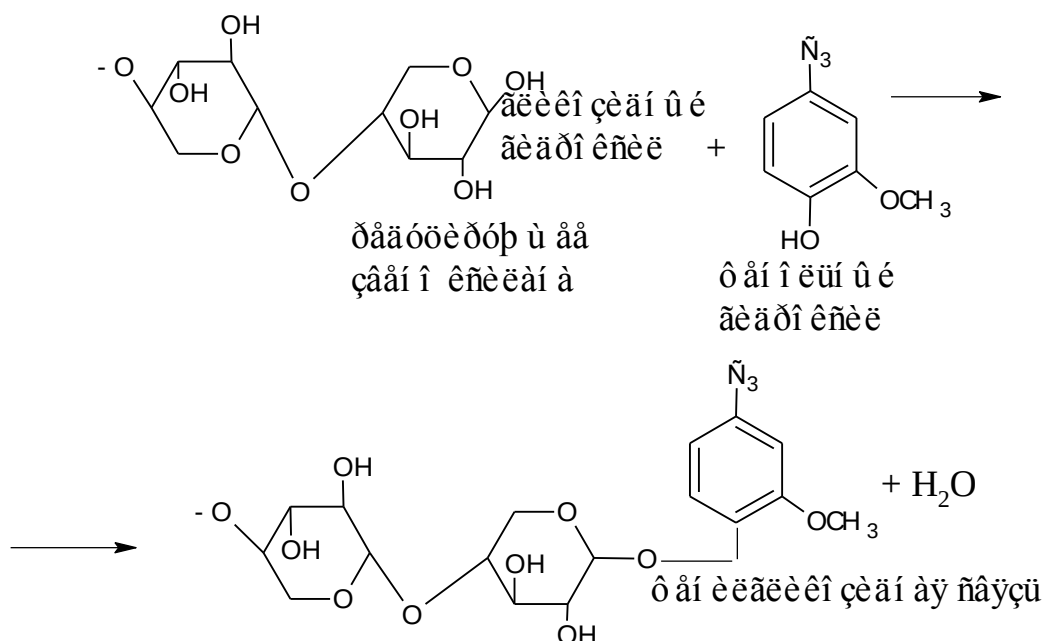


Рис. 15. Схема образования фенилгликозидной связи

Кроме приведенных трех основных типов лигнин – углеводных связей, возможно существование других, различных по устойчивости, простых эфирных и углерод – углеродных связей между лигнином и гемицеллюлозами.

7.4. Физические и физико-химические свойства лигнина

Природный лигнин неоднороден по строению, химическим и физическим свойствам. Основная масса природного лигнина из-за его сетчатой структуры и наличия химических связей с углеводами делает его практически нерастворимым. Только после сравнительно жесткого химического воздействия на древесину он переходит в раствор в виде фрагментов. Поэтому строение и свойства, как правило, изучают не на природном лигнине, а на выделенных препаратах. На практике применяют различные методы выделения лигнина,

которые можно подразделить на две группы:

- методы, основанные на удалении полисахаридов и получении лигнина в виде остатка;
- методы, основанные на переводе лигнина в раствор с последующим его осаждением.

По внешнему виду препараты лигнина представляют собой порошки от светло-кремового до темно-коричневого цвета. Препараты лигнина обладают высокой полидисперсностью (неоднородностью по молекулярной массе). В зависимости от способа выделения, средняя молекулярная масса фрагментов лигнина колеблется в широких пределах. Так, у лигносульфонатов, образующихся в ходе сульфитной варки, средняя молекулярная масса имеет значение 500 – 150000. У лигнинов, выделенных в ходе щелочных варок (натронная и сульфатная), значения молекулярной массы составляют от 650 до 5000 – 6000. При извлечении лигнина из древесины в раствор сначала переходят фракции с низкой молекулярной массой, а затем с более высокой.

Растворимость препаратов лигнина определяется его строением и молекулярной массой, а также природой растворителя. Он может растворяться в некоторых органических растворителях, таких как диоксан

$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$
(диэтиленгликоль) О, диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и др.
 $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$

Препараты лигнина в воде не растворимы, за исключением лигносульфонатов, которые образуются в сульфитной варке.

Растворение лигнина обычно протекает без значительного набухания, что характерно для сильно разветвленных полимеров.

Природный лигнин в древесине и препараты выделенных растворимых лигнинов термопластичны, т.е. при нагревании они способны размягчаться и переходить из стеклообразного релаксационного состояния в высокоэластическое (а иногда и вязкотекучее). Термопластичность лигнинов имеет большое значение при переработке древесных материалов: при производстве древесных пластиков и плит, различных видов древесной массы (термомеханической, химико-термомеханической и др.), при производстве картона, в частности, гофрокартона и т.д.

Температура размягчения (и обратная температура стеклования) природного лигнина составляет около 205 °С. Для выделенных препаратов лигнина температуры размягчения (температуры стеклования), в зависимости от древесной породы и метода выделения, колеблются в пределах от 130 до 190 °С для сухих образцов. На температуру размягчения лигнинов влияет присутствие влаги. Вода оказывает на лигнин пластифицирующее действие и снижает температуру размягчения до 80 – 120 °С. Однако этот эффект проявляется при влагосодержании до 2 %. Дальнейшее повышение влагосодержания не влияет на температуру размягчения.

Плотность различных препаратов лигнина составляет 1250 – 1450 кг/м³, причем с увеличением содержания метоксильных групп плотность его повышается.

7.5. Химические свойства лигнина

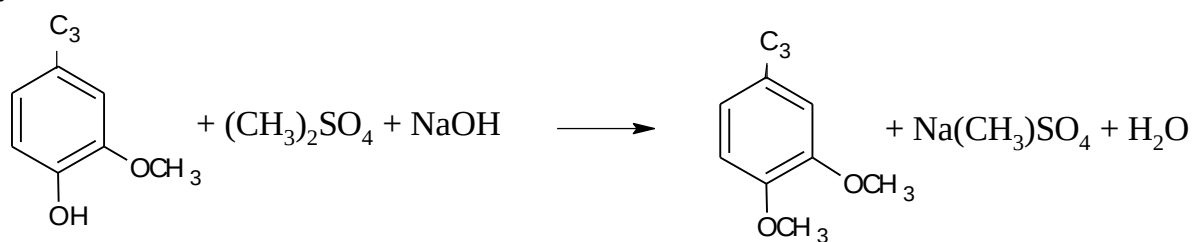
Химические реакции лигнина имеют важное практическое значение в технологии химической переработки древесины. Они обеспечивают удаление лигнина из древесины (делигнификация) в процессах варки и отбели с целью получения волокнистого полуфабриката технической целлюлозы. Как известно химические реакции для полимеров и, в частности, для лигнина подразделяются на две группы: полимераналогичные превращения и макромолекулярные реакции.

7.5.1. Полимераналогичные превращения

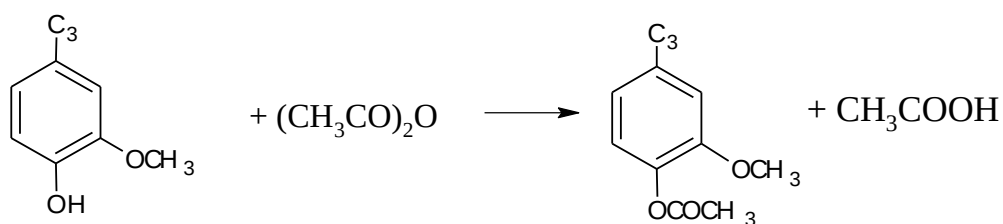
Полимераналогичные превращения – это реакции на функциональные группы фенилпропановых единиц лигнина, в результате которых изменяется химический состав, но не изменяется пространственная структура (сетчатая в случае природного или разветвленная у растворимых препаратов) и число звеньев (СП).

Наличие бензольного кольца и различных функциональных групп делают лигнин способным к большому числу разнообразных химических реакций. Для лигнина характерны реакции: алкилирования (образование простых эфиров), ацетилирования (образование сложных эфиров), окисления, элиминирования (отщепления), замещения и др. На схеме показаны реакции алкилирования (а), ацетилирования (б) и окисления (в) лигнина, на примере одного звена.

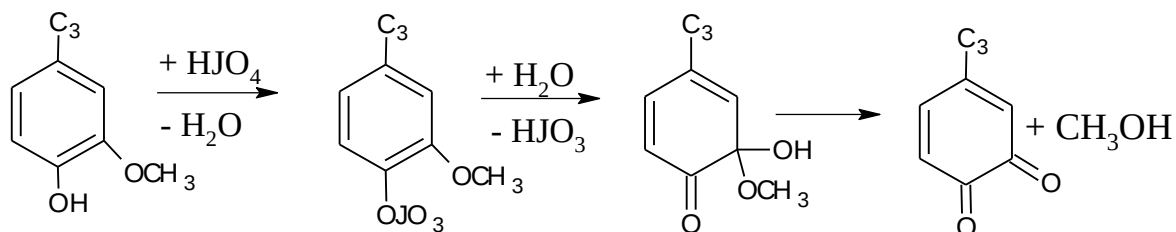
а



б



В



Необходимо отметить, что реакции алкилирования и ацетилирования могут протекать как в бензольном кольце, так и в боковой цепи.

Полимераналогичные превращения в лигнине характеризуются **дробным поведением**, т.е. в химическую реакцию могут вступать как все функциональные группы, для которых характерен данный тип реакции, так и только их часть.

7.5.2. Макромолекулярные реакции

Макромолекулярные реакции лигнина, как и у всех полимеров, подразделяются на **реакции деструкции** и **реакции сшивания (конденсации)**.

Реакции деструкции приводят к разрыву связей между звеньями, разрушению сетчатой структуры, образованию фрагментов сетки и, как следствие, к уменьшению молекулярной массы лигнина. В результате образуются растворимые препараты лигнина. Реакции деструкции лигнина, как правило, показывают на димерных структурах с тем или иным типом связей. Различают **реакции химической, физическо-химической и биологической деструкции**.

