

В. М. Никитин, А. В. Оболенская

Химия древесины и целлюлозы

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
В11

В11 **В. М. Никитин**
Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская – М.:
Книга по Требованию, 2012. – 368 с.

ISBN 978-5-458-34022-9

ISBN 978-5-458-34022-9

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2012

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

изготовления корда, необходимого авиационной и автомобильной промышленности, составляет вискозное волокно из древесной целлюлозы. Вискозный корд по сравнению с хлопковым обладает большей теплоустойчивостью и прочностью. Срок службы автомобильных покрышек увеличивается в 1,5 раза. Из вискозного волокна получают также искусственные шерсть и мех.

Нитраты целлюлозы, полученные из высококачественной древесной целлюлозы, используются в производстве пленок, лаков, пластических масс, а также бездымного пороха. Из древесной целлюлозы получают ацетилцеллюлозу, применяемую для выработки менее горючих (по сравнению с нитратными) пленок, лаков и пластмасс. Из ацетилцеллюлозы вырабатывают искусственный шелк, по своим качествам приближающийся к натуральному шелку.

Повышению экономической эффективности целлюлозного производства способствует утилизация побочных продуктов, например получение из сульфитных щелоков дрожжей, этилового спирта, литейных крепителей, дубильных экстрактов, а из отходов сульфатцеллюлозного производства — таллового масла, скипидара и других продуктов. Отход сульфатной варки целлюлозы — щелочной лигнина, например, применяется как усилитель каучуков, для получения смол.

Другим важным направлением химической переработки древесины является гидролизное производство, являющееся одной из отраслей микробиологической промышленности. Это производство особенно большое развитие получило в Советском Союзе. Оно позволяет перерабатывать миллионы тонн отходов древесины, а также сельскохозяйственных отходов в ценные продукты. Одним из таких продуктов является этиловый спирт, который используется для получения синтетического каучука и в других синтезах. Главнейший продукт гидролизного производства — кормовые белковые дрожжи. Кроме того, в гидролизном производстве получают ксилит, фурфурол и другие продукты.

Третье направление химической переработки древесины — лесохимическая промышленность. Пиролиз (или сухая перегонка) древесины позволяет получать метиловый спирт, уксусную кислоту, древесный уголь, генераторный газ, фенольные смолы и другие ценные продукты. Большое значение имеет экстракционное производство. Скипидар и канифоль находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а также в качестве сырья для приготовления веществ, используемых в парфюмерии, лакокрасочном производстве, фармацевтической промышленности и др. Эти продукты пока не имеют полноценных синтетических заменителей. Кроме того, экстракционное производство дает весьма ценные продукты — дубители. Синтетические дубильные вещества также еще не могут полностью заменить природных дубителей.

На базе переработки хвой породилась новая отрасль лесохимической промышленности — производство скипидара и канифоли.

мии — использование живых элементов дерева. Из хвои вырабатывают хлорофилло-каротиновую пасту, применяемую в медицине и в парфюмерии, и другие лекарственные препараты.

В последнее время особенно быстро развивается четвертое направление химической переработки древесины — промышленность древесных пластических масс (древесных пластиков). Древесные пластики — это материалы, в которых в качестве связующего вещества для опилок, стружки или бумаги используются смолы. Основную массу древесных пластиков составляют древесностружечные и древесноволокнистые плиты. Они находят широкое применение в строительстве зданий, а также в машино-, вагоно-, судо-, автостроении и т. д. Это направление переработки древесины имеет большое значение, так как эффективно используются древесные отходы. Производство 1 м³ древесноволокнистых плит позволяет сэкономить 7 м³ деловой древесины.

Исследуется новый путь использования древесины — это так называемая модификация древесины введением в стенки ее клеток определенных веществ. Особенно перспективной является прививка полимеров к древесине. Такая модификация древесины не нашла еще широкого промышленного применения, но в недалеком будущем она получит свое развитие.

Древесина в отличие от других сырьевых источников (угля, нефти, природного газа) представляет собой непрерывно возобновляющийся ресурс. Лес — это природная лаборатория, которая, используя солнечную энергию, ежегодно в процессе фотосинтеза переводит в органические соединения огромное количество углерода воздуха. По подсчетам ботаников, в лесах сосредоточено 80% мировых запасов органических веществ. Однако для наиболее рационального использования этого природного богатства необходимо, во-первых, правильное ведение лесного хозяйства и, во-вторых, максимальное получение полезной продукции на единицу вырубаемой площади леса.

