

В. М. Никитин
А. В. Оболенская
В. П. Щеголев

ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов обучающихся
по специальностям «Химическая технология
древесины» и «Технология целлюлозно-бу-
мажного производства»*



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ЛЕСНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ»
1978

889578

ВВЕДЕНИЕ

Древесина — сложный комплекс как в биологическом, так и химическом отношении. Она состоит в основном ($\sim 99\%$) из органических веществ. Поэтому к веществам, входящим в состав древесины, полностью приложены законы органической химии.

Примерно 70% органических веществ древесины составляют углеводы, около 50% от массы древесины — целлюлоза. Остальная часть углеводов — нецеллюлозные полисахариды, называемые гемицеллюлозами. Около 30% древесины — вещества ароматической природы. Эту часть древесины называют лигнином. Небольшую часть древесины составляют так называемые экстрактивные вещества, т. е. вещества, способные извлекаться (экстрагироваться) из древесины нейтральными растворителями. Это в основном низкомолекулярные вещества. Основные компоненты древесины, углеводы и лигнин, относятся к высокомолекулярным соединениям. Чтобы были понятны свойства древесины и ее компонентов, в учебнике рассматриваются общие закономерности, характерные для высокомолекулярных соединений.

Высокомолекулярные соединения, или полимеры, получили свое название благодаря их высокой молекулярной массе. По своим свойствам они отличаются от других соединений. Высокомолекулярные соединения составляют главную часть сухого вещества растительных и животных организмов и играют исключительную роль в жизни и деятельности человека. Большое развитие получило также производство синтетических полимеров.

Полимерные материалы в настоящее время применяются почти во всех отраслях народного хозяйства. В связи с этим все более возрастает число специалистов, соприкасающихся в своей деятельности с химией и технологией высокомолекулярных соединений. Поэтому знание основ химии высокомолекулярных соединений для каждого химика и химика-технолога становится столь же необходимым, как и знание общей, органической, физической и коллоидной химии. Химики-технологи по химической переработке древесины должны знать химические превращения ее компонентов, являющихся, как уже указывалось выше, высокомолекулярными соединениями.

Содержанием химии высокомолекулярных соединений является изучение особенностей общих закономерностей и методов

исследования, вызванных наличием в молекуле большого числа химически связанных атомов. В то же время химия высокомолекулярных соединений, в частности химия древесины, тесно связана с неорганической и органической, физической и коллоидной химией.

Высокомолекулярные соединения от низкомолекулярных отличаются структурой и физическими свойствами. Методы изучения высокомолекулярных соединений во многом не похожи на те, которые применяются при изучении низкомолекулярных соединений. В исследованиях высокомолекулярных соединений большое значение приобрели такие физические методы, как рентгенография, электронография, ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопии, электронная микроскопия и др., т. е. химия высокомолекулярных соединений неотделима от физики.

Несмотря на то, что в настоящее время все более широкое развитие получает производство различных синтетических полимерных материалов, древесина как промышленное сырье не потеряла своего значения. За последние 10 лет мировое промышленное потребление древесины возросло примерно на 33%, а к 1980 г. оно удвоится.

Как промышленное сырье древесина сначала применялась в деревообрабатывающей промышленности, углежжении и смолокурении. По мере развития химической науки и технологии древесина стала использоваться как химическое сырье. В настоящее время древесина широко используется как конструкционный материал и как сырье для химической переработки. По-прежнему высоко ценятся такие ее свойства, как большая прочность при малой плотности, упругость, низкая теплопроводность, легкость обработки и др. Для повышения биологической стойкости древесины, снижения ее воспламеняемости, способности поглощать влагу разработан ряд способов. Так, пропитка древесины антисептиками делает ее неуязвимой для грибов и насекомых, введение в нее антипиренов уменьшает горючесть и т. д. Все большее значение приобретает древесина как сырье для химической переработки.

Одной из крупнейших отраслей химической переработки древесины является целлюлозно-бумажная промышленность, которая по количеству перерабатываемой в мире древесины среди этих отраслей занимает первое место. В настоящее время почти все виды бумаги вырабатываются из древесной целлюлозы и древесной массы. Большое количество древесной целлюлозы расходуется на производство картона.

Древесная целлюлоза служит основным сырьем для производства искусственного волокна. Вискозный шелк вырабатывается исключительно из древесной целлюлозы (1 м³ древесины дает 170—200 кг вискозной целлюлозы и, следовательно, 160—170 кг шелка). Вискозный шелк вытесняет натуральное волокно не только в быту, но и в технике. Значительную долю сырья для

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 лигнин, 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 хвои родилась новая отрасль лесохимической промышленности.

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-, вагоне-, 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 ах, 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 галоидов.

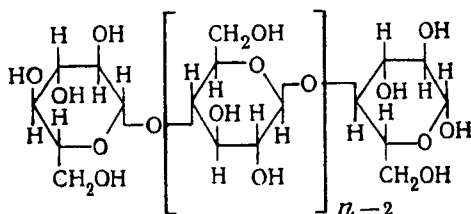
К элементоорганическим ВМС относят соединения, цепи которых построены из атомов углерода и каких-то гетероатомов (помимо кислорода, азота и серы), а также разветвленные полимеры с главными цепями из атомов углерода и неорганическими боковыми цепями или, наоборот, неорганическими главными цепями и боковыми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

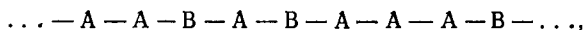
В макромолекулах остатки мономеров могут соединяться друг с другом с образованием полимеров линейного, разветвленного и сетчатого (пространственного) строения.

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

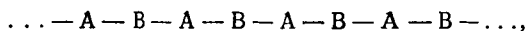


Длина молекул таких полимеров значительно (в сотни и тысячи раз) превышает поперечный размер. Цепи линейных полимеров не имеют ответвлений, но могут содержать заместители (радикалы, функциональные группы). Линейные полимеры могут быть как гомополимерами, так и гетерополимерами (сополимерами). Линейные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

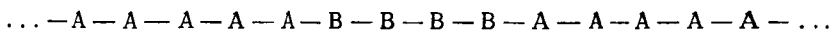
а) статистические (с беспорядочным чередованием звеньев)



б) регулярные



в) блоксополимеры (состоящие из блоков мономеров)

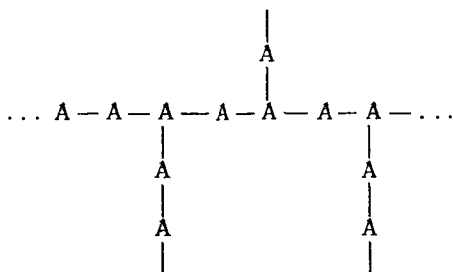


Линейные полимеры обычно могут плавиться и, как правило, растворимы. При растворении линейные полимеры очень сильно набухают и растворы их обладают высокой вязкостью.

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).

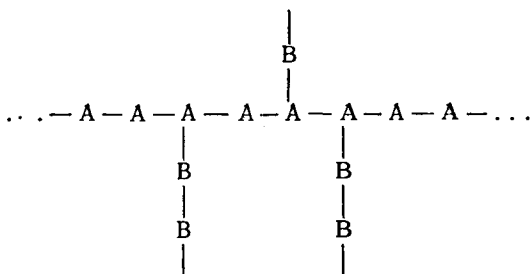
Разветвленными полимерами называют такие полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи с ответвлениями. Число и длина ответвлений могут изменяться в широких пределах.

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.

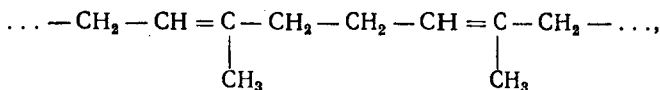
Иногда пространственные полимеры неправильно называют «трехмерными молекулами»: при наличии пространственной сетки понятие молекулы вообще теряет физический смысл. Сетка — это химическое соединение в пространстве большого числа макромолекул, т. е. сетка может рассматриваться как одна гигантская «сверхмолекула».

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

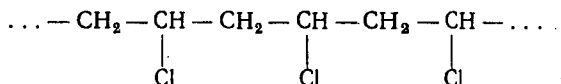
1.4. РЕГУЛЯРНОСТЬ И НЕРЕГУЛЯРНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ. СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТЬ И СТЕРЕОНЕРЕГУЛЯРНОСТЬ

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

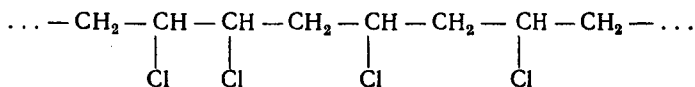


регулярный полихлорвинил



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);

в) у сополимеров в результате беспорядочного чередования звеньев мономеров различного строения (статистические сополимеры).

Большое значение имеет стереорегулярность полимеров. Стереорегулярность и стереонерегулярность оказываются возможными в том случае, когда в полимере имеются асимметрические атомы углерода и в связи с этим возникает *D-L*-изомерия (оптическая изомерия) или же когда наблюдается *цис-транс*-изомерия.

Стереорегулярными и называются полимеры, у которых все звенья и все заместители расположены в пространстве в каком-либо определенном порядке (в этом случае соединение мономеров осуществляется обязательно по типу «голова к хвосту»). Если же такой порядок в пространственном расположении отсутствует, то полимер стереонерегулярен.

Пространственное распределение атомов в макромолекуле, определяемое длинами соответствующих валентных связей и значениями валентных углов, называется конфигурацией макромолекулы. Порядок и способ чередования повторяющихся звеньев называется первичной структурой макромолекулы.

Вопросы регулярности и нерегулярности строения полимеров имеют не только теоретическое, но и практическое значение. Регулярность строения отражается на механических, физических и других свойствах полимеров. В противоположность стереоизомерам низкомолекулярных соединений полимерные стереоизомеры значительно отличаются друг от друга по свойствам. Стереорегулярные синтетические полимеры имеют более высокую температуру плавления, более высокую механическую прочность и др.

Целлюлоза является стереорегулярным природным полимером, цепь которого синтезируется в природе очень специфически.

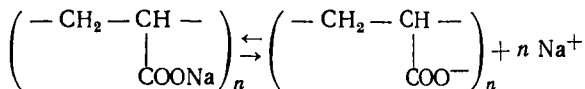
1.5. ПОЛЯРНЫЕ И НЕПОЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Полярными полимерами называются высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых имеют полярные группы. У таких полимеров плотность электронных облаков, образующих связь между атомами, распределена несимметрично. Степень полярности зависит от полярности групп, входящих в состав полимера, частоты и симметрии их расположения вдоль цепи молекулы. К полярным группам относятся группировки >C-OH , >C-COOH , >C-NH_2 , >C-Cl и др. В этих группах имеется полярная связь, т. е. связь атомов с разной электроотрицательностью. Полимер, содержащий полярные связи, будет полярным, если только нет компенсации диполей за счет симметрии молекул. Степень полярности оценивается значением дипольного момента, зависящим от расстояния между зарядами.

В макромолекулах, построенных по типу углеводов (по-

лиэтилен, полипропилен и др.), связи неполярны, так как дипольный момент их равен нулю. Типичными полярными полимерами являются целлюлоза, лигнин.

Среди полярных полимеров в отдельную группу выделяют полиэлектролиты — полимеры, у которых звенья содержат ионогенные группы. При их ионизации образуется полиион и низкомолекулярные ионы. Например, к полиэлектролитам можно отнести соли полиакриловой кислоты



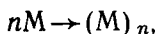
2. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Получают синтетические ВМС из низкомолекулярных соединений (мономеров) с помощью процессов полимеризации или поликонденсации.

Искусственные полимеры получают способом химической модификации природных полимеров с использованием так называемых полимераналогичных превращений (см. с. 74). Процессы образования ВМС в природе являются более сложными многоступенчатыми процессами с рядом промежуточных стадий. В них активную роль играют сложные ферментные системы. Следует заметить, что относительно ясные представления о процессах образования природных ВМС и в том числе основных компонентов древесины — углеводов и лигнина сформировались лишь к началу 60-х годов нашего столетия.

2.1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

П о л и м е р и з а ц и я — это процесс соединения малых молекул (мономера) в макромолекулы, происходящий с сохранением элементного состава и не сопровождающийся выделением побочных продуктов. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



где **M** — молекула мономера; *n* — число молекул мономера, образующих макромолекулу полимера (степень полимеризации).

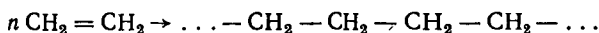
Следует заметить, что данное определение процесса полимеризации основано на использовании при классификации процессов синтеза полимеров формальных второстепенных признаков. Более правильной следует считать классификацию, основанную на особенностях истинных механизмов этих процессов, главным образом стадии реакций роста полимерной цепи. С этой точки зрения, п о л и м е р и з а ц и я — это процесс образования макромолекул полимеров, протекающий путем последовательного присоединения молекул моно-

мера (ненасыщенного или циклического) и сопровождающийся регенерацией реакционного центра после каждого акта роста полимерной цепи. Известны процессы образования полимеров, которые подобно реакции поликонденсации также сопровождаются выделением низкомолекулярного продукта, но протекают по механизму полимеризационных процессов. И, наоборот, известны поликонденсационные процессы, не сопровождающиеся выделением каких-либо низкомолекулярных продуктов.

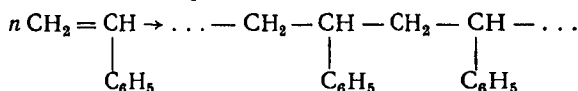
Исходные молекулы мономера должны быть ненасыщенными (т. е. содержать двойные или тройные связи) или же иметь неустойчивую циклическую структуру (содержать трехчленные или четырехчленные циклы и др.). При полимеризации мономера, содержащего в молекуле одну двойную связь, образуются полимеры линейного или разветвленного строения. Если полимер содержит две или более ненасыщенных связей, могут образоваться полимеры разветвленного или пространственного строения. На способность мономера к полимеризации оказывает влияние расположение ненасыщенных связей, а также характер, количество и расположение заместителей.

В зависимости от вида исходных мономеров различают гомополимеризацию и сополимеризацию (гетерополимеризацию). В качестве примеров гомополимеризации могут служить следующие реакции получения карбоцепных полимеров:

1. Получение полиэтилена

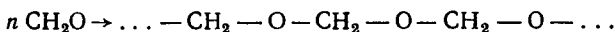


2. Получение полистирола

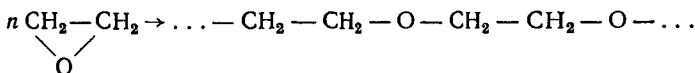


Примеры гомополимеризации с получением гетероцепных полимеров:

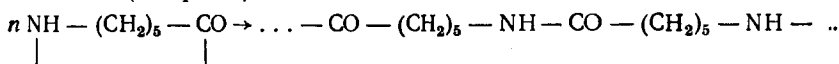
1. Полимеризация формальдегида с получением полиформальдегида



2. Полимеризация окиси этилена с получением полиэтиленоксида



3. Полимеризация капролактама с получением поликапролактама (капрона)



Сополимеризацией (гетерополимеризацией) называют процесс совместной полимеризации двух или более различных

мономеров с получением сополимеров. Подбирая различные соотношения мономеров, можно в широком диапазоне изменять свойства синтезируемых сополимеров.

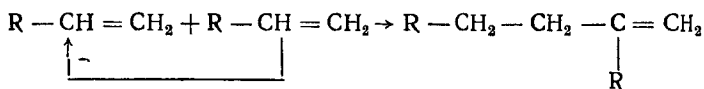
Сополимеризация имеет большое практическое значение. Во-первых, в процессе сополимеризации можно получать сополимеры со свойствами, какими не обладают гомополимеры, полученные из каждого мономера в отдельности. Во-вторых, некоторые непредельные соединения, не способные к раздельной полимеризации, легко полимеризуются совместно с другими непредельными соединениями.

Полимеризация может протекать по ступенчатому или цепному механизму.

2.1.1. СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Ступенчатая полимеризация протекает путем последовательного присоединения молекул мономера друг к другу, обычно за счет передвижения какого-либо подвижного атома или группы атомов (например, подвижного атома водорода). Атом водорода мигрирует от одной молекулы мономера к другой, присоединяясь по месту двойной связи.

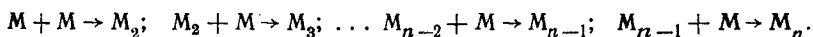
Первой стадией является образование димера



Далее образуется тример и т. д.

Образующиеся промежуточные продукты вполне устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции.

В общем виде процесс можно изобразить следующей схемой:



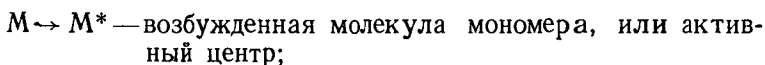
Ступенчатая полимеризация приводит к образованию сравнительно низкомолекулярных полимеров.

2.1.2. ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

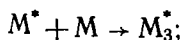
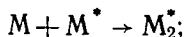
Чаще полимеризация протекает не по ступенчатому, а по цепному механизму.

Процесс цепной полимеризации, как любой цепной реакции, состоит из трех основных стадий:

1) возбуждение (или инициирование) молекул мономера — образование активного центра:



2) рост цепи:



.

$M_{n-1}^* + M \rightarrow M_n^*$ — возбужденная растущая молекула полимера;

3) обрыв цепи:

$M_n^* \rightarrow M_n$ — невозбужденная молекула полимера.

При цепной полимеризации на различных ее стадиях в реакционной смеси находятся только мономер и высокомолекулярный полимер и отсутствуют молекулы промежуточных размеров. С увеличением продолжительности процесса растет лишь число макромолекул полимера, т. е. степень завершенности реакции влияет только на выход полимера и не оказывает влияния на его молекулярную массу. Обычно длина макромолекул, получающихся при цепной полимеризации, очень велика, причём конечная степень полимеризации достигается почти мгновенно.

Активным центром цепной полимеризации может быть или свободный радикал, или ион. В зависимости от характера активного центра различают радикальную и ионную полимеризацию. Большинство мономеров способно к полимеризации по любому механизму (радикальному или ионному).

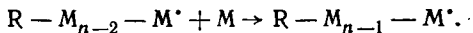
При радикальной полимеризации в первой стадии (возбуждение) под влиянием какого-либо физического или химического воздействия возникает свободный радикал (т. е. молекула или атом, имеющие неспаренные электроны).