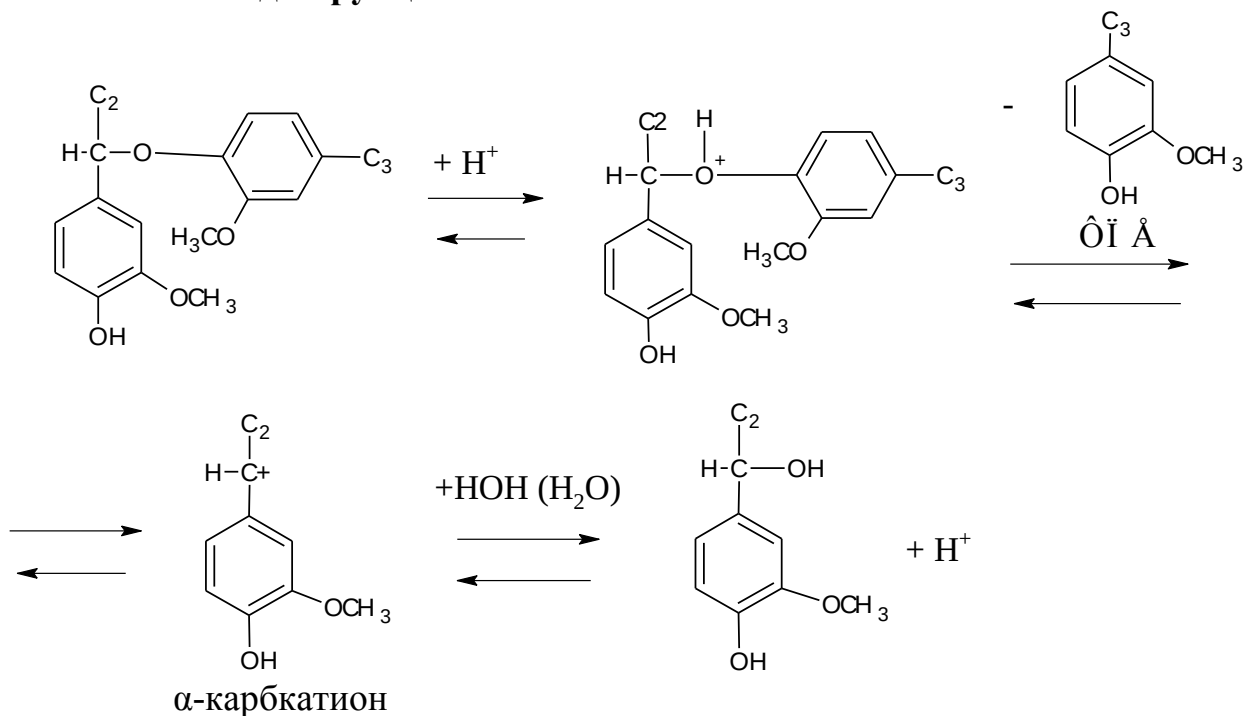


Рис. 16. Схема разрыва простой эфирной связи

В реакциях **химической деструкции** происходит разрыв ковалентных связей между структурными единицами в лигнине. Чаще всего разрыву подвергаются простые эфирные связи алкил – арильные ($\alpha - O - 4$ или $\beta - O - 4$).

Как видно на схеме рис. 16, разрыв $\alpha - O - 4$ простой эфирной связи осуществился в результате реакции гидролиза (гидролитической деструкции) в кислой среде.

К реакциям **физико-химической деструкции** относятся реакции термические, механические, фотохимические (под действием световой энергии) и радиационные (под действием γ -излучения).

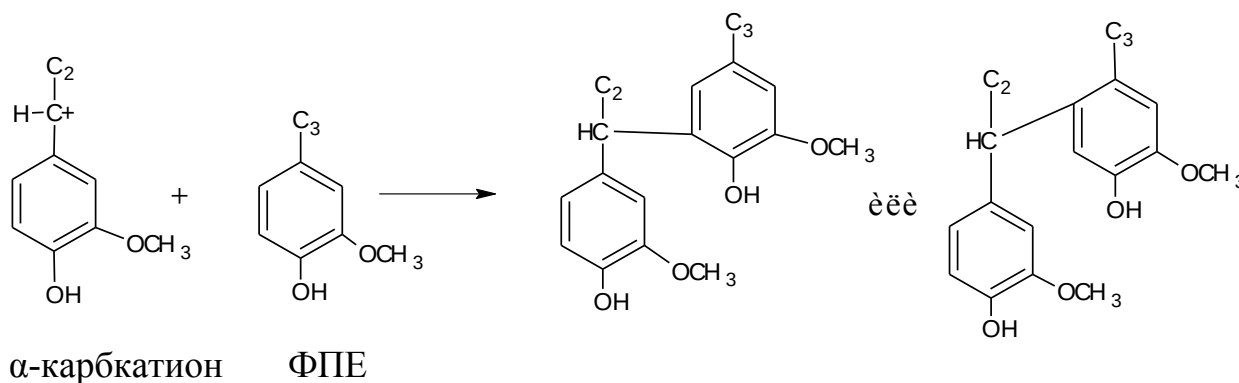
Термическая деструкция происходит при пиролизе древесины (нагрев до высоких температур без доступа или с ограниченным доступом кислорода воздуха), в результате чего лигнин превращается в низкомолекулярные фенолы.

Механическая деструкция осуществляется в процессе размола древесины при производстве различных видов древесной массы или при производстве древесноволокнистых плит (ДВП).

Биологическая деструкция – это деструкция под действием ферментов (биокатализаторов), которые вырабатываются живыми организмами (грибами, бактериями, насекомыми и др.). Лигнин более устойчив к биологической деструкции, чем полисахариды древесины (целлюлоза и гемицеллюлозы). Однако, некоторые виды грибов (грибы белой гнили) более активно воздействуют именно на лигнин, вызывая гидролитическую и окислительную деструкцию.

Реакции сшивания (конденсации) приводят к образованию новых углерод – углеродных (C – C) связей, к увеличению молекулярной массы, снижению растворимости и реакционной способности лигнина. Реакции конденсации являются конкурирующими по отношению к реакциям химической деструкции и протекают параллельно с ними.

Например, образовавшийся в реакции гидролитической деструкции α -карбокатион (см. с. 60) может вступать в реакцию не с водой, а с другой ФПЕ.



В результате образуются прочные углерод – углеродные связи $C_\alpha - C_5$ или $C_\alpha - C_6$.

Образование именно таких углерод – углеродных связей в процессе конденсации лигнина обусловлено наличием различных заместителей в бензольном кольце ($-OH$, $-OCH_3$), влияющих на перераспределение электронной плотности в нем, благодаря чему именно эти положения становятся наиболее активными.

По какому из направлений (химическая деструкция или конденсация) пойдет процесс, зависит от условий его проведения, в частности, от температуры, pH среды (кислотности или основности) и продолжительности.

Итак, рассмотренные некоторые химические свойства лигнина подтверждают его высокую реакционную способность, а химические превращения подчиняются всем закономерностям химических реакций в органической химии. Химические реакции могут проходить как в боковых цепях, так и в бензольном кольце фенилпропановых единиц лигнина.

Однако наиболее характерными для лигнина являются реакции замещения (S). Они подразделяются на реакции электрофильного замещения (S_E), проходящие в бензольном кольце, и на реакции нуклеофильного замещения (S_N), проходящие в пропановых цепях. Такие реакции встречаются в процессах делигнификации древесины и будут рассмотрены на примерах делигнификации древесины в процессах варки и отбели с целью получения волокнистого полуфабриката – технической целлюлозы.

8. Экстрактивные вещества

В древесине, кроме структурных компонентов (тех, которые образуют структуру клеточной стенки: целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин), присутствуют и **экстрактивные вещества (ЭВ)**. Они появляются в результате жизнедеятельности дерева и накапливаются в паренхимных клетках сердцевинных лучей в качестве резерва питательных веществ, а также находятся в полостях клеток, межклеточных пространствах, пропитывают клеточные стенки, но могут образовывать и самостоятельные анатомические элементы – смоляные ходы и межклеточные каналы, которые присутствуют в древесине хвойных пород.

Экстрактивными их называют от термина, применяемого в органической химии, **экстрагировать** (извлекать) те или иные химические вещества с помощью нейтральных растворителей (вода, диэтиловый эфир, петролейный эфир, толуол, метанол, этанол, ацетон и др.). Нейтральные растворители – это растворители, не вступающие в химические взаимодействия с извлекаемыми соединениями.

Содержание ЭВ в древесине значительно колеблется и зависит от породы, возраста, условий произрастания и других факторов. В древесных породах умеренной климатической зоны содержание ЭВ невелико и не превышает 3 – 4 %. Несмотря на небольшое содержание, роль ЭВ в древесине очень

велика. Они участвуют в процессах фотосинтеза и дыхания, являются участниками реакций биосинтеза, служат резервными питательными веществами, а также выполняют защитные функции. В частности, экстрактивные вещества защищают дерево от действия дереворазрушающих грибов, вредных микроорганизмов и различных насекомых, а также определяют цвет и запах древесины. Они оказывают большое влияние на проницаемость древесины, а, следовательно, на процессы пропитки ее различными химическими реагентами (варочные растворы, антисептики, антипирены и др.).

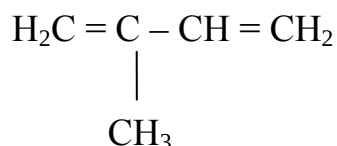
В связи с разнообразием выполняемых ими функций, распределение экстрактивных веществ в дереве неоднородно. Так, было установлено, что кора, листья и корни имеют более высокое содержание экстрактивных веществ, чем древесина ствола.

Поскольку экстрактивные вещества весьма разнообразны по химическому составу и физико-химическим свойствам, чаще всего применяют классификацию в соответствии с ниже приведенной схемой на рис. 17.