Для химической переработки может применяться низкокачественное древесное сырье и в том числе отходы лесозаготовок, лесопиления и деревообработки. Создание мощных лесопромышленных комплексов, включающих деревообрабатывающие производства и химическую переработку древесины, позволяет более рационально использовать древесное сырье.

Коммунистическая партия и Советское правительство уделяют большое внимание отраслям промышленности по переработке древесины. В основных направлениях развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы записано:

«Увеличить производство продукции в лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности на 22—25 процентов.

Расширить заготовку древесины и ее переработку в районах Сибири и Дальнего Востока. Более рационально разрабатывать лесосырьевые ресурсы в европейской части СССР. Улучшить ис-

пользование заготавливаемой древесины. Ускорить наращивание мощностей по химической и химико-механической переработке древесных отходов, низкокачественной древесины и древесины мягколиственных пород.

< . . . >

Увеличить выпуск бумаги и картона на 15—25 процентов. Ускоренными темпами развивать производство и повышать качество бумаги для печати, для средств автоматизированной обработки информации, бумаги и картона для упаковки и расфасовки пищевых продуктов и промышленных товаров. Шире использовать макулатуру в производстве бумаги и картона.

Внедрять современное высокопроизводительное оборудование и прогрессивные технологические процессы в лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности»¹.

«Ускоренными темпами развивать микробиологическую промышленность. Увеличить производство продукции в этой отрасли в 2—2,1 раза. Обеспечить значительный рост производства кормового белка, премиксов, микробиологических средств защиты растений. Существенно увеличить производство аминокислот, кормовых антибиотиков, ферментов и другой продукции микробиологического синтеза. Обратить особое внимание на улучшение качества кормового белка и повышение экономичности его производства»².

Теоретической основой технологии химической переработки древесины и целлюлозно-бумажного производства является химия древесины и целлюлозы. Дальнейшее совершенствование технологии целлюлозно-бумажного, гидролизного и лесохимического производств оказывается возможным лишь на основе глубокого изучения процессов, протекающих при переработке древесины. Для управления технологическими процессами при химической переработке древесины необходимо знать: строение, химический состав и свойства древесины и ее отдельных компонентов, а также возможности, которые открываются при различных превращениях древесины и ее компонентов.

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

Первая часть изучаемого курса посвящена основам химии и физики высокомолекулярных соединений, вторая — химии древесины и третья — химии ее основного компонента — целлюлозы.

¹ Материалы XXV съезда КПСС М., 1976, с. 194

² Там же, с. 197.

ОСНОВЫ ФИЗИКИ И ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ИХ СВОЙСТВАХ

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) относятся вещества, состоящие из больших молекул. Принято считать высокомолекулярными соединения с молекулярной массой более 5000, но нередко она может достигать нескольких миллионов (особенно у природных ВМС). Резкой границы между высокомолекулярными и низкомолекулярными соединениями нет. Так, некоторые таннины с молекулярной массой около 1000 ведут себя, как типичные низкомолекулярные соединения, а парафины с такой же молекулярной массой обладают всеми свойствами высокомолекулярных соединений. Переход от низкомолекулярных соединений к высокомолекулярным связан не с самим изменением молекулярной массы, а с обусловленным им качественным изменением свойств (переход количества в качество).

Размеры молекул ВМС по сравнению с размерами обычных молекул очень велики. Так, длина молекул целлюлозы достигает $25 \cdot 10^{-5} - 50 \cdot 10^{-5}$ см ($25\,000 - 50\,000$ Å) при размере в поперечнике $3,5 \cdot 10^{-8} - 7 \cdot 10^{-8}$ см ($3,5 - 7$ Å).

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

Число звеньев в цепи называется степенью полимеризации (обозначается n , P или $СП$).

$$СП = \frac{M_{\text{макромолекулы}}}{M_{\text{звена}}}.$$

При написании эмпирических формул полимеров вследствие их большой молекулярной массы (M) концевые звенья не принимают во внимание, например эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$, каучука $(C_5H_8)_n$.