Во второй стадии первичный свободный радикал реагирует с невозбужденной молекулой мономера и образует новый радикал, который снова взаимодействует с мономером и т. д. (рост цепи). Акт роста является гомолитической реакцией.



.



макрорадикал

Таким образом, растущая цепь сама является свободным радикалом (макрорадикалом).

Образовавшийся макрорадикал в третьей стадии превращается в неактивную молекулу полимера (обрыв цепи). Обрыв цепи происходит в результате исчезновения неспаренного электрона, как правило, в результате взаимодействия двух радикалов.

Процесс возбуждения мономера, т. е. превращения его в свободный радикал, требует затраты энергии. Этот процесс может происходить под влиянием тепла (термическая полимеризация), света (фотохимическая полимеризация), ионизирующих излучений (радиационная полимеризация), а также при введении так называемых инициаторов — посторонних радикалов или веществ, легко распадающихся на свободные радикалы (полимеризация под влиянием инициаторов).

При термической, фотохимической и радиационной полимеризации молекуле мономера непосредственно сообщается энергия и она переходит в активное состояние, образуя радикал. При полимеризации в присутствии инициаторов молекулы мономера переходят в возбужденное состояние под действием несущих энергию свободных радикалов, образовавшихся из инициатора. В качестве инициаторов обычно применяются перекиси, гидроперекиси и др.

Полимеризация в присутствии инициаторов (0,1—1% от массы мономера) отличается относительно небольшой энергией активации первой стадии процесса.

Обрыв цепи при радикальной полимеризации может произойти:

а) за счет столкновения двух макрорадикалов или столкновения макрорадикала с низкомолекулярным свободным радикалом (реакции рекомбинаций радикалов);

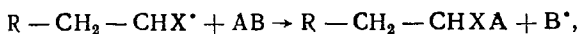
б) в результате диспропорционирования — перехода водорода от одного радикала к другому с образованием из двух радикалов двух устойчивых молекул, одна из которых будет иметь двойную связь;

в) в результате взаимодействия растущей цепи с посторонними химически активными примесями, которые могут присутствовать в мономере.

Химические вещества, обладающие способностью вступать в реакции со свободными радикалами и, таким образом, обрывать реакцию цепь, называются ингибиторами полимеризации. Механизм действия ингибиторов объясняют реакциями передачи цепи. Для получения однородного полимера с высокой молекулярной массой следует применять мономеры высокой чистоты. Ингибиторы полимеризации имеют большое значение в тех случаях, когда необходимо предотвратить возможную самопроизвольную полимеризацию, например непредельных углеводородов в бензинах, при хранении мономеров и т. п. Ингибиторы, введенные в очень малых количествах, прекращают или резко замедляют процесс полимеризации.

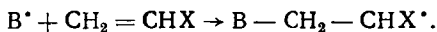
Цепная полимеризация сопровождается реакциями передачи цепи. Передача цепи происходит при взаимодействии активных центров или растущих радикалов с макромолекулами, активными примесями или растворителями. Макрорадикал может передавать цепь макромолекулам, молекулам мономера и дру-

гим насыщенным молекулам, например молекулам растворителя, по схеме



где АВ — насыщенная молекула.

Новый радикал В[•] может инициировать образование новой цепи



Ингибирование — это также передача цепи, но при этом новый радикал В[•] не способен продолжать цепь, он может либо присоединиться к полимерному радикалу и оборвать цепь, либо уничтожить активные центры.

При ионной полимеризации активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Акт роста цепи при этом происходит вследствие гетеролитической реакции раскрытия двойной связи или цикла, а растущая цепь является макроионом. Активные центры ионной полимеризации, как правило, существуют не в виде свободных ионов, а связаны с соответствующими противоионами. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, вызывающих образование ионов. Поэтому ионную полимеризацию называют также каталитической полимеризацией. Катализаторы в отличие от инициаторов радикальной полимеризации не расходуются в процессе полимеризации и не входят в состав полимера. Особенностью ионной полимеризации является очень высокая скорость реакции при низких температурах, что обусловлено низкой энергией активации процесса образования активных центров.

В зависимости от заряда образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

При катионной полимеризации в качестве активного центра образуется ион карбония — полярное соединение с трехвалентным углеродом, несущим положительный заряд. Катализаторами образования иона карбония служат вещества, отнимающие электроны (акцепторы электронов); к ним относятся протонные и апротонные кислоты — катализаторы Фределя — Крафтса (AlCl₃, BF₃, SnCl₄, TiCl₄ и др.). Во второй стадии по цепи передается положительный заряд и сама растущая цепь будет катионом. Обрыв цепи связан с отщеплением протона.

При анионной полимеризации в качестве активного центра образуется карбанион — соединение с трехвалентным углеродом, несущим отрицательный заряд. Катализаторами образования карбаниона служат вещества, отдающие электроны (доноры электронов) — щелочные и щелочноземельные металлы, металлоорганические соединения, амиды щелочных металлов и др. Во второй стадии (в стадии роста цепи) по цепи передается отрицательный заряд, т. е. сама растущая цепь будет анионом. Обрыв цепи может произойти при действии протона (иона водорода).

Ингибиторами при ионной полимеризации могут служить вещества, химически взаимодействующие с катализаторами и превращающие их в соединения, не способные к инициированию полимеризации.

В последнее время очень широкое распространение получила стереоспецифическая полимеризация с получением стереорегулярных полимеров. Она проводится в присутствии стереоспецифических катализаторов (Циглера-Натта). В состав этих катализаторов (комплексных) входят металлоорганические соединения и хлориды металлов (чаще всего металлоорганические соединения алюминия и хлориды титана, например $[\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$, $[\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ и т. п.).

2.2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

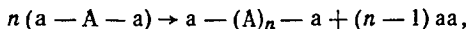
Поликонденсация — это процесс соединения молекул мономера (одинакового или разного строения) друг с другом, сопровождающийся изменением химического состава в результате выделения какого-нибудь простейшего низкомолекулярного вещества (например, воды, HCl , NH_3 и др.). Исходные молекулы мономера должны иметь несколько (не менее двух) функциональных групп (например, кислотных, спиртовых, аминогрупп и др.).

Более правильным следует считать определение процесса поликонденсации, основанное на особенностях механизма этого процесса, а не формального признака — выделения побочных продуктов.

Поликонденсация — это процесс образования макромолекул полимеров, протекающий путем химического взаимодействия молекул би- или более функциональных соединений друг с другом и сопровождающийся гибелью реакционных центров мономеров после каждого акта роста полимерной цепи.

В поликонденсационных процессах реакционные центры могут иметь различную химическую природу: функциональные группы, ионы, радикалы (бирадикалы), комплексы и т. д. В каждом акте роста полимерной цепи принимают участие два реакционных центра и каждый акт роста сопровождается гибелью двух реакционных центров. В отличие от полимеризации поликонденсация — это совокупность бимолекулярных реакций, кинетически не связанных друг с другом.

Процесс поликонденсации, в котором участвуют однородные мономеры, называется гомополиконденсацией. Этот процесс можно представить схематически следующим образом:

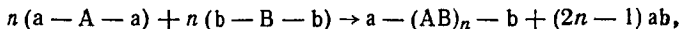


где $a - A - a$ — исходный мономер;

a — его функциональные группы.

Процесс поликонденсации, в котором участвуют разнородные мономеры, называется гетерополиконденсацией.

Схематически этот процесс можно представить так:



где $a-A-a$ и $b-B-b$ — исходные мономеры;
а и b — функциональные группы.

Процесс поликонденсации имеет следующие характерные особенности:

1. Процесс идет по ступенчатому механизму, т. е. исходные молекулы мономера последовательно и сравнительно медленно вступают в соединение друг с другом, и макромолекулы образуются постепенно. В отличие от цепной полимеризации в процессе поликонденсации высокомолекулярный полимер образуется только при очень высокой степени завершенности реакции (более 98 %). Таким образом, при поликонденсации от продолжительности реакции зависят и выход и молекулярная масса полимера.

2. Каждая стадия реакции не зависит от предшествующих актов (не идет самопроизвольно) и требует подвода энергии со стороны. Эта особенность является следствием гибели реакционных центров в каждом акте роста макромолекулы.

3. Реакция поликонденсации чаще всего обратима. Это означает, что одновременно протекают два процесса — образование продукта конденсации и его деструкция (разложение) при взаимодействии с отщепившимся низкомолекулярным продуктом, например гидролиз под действием воды, аммонолиз под действием аммиака и т. д. Вследствие обратимости процесса поликонденсации при определенных условиях устанавливается равновесие, которому соответствует образование продукта с определенной молекулярной массой. Как правило, продукты поликонденсации имеют меньшую молекулярную массу, чем продукты полимеризации. Для получения продуктов с более высокой молекулярной массой необходимо возможно быстрее и полнее удалять из сферы реакции отщепляющееся низкомолекулярное вещество.

По новейшим экспериментальным данным, существуют как необратимые поликонденсационные процессы, так и обратимые.

4. В отличие от обычных реакций конденсации с образованием низкомолекулярных веществ деструкция продукта поликонденсации может происходить не только под действием отщепляющегося низкомолекулярного вещества, но и под действием избытка одного из исходных мономеров. Происходит разрыв связей в цепи образовавшегося полимера (эфирных, амидных и т. д.) не только под действием продукта реакции (например, гидролиз под действием воды), но и под действием реагирующей кислоты (ацидолиз), фенола (фенолиз), спирта (алкоголиз), амина (аминолиз) и т. д. Следовательно, избыток одного из исходных мономеров также будет приводить к получению продуктов с более низкой молекулярной массой. Поэтому для получения продуктов с большей молекулярной массой необходимы эквивалентные соотношения исходных веществ.

5. Скорость реакции поликонденсации зависит от температуры, от природы и количества применяемого катализатора.

Если для полимеризации с образованием очень больших молекул всегда требуется вести процесс при низких температурах, то в случае поликонденсации приходится сталкиваться с двумя противоположными тенденциями. При повышении температуры наряду с увеличением скорости реакции всегда возникает возможность деструкции. Поэтому процесс нужно проводить при такой температуре, при которой реакция шла бы достаточно быстро и в то же время получались молекулы с достаточно большой молекулярной массой.

Кроме реакций деструкции при поликонденсации происходят и другие побочные реакции и в том числе реакции взаимодействия между цепями, приводящие к увеличению молекулярной массы. Установлено, что деструкции наиболее подвержены макромолекулы с большой молекулярной массой. Все это (деструкция и реакции между цепями) приводит к повышению молекулярной однородности полимера.

Примесь монофункционального соединения, способного вступать во взаимодействие с мономером, блокирует его функциональные группы и препятствует процессу поликонденсации. Соединения, способные блокировать одну из концевых функциональных групп полимера и вводимые в реакционную среду для регулирования молекулярной массы полимера, называются стабилизаторами.

Функциональность исходных мономеров оказывает большое влияние на строение и свойства получаемых полимеров. При поликонденсации бифункциональных соединений получают линейные полимеры. Если же в реакцию поликонденсации вступают мономеры с двумя или более функциональными группами, в результате реакции поликонденсации могут получиться полимеры пространственного строения. При этом процесс идет последовательно. Сначала образуются линейные полимеры — плавкие и растворимые, а затем эти продукты превращаются в пространственные полимеры — неплавкие и нерастворимые.

Некоторые мономеры в зависимости от условий реакции могут проявлять различную функциональность. Существуют также мономеры или системы мономеров, обладающие «скрытой» функциональностью. У них реакционные центры (в том числе и функциональные группы) образуются в процессе поликонденсации. Примером может служить система фенол—формальдегид.

Реакцию поликонденсации используют для синтеза различных классов гетероцепных и карбоцепных полимеров: фенолоальдегидных смол, мочевино- и меламинальдегидных смол, сложных полиэфиров, полиамидов и др.

2.3. СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ

Новые классы ВМС получают также на основе уже готовых полимерных веществ. Для этого используют два вида превращений:

1) полимераналогические превращения с заменой одних функциональных групп другими для придания полимерам новых свойств; строение и размер молекул полимера при этом практически сохраняются;

2) сшивание (мостикование) линейных полимеров с целью изменения свойств полимера в результате превращения его в пространственный (сетчатый).

Эти реакции будут рассмотрены в подразделе 7 «Химические реакции высокомолекулярных соединений».

3. ФИЗИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. ФОРМА МАКРОМОЛЕКУЛ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ. ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

Первоначально макромолекулы линейных полимеров представляли в виде длинных жестких палочек, что, однако, затрудняло объяснение ряда очень важных свойств полимерных материалов: сравнительно низкую температуру размягчения некоторых полимеров, поведение в растворах, высокую упругость, эластичность и др. Более поздние исследования формы молекул полимеров показали, что в большинстве случаев линейные макромолекулы обладают гибкостью. Однако правильное представление о форме макромолекул и о их гибкости оказалось возможным лишь с открытием особого вида движения в молекулах — внутреннего вращения.

Рассмотрим сначала явление внутреннего вращения на примере одного из простейших органических соединений — этана. В молекуле этана два атома углерода соединены друг с другом одинарной валентной связью: $\text{CH}_3\text{—CH}_3$. Валентности каждого углерода, связывающие его с тремя атомами водорода, направлены (в соответствии с тетраэдрической моделью атома углерода) под углами друг к другу $109^\circ 28'$.

Группы CH_3 в молекуле этана способны вращаться вокруг одинарной связи C—C . Такое вращение одной части молекулы относительно другой вокруг одинарной связи между атомами углерода получило название внутреннего вращения. Однако при низких температурах свободное вращение вокруг C—C -связи затруднено, так как различные положения групп CH_3 по отношению друг к другу энергетически неравноценны. Неравноценность обусловлена различными расстояниями между

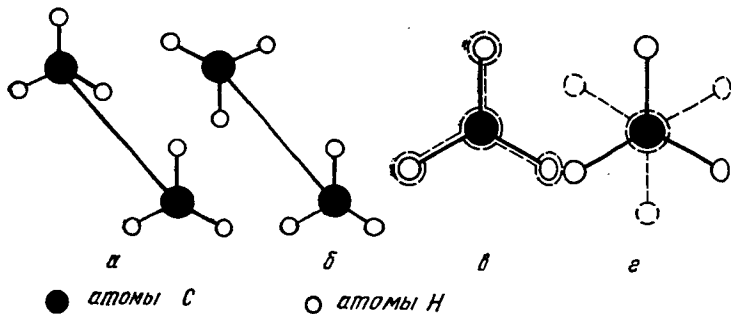


Рис. 1. Конформации этана:

неустойчивая форма (*цис*-конформация): *а* — пространственная модель; *в* — проекционное изображение; устойчивая форма (*транс*-конформация): *б* — пространственная модель; *г* — проекционное изображение

атомами водорода, принадлежащими разным группам CH_3 , при их различных положениях. Таким образом, вращение вокруг одинарных связей C—C является ограниченным.

Наиболее неустойчивым положением является такое, при котором атомы H двух групп CH_3 располагаются точно друг против друга. В этом случае силы отталкивания стремятся перевести атомы водорода в наиболее энергетически устойчивое положение (рис. 1).

Существуют две наиболее различающиеся по энергии формы молекулы: при минимуме энергии заторможенная форма — *транс*-конформация, а при максимуме энергии — заслоненная форма — *цис*-конформация (не следует путать с *транс*- и *цис*-конфигурациями).

Конформации — это энергетически неравноценные формы молекул, переходящие друг в друга без разрыва химических связей. Изменение формы молекул, происходящее в результате внутреннего вращения в молекулах и не сопровождающееся разрывом химической связи, называется конформационным превращением. Само явление существования энергетически различающихся форм молекулы, возникающих в результате внутреннего вращения, получило название поворотной изомерии.

Для перехода молекулы из устойчивого положения (с минимальным значением потенциальной энергии) в положение, соответствующее максимальному ее значению, необходимо преодолеть определенную энергию — потенциальный, или активационный, барьер вращения. Для молекулы этана потенциальный барьер вращения составляет примерно 11,7 Дж/моль (2,8 ккал/моль). Поэтому при низких температурах группы CH_3 не вращаются свободно вокруг связи C—C , а лишь вращательно колеблются на сравнительно небольшой угол (заторможенное, или ограниченное, вращение). При достаточно высокой температуре благодаря увеличению кинетической энергии про-

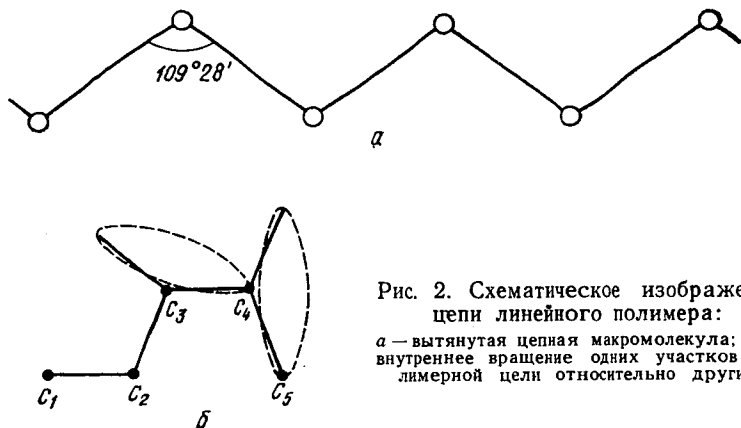


Рис. 2. Схематическое изображение цепи линейного полимера:

a — вытянутая цепная макромолекула; *б* — внутреннее вращение одних участков полимерной цепи относительно других

исходит преодоление энергетического барьера, и группы CH_3 начинают свободно вращаться вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Значение потенциального барьера зависит от имеющихся в молекуле заместителей.

Внутреннее вращение в молекуле не может разорвать химическую связь и изменить конфигурацию, т. е. превратить один стереоизомер в другой. Однако вращение одних участков молекулы относительно других вокруг одинарных связей $\text{C}-\text{C}$ меняет форму молекул. Следует подчеркнуть, что вращение возможно лишь вокруг одинарной связи. Если же атомы C соединены двойной ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) или тройной связью ($\text{CH}\equiv\text{CH}$), вращение невозможно. По энергетическим причинам в этих случаях вместо поворота легче происходит разрыв связей. Вследствие этого у соединений с двойной связью существуют устойчивые изомеры: *транс*- и *цис*-конфигурации.