8.1. Гидрофобные экстрактивные вещества

Гидрофобные экстрактивные вещества, такие, как эфирные масла, смоляные кислоты и стерины (см. рис. 17) по химическому составу относятся к классу терпеновых углеводородов (терпенов), за исключением высших жирных кислот, жиров и восков.

Терпены относятся к углеводородам, молекулы которых построены из единиц изопрена (2-метилбутадиена – 1,3) с общей формулой $(C_5H_8)_n$



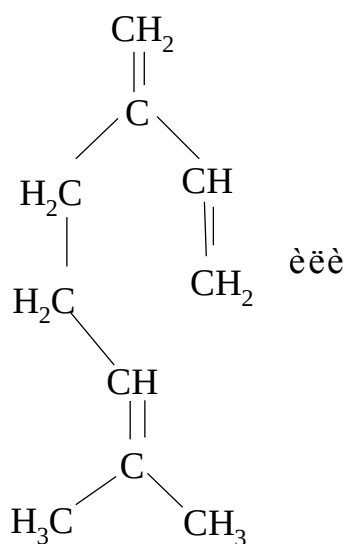
Терпены в зависимости от числа изопреновых единиц подразделяют на монотерпены $C_{10}H_{16}$ ($n = 2$), сесквитерпены (полуторные) $C_{15}H_{24}$ ($n = 3$), дитерпены $C_{20}H_{32}$ ($n = 4$), сестертерпены $C_{25}H_{40}$ ($n = 5$), тритерпены $C_{30}H_{48}$ ($n = 6$), тетратерпены $C_{40}H_{64}$ ($n = 8$) и политерпены $(C_5H_8)_n$, где $n > 8$. Кислородосодержащие производные терпенов (спирты, альдегиды, кетоны) относят к терпеноидам. Ниже рассматриваются отдельные классы терпеновых углеводородов, содержание которых довольно высоко в различных видах древесины хвойных пород.

8.1.1. Вещества летучие с паром. Эфирные масла

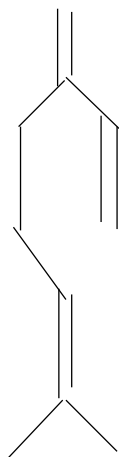
Эфирные масла содержат вещества с температурой кипения выше 100 °С и, благодаря их летучести и несмешиваемости с водой, способны отгоняться с водяным паром. Они придают характерный запах свежесрубленной древесине, а при хранении и сушке значительная часть их теряется (улетучивается). Эфирные масла в основном содержатся в древесине хвойных пород и входят в состав **живицы (смолы)**, где их массовая доля составляет 30 – 36 % и более.

По химическому составу эфирные масла – это смесь различных монотерпенов и их производных.

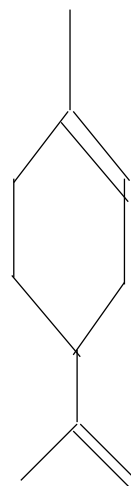
Монотерпены ($C_{10}H_{16}$) подразделяются на ациклические (нециклические), моноциклические и бициклические, например:



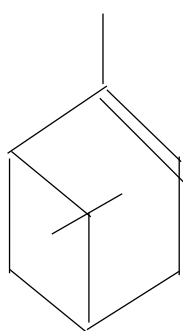
ациклические
 β – мирцен



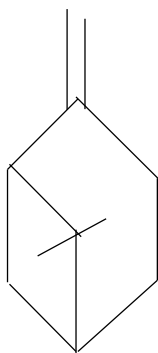
;



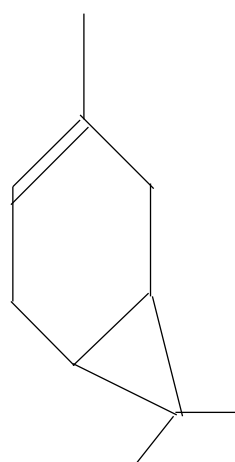
моноциклические
лимонен



α – пинен



β – пинен
бициклические

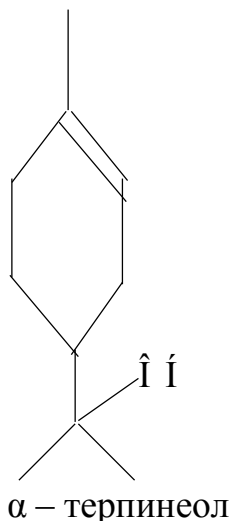


карен – 3

Монотерпены представляют собой жидкости с температурой кипения от 140 до 190 °С, у терпеноидов температура кипения выше 200 °С. Это высоко реакционноспособные соединения и могут вступать в различные химические реакции, такие как присоединение по двойной связи, полимеризация, окисление и др.

Основными представителями монотерпенов живицы хвойных пород России являются α – пинен (сосна 65 – 75 %, ель 55 – 65 %); β – пинен (сосна 5 – 10 %, ель 18 – 20 %, лиственница 18 – 20 %); карен – 3 (сосна 15 – 30 %, ель 5 – 10 %, лиственница 10 – 30 %), у отдельных видов лиственницы доля карена – 3 достигает 80 – 85 %. Содержание остальных монотерпенов в живице хвойных пород колеблется в среднем от десятых долей процента до нескольких процентов (от 0,1 до 3 %).

В живице присутствуют также и кислородсодержащие производные монотерпенов. Среди них обычно преобладает α – терпинеол.



8.1.2. Вещества, растворимые в органических растворителях. **Древесные смолы**

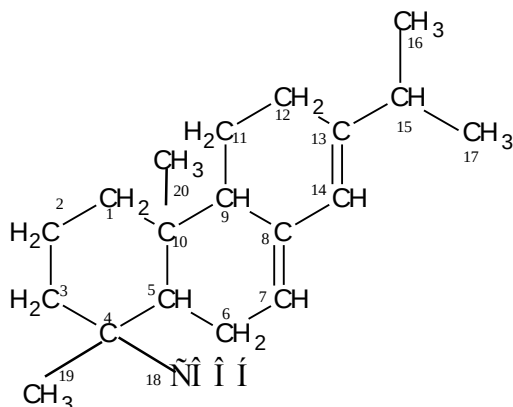
Вещества, растворимые в органических растворителях по химическому составу подразделяются на кислоты и нейтральные вещества. Кислоты, в свою очередь, подразделяются на смоляные и высшие жирные. Нейтральные вещества подразделяются на омыляемые и неомыляемые.

Смоляные кислоты – это производные дитерпеновых углеводов с общей формулой $C_{20}H_{30}O_2$ или $C_{19}H_{29}COOH$. В древесине их массовая доля составляет 0,2 – 0,8 %, а в живице содержание смоляных кислот колеблется от 40 до 65 %, в зависимости от породы древесины. В древесине лиственных пород смоляные кислоты практически отсутствуют.

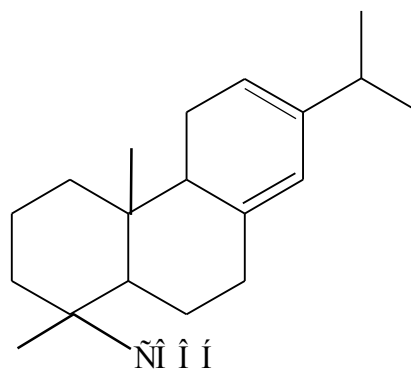
Смоляные кислоты имеют трициклическую структуру и подразделяются на 2 группы: кислоты абиеинового и пимарового типов. В молекуле кислот абиеинового типа (абиеиновая, левопимаровая) двойные связи

сопряженные. У кислот пимарового типа (пимаровая, изопимаровая) двойные связи изолированные.

Кислоты абиеинового типа:

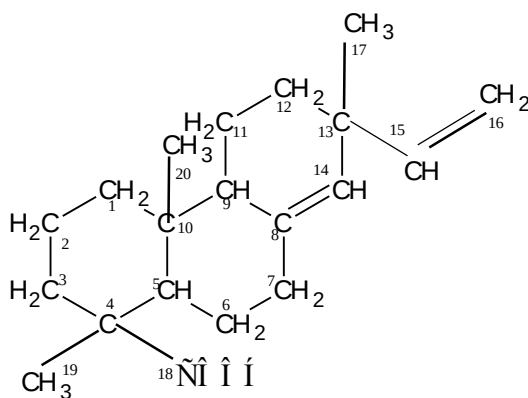


Àáèàòèí î àây èèñèî òà

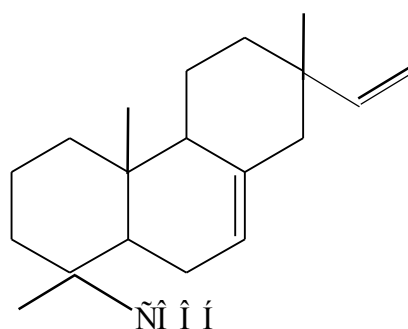


Ëââî î èî àðî âây èèñèî òà

Кислоты пимарового типа:



Î èî àðî âây èèñèî òà



Ëçî î èî àðî âây èèñèî òà

Вследствие эффекта сопряжения кислоты абиеинового типа более реакционноспособны, чем кислоты пимарового типа. Они легко изомеризуются, окисляются, полимеризуются. Так, левопимаровая кислота легко изомеризуется в абиеиновую.

Соотношение содержания смоляных кислот пимарового типа к кислотам абиеинового типа в живице различных хвойных пород древесины составляет 15 : 85 % от общей суммы смоляных кислот. При этом главной из смоляных кислот живицы является левопимаровая кислота (30 – 35 %). При переработке – живицы (смолы) с целью получения главного товарного продукта канифоли, левопимаровая кислота изомеризуется в абиеиновую. Содержание ее в канифоли снижается до 1 %, а содержание абиеиновой возрастает до 50 %. В результате абиеиновая кислота становится главной кислотой живичной канифоли.