Каждый полимер всегда состоит из макромолекул различной длины. Поэтому в химии высокомолекулярных веществ введено понятие о полимергомолог $\bar{a}$ х, под которыми понимают соединения одинакового химического строения, отличающиеся по молекулярным массам. Любое полимерное соединение представляет собой смесь полимергомологов — соединений с различным числом звеньев в макромолекуле, т. е. с различной длиной цепи. Полимергомологи образуют полимергомологический ряд, т. е. ряд соединений, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на группу атомов — элементарное звено.

Поэтому полимеры всегда характеризуют средней молекулярной массой. Средняя молекулярная масса — это произведение среднего числа звеньев (средней $СП$) на молекулярную массу звена. Неоднородность ВМС по молекулярной массе называется молекулярной неоднородностью, полидисперсностью или полимолекулярностью. Ее определяют методом фракционирования ВМС по молекулярной массе. Следует подчеркнуть, что многие физико-механические свойства ВМС — способность к набуханию и растворению, свойства растворов — в значительной мере зависят не только от средней молекулярной массы ВМС, но и от их полидисперсности.

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

Свойства ВМС определяются химическим составом, строением молекул, средней молекулярной массой и молекулярной неоднородностью, формой макромолекул, их взаимным расположением (физической структурой) и т. д. В зависимости от этих факторов свойства ВМС могут меняться в широких пределах, однако некоторые общие свойства характерны для всех ВМС. Все ВМС вследствие большой молекулярной массы нелетучи и не способны перегоняться. Большинство ВМС не имеют определенной точки плавления и при нагревании размягчаются постепенно, а некоторые ВМС не могут размягчаться и при нагревании сразу разлагаются. Поэтому такие методы выделения

и очистки химических соединений, как перегонка и перекристаллизация, неприменимы к полимерам. ВМС часто оказываются весьма чувствительными к воздействию внешних факторов и легко распадаются под действием деструктирующих агентов.

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

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

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

Характерные особенности имеют и реакции химических превращений высокомолекулярных соединений. Эти соединения значительно медленнее реагируют с различными реагентами, причем большинство реакций, как правило, протекает не до конца. В ряде случаев наряду с основной реакцией идут побочные, препятствующие основному процессу.

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

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

По происхождению ВМС подразделяются на три типа:

1. Природные, выделенные из природных материалов. (В последнее время природные полимеры, обладающие биологической активностью, — белки, нуклеиновые кислоты, некоторые полисахариды и смешанные полимеры выделяют в отдельную группу биологических полимеров, или биополимеров.)

2. Искусственные, полученные химической модификацией природных полимеров.

3. Синтетические, синтезируемые из низкомолекулярных соединений. В зависимости от способа получения они подразде-

ляются на полимеризационные и поликонденсационные полимеры.

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

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

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

Наиболее важное значение имеет классификация полимеров по химическому составу. В соответствии с химическим составом и химическим строением макромолекул различные исследователи предлагают различные системы классификации. Рассмотрим классификацию, наиболее широко применяемую в советской литературе. В соответствии с этой классификацией ВМС в зависимости от состава молекул делятся на органические, неорганические и элементоорганические. Однако точное разграничение этих трех классов очень затруднительно, так как существует много различных промежуточных соединений.

К органическим ВМС обычно относят соединения, которые состоят из атомов углерода, а также могут содержать атомы водорода, кислорода, азота, серы и галогенов.

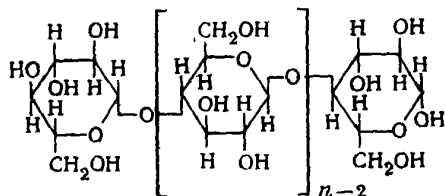
К элементоорганическим ВМС относят соединения, цепи которых построены из атомов углерода и каких-то гетероатомов (помимо кислорода, азота и серы), а также разветвленные полимеры с главными цепями из атомов углерода и неорганическими боковыми цепями или, наоборот, неорганическими главными цепями и боковыми цепями из атомов углерода.

К неорганическим полимерам относят соединения, не содержащие атомов углерода.

В дальнейшем мы будем касаться лишь органических ВМС.