Под конфигурацией понимают взаимное пространственное расположение атомов в молекуле, определяемое длиной связей и значением валентных углов и отражающее химическое строение молекулы. Конфигурация может изменяться только при повороте одной части молекулы относительно другой, сопровождающемся разрывом связи химической валентности. При этом один пространственный изомер (стереоизомер) превращается в другой, например *цис*-изомер — в *транс*-изомер или *D*-изомер — в *L*-изомер. Однако такое конфигурационное превращение (с разрывом химической связи) требует затраты большого количества энергии.

Цепочка полимера (линейная макромолекула) состоит из связанного одинарными валентными связями большого числа атомов углерода. Все углы между валентностями углерода (валентные углы) в этой цепочке имеют постоянное значение — $109^\circ 28'$. Следовательно, цепочка имеет зигзагообразную форму, причем она располагается не в плоскости, а в пространстве (рис. 2, *a*).

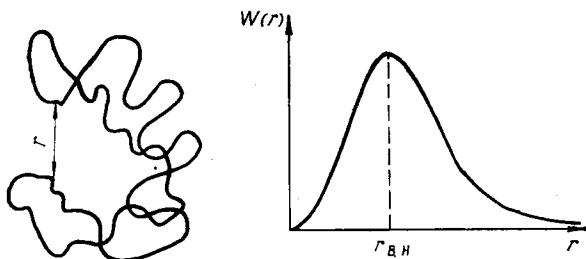


Рис. 3. Конформации гибкой цепи

Рис. 4. Кривая распределения макромолекул по расстояниям между их концами:

$W(r)$ — вероятность состояния макромолекул; r — расстояние между концами цепи; $r_{вн}$ — наиболее вероятное расстояние

Число связей С—С в макромолекулах полимеров очень большое. Внутреннее вращение одних участков полимерной цепи относительно других вокруг многочисленных связей С—С делает цепи гибкими, т. е. цепь может принимать большое число различных конформаций в тех пределах, которые допускают валентные углы (рис. 2, б).

Очень гибкие линейные макромолекулы могут даже свертываться в клубки, соответствующие наиболее выгодному энергетическому состоянию. Клубок — это беспорядочно свернутая молекула. Конформаций, которые может принимать гибкая макромолекула при свертывании, очень много, и степень свернутости цепей может быть различной. Чем выше гибкость, тем плотнее будут клубки. Наиболее значительное свертывание происходит в растворах.

Размеры клубка (свернутость цепи) оценивают средним расстоянием r между концами цепи (рис. 3). При этом одно и то же расстояние r может соответствовать различным конформациям. Для предельно вытянутого состояния цепи ($r=r_{\text{макс}}$) расстояние r равно длине макромолекулы (длине контура цепи). Для предельно свернутого состояния $r=0$.

Число возможных конформаций для данного расстояния r рассчитывают на основании законов статистической физики. Свернутые макромолекулы называют статистическими клубками. Предельно вытянутое состояние ($r=r_{\text{макс}}$) и предельно свернутое ($r=0$) мало вероятны. Вероятность же промежуточных состояний значительно больше. Наиболее вероятным оказывается состояние, соответствующее максимуму кривой распределения макромолекул по расстояниям между их концами (рис. 4).

На гибкость макромолекул влияют следующие факторы:

1. Температура. С повышением температуры гибкость повышается. При низких температурах макромолекулы стремятся принять вытянутую форму. Вытянутая форма в свою очередь способствует взаимной ориентации молекул, обеспечивает вы-

сокую плотность упаковки (поэтому у некоторых полимеров при охлаждении может происходить кристаллизация)

2. Молекулярная масса. С увеличением молекулярной массы число возможных конформационных превращений возрастает, так как увеличивается число связей $C-S$, вокруг которых происходит вращение.

3. Химическая природа полимера. Она определяет значение потенциального барьера вращения. Наиболее гибкими являются цепочки углеводов (особенно содержащие двойные связи рядом с одинарной), например каучука. Введение объемистых заместителей затрудняет вращение.

4. Нехимическое внутри- и межмолекулярное взаимодействие. Внутреннее вращение в полимерных цепях затормаживается взаимодействием атомов, не связанных химической связью. Возможно взаимодействие между атомами одной и той же цепочки (внутримолекулярное взаимодействие) и между атомами соседних цепей (межмолекулярное взаимодействие) за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей. При значительном межмолекулярном взаимодействии гибкость компенсируется силами межмолекулярного взаимодействия. На гибкость макромолекул существенное влияние оказывает концентрация раствора полимера, так как она определяет силы межмолекулярного взаимодействия.

Наличие в макромолекулах полярных заместителей, например групп $-OH$, $-COOH$, Cl и др., способствует увеличению внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия. При этом возрастает потенциальный барьер вращения и молекула становится малогибкой (повышается ее жесткость).

В гетероцепных полимерах за счет гетероатомов (кислорода, азота) также может возникать сильное межмолекулярное взаимодействие, особенно в случае образования между цепями водородных связей. К полимерам, имеющим цепи ограниченной гибкости, можно отнести поливинилхлорид, полиамиды, целлюлозу и др.

3.2. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

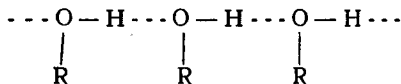
Межмолекулярные силы, или силы Ван-дер-Ваальса, оказывают значительное влияние на многие свойства химических соединений — физическое состояние, температуры плавления и кипения, плотность. У ВМС роль межмолекулярных сил особенно велика. Межмолекулярные силы, как и обычные валентные, имеют электрическую природу, но в отличие от последних не обладают свойством насыщаемости и не связаны с переходом или значительными смещениями электронов.

Существует три типа сил Ван-дер-Ваальса. Для полярных молекул межмолекулярные силы обусловлены взаимодействием диполей соседних моле-

кул, которое приводит к их взаимной ориентации (ориентационное взаимодействие). Возможно также притяжение полярной молекулой неполярной молекулы в результате поляризации и возникновения индуцированного диполя (индукционное, или деформационное, взаимодействие). Кроме того, силы притяжения действуют между любыми молекулами — это так называемые дисперсионные силы. Эти силы имеют квантово-механическую природу (притягиваются диполи, возникающие в любых молекулах вследствие наличия в атомах некоторого расстояния между ядром и электроном).

Межмолекулярные силы (силы Ван-дер-Ваальса) значительно слабее обычных валентных сил, причем межмолекулярное взаимодействие быстро уменьшается с увеличением расстояния между молекулами.

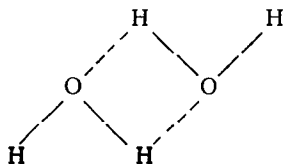
Промежуточное положение между химическим и нехимическим взаимодействиями занимает взаимодействие, приводящее к образованию водородной связи. Водородная связь встречается в таких соединениях, в молекулах которых водород связан с электроотрицательными атомами (кислородом, азотом, фтором, в меньшей степени хлором, серой и др.). Атом водорода имеет значительно меньшие размеры по сравнению с атомами других элементов. Связанный с электроотрицательным атомом (например, с кислородом) атом водорода при сближении с другой молекулой притягивается ее электроотрицательным атомом. Такая форма связывания двух электроотрицательных атомов через водород называется водородной связью.



С точки зрения квантовой химии водородную связь рассматривают как протон, поделенный между двумя свободными (неподеленными) парами электронов электроотрицательных атомов.

Водородную связь способны образовывать группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $>\text{CO}$, $>\text{NH}$ и др.

С образованием водородной связи связана ассоциация молекул, например воды:



Водородная связь значительно (в 15—20 раз) слабее валентных сил, но прочнее сил Ван-дер-Ваальса. Энергия водородной связи составляет обычно 17—34 кДж/моль (4—8 ккал/моль), тогда как энергия Ван-дер-Ваальсового взаимодействия обычно около 4 кДж/моль (1 ккал/моль). Водородная

родные связи образуются лишь при сближении электроотрицательных атомов, связанных с водородом, на определенное расстояние. Так, для гидроксильных групп это расстояние должно быть не более $(2,7 \div 2,8) 10^{-8}$ см ($2,7—2,8$ А). В зависимости от расстояния прочность водородной связи различна: при расстоянии $2,7 \cdot 10^{-8}$ см ($2,7$ А) энергия связи составляет $17—19$ кДж/моль ($4—4,5$ ккал/моль) — «слабая» связь, при расстоянии $1,5 \cdot 10^{-8}$ см ($1,5$ А) $29—31$ кДж/моль ($7—7,5$ ккал/моль) — «сильная» связь.

Межмолекулярное взаимодействие и главным образом водородные связи в значительной мере определяют многие свойства ВМС (высокую вязкость растворов, особенности растворения, механические свойства, способность образовывать нити и т. д.).

У ВМС при большой молекулярной массе суммарный эффект межмолекулярных сил может оказаться весьма значительным и даже превосходить валентные силы, что является одной из важнейших особенностей ВМС, отличающих их от низкомолекулярных соединений. Межмолекулярные силы определяют так называемую энергию когезии вещества. Энергия когезии — это энергия, которую необходимо преодолеть для удаления молекулы из жидкого или твердого агрегата. По мере возрастания молекулярной массы энергия когезии увеличивается. Когда она превышает энергию химической связи, вещество при нагревании разлагается без испарения. Этим и объясняется неспособность ВМС переходить в парообразное состояние.

Межмолекулярное взаимодействие максимально проявляется, когда макромолекулы расположены параллельно друг другу и на близких расстояниях (плотно упакованы).

Водородные связи могут быть изучены методом инфракрасной спектроскопии.

При наличии водородной связи в ВМС в его ИК-спектре вместо узкой полосы поглощения, соответствующей данной функциональной группе (имеющей атом водорода, связанный с электроотрицательным атомом), наблюдается более широкая и менее интенсивная полоса поглощения, максимум которой сдвинут в сторону более длинных волн. Так, свободные гидроксильные группы дают полосу поглощения при длине волны $1,4—1,5$ мкм. Колебания гидроксильных, вовлеченных в водородную связь, характеризуются более слабой и размытой полосой поглощения, смещенной в сторону больших длин волн (меньших частот) — примерно $1,5—1,6$ мкм. Очень важную роль ИК-спектроскопия сыграла при изучении водородных связей в целлюлозе и ее взаимодействия с водой (см. ниже с. 100 и 115).

3.3. ПОНЯТИЕ ОБ АГРЕГАТНЫХ И ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ ВЕЩЕСТВА

Различают агрегатные и фазовые состояния вещества. Каждое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Эти состояния отличаются

друг от друга характером движения молекул или атомов (характером их взаимодействия) и плотностью их упаковки. Существование тела в том или ином агрегатном состоянии определяется соотношением энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового движения.

Для газообразного состояния характерно энергичное движение молекул и малая плотность упаковки, причем взаимодействие между молекулами очень слабое. Расстояния между молекулами велики, поэтому возможны лишь соударения молекул, т. е. существует свобода движения частиц.

Для твердого состояния характерны небольшие расстояния между молекулами (высокая плотность упаковки) и малая подвижность молекул. В твердом состоянии вещество способно сохранять форму; поступательное и вращательное движение частиц отсутствуют, имеется только колебательное движение. В твердом агрегатном состоянии энергия межмолекулярного взаимодействия намного превышает энергию теплового движения молекул.

Жидкое агрегатное состояние занимает промежуточное положение. По характеру движения молекул жидкости приближаются к газам, а по плотности упаковки — к твердым телам. В жидком состоянии взаимодействие между частицами слабое; частицы могут не только колебаться, но и совершать поступательное и вращательное движения. Форму жидкость не сохраняет. В жидком агрегатном состоянии энергия межмолекулярного взаимодействия сравнима с энергией теплового движения молекул.

С особенностями агрегатных состояний связаны физические свойства вещества. Изменение агрегатного состояния сопровождается изменением ряда физических свойств. Однако не всегда изменению агрегатного состояния сопутствует скачкообразное изменение термодинамических свойств, т. е. не всегда изменение агрегатного состояния является фазовым переходом (изменением структуры).

В понятии структуры термин фаза означает определенный порядок во взаимном расположении молекул. Структурное понятие фазы следует отличать от термодинамического понятия. В термодинамике фазой называют часть системы, отделенную от другой части поверхностью раздела и отличающуюся от нее термодинамическими свойствами. Для низкомолекулярных веществ оба эти понятия совпадают, а у ВМС не всегда.

Различают три фазовых состояния: кристаллическое, аморфное (жидкое) и газообразное.

Кристаллическое фазовое состояние характеризуется упорядоченностью атомов, ионов или молекул в трех пространственных направлениях (т. е. наличием кристаллической решетки) на большом расстоянии, превышающем размеры молекул в сотни и тысячи раз (дальний порядок). Аморфное

(жидкое) фазовое состояние характеризуется упорядоченностью молекул на небольших расстояниях, соизмеримых с размерами молекул, т. е. ближним порядком, причем этот ближний порядок неустойчив. Кристаллические вещества анизотропны, а аморфные изотропны. Изотропность или анизотропность свойств полимеров проявляется в отношении их к механическим, электрическим и тепловым воздействиям. В аморфном (жидком) фазовом состоянии могут находиться вещества в двух агрегатных состояниях, а именно: 1) все вещества при температуре выше температуры плавления (жидкие) и 2) все твердые аморфные вещества, которые принято называть стеклообразными (или стеклами). Для них характерно отсутствие кристаллической решетки. Твердому агрегатному состоянию могут в свою очередь соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (т. е. жидкое фазовое состояние — стеклообразное). Газообразное фазовое состояние практически совпадает с газообразным агрегатным состоянием.

Полимерные вещества не могут быть переведены в газообразное состояние, так как у всех полимеров температура кипения выше температуры разложения (деструкции). Поэтому все состояния полимеров конденсированные, т. е. они могут находиться только в двух агрегатных состояниях — жидком и твердом и в двух фазовых состояниях — кристаллическом и аморфном (жидком) ¹.

3.4. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

Структуру, возникающую в полимерах в результате различной укладки молекул, принято называть надмолекулярной.

Надмолекулярная структура — это физическая структура полимерных тел, обусловленная различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул. При рассмотрении физической структуры (фазовых состояний) полимеров обнаруживается ряд особенностей, связанных с большим размером макромолекул. При этом сложность структуры полимеров часто приводит к противоречиям в ее толковании.

Первые представления о структуре полимеров сложились сразу же после того, как было обнаружено, что эти вещества состоят из очень длинных гибких цепных молекул. Первоначально казалось очевидным, что образование регулярных кристаллических структур у ВМС невозможно. Однако результаты исследований с применением методов двойного лучепреломления, рентгенографии и др. свидетельствовали о наличии у

¹ При рассмотрении фазовых состояний полимеров лучше избегать термина жидкое фазовое состояние и пользоваться термином аморфное фазовое состояние.

некоторых полимеров кристаллической решетки. Поэтому кристаллические полимеры стали представлять не как большие сформировавшиеся (ограниченные) кристаллы, а как упорядоченные кристаллические области, в которых отдельные участки цепных макромолекул располагаются параллельно друг другу на близких расстояниях с образованием кристаллической решетки. Размеры таких областей малы по сравнению с длиной цепных молекул, поэтому допускалось, что макромолекулы проходят через ряд кристаллических и аморфных областей. Иногда даже стали отождествлять понятия упорядоченности и кристалличности. Аморфное состояние в полимерах считали неупорядоченным, хаотическим.

В последнее время представления о кристаллических полимерах несколько изменились, так как были получены единичные микрокристаллы многих ВМС, обладающие характерной геометрической формой, но механизм их образования иной, чем у низкомолекулярных соединений. В результате проведенных исследований было уточнено понятие о кристалличности полимеров. Одновременно изменилось и представление об аморфных полимерах. Было установлено, что процессы кристаллизации полимеров могут происходить лишь в ранее упорядоченных системах, а простейшие явления упорядочения макромолекул (возникновение надмолекулярных структур) происходят и в аморфных полимерах.

Все эти вопросы имеют большое практическое значение. От надмолекулярной структуры зависят свойства полимеров. Кристаллические полимеры обладают более высокой прочностью, чем аморфные, более благоприятными свойствами для получения пленок, волокон и т. д.

3.4.1. АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время считают, что в аморфных полимерах нет полной хаотичности в расположении макромолекул. У полимеров и в аморфном состоянии существуют определенные элементы надмолекулярной структуры, однако упорядоченность аморфных полимеров недостаточна для образования трехмерной решетки. Наблюдается лишь взаимная ориентация цепей при отсутствии ориентации звеньев.

Следует отметить, что «антиэнтропийная» тенденция к самоупорядочению объясняется самой природой полимеров. Как подчеркивал В. А. Каргин, аморфные полимеры — это наиболее упорядоченные аморфные вещества. Одним из видов надмолекулярной структуры аморфных полимеров является глобулярная структура. Макромолекулы свертываются в сферические частицы — глобулы. Глобулы могут также содержать не одну, а несколько макромолекул. Строение самой глобулы является беспорядочным. Такие глобулы можно наблюдать в электрон-

ном микроскопе¹. Глобулы обычно образуются у тех полимеров, молекулы которых не несут заряда.

Отталкивание одноименных зарядов приводит к распрямлению цепей. Из распрямленных цепей образуется другая надмолекулярная структура — пачки. Пачечные образования также типичны для аморфных полимеров. Расположение молекул в пачках может быть параллельным или спиральным.

Пачки и глобулы могут переходить друг в друга, например при изменении природы растворителя, при механическом воздействии и т. д. Они подвергаются дальнейшей агрегации, приводящей к образованию более сложных и крупных элементов надмолекулярной структуры. При слиянии пачек высокоэластичных полимеров могут возникать фибриллы. Из одного и того же полимера в зависимости от условий можно получить и глобулярный и фибриллярный полимер.

3.4.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Кристаллическое состояние полимеров характеризуется трехмерным порядком расположения макромолекул (рис. 5). При этом такой порядок должен быть как в расположении цепей, так и в расположении отдельных звеньев. Кристаллические полимеры могут образовывать единичные кристаллы, подобные кристаллам низкомолекулярных соединений, но только малых размеров и кристаллические области (кристаллиты). Последние не видны в микроскоп, но могут быть обнаружены по данным рентгеноструктурного анализа.