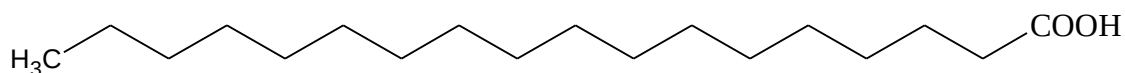
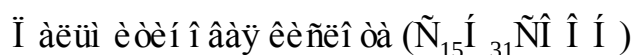
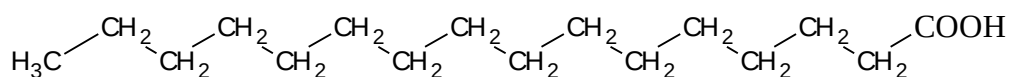
8.1.3. Высшие жирные кислоты

Высшие жирные кислоты подразделяются на насыщенные и ненасыщенные. Это монокарбоновые кислоты, молекулы которых имеют неразветвленную структуру с четным числом атомов углерода (C_{16} или C_{18}). В древесине хвойных и лиственных пород преобладают ненасыщенные высшие жирные кислоты (до 80 % и более), а содержание насыщенных значительно меньше, но состав их более разнообразен.

Основные представители насыщенных высших жирных кислот – пальмитиновая (C_{16}) и стеариновая (C_{18}).

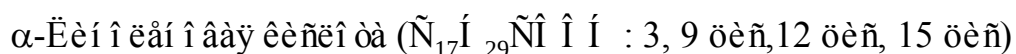
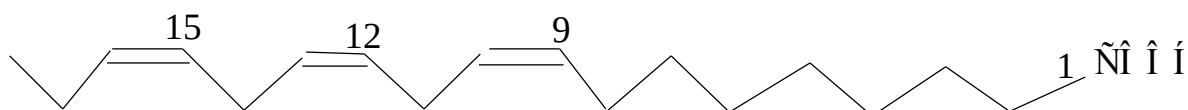
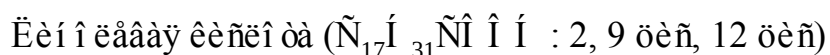
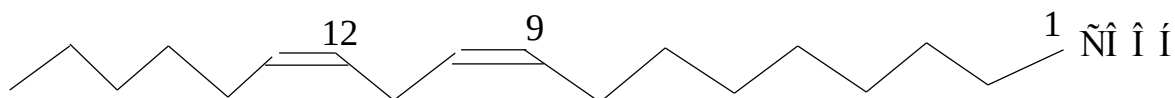
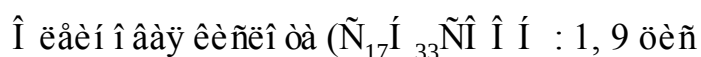
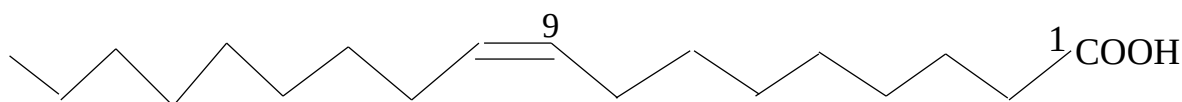
Основные представители ненасыщенных высших жирных кислот – олеиновая (C₁₈), линолевая (C₁₈) и α-линоленовая (C₁₈). Ниже приведены формулы основных представителей высших жирных кислот насыщенных и ненасыщенных.

Насыщенные:



Стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}COOH$)

Ненасыщенные:



Приведенные выше тривиальные наименования кислот дополнены в скобках их сокращенными обозначениями, в которых указывается число атомов углерода в молекуле, затем после двоеточия – число двойных связей, их положение и конфигурация.

В древесине лиственных пород (береза, осина) из ненасыщенных высших жирных кислот основной является линолевая (до 60 % и более). В древесине хвойных пород основными являются олеиновая и линолевая кислоты.

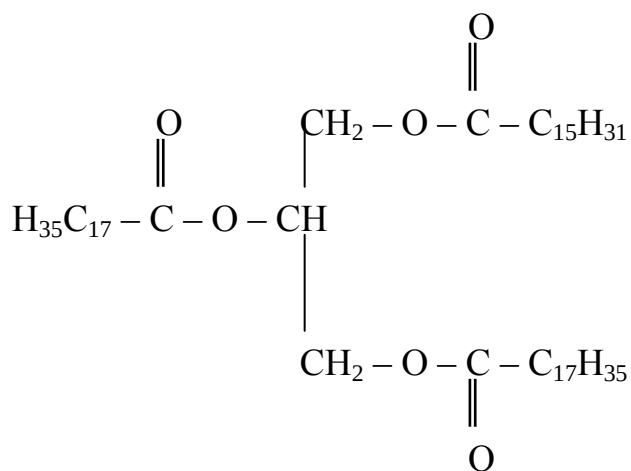
Благодаря наличию двойных связей ненасыщенные жирные кислоты обладают высокой реакционной способностью. Так, при длительном хранении на воздухе или при химической переработке древесины происходит изменение состава фракции жирных кислот. Они подвергаются процессам окисления, изомеризации, деструкции, полимеризации и др.

Насыщенные кислоты стабильны и практически не изменяются. Среди насыщенных жирных кислот древесины главной является пальмитиновая, и в меньших количествах присутствует стеариновая.

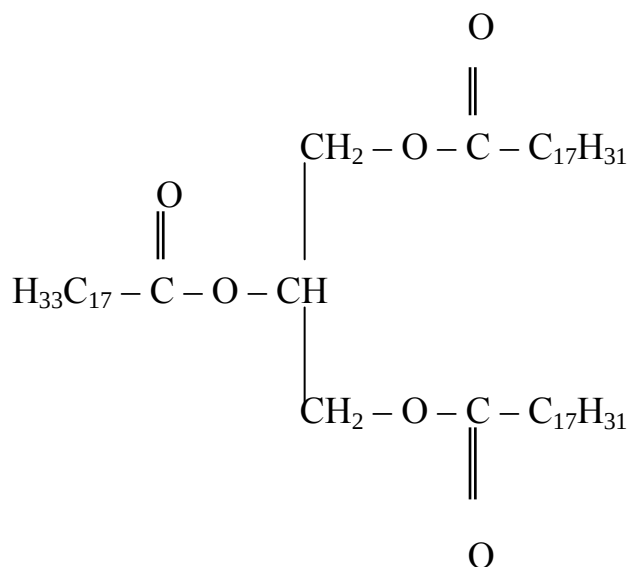
В растущем дереве мало свободных жирных кислот. Основная их масса этерифицирована и входит в состав жиров и восков, которые относятся к **омыляемым нейтральным веществам**.

Жиры по химическому составу – это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших жирных кислот (глицериды). Жиры подразделяются на моно-, ди- и три-глицериды. В древесине жиры в основном представлены смешанными триглицеридами, т.е. в молекуле присутствуют углеводородные остатки разных высших жирных кислот. В зависимости от остатков высших жирных кислот, входящих в состав жиров, они могут быть твердыми или жидкими при комнатной температуре. В твердых жирах преобладают остатки насыщенных кислот. В жидких жирах преобладают остатки ненасыщенных кислот, и чаще всего их называют **растительными маслами**. Ниже приведены формулы смешанных триглицеридов.

1



2



1 – относится к твердым жирам, т. к. в состав входят остатки насыщенных жирных кислот, пальмитиновой и стеариновой;

2 – представитель растительных масел, так как в состав входят остатки ненасыщенных жирных кислот, олеиновой и линолевой.

Физические и химические свойства жиров определяются их составом и, в первую очередь, зависят от степени их насыщенности. Чем больше в жирах содержится двойных связей, тем меньше их стабильность (устойчивость). Они легко окисляются по двойным связям, гидролизуются (омыляются) с образованием глицерина и высших жирных кислот.

В древесине свободные жирные кислоты и жиры содержатся в паренхимных клетках сердцевины и сердцевинных лучей в качестве резервных питательных веществ.

Воски по химическому составу представляют собой смесь соединений различных классов, молекулы которых имеют относительно длинную цепь: углеводороды ($\text{C}_{11} - \text{C}_{33}$), высшие жирные кислоты (C_{16} , C_{18}), высшие жирные спирты ($\text{C}_{16} - \text{C}_{23}$) и их сложные эфиры. Однако преобладающим компонентом восков являются сложные эфиры высших жирных кислот (насыщенных) и высших одноатомных алифатических спиртов. Например: $\text{H}_{41}\text{C}_{20} - \text{O} - \text{C} - \text{C}_{17}\text{H}_{35}$.

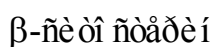
О

По химическим свойствам воски близки к жирам, но их сложноэфирная связь более устойчива и труднее гидролизуется, чем в жирах.

Растительные воски обладают способностью придавать водоотталкивающие свойства и характерный блеск поверхностям, которые они покрывают.

Стерины, неомыляемые нейтральные вещества, по химическому составу относятся к производным тетрациклических тритерпенов. Они входят в состав стероидов, обладают высокой биологической активностью и являются ценным сырьем для получения различных фармацевтических (гормоны, сердечные гликозиды) и косметических препаратов, а также используются при производстве кормов для ускорения роста животных.

В сульфатном мыле, образующемся в процессе сульфатной варки, фитостеринов содержится уже до 6 %, откуда они извлекаются с помощью этилового спирта или этилацетата. Среди растительных стеридов наиболее распространен β – ситостерин.



8.2. Гидрофильные экстрактивные вещества

71

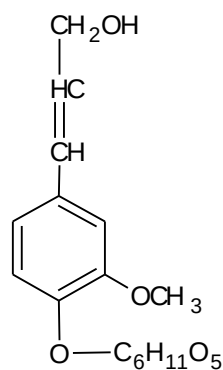
соединениям относятся полисахариды, такие как крахмал, и полиурониды, такие как пектиновые вещества, камеди, слизи. Они были рассмотрены ранее в разделе 6.3 (см. с. 40).

В данном разделе более подробно рассматриваются гидрофильные экстрактивные вещества, относящиеся к низкомолекулярным соединениям. Основными представителями являются вещества фенольной природы.