Высокомолекулярные органические соединения в соответствии с принятой в органической химии классификацией делятся на два класса: карбоцепные и гетероцепные полимеры. Карбоцепные полимеры имеют цепи, состоящие только из атомов углерода. Эти полимеры подразделяются на классы в соответствии с классификацией, принятой в органической химии. Гетероцепные полимеры содержат в цепях гетероатомы. Они подразделяются на кислородсодержащие, азотсодержащие и серусодержащие полимеры. В отдельную группу принято выделять полиацетали. К ним относятся различные полисахариды (крахмал, целлюлоза и ее производные, гемицеллюлозы и др.) и полиуроновые кислоты.

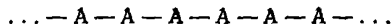
Например, целлюлоза — полисахарид, макромолекулы которого состоят из звеньев β -D-глюкопиранозы, соединенных глюкозидными связями 1—4.



1.3. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ

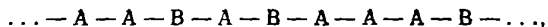
В макромолекулах остатки мономеров могут соединяться друг с другом с образованием полимеров линейного, разветвленного и сетчатого (пространственного) строения.

Линейными полимерами называют полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи. Если звено мономера обозначить А, то макромолекулу линейного полимера можно схематически представить следующим образом:

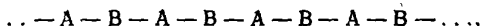


Длина молекул таких полимеров значительно (в сотни и тысячи раз) превышает поперечный размер. Цепи линейных полимеров не имеют ответвлений, но могут содержать заместители (радикалы, функциональные группы). Линейные полимеры могут быть как гомополимерами, так и гетерополимерами (сополимерами). Линейные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

а) статистические (с беспорядочным чередованием звеньев)



б) регулярные



в) блоксополимеры (состоящие из блоков мономеров)

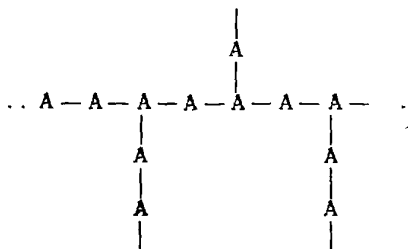


Линейные полимеры обычно могут плавиться и, как правило, растворимы. При растворении линейные полимеры очень сильно набухают и растворы их обладают высокой вязкостью.

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

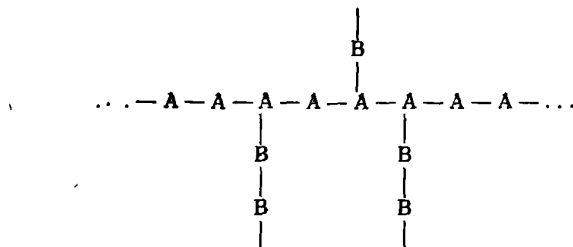
Разветвленными полимерами называют такие полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи с ответвлениями. Число и длина ответвлений могут изменяться в широких пределах.

Схематически разветвленный полимер может быть представлен следующим образом:



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

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



Разветвленность полимеров оказывает большое влияние на их физические свойства. Разветвленные полимеры обычно растворимы, причем растворимость их выше, чем у линейных полимеров с такими же химическим составом и молекулярной массой.

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

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

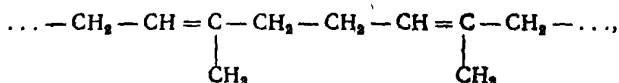
Иногда пространственные полимеры неправильно называют «трехмерными молекулами» при наличии пространственной сетки понятие молекулы вообще теряет физический смысл. Сетка — это химическое соединение в пространстве большого числа макромолекул, т. е. сетка может рассматриваться как одна гигантская «сверхмолекула».

Трехмерные полимеры не плавятся и не растворяются, они лишь ограниченно набухают.

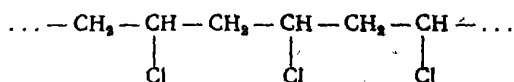
1.4. РЕГУЛЯРНОСТЬ И НЕРЕГУЛЯРНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ. СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТЬ И СТЕРЕОНЕРЕГУЛЯРНОСТЬ

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

Регулярными полимерами называют такие полимеры, в цепях которых наблюдается правильное чередование звеньев (дальний порядок звеньев по цепи). Например, натуральный каучук

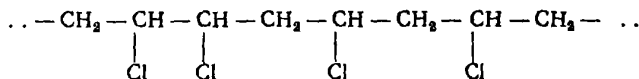


регулярный полихлорвинил



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

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



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