Расположение макромолекул не зависит от формы кристаллических образований; оно одинаково как в монокристаллах, так и в кристаллитах. Оси макромолекул параллельны друг другу. При образовании кристаллических полимеров осуществляется принцип плотной упаковки молекул.

Кристаллические области (кристаллиты), как и единичные кристаллы (монокристаллы), характеризуются параметрами элементарной кристаллической ячейки, наименьшей повторяющейся единицы, из которой построена решетка. Полимерная цепь проходит через большое число элементарных ячеек.

Кристаллические тела анизотропны, т. е. они в различных направлениях проявляют разные свойства (механические, оптические и др.)

Способность полимеров к кристаллизации определяют следующие факторы.

¹ Электронные микрофотографии различных видов надмолекулярных структур аморфных полимеров приведены в монографии В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского «Краткие очерки по физико-химии полимеров», М., «Химия», 1967 (см. рис. 1—8). Там же на рис. 15—22 показаны различные кристаллические структуры.

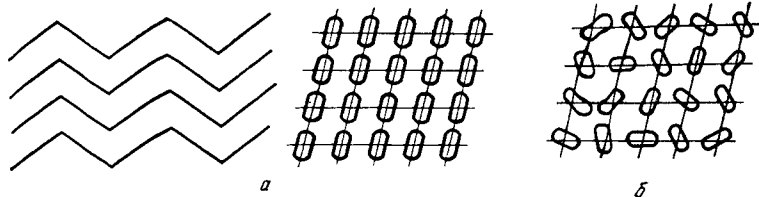


Рис. 5. Схемы расположения макромолекул и звеньев:
 а — в кристаллическом полимере; б — в отсутствии кристаллической решетки

1. Регулярность цепи полимера. Так как одно из трех пространственных измерений кристаллической решетки должно совпадать с осью макромолекулы, в самой цепи должен присутствовать дальний порядок, т. е. цепь должна быть регулярной (стереорегулярной).

2. Гибкость цепи полимера. Кристаллизуются могут полимеры с достаточно гибкими цепями. Кристаллизация жестких цепей затруднена. При кристаллизации полимер должен быть охлажден до температуры кристаллизации, при которой движения звеньев уже не препятствуют их ориентации. Однако энергия теплового движения должна быть достаточной для их перегруппировки. При температуре кристаллизации обеспечивается оптимальная гибкость цепей.

3. Плотность упаковки молекул. В кристаллической решетке должна соблюдаться максимальная плотность упаковки макромолекул. Возможны три вида плотной упаковки: 1) плотная упаковка шаров (глобул), 2) упаковка спиралевидных молекул, 3) упаковка распрямленных цепей (в последнем случае не должно быть больших разветвлений). Полярные заместители при этом вызывают два противоположных эффекта: увеличивая притяжение, способствуют плотной упаковке; уменьшая гибкость цепи, затрудняют плотную упаковку. Характер упаковки зависит от того, который из указанных эффектов превалирует.

Процесс кристаллизации полимеров происходит с постепенным образованием надмолекулярных структур, причем кристаллические модификации в полимерах значительно многообразнее, чем в низкомолекулярных веществах.

Полимеры на аморфные и кристаллические четко разделить трудно, так как в аморфных полимерах, как уже говорилось выше, может наблюдаться высокая степень упорядоченности макромолекул и, наоборот, в кристаллических полимерах всегда присутствуют менее упорядоченные области. Полимерные кристаллиты по сравнению с кристаллами низкомолекулярных веществ обладают значительно меньшей упорядоченностью структуры, что затрудняет установление границы между аморфным и кристаллическим состоянием полимеров. Поэтому окончательной теории строения кристаллических полимеров пока еще нет и мнения различных исследователей по этому вопросу не всегда совпадают.

Исторически сложились две основные теории кристаллической структуры полимеров.

Согласно первой, более старой (мицеллярной) теории кристаллический полимер рассматривается как двухфазная система. В таком полимере содержатся упорядоченные и неупорядоченные области. При этом упорядоченные области рассматриваются как кристаллическая фаза, а неупорядоченные (менее упорядоченные) — как аморфная. Следовательно, кристаллический полимер считается полукристаллическим, или аморфно-кристаллическим, содержащим кристаллическую и аморфную фазы. Надмолекулярную структуру полукристаллических (аморфно-кристаллических) полимеров объясняют моделью «бахромчатой фибриллы» (Хирл, Фрей-Висслинг). Согласно этой модели (рис. 6), в полукристаллическом полимере образуются фибриллы, в которых чередуются кристаллические участки (кристаллиты, или мицеллы) и аморфные. «Бахрому» образуют участки цепей, переходящие из фибриллы в фибриллу (на рис. 6, *a* не показаны). Цепи в фибриллах часто ориентируются по спирали. Макромолекулы много длиннее кристаллитов (кристаллических участков). Подобную структуру многие исследователи приписывают природным волокнам (шелку, целлюлозным волокнам).

Другие исследователи (Каргин, Китайгородский, Слонимский) считают эту модель неудовлетворительной и рассматривают кристаллические полимеры как однофазную кристаллическую систему. Присутствующие в кристалличе-

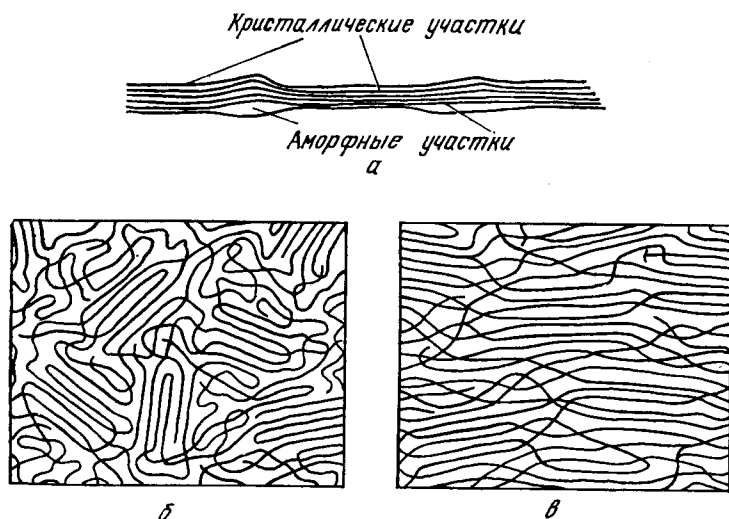


Рис. 6. Схемы строения аморфно-кристаллических полимеров:
a — схема «бахромчатой» фибриллы; *б* — неориентированный аморфно-кристаллический полимер; *в* — ориентированный аморфно-кристаллический полимер

ских полимерах менее упорядоченные области рассматриваются по этой теории как дефекты кристаллической решетки, не являющиеся отдельной фазой. Как отдельную фазу в кристаллическом полимере можно обнаружить аморфную фазу (например, глобулы), являющуюся примесью, которую можно отделить от кристаллического полимера.

Таким образом, в теории строения кристаллических полимеров, рассматривающей их как однофазную систему, нет различия между структурным и термодинамическим понятиями фазы. По этой теории между кристаллической фазой и аморфной (как примесью) существует поверхность раздела.

Однако противопоставлять эти две теории нельзя, так как накопившийся к настоящему времени большой экспериментальный и теоретический материал в области изучения фазовых состояний полимеров показывает, что отдельные полимеры могут быть получены полностью аморфными или полностью кристаллическими, но большинство известных полимеров после кристаллизации всегда сохраняет области с малоупорядоченной аморфной структурой, следовательно, такие полимеры являются частично кристаллическими (полукристаллическими).

Для характеристики полимеров используют понятие степени кристалличности (коэффициента кристалличности). Степень кристалличности показывает, какая часть полимера входит в кристаллическую область.

Строение кристаллических полимеров можно лучше всего объяснить, используя обе теории. Так, высококристаллический полимер можно рассматривать как однофазную кристаллическую систему с дефектами решетки. Кристаллизация такого полимера (из раствора или расплава) обычно происходит с образованием монокристаллов, часто через стадию складывания цепей (см. ниже). Для полимеров со средней или низкой степенью кристалличности можно применять мицеллярную теорию, рассматривающую полимер как двухфазную систему, состоящую из кристаллитов (мицелл), вкрапленных в аморфную фазу (рис. 6). При этом кристаллиты таких полимеров могут иметь и складчатую структуру.

Кристаллизация полимеров с образованием монокристаллов (наиболее совершенной формы кристаллизации полимеров) описывается теорией Каргина. Согласно этой теории основой кристаллического строения является пачечная структура. Пачка, образованная из макромолекул различной длины, не является еще кристаллической частицей. Пачка намного длиннее макромолекулы. У регулярных полимеров при соответствующей температуре в пачках происходит кристаллизация (необходимый поворот звеньев) и образуется правильная кристаллическая решетка. Дальнейшая кристаллизация характеризуется построением более сложных форм многоступенчатой надмолекулярной структуры. Сначала пачки путем многократного поворота на 180° складываются в ленты (образуется складчатая структура). Ленты далее обра-

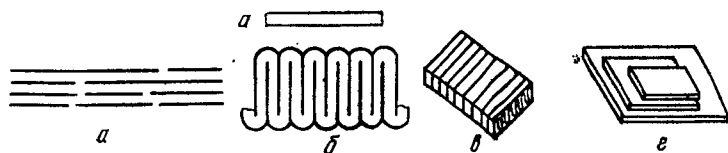


Рис. 7. Стадии кристаллизации полимера:
а — пачка; б — лента; в — пластина; г — пластинчатый кристалл

зуют плоские пластины, или лепестки. Направление главных цепей валентностей в макромолекулах, уложенных в пластину, оказывается перпендикулярным к ее плоскости. Пластины часто наслаиваются друг на друга, образуя пластинчатые кристаллы различной формы. Стадии кристаллизации схематически изображены на рис. 7. Пластинчатые монокристаллы получены для таких полимеров, как полиэтилен, полипропилен, поликаприамид, ацетат целлюлозы и др.

В полимерах широко развит полиморфизм, т. е. возникновение разных кристаллических типов. Кристаллические пластины представляют наиболее простую форму кристаллизации полимеров из растворов. Кроме пластинчатого механизма кристаллизации, возможен фибриллярный механизм. При кристаллизации по фибриллярному механизму (складчатость при этом может отсутствовать) пачки макромолекул укладываются вдоль фибрилл. Для некоторых полимеров свойствен только один механизм кристаллизации, для других — оба механизма.

Кристаллизация не всегда идет до образования единичных пластинчатых кристаллов. Чаще она прерывается на промежуточной стадии — на образовании лент. Затем эти структурные элементы укладываются в сферолиты — кинетически незавершенные кристаллы. Размеры сферолитов колеблются от десятых долей микрометра до нескольких миллиметров и более. Они представляют сферические симметричные поликристаллические образования, состоящие из большого числа отдельных кристаллитов.

Найдены и другие кристаллические структурные образования, которые подробно еще не изучены.

Исследования кристаллической структуры полимеров имеют не только теоретический, но и практический интерес. Установлено, что тип кристаллической структуры оказывает значительное влияние на механические свойства полимеров. При деформациях легче всего разрушаются крупные структурные элементы и труднее микрокристаллические.

Некоторые кристаллические полимеры могут быть получены в так называемом ориентированном состоянии. Это состояние характеризуется взаимосвязанной ориентацией всех кристаллитов в образце, образующих текстуру, обладающую анизотропией свойств. Ориентированную кристаллическую структуру имеют промышленные волокна и пленки.

Наиболее распространена аксиальная (осевая) текстура. В этом случае продольные оси всех кристаллитов параллельны прямой, называемой осью текстуры. При этом оси всех макромолекул оказываются параллельными

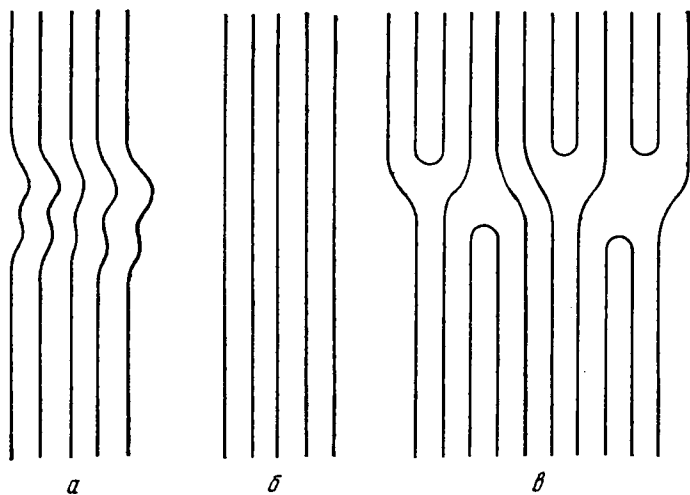


Рис. 8. Схематическое изображение структуры ориентированных полимеров: а — 100% проходных молекул; б — 100%-ная кристалличность; в — проходных молекул меньше 100%

друг другу. В реальных случаях строгой параллельности нет — всегда наблюдается некоторый разброс в ориентациях макромолекул и кристаллитов, который характеризуют степенью ориентации. Аксиальной кристаллической структурой обладают все природные и химические (искусственные и синтетические) волокна. Природные волокна представляют собой биологически ориентированные полимерные объекты. Ориентация в химических волокнах может быть достигнута искусственно, например вытягиванием неориентированных образцов.

Наиболее распространенной формой надмолекулярной структуры в ориентированных полимерах считается фибрилла — длинная нить, вдоль оси которой (иногда по спирали) направлены оси макромолекул. Длина фибриллы намного больше ее поперечника. Фибрилла имеет сложное строение. Вдоль оси фибриллы чередуются кристаллические и аморфные участки. Фибриллы идут примерно параллельно друг другу вдоль оси ориентации. Причины фибриллизации до конца еще не выяснены. Ниже будет подробно рассмотрено строение целлюлозных фибрилл (см. с. 101).

Исследование свойств ориентированных полимеров показало, что аморфные прослойки, имеющиеся в фибриллах, повышают механические свойства полимеров: сочетаются прочность и эластичность. Замечено также, что прочность тем выше, чем больше содержание „проходных“ макромолекул, т. е. таких молекул, которые переходят из одного кристаллита в другой через аморфную прослойку. При отсутствии аморфных прослоек (100%-ная кристалличность, например в монокристалле) полимер будет прочным, но неэластичным. Если проходных молекул менее 100%, прочность полимера снижается. Структуры ориентированных полимеров схематически показаны на рис. 8.

Следует заметить, что в ориентированном состоянии могут существовать и некоторые аморфные полимеры. В этом случае макромолекулы имеют определенную направленность, но кристаллическая решетка отсутствует.

3.5. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

При изучении структуры полимеров применяются все методы структурного анализа (рентгенография, ИК-спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, электронография, электронная микроскопия, калориметрия, оптические и диэлектрические методы) с теми или иными модификациями, а также термомеханические методы. Наилучшие результаты при изучении надмолекулярной структуры полимеров дает комбинация рентгенографических, электронномикроскопических, спектроскопических и оптических методов.

3.5.1. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Метод электронной микроскопии получил широкое распространение при изучении структуры полимеров, в частности целлюлозы. Электронный микроскоп позволяет изучать взаимное расположение цепей на всем их протяжении, а также форму молекул. Для электронномикроскопического исследования полимеров применяются либо тонкие пленки (получаемые выливанием очень разбавленных растворов на поверхность воды или другой жидкости), либо тонкие срезы (на тонких срезах изучалось, например, строение целлюлозных волокон и клеточных стенок древесины). Кроме того, в последнее время стали применять так называемый метод реплик (копий). Для получения копий исследуемой поверхности напыляют на нее уголь или кварц; изготавливаются также твердые пластмассовые копии исследуемых поверхностей. Для лучшего выявления рельефа исследуемой поверхности или реплики используют способ затенения их металлом.

Электронномикроскопические исследования показали, что ориентированным полимерам присуще фибриллярное строение, фибриллы расположены примерно параллельно друг другу вдоль оси ориентации.

Сравнение электронных микрофотографий с рентгенографическими данными позволяет определить степень ориентации целлюлозных волокон, т. е. направление кристаллитов относительно оси волокна.

3.5.2. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Рентгеноструктурный метод основан на способности кристаллов вызывать рассеяние и интерференцию рентгеновских лучей.

Рентгеновские лучи способны к дифракции, а кристаллы служат естественной дифракционной решеткой. Атомы или молекулы в кристалле располагаются строго закономерно, образуя трехмерную пространственную кристаллическую решетку,

которая характеризуется параметрами элементарной кристаллической ячейки. Расстояния между плоскостями кристаллической решетки, определяющие размеры элементарной ячейки, такого же порядка, как и длина волны рентгеновского излучения. Поэтому кристаллическая решетка и ведет себя подобно дифракционной решетке.

Если пучок рентгеновских лучей направить на монокристалл, происходит явление дифракции и помимо первичного пучка лучей возникает ряд дифрагированных лучей, которые представляют собой результат сложения амплитуд вторичных волн, рассеянных электронами кристаллического вещества без изменения частоты (интерференция рассеянных лучей). Рентгеновские лучи рассеиваются электронами и получаемая при рассеянии дифракционная картина отражает трехмерную периодичность распределения электронных плотностей в кристалле (электронная плотность высока в месте расположения атомов и низка в пространстве между ними). Интерферируемые лучи регистрируют или счетчиком рентгеновских квантов, или фотографическим способом.

Русский ученый Вульф и английский физик Брэгг (одновременно и независимо друг от друга) вывели основной закон рентгенографии, используя аналогию с законом зеркального отражения лучей. Они предположили, что рентгеновские лучи частично отражаются от полупрозрачных для них плоскостей кристаллической решетки. Отраженные от параллельных плоскостей лучи усиливают друг друга (интерферируют) лишь в определенных условиях, т. е. при отражении в строго определенных направлениях, когда система находится в «отражающем положении». Эти направления могут быть вычислены по уравнению Вульфа — Брэгга

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где n — порядок отражения (целое число);

d — постоянная решетки;

θ — угол скольжения;

λ — длина волны рентгеновских лучей.