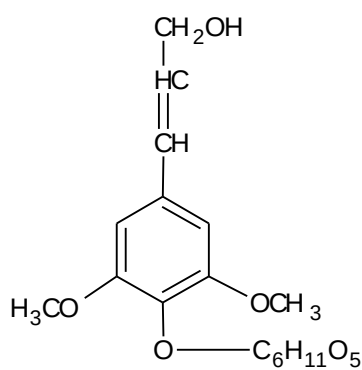
Фенольные соединения в древесине присутствуют как в свободном (простые фенолы), так и в связанном виде (гликозиды, сложные эфиры и др.). Они концентрируются в основном в ядровой древесине, в коре, в древесной зелени и являются ценными ароматическими соединениями, которые можно использовать для получения различных химических продуктов, например, для синтеза фенолформальдегидных смол (ФФС).

Простые фенолы в древесине хвойных и лиственных пород в свободном виде присутствуют в незначительных количествах. В основном они содержатся в связанном виде, в частности, в виде гликозидов (глюкозидов), таких как **кониферин** (в древесине хвойных пород) и **сирингин** (в древесине лиственных пород).

При химической переработке древесины (варке) в результате деструкции лигнина образуется большое количество простых фенолов, которые, с одной стороны, являются ценными химическими продуктами, с другой стороны, могут стать и причиной загрязнения окружающей среды.

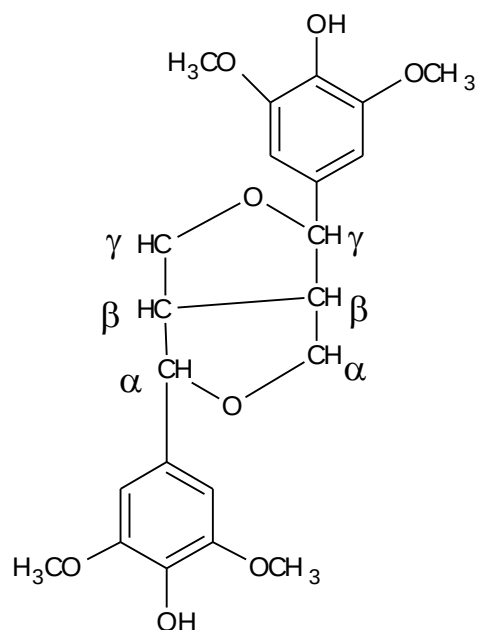
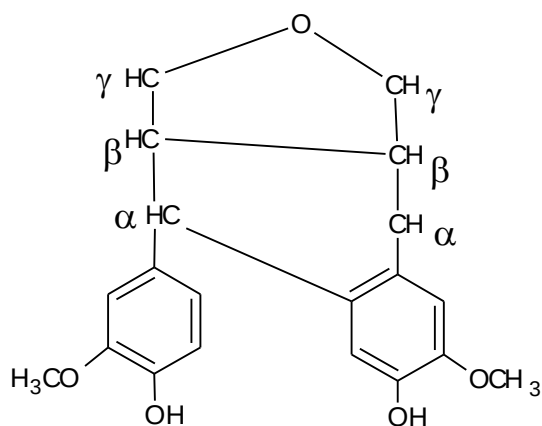


кониферин
($C_6H_{11}O_5$ – остаток глюкозы)



сирингин

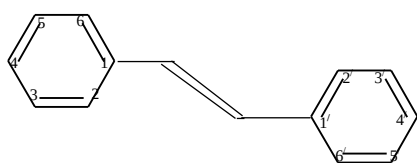
Лигнаны ($C_6 - C_3$)₂ состоят из двух фенилпропановых единиц, соединенных β - β -углерод – углеродной связью. Кроме этой основной связи, в молекуле лигнанов присутствуют и дополнительные алкил – алкильные ($\alpha - O - \gamma$; $\gamma - O - \gamma$) простые эфирные, а также алкил – арильные $C - C$ связи ($\alpha - \beta$).



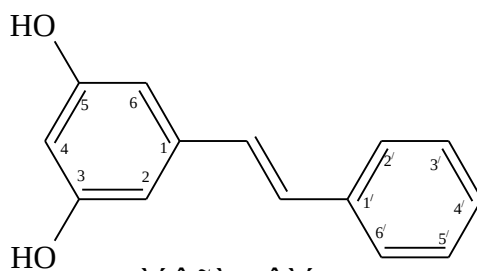
Углеродный скелет лигнанов совпадает со скелетом димерных структур лигнина с β - β – связью. Однако лигнаны не являются промежуточными продуктами биосинтеза лигнина, а являются самостоятельными соединениями. Они широко распространены в древесине хвойных и лиственных пород.

Стильбены в древесине представлены в виде его гидрокси- или метоксипроизводных транс-стильбена, а также в виде глюкозидов. Чаще всего они содержатся в древесине хвойных пород.

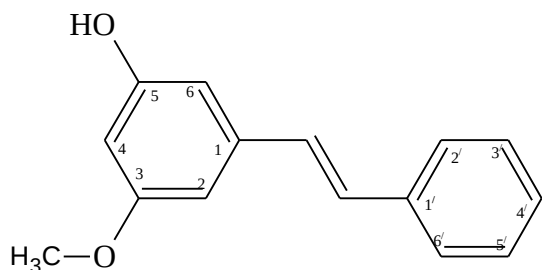
Стильбены отличаются повышенной реакционной способностью, так как в молекуле существует система сопряженных двойных связей. В частности они легко окисляются с образованием окрашенных соединений, что приводит к потемнению древесины под действием света.



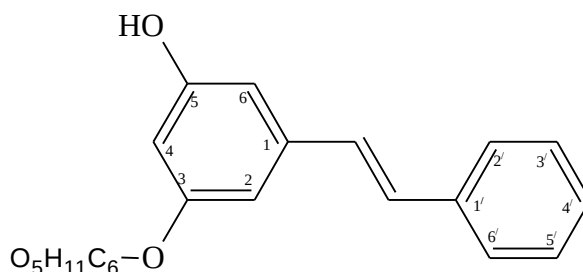
òðàí ñ - ñòèëüááí



ĩ èí î ñèëüâèí



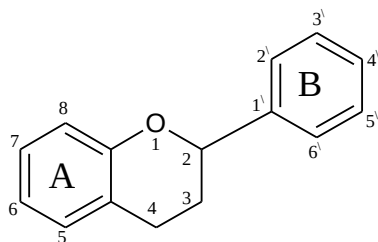
ì àòèëî âü é ýò èð ï èí î ñèëüâèí à
(3-ì àòî èñè-5-àèäîî èñè-òðàí ñ-ñòèëüááí)



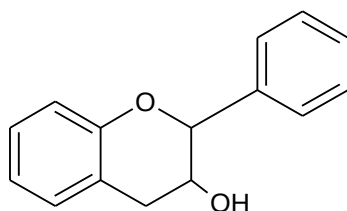
ãèð èî çèä ï èí î ñèëüâèí à (3 - ãèð èî
- 5- àèäîî èñè-òðàí ñ-ñòèëüááí)

В пиносильвине за счет присутствия гидроксильных групп в мета-положении по отношению друг к другу появляются сильные нуклеофильные (отрицательно заряженные) центры во 2-м, 4-м и 6-м положениях, поэтому они легко вступают в реакцию конденсации с лигнином в кислой среде (сульфитная варка), и препятствуют процессу делигнификации древесины.

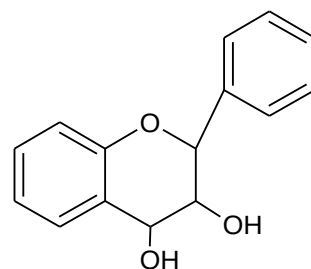
Флавоноиды – это группа родственных фенольных соединений, экстрагируемых из древесины хвойных и лиственных пород. Основой их структуры является **флаван** и его производные: флаван – 3 – ол или флаван – 3, 4 – диол.



флаван

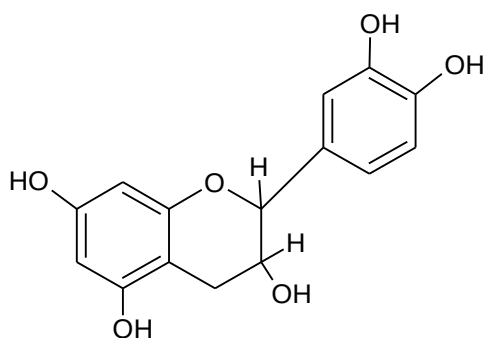


флаван – 3 – ол

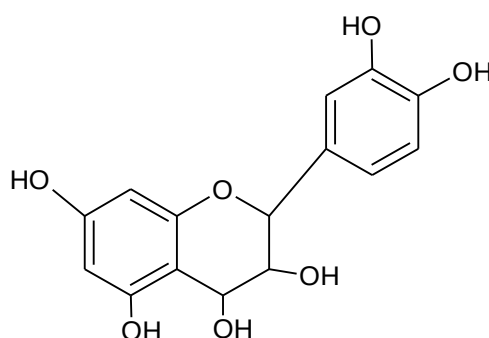


флаван – 3,4, - диол

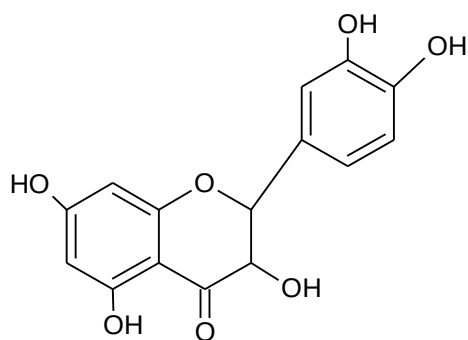
Наиболее важными представителями флавоноидов в древесине являются:



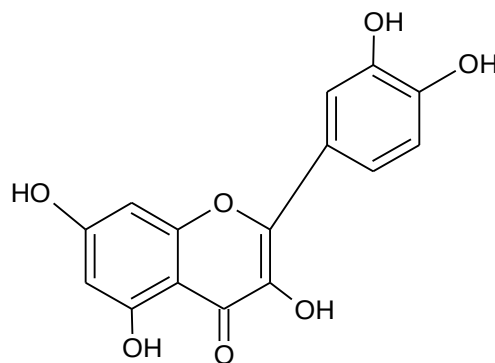
кверцетин



катехин



кверцетин-3-О-галлат



кверцетин-3-О-β-D-глюкопиранозид

Как видно по вышеприведенным формулам в цикле А, как правило, содержатся гидроксильные группы, которые способствуют появлению сильных нуклеофильных центров в 6-м и 8-м положениях. Благодаря наличию таких нуклеофильных центров, они могут участвовать в реакциях конденсации или в реакциях электрофильного замещения. В процессах конденсации образуются бифлавоноиды или олигомеры (от 3 до 8 единиц). Присутствие гидроксильных групп в цикле В придает флавоноидам свойства антиоксидантов, которые участвуют в различных биохимических процессах и способствуют выводу из организма человека свободных радикалов.