Зная угол θ и длину волны рентгеновских лучей λ , по уравнению Вульфа — Брэгга можно определить постоянную решетки d , а затем и параметры элементарной кристаллической ячейки.

Существуют три основных метода рентгеноструктурного анализа: метод Лауэ, метод вращения кристалла и метод Дебая (порошковый метод). Из них к ВМС применим только последний, так как первые два требуют использования достаточно больших монокристаллов.

Однако способ Дебая оказался мало пригодным для расшифровки структуры кристаллов, в которых постоянные решетки в трех пространственных направлениях (d_1 , d_2 и d_3) неодина-

ковы. В этом случае иногда очень трудно установить принадлежность рефлексов на дебаеграмме той или иной системе плоскостей и поэтому трудно измерить d_1 , d_2 , d_3 . В случае ВМС (и в том числе целлюлозы) порошковый метод Дебая применяют чаще лишь для качественной характеристики.

Для точного измерения трех постоянных решетки полимеров применяют метод просвечивания пленки или целого волокна. В случае ориентированных волокон с аксиальной текстурой получается рентгенограмма волокнистой структуры, или текстур-рентгенограмма. Расшифровав рентгенограмму, вычисляют постоянные решетки в трех пространственных направлениях, а затем размеры элементарной кристаллической ячейки. По известным размерам элементарной ячейки, а также плотности и молекулярной массе вещества находят число молекул (для полимеров число звеньев) в ячейке. Затем определяют координаты всех атомов в элементарной ячейке. Далее, зная конфигурацию молекулы, определяют характер упаковки молекул в кристалле, т. е. строят модель элементарной кристаллической ячейки. Однако не для всех ВМС удается довести исследование до конца и полностью определить структуру кристаллического полимера, но для некоторых полимеров (для полиэтилена, целлюлозы и др.) модели элементарных кристаллических ячеек установлены.

Рентгенографический метод исследования позволяет вычислить не только размеры элементарной кристаллической ячейки, но и размеры кристаллитов.

Для определения размеров кристаллитов используется зависимость между размерами кристаллических частиц и шириной интерференционных линий на рентгенограммах. Частицы размером более $5 \cdot 10^{-6}$ см (500 Å) ведут себя как бесконечно большие и дают тонкие четкие линии. При уменьшении размера частиц интерференционные линии становятся шире. Однако такой метод определения нельзя считать достаточно точным.

В настоящее время для определения размера, формы и расположения кристаллов применяется специальный метод дифракции рентгеновских лучей под малыми углами с получением характерных рентгенограмм.

Другой областью применения рентгеновских методов является изучение ориентации и степени упорядоченности макромолекул.

Как уже говорилось, ни один кристаллический полимер не является полностью кристаллическим (имеет либо аморфную часть, либо дефекты кристаллической решетки). Относительное содержание кристаллической части в полимере называют степенью кристалличности. Для определения степени кристалличности строят кривую зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от угла θ (рис. 9). Интенсивность измеряют по степени почернения рентгенограмм (с помощью фотометра). В современных приборах она измеряется счетчиком и с помощью самопишущего устройства

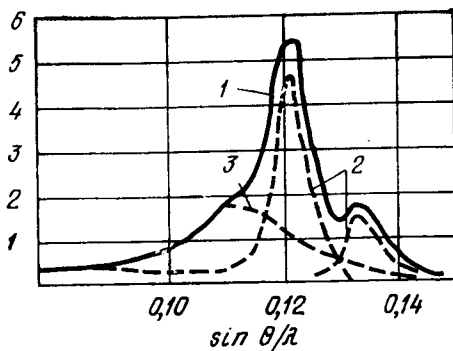


Рис. 9. Определение степени кристалличности полимера (полиэтилена):

1 — общая кривая интенсивности; 2 — кривая интенсивности кристаллических пиков; 3 — кривая интенсивности аморфной части

вычерчивается кривая зависимости интенсивности от угла θ . Кривую интенсивности разделяют на части, характеризующие рассеяние лучей аморфными и кристаллическими участками (дефекты кристаллической решетки при этом относятся к аморфной части). Степень кристалличности пропорциональна отношению площади, ограниченной кристаллическими пиками, к площади, ограниченной кривой интенсивности рассеяния аморфной частью. Однако четко определить площадь, характеризующую рассеяние рентгеновских лучей аморфной частью полимера, очень трудно, поэтому полученные данные являются приближенными и относительными.

4. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Растворы ВМС имеют большое практическое значение, так как применение полимеров в производстве пластмасс, лаков, пленок, искусственных волокон и т. д. связано с процессами их растворения. Кроме того, растворы ВМС применяются для определения важнейших характеристик их макромолекул: молекулярной массы или степени полимеризации, молекулярной неоднородности (полидисперсности), формы макромолекул и их гибкости.

4.1. РАСТВОРИМОСТЬ ВМС

Между макромолекулами ВМС существует сильное взаимодействие (высокая энергия когезии), которое должен преодолеть растворитель для отрыва отдельных молекул при растворении полимера.

Для неполярного некристаллического (аморфного) полимера (например, полистирола) можно сравнительно легко подобрать растворитель. Сравнительная легкость растворения аморфных полимеров обусловлена гибкостью их цепей. Для растворения кристаллических полимеров требуется затратить дополнительную энергию для разрушения кристаллической решетки. Для кристаллического, но неполярного полимера (например, поли-

этилена), или, наоборот, для полярного, но некристаллического полимера (например, полиметилметакрилата), также еще довольно легко удастся подобрать растворитель. Для полярного кристаллического ВМС, например целлюлозы, подобрать растворитель значительно труднее. Природная целлюлоза растворяется с трудом и в очень ограниченном числе растворителей. Это объясняется высокой степенью ориентации ее цепей и сильным межмолекулярным взаимодействием. Такие растворители целлюлозы, как, например, медноаммиачный реактив $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, концентрированные минеральные кислоты и др., при растворении вступают с ней в химическое взаимодействие.

При этерификации целлюлозы могут быть получены продукты, которые растворяются в большом числе растворителей и более легко. Это объясняется тем, что замещение водорода в гидроксильных группах объемистыми радикалами ($-\text{COCH}_3$, $-\text{NO}_2$) вызывает разрыв водородных связей и ослабление межмолекулярных сил. При этом большое значение имеет нарушение регулярности структуры. Наибольшая растворимость наблюдается у неполностью замещенных производных.

4.2. ПРИРОДА РАСТВОРОВ ВМС

Растворы полимеров по ряду свойств напоминают коллоидные растворы. К таким свойствам относятся: малые осмотическое давление и диффузионная способность, неспособность проникать через полупроницаемые перегородки, медленное протекание всех процессов в растворе, резкое влияние малых добавок на свойства растворов. Это сходство объясняется тем, что размеры макромолекул ВМС значительно превосходят размеры обычных молекул и приближаются к размерам коллоидных частиц (примерно 10^{-4} — 10^{-6} см). Однако растворы ВМС принципиально отличаются от коллоидных растворов. В коллоидных растворах отдельные растворенные частицы представляют собой агрегаты молекул, связанных друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. Разбавленные растворы ВМС представляют собой истинные растворы (молекулярные). В них ВМС диспергированы до молекул, ведущих себя как самостоятельные кинетические единицы.

Характерные отличия истинных растворов от коллоидных следующие:

1. Истинные растворы являются гомогенными (однофазными) системами, а коллоидные растворы представляют собой гетерогенные системы. Коллоидные системы содержат дисперсную фазу, отделенную от дисперсионной среды поверхностью раздела. Следует, однако, заметить, что из-за очень больших размеров макромолекулы в растворе сами приобретают некоторые свойства термодинамической фазы.

2. Истинные растворы могут образоваться тогда, когда между компонентами имеется сродство; растворение с образованием истинных растворов идет самопроизвольно (без затраты энергии со стороны). Таким образом, растворение (взаимное смешение компонентов) — это самопроизвольное диспергирование. При самопроизвольном растворении компоненты могут смешиваться в любых (неограниченное смешение) или в определенных соотношениях (ограниченное смешение). При диспергировании же вещества до коллоидного состояния требуется затрата энергии.

3. Истинные растворы термодинамически устойчивы (находятся в термодинамическом равновесии). Эти растворы являются обратимыми системами, подчиняющимися правилу фаз Гиббса:

$$r = N + 2 - p,$$

где r — число степеней свободы (число независимых переменных, определяющих состояние системы);

N — число компонентов системы;

p — число фаз.

Согласно правилу фаз для однофазной системы ($p=1$), содержащей два компонента ($N=2$), число степеней свободы $r=3$, т. е. состояние системы полностью определяется температурой, давлением и концентрацией, а при постоянном давлении — только температурой и концентрацией.

Термодинамическая равновесность растворов полимеров, т. е. независимость состояния раствора от пути достижения его равновесной концентрации, доказана экспериментально. Так, при нескольких циклах нагревания и охлаждения растворов полимеров во времени устанавливается одна и та же равновесная концентрация. Необходимо лишь отметить, что установление равновесия, например, достижение предела растворения, может длиться иногда очень долго (несколько месяцев). Это объясняется большой вязкостью растворов высокополимеров.

4. Концентрация истинного раствора при постоянных давлении и температуре остается постоянной во времени. Эти растворы могут храниться очень долго. Коллоидные растворы способны стареть.

4.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ВМС

В истинных растворах между компонентами действуют межмолекулярные силы, в результате чего наблюдаются явления сольватации и ассоциации.

Сольватация — это взаимодействие разнородных молекул в растворе (взаимодействие полимер — растворитель). Образующиеся при этом молекулярные соединения называют сольватами. Ассоциация — это взаимодействие между однородными молекулами (взаимодействие полимер — полимер). Такое взаимодействие приводит к образованию ассоциатов.

К образованию сольватов и ассоциатов способны вещества, для которых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, особенно с образованием водородных связей. Сольватация и ассоциация создают в растворе упорядоченность, которая нарушается тепловым движением. Поэтому сольваты и ассоциаты являются временно существующими образованиями, не имеющими постоянного состава (в отличие от коллоидных частиц).

Образование сольватов сопровождается изменением внутренней энергии системы. Таким образом, сольватация — это результат энергетического взаимодействия между компонентами. Установлено, что молекулы растворенного вещества могут связывать лишь определенное число молекул растворителя, остальные молекулы растворителя энергетически не взаимодействуют с растворенным веществом. Установлено, например, что при растворении целлюлозы или ее производных образуется мономолекулярный слой растворителя — моносольватная оболочка.

Существование изолированных макромолекул (т. е. отсутствие ассоциации) возможно лишь в бесконечно разбавленных растворах. При увеличении концентрации начинается взаимодействие между макромолекулами, т. е. образуются ассоциаты. Чем выше концентрация, тем выше степень ассоциации. С понижением температуры степень ассоциации увеличивается. На ассоциацию влияет и природа растворителя. Когда силы взаимодействия между однородными молекулами (полимер—полимер) больше, чем между разнородными (полимер — растворитель), растворы склонны к ассоциации. С повышением температуры ассоциаты разрушаются и растворимость увеличивается. Если же силы взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными, образуются сольваты, разрушающиеся при нагревании, т. е. с повышением температуры растворимость понижается.

По мере увеличения концентрации молекулярные клубки разворачиваются и между собой взаимодействуют вытянутые макромолекулы. В результате ассоциации вытянутых молекул в растворе возникают упорядоченные надмолекулярные структуры (сначала ассоциаты пачечного, фибриллярного типа, а затем при дальнейшем увеличении концентрации сетчатые структуры). Эти структуры обратимо разрушаются и возникают при изменении концентрации и температуры, но вследствие малой подвижности макромолекул эти структуры могут быть и очень долговечными.

4.4. ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ ВМС

Вследствие значительных сил межмолекулярного взаимодействия и больших размеров макромолекул процессы растворения и свойства растворов ВМС имеют характерные особенности,

отличающие эти растворы от истинных и коллоидных растворов низкомолекулярных соединений, а именно: растворению ВМС всегда предшествует набухание; даже очень сильно разбавленные растворы ВМС имеют высокую вязкость; растворы ВМС проявляют ряд термодинамических аномалий (более высокие осмотическое давление и температурные депрессии при замерзании и кипении растворов), что связано с участием в физико-химических процессах не макромолекул в целом, а их независимых сегментов.

4.5. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ ВМС

Наряду с истинными растворами ВМС существуют и их коллоидные растворы, в которых растворенные частицы представляют собой агрегаты макромолекул.

Коллоидные растворы ВМС получаются при диспергировании их в нерастворяющей среде (нерастворителе). С этой целью можно раздробить вещество в нерастворителе до образования коллоидных частиц, либо, наоборот, введя в раствор нерастворитель, вызвать образование агрегатов макромолекул. Таким образом, коллоидные растворы получаются не при самопроизвольном растворении, а в иных условиях. Для придания устойчивости дисперсии в нее вводят эмульгаторы. К коллоидным растворам относятся, например, латексы.

4.6. МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ВМС

Механизм растворения ВМС является предметом многочисленных исследований. Однако этот вопрос еще нельзя считать достаточно изученным. Как уже говорилось, полимер может самопроизвольно раствориться в низкомолекулярной жидкости (растворителе) только при наличии их взаимного сродства. Растворяющую способность растворителя по отношению к данному полимеру оценивают по термодинамическому сродству.

Большое значение при растворении полимеров (особенно для полярных кристаллических) имеет энергетический фактор взаимодействия их с растворителем. Полярные кристаллические полимеры растворяются только в таких растворителях, энергия взаимодействия с которыми больше, чем энергия взаимодействия между цепями полимера. Самопроизвольное растворение полимеров имеет характерную особенность: процессу растворения всегда предшествует процесс набухания. Набухание — это поглощение полимером низкомолекулярной жидкости, при этом увеличиваются масса и объем полимера.

Процессы набухания и растворения полимеров существенно не различаются. Набухание происходит вследствие различных скоростей диффузии малых молекул растворителя и больших

макромолекул полимера. Макромолекулы полимеров очень велики по сравнению с молекулами растворителя. Поэтому молекулы растворителя быстрее проникают в полимер, чем молекулы полимера в растворитель. При этом образуется раствор низкомолекулярной жидкости (растворителя) в полимере. Сначала молекулы растворителя проникают в межмолекулярные пространства, затем они нарушают межмолекулярные связи, раздвигают цепи полимера и тем самым изменяют его структуру, и объем образца полимера резко возрастает. При этом растворитель энергетически взаимодействует с активными группами полимера (происходит процесс сольватации).

При набухании полимеров наблюдается явление контракции (сжатия), т. е. объем набухшего полимера оказывается меньше суммы объемов полимера до набухания и поглощенного растворителя. Это явление связано с повышением плотности (сжатием) сольватированного растворителя. Степень сжатия зависит от природы полимера и плотности его упаковки. Чем меньше плотность упаковки, тем больше степень сжатия.

При сольватации выделяется тепло — теплота набухания. Дальнейшее поглощение больших количеств растворителя (6—8-кратного объема) происходит без выделения тепла. При набухании развивается значительное давление — давление набухания. Природа давления набухания и осмотического давления одна и та же. Они представляют собой результат взаимодействия низкомолекулярного компонента с полимером. При набухании полимер одновременно играет роль полупроницаемой перегородки и осмотической ячейки.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. Ограниченное набухание не переходит в растворение. Образуются две фазы: растворитель (или разбавленный раствор полимера) и набухший полимер (раствор низкомолекулярной жидкости в полимере). Следует различать ограниченное набухание линейных и пространственных (сетчатых) полимеров. Пространственные (сетчатые) полимеры принципиально нерастворимы. Они лишь способны при редкой сетке к ограниченному набуханию с образованием студней или гелей. У линейных полимеров ограниченное набухание аналогично ограниченному смещению жидкостей. При соответствующем изменении условий оно может перейти в неограниченное набухание (растворение). Неограниченное набухание аналогично неограниченному смещению жидкостей. Ограниченное набухание линейных полимеров объясняют тем, что энергия взаимодействия цепей полимера между собой оказывается больше энергии их взаимодействия с молекулами растворителя. Если энергия взаимодействия растворителя с цепями полимера больше энергии взаимодействия между цепями, то полимер набухает неограниченно. Неограниченное набухание самопроизвольно переходит в растворение; это первая стадия самопроизвольного растворения.

Жидкости, имеющие большое сродство к данному полимеру (хорошие растворители), сначала проникают в пространства между элементами надмолекулярной структуры и вызывают межпачечное (межкристаллитное, межмицеллярное) набухание, а затем — внутрь пачек, внутрь кристаллических участков и вызывают внутripачечное или внутрикристаллитное (внутримицеллярное) набухание с изменением кристаллической решетки. Через какой-то промежуток времени, когда цепи уже достаточно раздвинуты, они начинают медленно диффундировать в растворитель и постепенно образуется гомогенная система.

4.6.1. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РАСТВОРЕНИЕ И НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

1. Основной фактор — природа полимера и растворителя (их химическое строение и главным образом полярность или неполярность). Растворение происходит тогда, когда полимер и растворитель близки по полярности (в соответствии с эмпирическим правилом: подобное растворяется в подобном). Если растворитель образует с полимером водородные связи, растворимость увеличивается.

2. Гибкость цепей полимера. Гибкие цепи легче диффундируют в раствор.

3. Молекулярная масса полимера. Способность к растворению полимеров одного и того же полимергомологического ряда с увеличением молекулярной массы понижается. На этом свойстве полимеров основано их фракционирование.

4. Химический состав полимера, например степень замещения у производных целлюлозы и т. п.

5. Надмолекулярная структура. Кристаллические полимеры растворяются значительно хуже, чем аморфные, что объясняется большим межмолекулярным взаимодействием.

6. Поперечные химические связи. Даже небольшое количество мостичных химических связей (сшивание) лишает полимеры способности растворяться.

7. Температура. Изменение температуры по-разному влияет на растворение полимеров. Для большинства полимеров растворимость с повышением температуры увеличивается, но нередки случаи обратной зависимости.

4.6.2. ТЕРМОДИНАМИКА САМОПРОИЗВОЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Процессы набухания и растворения полимеров могут быть объяснены с помощью термодинамики. Рассмотрим кратко эти вопросы. Растворение полимеров аналогично неограниченному смешению двух жидкостей, подчиняющемуся второму закону термодинамики. Второе начало термодинамики представляет собой общую закономерность, позволяющую находить направле-

ние и устанавливать возможность или невозможность протекания термодинамических процессов. Согласно второму закону теплота не может самопроизвольно переходить от менее теплого тела к более тепловому.