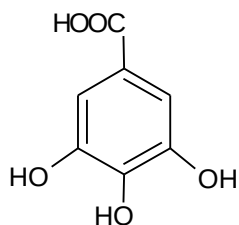
Таннины (таниды) – это группа фенольных соединений, обладающих дубящими свойствами.

Дубление – это процесс превращения сырой кожи в выдубленную за счет воздействия на нее дубильных веществ. При этом происходят физико-химические процессы диффузии и адсорбции дубильных веществ в микроструктуру кожи с образованием межмолекулярных водородных связей. Возможно также ионное взаимодействие между частицами дубителя, несущими отрицательный заряд, и положительно заряженными группами структуры белка кожи (коллагена) с образованием прочных связей. В результате хрупкая и жесткая кожа превращается в мягкую, эластичную (выдубленную), готовую для дальнейшей переработки в различные изделия. Растительные дубильные экстракты получают из коры древесины, листьев и плодов некоторых растений путем экстрагирования горячей водой.

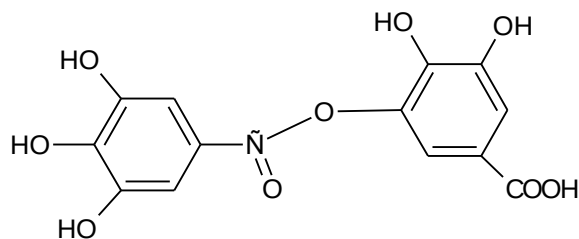
Таннины подразделяются на две группы: **гидролизуемые** и **конденсированные (негидролизуемые)**.

Гидролизуемые таннины по химическому составу являются сложными эфирами глюкозы и фенолкарбоновых кислот. Сложноэфирная связь в этих таннинах неустойчива и легко гидролизуется в кислой и щелочной средах. В зависимости от фенолкарбоновых кислот, входящих в состав гидролизуемых таннинов, они подразделяются на галлотаннины и эллаготаннины.

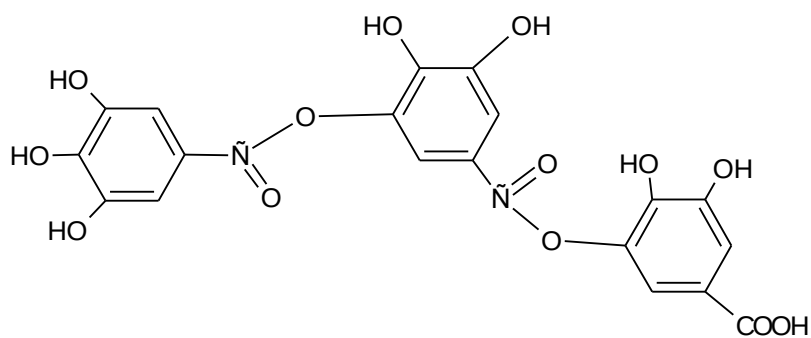
Галлотаннины содержат в сложноэфирной связи остатки галловой, м-дигалловой или м-тригалловой кислот:



Галловая кислота



п-Каффеилгаллат (и др.)



м – тригалловая кислота

При гидролизе галлотаннинов образуются D – глюкоза и галловая кислота.

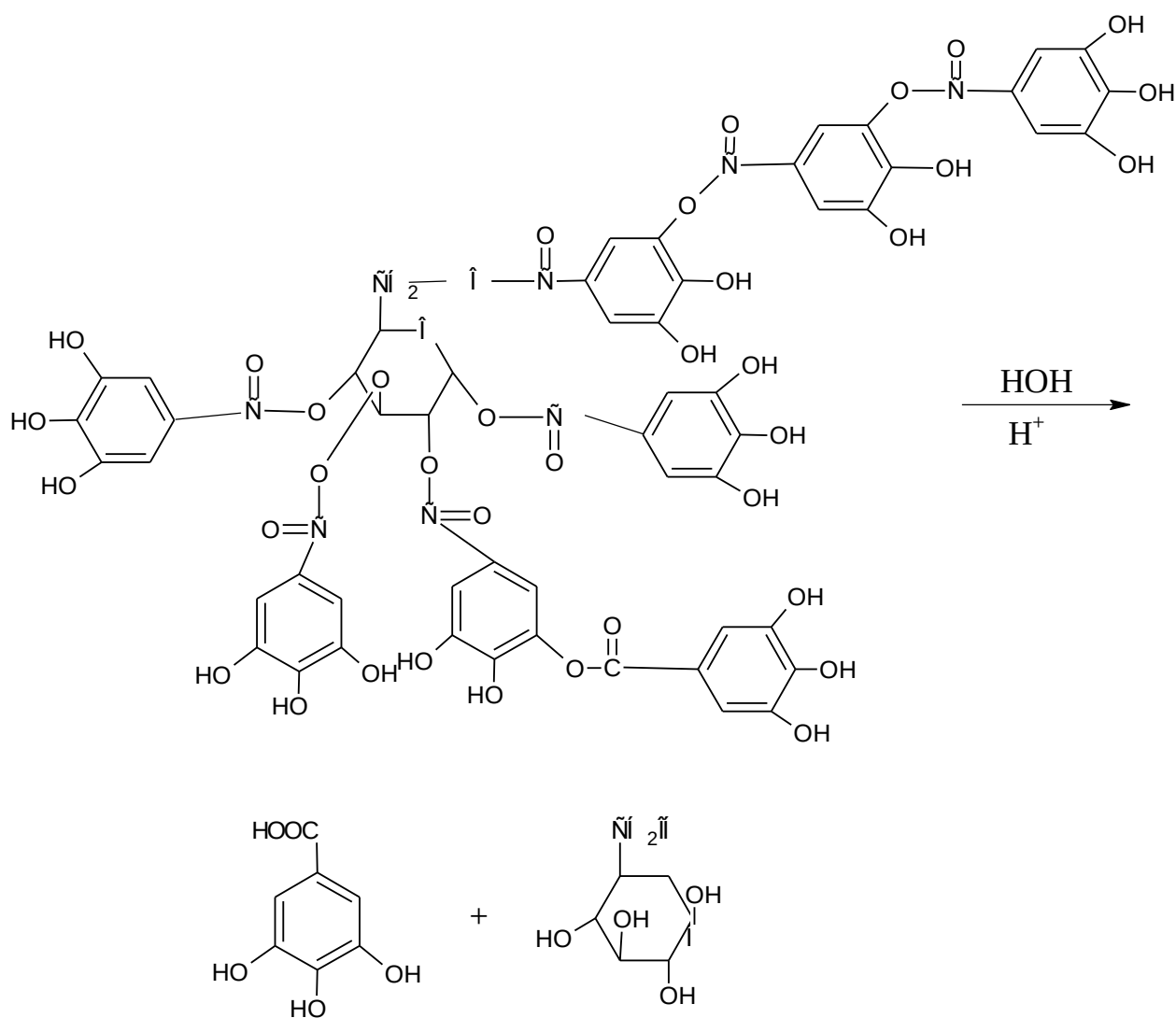
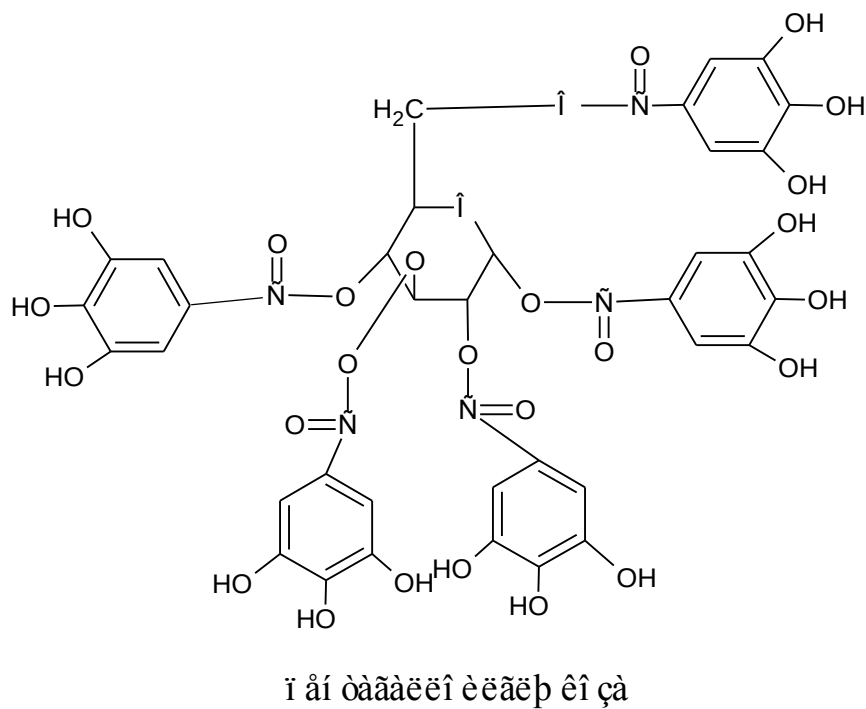
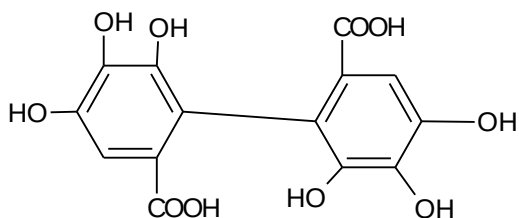


Рис. 18. Галлотаннины и продукты их гидролиза

Простейшим примером галлотаннинов является пентагаллоилглюкоза.



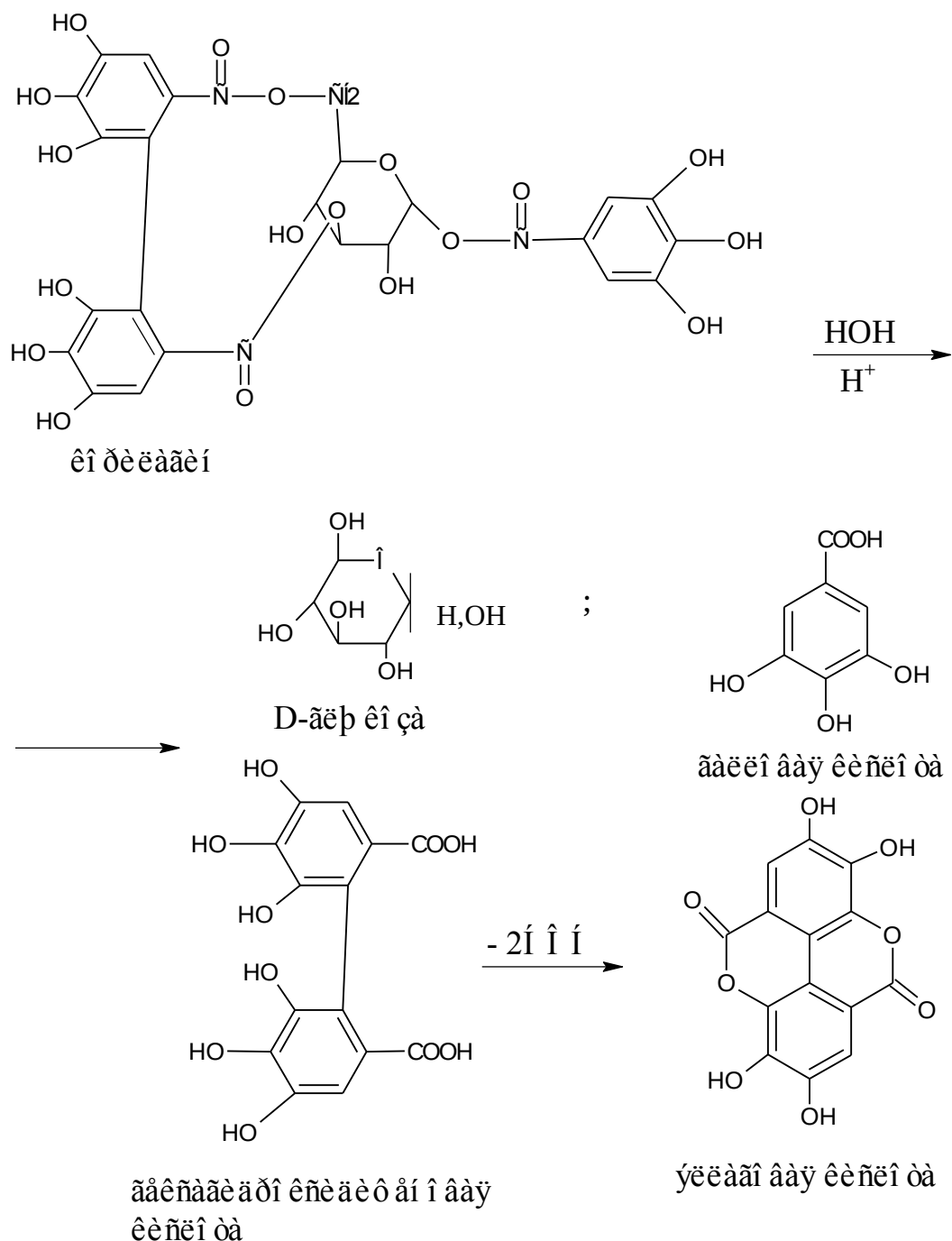
Эллаготаннины содержат в сложноэфирной связи остатки гексагидроксидифеновой кислоты, которая в свободном состоянии существует, как правило, в виде дилактона (внутреннего сложного эфира) – **эллаговой кислоты**.



гексагидроксидифеновая кислота

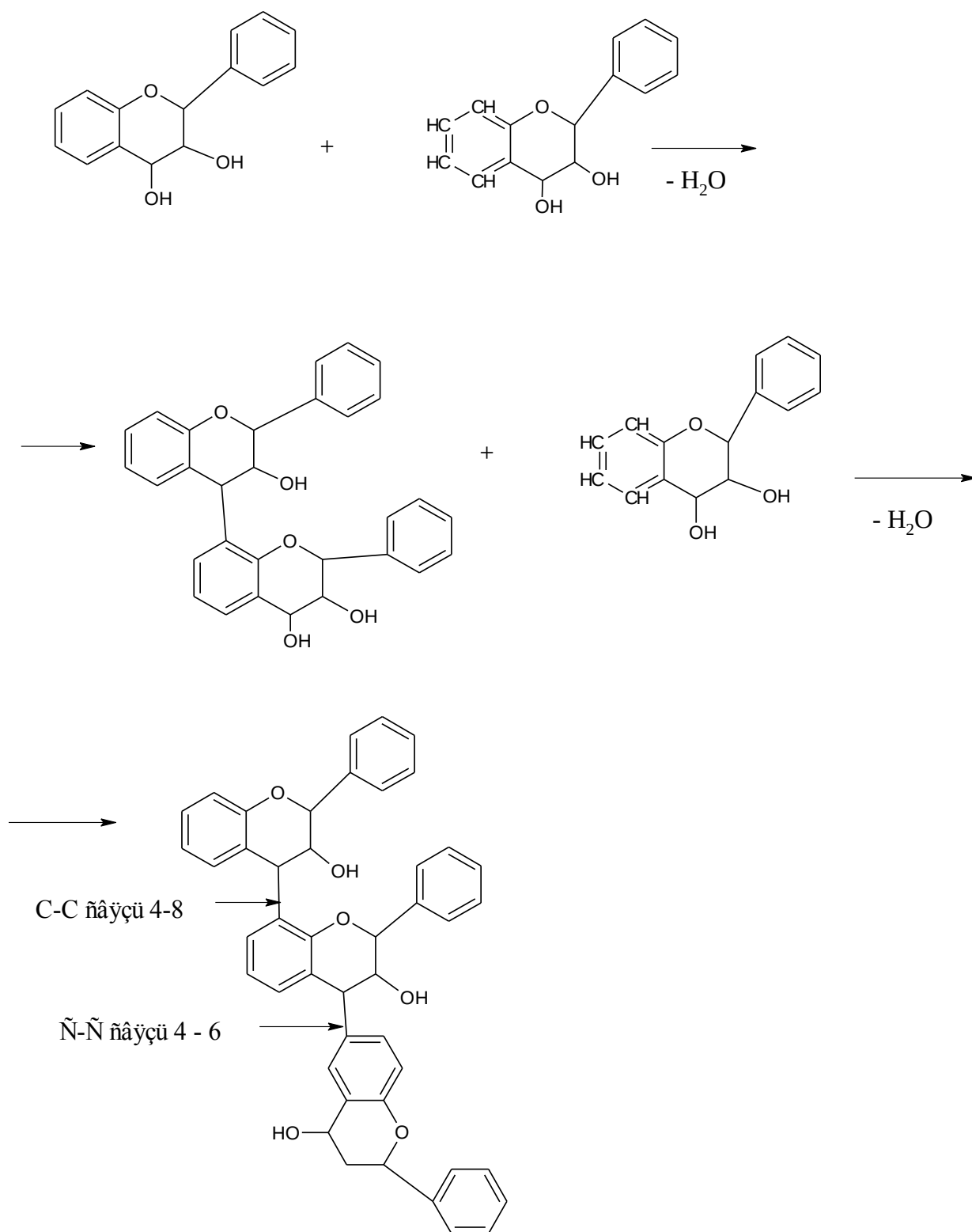


В качестве примера простого эллаготаннина приведена формула корилагина. **Корилагин** – это смешанный сложный эфир, образующий при гидролизе глюкозу, галловую и эллаговую (гексагидроксидифеновую) кислоты.



Конденсированные, или негидролизуемые таннины (флобатаннины) имеют флавоноидную природу. Их молекулы содержат от 3 до 8 флавоноидных единиц, соединенных углерод-углеродными (C – C) связями между C₄ одной единицы и C₈ или C₆ другой. Исходными флавоноидами являются флаван – 3 – олы или флаван - 3, 4 – диолы.

Схема конденсации на примере трех флавоноидных единиц показана ниже:



Конденсированные танины в кислой среде способны полимеризоваться с образованием темно-красных веществ – флобафенов. Содержание конденсированных танинов в древесине достаточно велико. В ядровой

древесине их массовая доля достигает 10 – 25 %, а в коре – 10 – 40 %. В случае их неполного удаления в процессах варки качество технической целлюлозы может снизиться за счет потемнения волокон.

Контрольные вопросы

Вариант 1.

1. Ультратонкое строение клеточной стенки.
2. Химический состав древесины. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Строение, классификация и номенклатура гемицеллюлоз.
4. Основные типы связей в лигнине на примере димерных структур.
5. Гидрофильные экстрактивные вещества. Танины, гидролизующиеся и конденсированные.

Вариант 2.

1. Влажность древесины и взаимодействие с водой.
2. Химический состав древесины. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Гемицеллюлозы древесины хвойных пород.
4. Лигнин. Структурные единицы лигнина. Функциональные группы.
5. Экстрактивные вещества древесины. Классификация.

Вариант 3.

1. Макроскопическое строение древесины.
2. Химический состав древесины. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Гемицеллюлозы древесины лиственных пород.
4. Связи лигнина с полисахаридами. Лигноуглеводный комплекс.
5. Гидрофобные экстрактивные вещества. Вещества летучие с паром. Эфирные масла. Смоляные кислоты.