Процессы, в которых участвуют тепловые явления, самопроизвольно идут лишь в одном направлении и останавливаются после того, как будет достигнуто состояние термодинамического равновесия — более «предпочтительное» состояние. Энтропия — функция состояния, характеризующая меру этого «предпочтения». В изолированной системе возможны лишь такие процессы, при которых энтропия растет или остается неизменной.

Термодинамическое условие самопроизвольного растворения — изменение свободной энергии системы при самопроизвольном растворении должно быть отрицательным:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S < 0,$$

где ΔH — изменение энтальпии, или энтальпия смешения;

ΔS — изменение энтропии, или энтропия смешения;

T — абсолютная температура.

Здесь возможны три случая:

1) $\Delta H > 0$ — при растворении происходит поглощение тепла (эндотермическое растворение);

2) $\Delta H < 0$ — при растворении происходит выделение тепла (экзотермическое растворение);

3) $\Delta H = 0$ — тепло не поглощается и не выделяется (атермическое растворение).

Соблюдение термодинамического условия растворения $\Delta F < 0$ возможно при следующих условиях:

а) $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$;

б) $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ при $T\Delta S > \Delta H$ по абсолютному значению;

в) $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ * при $\Delta H > T\Delta S$ по абсолютному значению.

Из условия самопроизвольного растворения следует, что процессу смешения благоприятствует положительный тепловой эффект, т. е. выделение тепла ($\Delta H < 0$) и увеличение энтропии ($\Delta S > 0$). Часто при растворении ВМС процесс растворения идет исключительно за счет изменения энтропии (в сторону увеличения), т. е. атермически.

Следует учитывать и влияние температуры. Если при некоторой температуре полимер не растворяется ($\Delta H - T\Delta S > 0$), то с повышением температуры абсолютное значение $T\Delta S$ может стать больше абсолютного значения ΔH и тогда знак неравен-

* Отрицательные значения энтропии смешения ($\Delta S < 0$) бывают главным образом при ограниченном набухании, когда молекулы растворителя, проникая в фазу полимера, располагаются меньшим числом способов, чем в чистом растворителе (упорядоченность в системе при этом увеличивается).

ства сменится на обратный. Эта температура называется критической температурой смешения:

$$T_{кр} = \Delta H / \Delta S.$$

Теория растворов полимеров, разработанная с помощью термодинамики и основанная на аналогии между растворением полимеров и неограниченным смешением двух жидкостей, имеет ряд недостатков, обусловленных множеством допущений и поправок при определении как энтропии смешения ΔS (недостаточно точно оценивается изменение гибкости макромолекул при переходе в раствор, не учитывается существование в растворе полимера двух областей — свободного растворителя и «координационных сфер» макромолекулярных клубков — и др.), так и теплоты смешения ΔH полимера с растворителем. Исследования в области термодинамики растворов продолжаются.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ (СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ) ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Молекулярная масса характеризует размер линейных макромолекул полимеров и, следовательно, те их свойства, которые зависят от него. В определенном интервале молекулярная масса влияет на прочность, а в случае эластомеров и на их эластичность, а также на свойства растворов полимеров.

Понятие молекулярной массы полимеров имеет характерные особенности. Так как любое ВМС представляет собой смесь молекул различного размера, т. е. является полидисперсным, определяемая молекулярная масса (или степень полимеризации) является средней величиной, а не константой как у низкомолекулярных соединений. Кроме того, среднее значение молекулярной массы зависит от метода анализа, так как оно определяется способом подсчета (характером усреднения). Характер усреднения в свою очередь зависит от того, измерение каких свойств положено в основу данного метода — свойств, определяемых числом молекул, или свойств, определяемых их размером. В том случае, когда измеряется свойство, определяемое числом молекул, получается среднечисловая молекулярная масса. Если же измеряется свойство, определяемое размером молекул, получается среднемассовая молекулярная масса.

Среднечисловая молекулярная масса является средней статистической величиной, определяемой молекулярными (числовыми) долями молекул каждого размера,

$$\overline{M}_n = M_1 \frac{n_1}{\sum n_i} + M_2 \frac{n_2}{\sum n_i} + \dots + M_i \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i},$$

где n_i — число молекул, имеющих молекулярную массу M_i ;
 $n_i/\Sigma n_i$ — числовая доля молекул, имеющих молекулярную массу M_i .

Таким образом, при расчете среднечисловой молекулярной массы, масса образца $\Sigma n_i M_i$ делится на число молекул в нем Σn_i .

Поскольку

$$n_i = \frac{w_i}{M_i}, \quad \text{то} \quad \bar{M}_n = \frac{\Sigma w_i}{\Sigma \frac{w_i}{M_i}},$$

где w_i — масса фракции молекул, имеющих молекулярную массу M_i .

При таком усреднении все компоненты раствора оказываются в наиболее «равноправном» положении, поскольку все молекулы имеют при суммировании одинаковую статистическую массу, т. е. каждая молекула независимо от ее молекулярной массы учитывается один раз. Иначе говоря, среднечисловое значение молекулярной массы более чувствительно к низкомолекулярной составляющей.

Среднемассовая молекулярная масса представляет собой среднюю статистическую величину, определяемую массовыми долями молекул каждого размера;

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= M_1 \frac{w_1}{\Sigma w_i} + M_2 \frac{w_2}{\Sigma w_i} + \dots + M_i \frac{w_i}{\Sigma w_i} = \\ &= \frac{\Sigma w_i M_i}{\Sigma w_i} = \frac{\Sigma n_i M_i^2}{\Sigma n_i M_i}, \end{aligned}$$

где $w_i/\Sigma w_i$ — массовая доля молекул, имеющих молекулярную массу M_i .

При определении среднемассовой молекулярной массы не все компоненты раствора равноправны. Более тяжелые из них входят в сумму с большей статистической массой, т. е. среднемассовая молекулярная масса чувствительна к высокомолекулярной составляющей. Поэтому в случае полидисперсного полимера

$$\frac{\Sigma n_i M_i^2}{\Sigma n_i M_i} > \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i}, \quad \text{т. е.} \quad \bar{M}_w > \bar{M}_n.$$

Только для монодисперсного полимера $\bar{M}_n = \bar{M}_w$. В случае полидисперсного полимера разница между $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_n$ тем больше, чем больше молекулярная неоднородность.

Отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ характеризует степень полидисперсности (ширину молекулярно-массового распределения).

Могут быть рассчитаны и средние молекулярные массы более высоких порядков, а именно: так называемая z -средняя

молекулярная масса (средневзвешенная молекулярная масса) и др. $\bar{z}$ -Средняя молекулярная масса определяется из уравнения

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i^2 M_i^3}{M \sum n_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}.$$

Она еще более зависит от высокомолекулярной составляющей.

$$\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_n.$$

Среднечисловую молекулярную массу определяют методами, которые позволяют находить число молекул в растворе ВМС (осмотическим, криоскопическим, эбулиоскопическим и химическим методами).

Среднемассовую молекулярную массу определяют методами, которые позволяют устанавливать средний размер молекул в растворе, их массовую долю (методами диффузии, светорассеяния, скорости седиментации в ультрацентрифуге).

Вискозиметрический метод дает так называемую средневязкостную молекулярную массу $\bar{M}_v$ ($\bar{M}_\eta$), которая в определенных условиях близка к среднемассовой, но не равна ей.

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum n_i M_i^{1+a}}{\sum n_i M_i} \right]^{1/a}$$

При $a=1$ $\bar{M}_v = \bar{M}_w$, при $a < 1$ $\bar{M}_v < \bar{M}_w$.

$$\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n.$$

Таким образом, для полной характеристики полидисперсного полимера недостаточно найти среднюю молекулярную массу каким-либо одним методом. Нужно определить несколько средних значений молекулярной массы. Чем шире распределение полимера по молекулярной массе, тем больше будут различия в ее средних значениях.

Существуют полидисперсные системы с непрерывным распределением по молекулярной массе, а также так называемые гетеродисперсные системы, содержащие несколько различных компонентов.

5.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ВМС

Не все методы определения молекулярной массы органических соединений оказались в равной мере пригодными для определения молекулярной массы ВМС из-за особенностей, свойственных этим соединениям. Для определения молекулярной массы этих веществ разработаны совершенно новые методы. Многие из них близки к методам, применяемым в коллоидной химии для определения массы коллоидных частиц.

В процессе определения молекулярной массы нередко получают дополнительную информацию относительно размера и формы молекул.

Методы определения молекулярной массы можно классифицировать по различным признакам. Так, методы определения молекулярной массы ВМС можно разделить на четыре группы: химические, термодинамические, молекулярно-кинетические и оптические. Последние три группы относятся к физическим методам. Кроме того, методы измерения молекулярной массы разделяются на абсолютные, не требующие калибровки, и косвенные, в которых измеряется какая-либо характеристика макромолекул, чаще всего гидродинамическая, например вязкость, градуируемая по известной молекулярной массе.

Физические методы определения молекулярных масс являются достаточно точными, и при их выполнении нет каких-либо химических воздействий, нарушающих структуру вещества, поэтому они наиболее часто используются при определении молекулярной массы полимеров.

В некоторых случаях достаточно точными бывают и химические методы определения. Их применяют в тех случаях, когда требуется быстрота исполнения. Кроме того, в отличие от физических методов химические методы не требуют сложной аппаратуры.

При определении молекулярной массы физическим методом полимер необходимо растворять в подходящем растворителе. Поэтому физические методы могут быть применены только для растворимых полимеров.

5.2.1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Химические методы определения молекулярной массы называют также методами концевых групп. Эти методы основаны на определении содержания реакционноспособных групп, находящихся на концах макромолекул ВМС. Например, определяют группы $-\text{COOH}$ или $-\text{OH}$ в сложных полиэфирах, $-\text{COOH}$ или $-\text{NH}_2$ в полиамидах; концевые звенья у целлюлозы и т. д. Методы концевых групп не являются универсальными, так как не все высокомолекулярные соединения имеют на концах молекул функциональные группы, определяемые методами химического анализа.

Химическими методами (методами концевых групп) определяют среднечисловую молекулярную массу $\bar{M}_n$. Эти методы обычно применяют для определения молекулярных масс не выше 25 000—30 000. Точность этого метода небольшая, так как примеси, а также химические изменения вещества, происходящие во время определения, и т. п. в значительной мере искажают результаты. Поэтому при анализе целлюлозы химические методы применяют в основном для ее качественной характеристики (например, методы медного и иодного чисел).

В последнее время для некоторых полимеров определяют концевые группы, содержащие меченые атомы, что значительно повышает точность анализа.

5.2.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эти методы основаны на термодинамических закономерностях, характерных для разбавленных растворов. Определяется этими методами среднечисловая молекулярная масса $\bar{M}_n$.

Термодинамические свойства растворов, такие как повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление, относятся к коллигативным свойствам растворов, т. е. к таким свойствам, которые зависят в первую очередь от числа, а не от природы и размера молекул. Для исключения влияния взаимодействия между макромолекулами результаты экстраполируют к бесконечному разбавлению, т. е. находят приведенные значения измеряемых термодинамических свойств.

К термодинамическим методам относятся криоскопический, эбулиоскопический и осмометрический методы.

Криоскопический метод основан на измерении понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

В основе криоскопического метода лежит следующая закономерность

$$\left(\frac{\Delta t}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT^2}{M\rho \Delta H},$$

где Δt — температурная депрессия (понижение температуры замерзания);

c — концентрация полимера в растворе;

$\Delta t/c$ — приведенная температурная депрессия;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

ρ — плотность растворителя;

ΔH — скрытая теплота плавления 1 г растворителя.

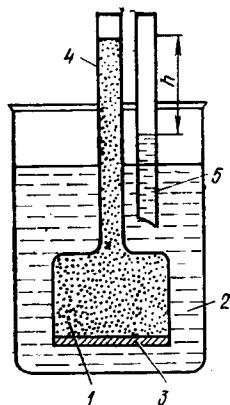
Криоскопический метод применяют лишь для определения молекулярных масс не более 5000—15 000. При очень большой молекулярной массе температурная депрессия Δt становится слишком малой.

При повышении точности измерения температуры, например при использовании чувствительных термоэлементов, этот метод может быть применен и для определения более высоких молекулярных масс. Следует заметить, что низкомолекулярные примеси резко занижают определяемую молекулярную массу.

Эбулиоскопический метод основан на измерении повышения температуры кипения Δt раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Для ВМС этот

Рис. 10. Схема осмометра:

1 — ячейка с раствором; 2 — сосуд с растворителем; 3 — мембрана; 4 — измерительный капилляр; 5 — контрольный капилляр



метод применяют очень редко, причем также в ограниченной области молекулярных масс. При высоких молекулярных массах Δt также очень мало, кроме того, при кипячении раствора может происходить деструкция полимера. С повышением точности измерения предел измеряемых молекулярных масс увеличивается. Метод прецизионной эбулиоскопии позволяет определять молекулярную массу до 40 000.

Осмометрический метод основан на измерении осмотического давления растворов в специальных приборах — осмометрах. Из термодинамических методов метод осмотического давления наиболее применим при исследовании ВМС. Этот метод позволяет определять молекулярные массы в интервале от 10^4 до 10^6 . Метод точен, но трудоемок и длителен.

В осмометре растворитель, отделенный от раствора полупроницаемой перегородкой (проницаемой только для растворителя), проникает через нее в раствор (осмос) до тех пор, пока его уровень в капилляре не перестанет изменяться. Разность уровней в капилляре осмометра и в контрольном капилляре служит мерой осмотического давления. На рис. 10 приведена простейшая схема осмометра. Высота столба раствора h соответствует осмотическому давлению.

В основе осмометрического метода лежит закон Вант-Гоффа:

$$\frac{p}{c} = \frac{RT}{M}$$

В идеальном случае это уравнение представляет горизонтальную прямую линию. Практически это прямая линия с положительным углом наклона. Поэтому значение приведенного осмотического давления экстраполируют к нулевой концентрации:

$$M \left(\frac{p}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = RT,$$

где p — осмотическое давление;
 p/c — приведенное осмотическое давление.

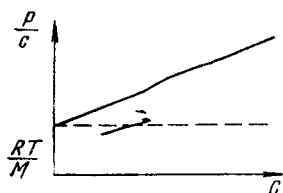


Рис. 11. Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации раствора

Экстраполяцию проводят графическим способом (рис. 11). Строят прямую зависимости приведенного осмотического давления от концентрации и продолжают до пересечения с осью ординат. Отсекаемый на оси ординат отрезок представляет собой значение RT/M .

В качестве полупроницаемых мембран обычно применяют целлофан, пленки из денитрованной нитроцеллюлозы. Ограничения применения этого метода для измерения молекулярной массы вызваны тем, что более мелкие молекулы проникают через мембраны, а в случае очень крупных молекул осмотическое давление очень мало. Новые тонкопористые мембраны позволяют применять этот метод для очень малых молекул.

Различают статический и динамический осмометрические методы. При статическом методе измеряют разность уровней при установившемся равновесии, а при динамическом методе — скорость проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления. Статический метод очень прост, но длителен, что может привести к изменению концентрации раствора в процессе определения. Динамический метод более быстрый, но на точности определения сказывается влияние низкомолекулярных примесей. Осмометры динамического типа более сложны, чем статического.

5.2.3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эти методы основаны на измерении характеристик перемещения макромолекул в растворителе (гидродинамических характеристик). К таким методам относятся: вискозиметрический метод, метод диффузии и метод ультрацентрифуги.

Вискозиметрический метод основан на определении вязкости растворов. Этот метод является самым простым, но не очень точным. Благодаря своей простоте этот метод широко применяется для определения степени полимеризации (СП) целлюлозы (этот метод более подробно будет рассмотрен ниже).

Метод диффузии основан на определении скорости диффузии полимера в растворе. Диффузия — процесс переноса компонентов раствора под влиянием разности концентраций, приводящий в конце концов к равномерному распределению молекул. Определяя коэффициент диффузии, который находится в определенной зависимости от молекулярной массы, находят среднемассовую молекулярную массу $\bar{M}_w$. Этот метод один из

наиболее точных. Однако он очень трудоемок и довольно сложен в аппаратном оформлении.

Эйнштейном установлена зависимость между коэффициентом диффузии D и размерами диффундирующей частицы:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N_A},$$

где η — коэффициент вязкости среды;

r — радиус диффундирующей частицы;

N_A — число Авогадро.

Зная плотность вещества и радиус частицы, вычисляют массу частицы (молекулы).

Коэффициент диффузии определяют в специальных приборах рефрактометрическими или интерференционными методами. В простейшем из рефрактометрических методов скорость диффузии измеряют путем фотографирования точной микрометрической шкалы через столб раствора и сравнивают со скоростью диффузии чистого растворителя. При этом наблюдается смещение положений деления шкалы вследствие наличия вертикального градиента концентрации и связанного с ним показателя преломления.

Объем шарообразных молекул равен $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, молекулярная масса

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 N_A d,$$

где d — плотность вещества.

Если подставить в это уравнение значение r , вычисленное из уравнения Эйнштейна, получим

$$M = K d/D^3.$$

Если молекулы не шарообразны, то в это выражение вводится поправка. Отношение коэффициентов диффузии шарообразных и нешарообразных частиц обратно пропорционально отношению сил внутреннего трения:

$$\frac{D_{нш}}{D_{ш}} = \frac{f_{ш}}{f_{нш}}, \text{ тогда } M = \frac{Kd}{D^3 (f_{ш}/f_{нш})^3},$$

где $f_{ш}/f_{нш}$ — фактор диссимметрии.

Метод ультрацентрифуги является наиболее точным и теоретически обоснованным методом, однако из-за сложности анализа его применение связано с значительными трудностями.

В ультрацентрифуге происходит оседание (седиментация) частиц (макромолекул) в растворе, ускоренное сильным центробежным полем. В ультрацентрифуге ускорение силы тяжести увеличивается в сотни тысяч раз, создаются ускорения порядка $(10^3 \div 10^6)g$ (иногда до $10^{15}g$). Интервал определяемых молекулярных масс — от 50 до $50 \cdot 10^6$.

В основном применяются два метода: метод определения скорости седиментации и метод исследования распределения

концентрации раствора после установления седиментационного равновесия.

При измерении скорости седиментации центрифугирование производят при высокой частоте вращения (около 60 000 об/мин). В кювете с раствором по мере седиментации создается подвижная граница между раствором и растворителем. Определяется так называемая константа седиментации, находящаяся в определенной зависимости от молекулярной массы.

Константа седиментации — это скорость оседания молекул, отнесенная к единице силы.

Молекулярную массу вычисляют по уравнению Сведберга

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \nu\rho)},$$

где S — константа седиментации, определяемая при помощи ультрацентрифуги;

D — коэффициент диффузии;

ν — парциальный удельный объем растворенного вещества;

ρ — плотность раствора.

Этим методом определяют среднемассовую молекулярную массу $\overline{M}_w$.

В методе седиментационного равновесия центрифугирование ведут при небольшой частоте вращения (1 000—10 000 об/мин). Граница между раствором и растворителем не образуется, но устанавливается динамическое равновесие между седиментирующим веществом и диффундирующим.

Молекулярную массу вычисляют по формуле

$$M = \frac{2RT \log c_2/c_1}{(1 - \nu\rho)\omega^2(x_2^2 - x_1^2)},$$

где c_1 и c_2 — концентрации растворенного вещества для расстояний x_1 и x_2 от оси вращения;

ω — угловая скорость.

Этим методом определяют среднюю молекулярную массу $\overline{M}_z$.

5.2.4. ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД (МЕТОД СВЕТО РАССЕЯНИЯ)

Метод светорассеяния основан на измерении оптической неоднородности раствора ВМС, возникающей вследствие отклонений концентрации раствора и его плотности от средних значений (флуктуация концентрации). Эти отклонения возникают в результате теплового движения молекул. При распространении света через такую среду возникают вторичные волны той же длины, но другого направления, наблюдаемые с помощью специальных приспособлений.

Методом светорассеяния определяют зависимость интенсивности рассеяния света от угла рассеяния (угловую асимметрию рассеяния). Экспериментально определяют мутность раствора на нефелометре, позволяющем измерять светорассеяние под углом 90° , и изменение коэффициента преломления раствора с изменением концентрации.

Рассеяние света в растворе электромагнитная теория света позволяет связать с молекулярной массой растворенного вещества. В результате рассеяния ослабляется интенсивность света, проходящего через раствор, причем ослабление интенсивности характеризуется коэффициентом поглощения, определяемым из соотношения

$$I = I_0 e^{-\alpha x},$$

где I_0 и I — интенсивность света до и после прохождения в растворе пути x .

Связь между коэффициентом поглощения α и молекулярной массой выражается уравнением

$$\left(\frac{\alpha}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = HM,$$

где H — оптическая константа среды, зависящая от длины волны падающего света, концентрации и показателей преломления раствора и растворителя.

Этот метод позволяет определять молекулярные массы $\bar{M}_w$ до 200 000—300 000.

Метод светорассеяния точен, позволяет определять кроме молекулярной массы также форму молекул, но сложен в аппаратурном оформлении и требует высокой чистоты растворов.

5.2.5. ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ВМС И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Вискозиметрический метод не является абсолютным методом определения молекулярной массы, так как зависимость вязкости от молекулярной массы различна для полимеров различной химической природы и приходится устанавливать связывающую эти величины константу, определяя вязкости для образцов с известной молекулярной массой (определенной каким-либо другим методом). Однако этот метод позволяет при правильной градуировке определять достаточно точно молекулярную массу. Достоинства вискозиметрического метода заключаются в его простоте и быстроте. Его можно использовать также для оценки формы молекул, их разветвленности и т. д.

Вязкость жидкости обусловлена межмолекулярным взаимодействием. Вязкость — это сопротивление перемещению отдельных слоев жидкости относительно друг друга. Иначе говоря, вязкость — это внутреннее трение в жидкости. У очень разбав-

ленных растворов ВМС (концентрацией обычно не выше 1,0 г/д, причем концентрация в каждом конкретном случае зависит от молекулярной массы), вязкость подчиняется законам Ньютона и Пуазейля.

По закону Ньютона при ламинарном течении жидкости сила, приложенная к единице площади сдвига (напряжение сдвига), пропорциональна градиенту скорости:

$$F = \eta \frac{dv}{dy} = \eta G,$$

где F — напряжение сдвига;

$G = dv/dy$ — градиент скорости, возникающий в направлении оси y , при условии, что скорость направлена по оси x ;

η — коэффициент пропорциональности, который и представляет собой вязкость (динамическую вязкость).

Следовательно, по закону Ньютона динамическая вязкость представляет собой силу трения, приходящуюся на единицу площади сдвига, которая поддерживает градиент скорости, равный единице:

$$\eta = F/G.$$

У обычных жидкостей (ньютоновских) вязкость не зависит от градиента скорости. Растворы ВМС не являются ньютоновскими жидкостями, у них с увеличением градиента скорости вязкость уменьшается. Однако при достаточно малых концентрациях можно растворы ВМС приближенно считать ньютоновскими.

Для качественной характеристики полимеров и в том числе целлюлозы определяют динамическую вязкость обычно методом истечения жидкости через капилляр. Течение жидкости через капилляр — это более сложный случай вязкого течения, при котором скорость течения, не постоянная по сечению капилляра, максимальна у оси капилляра и равна нулю у стенки. В этом случае вязкость определяется по уравнению Пуазейля*.

$$\eta = \frac{\pi r^4 p t}{8 V l},$$

где η — динамическая (или абсолютная) вязкость (коэффициент вязкости);

r — радиус капилляра;

p — давление, под которым вытекает жидкость (разность давлений на концах капилляра);

* Уравнение Пуазейля получается при интегрировании уравнения Ньютона для условий течения жидкости в капилляре.

V — объем жидкости, вытекающий за время t ;

l — длина капилляра.

В практике для вычисления вязкости растворов целлюлозы и других ВМС применяют упрощенную формулу

$$\eta = K dt,$$

где K — постоянная вискозиметра;

d — плотность жидкости;

t — продолжительность истечения.

Эта упрощенная формула получается следующим образом. Жидкость из капилляра вытекает под действием давления столба жидкости

$$p = gHd,$$

где g — ускорение свободного падения;

H — высота столба жидкости;

d — плотность жидкости.

Формулу Пуазейля можно записать так:

$$\eta = \frac{\pi r^4 g H dt}{8 V l}.$$

При проведении определения в одном и том же вискозиметре величины V , l , r и H остаются постоянными. Следовательно, постоянная вискозиметра

$$K = \frac{\pi r^4 g H}{8 V l}.$$

Постоянную вискозиметра определяют по жидкостям с известной вязкостью

$$K = \eta / (dt).$$

При исследовании растворов для характеристики ВМС часто пользуются не абсолютным значением коэффициента вязкости, а так называемой относительной вязкостью раствора, т. е. отношением вязкости раствора η к вязкости растворителя η_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0.$$

Для одного и того же вискозиметра (если считать, что при достаточно малой концентрации плотность раствора d равна плотности растворителя d_0) относительная вязкость будет равна

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{K dt}{K d_0 t_0} = \frac{t}{t_0}.$$

Увеличение вязкости раствора по сравнению с вязкостью растворителя, отнесенное к вязкости растворителя, называют удельной вязкостью

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Практически для одного и того же вискозиметра

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{t - t_0}{t_0}.$$

Отношение удельной вязкости к концентрации раствора называют приведенной вязкостью, или числом вязкости

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}.$$

Одной из самых характерных особенностей растворов полимеров является их высокая вязкость. Как уже отмечалось ранее, вязкость растворов, содержащих макромолекулы, обычно значительно выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций.

Исследования Штаудингера и других исследователей показали, что вязкость растворов полимеров зависит в первую очередь от их молекулярной массы (эту зависимость Штаудингер вывел, исходя из уравнения Эйнштейна для коллоидных растворов):

$$\eta_{\text{уд}} = K_m c M.$$

Вязкостно-молекулярная константа K_m — это величина, характерная для растворов определенного вещества в определенном растворителе. Значение этой константы находят путем определения молекулярной массы низкомолекулярной фракции данного полимера тем же методом, каким-либо другим методом (например, осмометрическим):

$$K_m = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c M}.$$

Однако уравнение Штаудингера в дальнейшем подверглось критике. В настоящее время его применяют лишь для приблизительной оценки молекулярной массы. Это уравнение было выведено для жестких прямолинейных молекул. В действительности же молекулы полимеров обладают гибкостью и в растворах могут свертываться в клубки, свободно протекаемые молекулами растворителя. Молекулы целлюлозы, хотя и имеют в растворе вытянутую форму, тоже не являются жесткими.

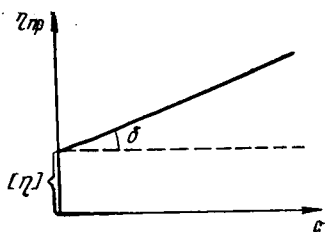
Согласно уравнению Штаудингера, приведенная вязкость (число вязкости)

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = K_m M$$

не должна зависеть от концентрации.

Как показали исследования других ученых, даже у очень разбавленных растворов приведенная вязкость зависит от концентрации (повышается с увеличением концентрации). При малых концентрациях эта зависимость является линейной

Рис. 12. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора



(рис. 12). Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок, который соответствует так называемой характеристической вязкости $[\eta]$, или предельному числу вязкости.

Характеристическая вязкость — это приведенная вязкость при бесконечном разбавлении ($c \rightarrow 0$)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}.$$

Уравнение прямой приведенной вязкости имеет следующий вид:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + ctg \delta,$$

где δ — угол наклона прямой.

Хаггинсом было показано, что наклон прямой пропорционален квадрату $[\eta]$:

$$tg \delta = k' [\eta]^2,$$

где k' — постоянная величина для данного полимера в данном растворителе, не зависящая от молекулярной массы, характеризующая концентрационную зависимость приведенной вязкости (константа Хаггинса).

Уравнение Хаггинса имеет вид

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c.$$

Константа Хаггинса характеризует взаимодействие полимера с растворителем. Уравнение Хаггинса было выведено эмпирически на основании анализа прямых приведенной вязкости для различных значений молекулярной массы.

С повышением молекулярной массы $tg \delta$ возрастает, причем он зависит от природы растворителя. В хороших растворителях клубки разбухают больше и $[\eta]$ увеличивается (k' уменьшается). Вопрос о природе константы k' до сих пор является дискуссионным. Первоначальное ее определение только как «константы взаимодействия» недостаточно точно.

Для определения молекулярной массы стали применять уравнение, связывающее с нею не удельную, а характеристическую вязкость

$$[\eta] = KM.$$

Впоследствии было показано, что константа K уменьшается с увеличением молекулярной массы, что объясняется большей

гибкостью длинных молекул. Учитывая эту особенность, стали применять другое уравнение (уравнение Марка, Куна, Хау-винка):

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где K — постоянная величина для раствора данного полимера в данном растворителе;

α — величина, характеризующая форму макромолекул в растворе (гибкость).

Для хаотически свернутых в клубок молекул $\alpha = 0,5$. В предельном случае для полностью жестких цепей $\alpha = 2$. Обычно $0,5 < \alpha < 1$. Для целлюлозы она лежит в пределах $0,6—0,95$.

Характеристическую вязкость определяют либо графической экстраполяцией приведенной вязкости к нулевой концентрации, либо по эмпирическим уравнениям.

Значения констант K и α находят путем определения молекулярной массы низкомолекулярных фракций полимера осмометрическим методом или методом светорассеяния и, определив $[\eta]$, вычисляют K и α .

При правильно найденных константах K и α уравнение будет достаточно точным.

Для определения констант K и α используют логарифмическую форму уравнения $[\eta] = KM^\alpha$

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M.$$

Это уравнение представляет собой уравнение прямой линии, тангенс угла наклона которой равен α , а отсекаемый на оси ординат отрезок равен $\log K$.

Характеристическая вязкость зависит от температуры, поскольку последняя оказывает значительное влияние на гибкость макромолекул.

Для высоких значений характеристической вязкости (т. е. при высоких значениях молекулярной массы в области сильных разбавлений) наблюдается ее зависимость от градиента скорости, что связано с изменением формы и ориентации макромолекул в потоке. Чем больше градиент скорости, тем меньше вязкость. Поэтому при определении $[\eta]$ вносят поправку на градиент скорости. Вязкость уменьшается до определенного значения, соответствующего предельной ориентации цепей по потоку. Для целлюлозы $[\eta]$ обычно приводят к стандартному градиенту скорости 500 с^{-1} (графически или по эмпирическим уравнениям).

Следует заметить, что в растворах полиэлектролитов (полимеров, содержащих ионизируемые группы) зависимость $\eta_{уд}/c$ от c отклоняется от прямолинейной, причем на характер зависимости оказывает влияние присутствие низкомолекулярных электролитов.

С повышением концентрации растворов заметно изменяются их свойства и поведение их начинает отличаться от поведения истинных растворов. Это объясняется очень большими размерами молекул полимеров и увеличением взаимодействия их друг с другом в концентрированных растворах. В концентрированном растворе полимера наблюдается высокая степень ассоциации и может даже образоваться сетчатая структура.

Для концентрированных растворов характерна аномалия вязкости. Вязкость этих растворов растет значительно быстрее, чем концентрация, и появляется так называемая структурная вязкость, т. е. вязкость, зависящая от скорости течения. Концентрированные растворы полимеров ведут себя как типичные неньютоновские жидкости. При этом на поведение концентрированных растворов значительное влияние оказывает природа растворителя и температура.

При определении аномалий вязкости можно пользоваться методом исследования истечения жидкости через капилляры при разных давлениях. По закону Пуазейля

$$\eta = \frac{\pi r^4 p t}{8 V l}$$

для раствора полимера определенной концентрации, т. е. при $\eta = \text{const}$, произведение $p t$ также должно быть постоянным, $p t = \text{const}$.

Появление структур в растворе приводит к тому, что $p t$ перестает быть постоянной величиной. Изменение величины $p t$ характеризует структурную вязкость. С увеличением давления p вязкость концентрированного раствора падает. Это явление может быть вызвано разными причинами. При увеличении давления молекулы ориентируются по потоку. Сопротивление потоку уменьшается и вязкость падает. С увеличением давления изменяется форма молекул, что приводит к уменьшению сопротивления потоку. С увеличением давления происходит частичный или полный распад ассоциатов или структур в растворе и вязкость уменьшается. В истинных растворах полимеров эти изменения обратимы и равновесны.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Любой образец ВМС содержит молекулы различной длины, т. е. фракции различной молекулярной массы. Такая неоднородность по молекулярной массе называется полидисперсностью (полимолекулярностью). Фракционный состав полимеров оказывает значительное влияние на физические, физико-механические и технические свойства полимеров.

Молекулярную неоднородность определяют фракционированием — разделением образца на ряд фракций, в каждую из которых входят макромолекулы с молекулярной массой в более или менее узких пределах. Различают два типа фракционирования: аналитическое и препаративное. При аналитическом фракционировании получают кривую распределения по молекулярным массам, не выделяя отдельных фракций. При препаративном фракционировании фракции выделяют и подвергают исследованию, определяют их процентное содержание в образце и среднюю степень полимеризации (СП). Препаративное фракционирование основано на зависимости растворимости полимера от молекулярной массы. К аналитическим методам фракционирования относится метод ультрацентрифуги — единственный метод, позволяющий непосредственно получить кривую распределения полимера по молекулярной массе. Этот метод дает наиболее точные результаты. Приближенную характеристику распределения по молекулярной массе можно получить методом турбидиметрического титрования, основанным на определении увеличения оптической плотности раствора при постепенном добавлении к раствору полимера нерастворителя (осадителя).

В отличие от метода ступенчатого осаждения при турбидиметрическом титровании осадок полимера не выделяется, а образуется устойчивая суспензия, вызывающая помутнение раствора. Количественно степень помутнения определяют по увеличению оптической плотности раствора. Строят кривую зависимости оптической плотности D от объемной доли осадителя, качественно характеризующую распределение полимеров по молекулярной массе. Для получения количественной характеристики устанавливают взаимосвязь оптической плотности D с массовой долей фракций, а также связь объемной доли осадителя с молекулярной массой полимера, т. е. проводят калибровку, используя для нее однородные фракции. Однако из-за трудоемкости калибровку проводят редко, чаще ограничиваются качественной характеристикой.

Метод турбидиметрического титрования может использоваться как предварительный перед осуществлением фракционирования методом ступенчатого осаждения.

Как уже говорилось, оценку степени полимолекулярности дает также отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, показывающее относительное содержание в полимере фракций с молекулярной массой выше среднечисловой.

К методам препаративного фракционирования относятся главным образом методы ступенчатого осаждения и ступенчатого растворения, а также и некоторые другие, например хроматографические (хроматография на колонках с насадкой, метод фракционирования в колонках с активной насадкой), метод гель-фильтрации и др.

При фракционировании методом ступенчатого осаждения снижают растворяющую способность растворителя, что может быть достигнуто тремя путями: 1) добавлением в раствор полимера нерастворителя (осадителя) — жидкости, совместимой с растворителем, но не растворяющей полимер; 2) испарением растворителя из раствора полимера в смеси растворитель — осадитель; 3) охлаждением горячего раствора полимера. По мере снижения растворяющей способности растворителя получается ряд фракций с понижающейся молекулярной массой. При использовании метода добавления осадителя можно получить и суммарные фракции, содержащие макромолекулы со степенью полимеризации от единицы до какого-то определенного предела (суммирующее осаждение).

При фракционировании растворением образцы полимера подвергают действию растворителя с постоянно возрастающей растворяющей способностью (обычно пользуются смесями растворитель-осадитель). Сначала растворяются низкомолекулярные фракции, затем фракции с большей молекулярной массой и т. д.

Так как растворы полимеров являются истинными и все процессы у них обратимы, оба метода — осаждение и растворение — теоретически должны давать одинаковые результаты. Практически же результаты обычно несколько расходятся. Методы растворения более быстрые и менее трудоемкие, но и менее точные. На результаты фракционирования значительное влияние оказывает надмолекулярная структура полимера.