Вариант 4.

1. Строение и химический состав клеточной стенки. Слои клеточной стенки и распределение компонентов древесины.
2. Химический состав древесины. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Водорастворимые нецеллюлозные полисахариды. Глюканы. Крахмал. Галактаны. Арабиногалактаны.
4. Физические и физико-химические свойства лигнина.
5. Гидрофильные экстрактивные вещества. Стильбены. Флавоноиды.

Вариант 5.

1. Ультратонкое строение клеточной стенки.
2. Химический состав древесины. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Водорастворимые нецеллюлозные полисахариды. Полиурониды. Пектиновые вещества. Камеди, слизи.
4. Химические свойства лигнина. Полимераналогичные превращения. Макромолекулярные реакции.
5. Гидрофобные экстрактивные вещества. Высшие жирные кислоты. Жиры. Воски. Стерины.

Вариант 6.

1. Физические и физико-химические свойства древесины. Плотность, пористость и проницаемость древесины.
2. Химический состав древесины. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды древесины. Гидролитическая деструкция полисахаридов древесины. Механизм реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции.
4. Лигнин структурные единицы лигнина. Функциональные группы.
5. Гидрофильные экстрактивные вещества. Простые фенолы. Лигнаны. Стильбены.

Вариант 7.

1. Влажность древесины и взаимодействие с водой.
2. Химический состав древесины. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Гидролиз полисахаридов древесины разбавленными кислотами.
4. Основные типы связей в лигнине на примере димерных структур.
5. Гидрофильные экстрактивные вещества. Стильбены. Флавоноиды.

Вариант 8.

1. Строение и химический состав клеточной стенки. Слои клеточной стенки и распределение компонентов древесины.
2. Химический состав древесины. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Гидролиз полисахаридов древесины концентрированными кислотами.
4. Связи лигнина с полисахаридами. Лигноуглеводный комплекс.
5. Гидрофильные экстрактивные вещества. Танины, гидролизуемые и конденсированные.

Вариант 9.

1. Ультратонкое строение клеточной стенки.

2. Химический состав древесины. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Гидролиз полисахаридов древесины разбавленными кислотами.
4. Химические свойства лигнина. Полимераналогичные превращения. Макромолекулярные реакции.
5. Гидрофильные экстрактивные вещества. Сильбены. Флавоноиды.

Вариант 0.

1. Строение и химический состав клеточной стенки. Слои клеточной стенки и распределение компонентов древесины.
2. Химический состав древесины. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.
3. Гидролиз полисахаридов древесины концентрированными кислотами.
4. Связи лигнина с полисахаридами. Лигноуглеводный комплекс.
5. Гидрофобные экстрактивные вещества. Высшие жирные кислоты. Жиры. Воски. Стерины.

Библиографический список

Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник. - 2-е изд., испр. – СПб.: Лань, 2010. – 624 с.

Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

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

Оглавление

Введение.....	3
1.Классификация растительного сырья.....	3
2. Строение древесины.....	4
2.1. Макроскопическое строение древесины.....	5
2.2. Микроскопическое (анатомическое) строение древесины (ксилемы).....	7
2.2.1. Исследование срезов древесины хвойных пород.....	8
2.2.2. Исследование срезов древесины лиственных пород.....	11
3. Химический состав древесины.....	14
3.1. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород.....	16
3.2. Химический состав коры.....	17
4. Строение, химический состав и ультраструктура клеточной стенки.....	18
4.1. Слои клеточной стенки и распределение компонентов древесины.....	18

4.2. Ультратонкое строение клеточной стенки.....	21
5. Физические и физико-химические свойства древесины.....	23
5.1. Плотность, пористость и проницаемость древесины.....	23
5.2. Влажность древесины и взаимодействие с водой.....	25
6. Гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды.....	27
6.1. Строение, классификация и номенклатура гемицеллюлоз.....	27
6.2. Гемицеллюлозы древесины хвойных и лиственных пород.....	33
6.3. Водорастворимые нецеллюлозные полисахариды.....	35
6.4. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды древесины.....	41
6.5. Гидролитическая деструкция полисахаридов древесины. Механизм реакции. Факторы, влияющие на скорость процесса.....	43
6.6. Гидролиз полисахаридов древесины разбавленными и концентрированными минеральными кислотами.....	47
6.6.1. Гидролиз полисахаридов древесины разбавленными кислотами.....	47
6.6.2. Гидролиз полисахаридов древесины концентрированными минеральными кислотами	49
7. Лигнин. Общие понятия.....	50
7.1. Структурные единицы лигнина. Функциональные группы.....	50
7.2. Основные типы связей в лигнине на примере димерных структур.....	52
7.3. Связи лигнина с полисахаридами. Лигноуглеводный комплекс.....	54
7.3.1. Сложноэфирная связь в α -положении.....	55
7.3.2. Простая эфирная связь в α -положении.....	56
7.3.3. Фенилгликозидная связь.....	57
7.4. Физические и физико-химические свойства лигнина.....	57
7.5. Химические свойства лигнина.....	59
7.5.1. Полимераналогичные превращения.....	59
7.5.2. Макромолекулярные реакции.....	60
8. Экстрактивные вещества.....	62
8.1. Гидрофобные экстрактивные вещества.....	63
8.1.1. Вещества летучие с паром. Эфирные масла.....	65
8.1.2. Вещества, растворимые в органических растворителях. Древесные смолы.....	66
8.1.3. Высшие жирные кислоты.....	68
8.2. Гидрофильные экстрактивные вещества.....	71
Контрольные вопросы.....	80
Библиографический список.....	82

Учебное издание

Терентьева Эльвира Петровна
Удовенко Нина Константиновна
Павлова Елена Анатольевна

**ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ, ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**
Часть 2

Учебное пособие

Редактор и корректор Н.П.Новикова

Техн. редактор Л. Я. Титова

Компьютерная верстка И. Р. Сердобинцева

Темплан 2015 г., поз. 72

Подп. к печати 15.10.15.

Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. 5,25 печ. л. 5,25 уч. изд. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 72. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

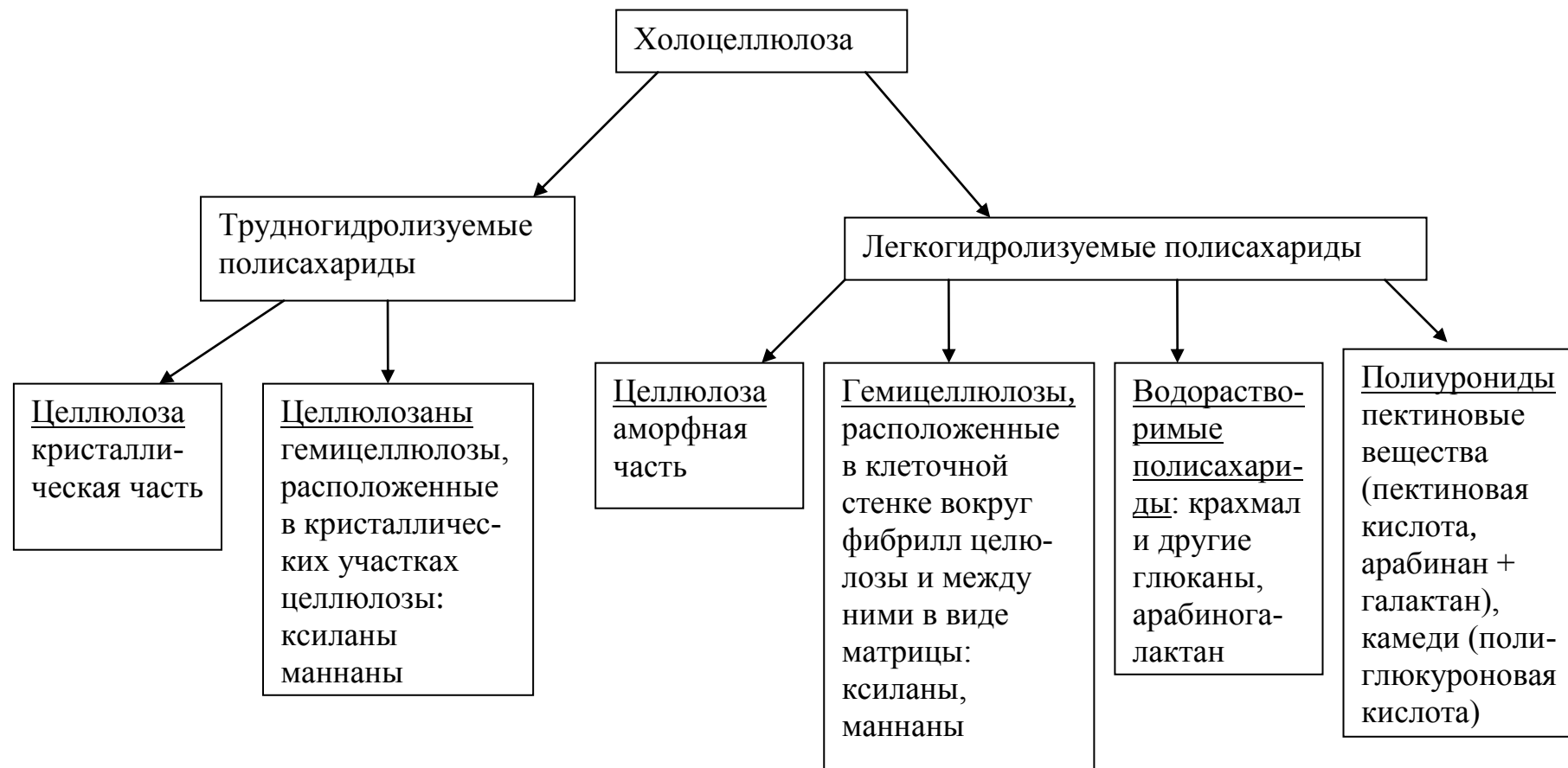


Рис.10. Схема состава холоцеллюлозы



Рис. 17. Классификация экстрактивных веществ