При фракционировании методом хроматографии на колонках полимер наносят на стеклянную или другую насадку, помещенную в колонку, и через колонку пропускают растворитель с постоянно возрастающей растворяющей способностью. Иногда одновременно в колонке создают градиент температуры. Метод используют либо как аналитический, либо как препаративный в зависимости от масштаба аппаратуры.

Метод фракционирования в колонках с активной насадкой по технике исполнения похож на хроматографическое фракционирование, но основан он на совершенно ином принципе. В данном случае разделение полимера на фракции основано на различной адсорбирующей способности насадки по отношению к низко- и высокомолекулярным фракциям. В качестве активной насадки используют силикагель, активированный уголь. Этот метод применяют для сравнительно низкомолекулярных полимеров, имеющих активные концевые функциональные группы (например, сложных полиэфиров). Адсорбирующая способность будет различной из-за разного количества активных концевых групп в низко- и высокомолекулярных фракциях. Полимер вымывают из колонки растворителем постоянного состава. Сначала из колонки вымываются высокомолекулярные фракции, затем — низкомолекулярные.

Наиболее перспективным методом в настоящее время считают метод гель-фильтрации (метод хроматографии на прони-

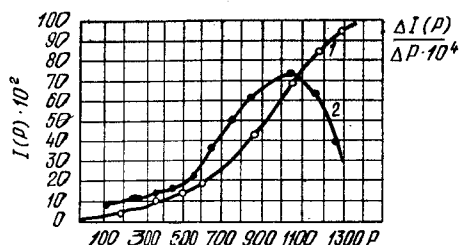


Рис. 13. Кривые распределения по молекулярной массе образца целлюлозы:

1 — интегральная; 2 — дифференциальная

цаемом геле), который также может применяться как аналитический и как препаративный. В этом методе разделение полимера осуществляется по принципу молекулярного сита. Разделение связано с диффузией полимера через поры геля, поэтому оно зависит от соотношения размера макромолекул (клубков) полимера и пор геля.

При гель-фильтрации колонку заполняют набухшими частицами геля, имеющего поры различных размеров (чаще всего применяют гели сшитых полимеров — декстрана, полистирола и др.). В колонку заливают раствор полимера и элюируют растворителем постоянного состава. При этом крупные молекулы не проникают в поры геля и вымываются из колонки в первую очередь. Меньшие молекулы, проникающие в поры геля, вымываются позднее. Преимущество этого метода заключается в том, что он позволяет осуществлять фракционирование частиц по размерам, тогда как на результаты фракционирования методами, основанными на растворимости, оказывает влияние строение частиц. Кроме того, метод гель-фильтрации дает возможность определять кроме распределения по молекулярной массе также и молекулярную массу в очень широких пределах. Несмотря на еще недостаточно разработанную теорию этот метод получил широкое распространение, так как он позволяет быстро разделить частицы по молекулярной массе.

Результаты фракционирования обычно выражают в виде кривых (рис. 13) — интегральной и дифференциальной кривых распределения по молекулярной массе. При построении интегральной кривой на оси абсцисс откладываются значения молекулярной массы, или $СП(P)$, а на оси ординат — интегральная массовая доля фракции, т. е. доля всех фракций (суммарная фракция), имеющая молекулярную массу (P) до какого-либо определенного значения, предельного для данной суммарной фракции. Дифференциальная кривая показывает содержание фракций с данной определенной СП (в определенном узком интервале). Дифференциальная кривая получается дифференцированием интегральной кривой. Практически откладывают через определенные интервалы ΔP ($\Delta СП$) прирост фракций ΔI . Основными характеристиками полимера являются положение пика и ширина дифференциальной кривой.

Чем шире кривая, тем шире молекулярно-массовое распределение.

На рис. 13 приведен пример кривой распределения с одним максимумом (унимодальной). Встречаются и кривые распределения, имеющие большее число максимумов (би- и мультимодальные).

7. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Химические превращения полимеров дают возможность получать новые ВМС и в широком диапазоне изменять свойства и области применения полимеров. Путем химических превращений из природных полимеров получают разнообразные искусственные полимеры. Наибольшее значение имеют различные производные целлюлозы, главным образом сложные и простые эфиры.

Некоторые полимеры, например поливиниловый спирт, нельзя получить непосредственным синтезом из мономеров из-за их неустойчивости. Поливиниловый спирт получают омылением полимера поливинилацетата.

В ряде случаев важное значение имеет превращение линейных полимеров в пространственные, например при получении из каучуков резины путем вулканизации.

К химическим превращениям полимеров относят и деструкцию полимеров, например гидролиз целлюлозы и крахмала с получением глюкозы и т. п.

7.1. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ВМС

Для химии ВМС характерно дробное поведение макромолекул. В отличие от молекулы низкомолекулярного соединения макромолекула ВМС не является наименьшей частицей — носителем химических свойств вещества, так как при разрыве макромолекулы на более короткие цепи эти свойства сохраняются. Наименьшей «частицей» ВМС, самостоятельно участвующей в химических реакциях, является элементарное звено. Химические реакции отдельных звеньев макромолекул ВМС не зависят друг от друга. Такое химическое поведение макромолекул называют дробным.

Полноту химической реакции полимера характеризуют не выходом продуктов реакции (как в химии низкомолекулярных соединений), а числом прореагировавших звеньев (или функциональных групп), показывающим степень химического превращения (степень конверсии). Так как исходные и конечные продукты реакции объединены в одной молекулярной цепи, результаты химических превращений ВМС приходится оценивать статистически.

Однако химические свойства ВМС (скорость химических превращений, полнота реакции и однородность получаемых продуктов) зависят не только от химического строения молекул полимеров, но и от их физического строения (надмолекулярной структуры) и физического состояния. Поэтому в химических превращениях полимеров большую роль играет процесс диффузии. В гомогенных реакциях (когда полимер находится в растворе) скорость диффузии молекул реагента настолько велика, что по скорости процесса и положению равновесия они почти приближаются к реакциям низкомолекулярных соединений. В результате гомогенных реакций получаются продукты более однородные по химическому составу и свойствам, чем при гетерогенных реакциях. Примером гомогенной реакции может служить гидролиз целлюлозы в 72%-ной H_2SO_4 .

Большинство реакций ВМС, в том числе целлюлозы, относится к гетерогенным реакциям. Из-за плохой растворимости полимеров реакция чаще проходит в двух фазах. Взаимодействует обычно твердый полимер и какие-либо жидкие или газообразные вещества. К гетерогенным реакциям относятся такие технические процессы, как сульфитная и сульфатная варки древесины с целью получения целлюлозы, отбелка и облагораживание технических целлюлоз, гидролиз древесины разбавленной серной кислотой с целью получения моносахаридов, многочисленные процессы, связанные с химической переработкой целлюлозы, например ацелирование, получение других сложных эфиров, получение простых эфиров и др.

Скорость гетерогенных реакций зависит от двух главных факторов — скорости самой химической реакции между реагирующими веществами и скорости диффузии реагирующего вещества. Характер гетерогенных реакций в значительной мере определяется физической структурой полимеров, поэтому важнейшим фактором, определяющим скорость взаимодействия полимера с каким-либо реагентом, является скорость диффузии. Скорость диффузии реагентов в кристаллический полимер значительно меньше, чем в аморфный. В этих случаях большое значение имеет набухание полимеров, которое, увеличивая скорость диффузии, значительно облегчает протекание химической реакции.

Реакции в кристаллических областях, где диффузия затруднена, протекают медленнее, чем в аморфных. Иногда реакция протекает только на поверхности кристаллитов. Отдельные участки аморфных полимеров могут отличаться по степени упорядоченности и плотности упаковки, что также отражается на скорости диффузии и, следовательно, на скорости реакций.

О характере реакции можно судить по рентгенограммам. В результате реакций, протекающих в аморфных участках и на поверхности кристаллитов, может происходить значительное изменение химического состава полимера, но рентгенограмма его

не меняется. Если же реакция идет и в кристаллической области, то в результате реакции происходит изменение рентгенограммы.

При гетерогенных реакциях полимеров степень замещения и однородность продукта зависят от соотношения между скоростью реакции R и скоростью диффузии D реагента или смеси реагентов внутрь полимера. В зависимости от этого соотношения реакции будут протекать либо как топохимические, либо как пермитоидные. При топохимических (поверхностных) реакциях скорость реакции больше скорости диффузии реагентов $R > D$. Такого типа реакцией является гидролиз древесины разбавленными кислотами при высоких температурах. Кислоты низкой концентрации очень плохо диффундируют в глубь древесины, и поэтому реакция гидролиза протекает на поверхности частиц древесины, а также на поверхности капилляров, куда разбавленные кислоты проникают легко. При пермитоидных реакциях скорость диффузии реагентов больше скорости реакции ($D > R$). Эти реакции характеризуются быстрым проникновением реагентов в глубь кристаллических участков с резким изменением рентгенограмм. При этом в целом течение реакции оказывается таким, как если бы она была гомогенной. Поэтому реакции такого типа называют квазигомогенными (в действительности же они происходят на границе между твердой и жидкой фазами, т. е. являются гетерогенными).

Иногда различают еще так называемые зональные реакции, когда $R = D$. В этом случае реакция протекает по мере проникновения реагентов в глубь полимера.

Тип реакции зависит от температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, характера реагирующих веществ, от применения растворителей, от агрегатного состояния вещества и т. д. Следует, однако, заметить, что иногда слишком сложно установить, к какому типу относится та или иная реакция полимера из-за отсутствия точных границ между типами реакций.

Даже при реакциях низкомолекулярных однофункциональных соединений выход продуктов реакции почти никогда не достигает 100% и часть групп остается без изменений. В полимерных молекулах одни функциональные группы находятся в более благоприятных условиях, чем другие. В результате этого после химической реакции в продукте реакции будут находиться прореагировавшие группы и группы, оставшиеся без изменения. У одних звеньев могут участвовать в химическом превращении все функциональные группы, у других — ни одной. Поэтому степень замещения продукта реакции полимера всегда представляет собой среднее значение. Только при полном замещении все звенья продукта окажутся одинаковыми.

Для увеличения степени замещения и однородности продуктов, получающихся при топохимических реакциях, необходимо

уменьшить разницу между скоростью химической реакции K и скоростью диффузии реагентов D . Это можно осуществить двумя путями: 1) уменьшить скорость реакции R без изменения скорости диффузии D , однако на практике это осуществить трудно и нецелесообразно; 2) повысить скорость диффузии D без изменения скорости реакции R ; повысить скорость диффузии можно, например, путем предварительного набухания полимера. Этот путь часто используют при получении производных целлюлозы.

7.2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ВМС

В химии ВМС различают два основных типа реакций: реакции элементарных звеньев и макромолекулярные реакции.

Реакции элементарных звеньев (полимераналогичные превращения) приводят к изменению химического состава полимера без изменения его степени полимеризации. К полимераналогичным превращениям относят реакции функциональных групп полимера и внутримолекулярные химические превращения.

Макромолекулярные реакции всегда приводят к изменению степени полимеризации, а иногда и структуры цепи полимера. К этим реакциям относят реакции деструкции и реакции сшивания цепей. Особое место среди макромолекулярных реакций занимают реакции концевых групп полимеров. При большой молекулярной массе полимера эти реакции практически не сказываются на его составе. Их используют при определении молекулярной массы полимеров химическими методами.

На практике очень часто протекают одновременно реакции нескольких типов.

7.2.1. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Эти реакции применяют для изменения химического состава полимеров без существенного уменьшения степени полимеризации. Так, из целлюлозы получают искусственные полимеры — различные эфиры целлюлозы (ацетат, нитрат, простые эфиры). При этом гидроксильные группы целлюлозы вступают во взаимодействие с соответствующими реагентами с образованием групп — OCOCH_3 , — ONO_2 и т. д. (см. соответствующие разделы).

Реакции элементарных звеньев (полимераналогичные превращения), таким образом, дают возможность превращать одни полимеры в другие, создавать новые виды полимеров и в широком диапазоне изменять свойства и, следовательно, области применения готовых продуктов (химическая модификация полимеров). При полимераналогичных превращениях можно отметить определенное сходство реакций ВМС с реакциями низкомолекулярных соединений, а именно: функциональные группы

ведут себя одинаково и дают одни и те же химические реакции. При полимераналогичных превращениях реакционная способность функциональных групп не зависит от молекулярной массы полимера.

В то же время для реакций ВМС характерны некоторые отличия: 1) пониженная реакционная способность функциональных групп; 2) гетерогенность протекания реакций в большинстве случаев; 3) часто лишь частичное участие функциональных групп полимера в реакции; 4) при частичной реакции прореагировавшее звено неотделимо от непрореагировавшего.

К полимераналогичным превращениям относят и реакции внутримолекулярных перегруппировок. Эти реакции заключаются в перегруппировках внутри самой цепи полимера. В практике, в том числе и в химии целлюлозы, эти реакции имеют небольшое значение.

7.2.2. РЕАКЦИИ ДЕСТРУКЦИИ

Реакциями деструкции (деградации) называются реакции, протекающие с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. Эти реакции приводят к понижению молекулярной массы полимера без изменения его химического состава. В зависимости от типа разрываемой химической связи (ковалентной или ионной) возможны три механизма деструкции: радикальный, ионный и ионно-радикальный.

Деструкция может происходить двумя путями: 1) разрыв макромолекулы происходит по закону случая, он может произойти в любом месте с образованием больших осколков молекулы (это и есть собственно деструкция или деградация); 2) разрыв происходит в определенном месте — в конце макромолекулы, в результате чего отщепляется мономер. Такая деструкция называется деполимеризацией. Это реакция обратная реакции полимеризации.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв связей в цепи, различают физическую, химическую и биологическую деструкцию. Практически одновременно может протекать несколько видов деструкции (например, термоокислительная, фотоокислительная и т. д.).

Процессы деструкции имеют большое практическое значение, так как свойства полимерных материалов в сильной степени зависят от длины цепей (от молекулярной массы). Поэтому реакции деструкции, протекающие при переработке и эксплуатации полимеров, обычно стремятся ограничить. Однако в ряде случаев, например для упрощения переработки, а также для получения продуктов с более низкой молекулярной массой, реакции деструкции (гидролиз, пиролиз, микробиологическую деструкцию) используют специально. Кроме того, реакции деструкции имеют большое теоретическое значение для изучения строения ВМС.

Физическая деструкция. Реакции физической деструкции обычно протекают по цепному механизму с промежуточным образованием свободных радикалов. При физических воздействиях собственно деструкция, как правило, сопровождается возникновением новых связей и изменением структуры полимера.

Механическая деструкция — это реакция разрыва цепи под влиянием различных механических воздействий при переработке полимеров (измельчении, вальцевании, смешении, действии ультразвука, прессовании, каландрировании и др.) и при эксплуатации изделий. Так, при интенсивном механическом измельчении целлюлозы и других полимеров наблюдается понижение молекулярной массы. Следует заметить, что процесс размола целлюлозы имеет важное значение в бумажном производстве.

Механическая деструкция полимеров происходит вследствие перехода механической энергии в химическую. Энергия химических связей невелика по сравнению с затратами энергии даже при мягком механическом воздействии. Поэтому в зонах случайной концентрации механических напряжений (в «перенапряженных» участках цепей) происходит расщепление отдельных связей в макромолекулах. Характер процесса механической деструкции зависит от строения полимера, вида механического воздействия, нагрузки, а также от температуры и среды.

Деструкция аморфных полимеров происходит при действии сравнительно небольших напряжений, кристаллические полимеры, не имеющие дефектов, наоборот, проявляют очень большую стойкость к механической деструкции.

Термическая деструкция — это реакция разрыва цепи под влиянием тепловой энергии. Устойчивость полимера к термическому воздействию (термической деструкции) определяет его термостойкость (термостабильность, термоустойчивость)¹.

Одним из факторов, определяющих термостойкость полимеров, является энергия связи между атомами в главной цепи. Наиболее устойчивой к термическому воздействию является углерод-углеродная связь ($C-C$). Атомы водорода понижают энергию связи $C-C$. Особенно большое влияние на эту связь оказывают заместители и боковые ответвления.

Карбоцепные полимеры более термостойки, чем гетероцепные полимеры, такие, например, как целлюлоза и ее эфиры. Прямые цепи более устойчивы, чем разветвленные. Полимеры с двойными связями менее устойчивы, чем насыщенные. Пространственные полимеры менее стабильны, чем полимеры линейного строения.

¹ Не следует смешивать термостойкость с теплостойкостью, характеризующей способность полимера к размягчению при нагревании.

При термической деструкции собственно деструкция обычно сопровождается деполимеризацией — отщеплением мономера. В зависимости от условий может преобладать тот или другой процесс.

Для каждого полимера существует определенная температура, при которой начинается деструкция. В чистом виде термическая деструкция встречается реже; чаще протекает термоокислительная деструкция. В этом процессе малые количества кислорода могут привести к очень глубоким изменениям в полимере. Термическая деструкция обычно протекает по свободно-радикальному механизму, но возможны отдельные случаи ионно-радикальных реакций. Иногда реакцию термической деструкции проводят специально, например пиролиз (сухую перегонку) древесины с целью получения ряда ценных химических соединений.

Фотохимическая деструкция (фотодеградация) — это реакция разрыва цепей под действием световой энергии, особенно ультрафиолетового излучения. Степень фотохимической деструкции зависит от длины волны излучения, его интенсивности, строения полимера. Чтобы произошла фотохимическая реакция, свет должен поглотиться полимером. Абсолютно чистые полиолефины прозрачны в УФ-области спектра. Однако уже малая примесь функциональных групп, способных поглощать УФ-свет (например, карбонильных и т. п.), приводит к фотодеградации. Фотодеградация может происходить и при очень низких температурах, поскольку она определяется высокой энергией кванта света.

Процессы фотохимической деструкции имеют очень большое практическое значение, так как при эксплуатации полимеры почти всегда подвергаются действию света. В присутствии кислорода деструкция усиливается — происходит фотоокислительная деструкция.

Радиационная деструкция — это реакция разрыва цепей под действием излучения высокой энергии (рентгеновских лучей, α -, β - и γ -излучений, нейтронов). При этом происходят разнообразные химические реакции (радиохимические превращения). Характер процессов зависит от вида интенсивности облучения и типа полимера. Под действием радиации в полимере разрываются любые связи. Реакция может протекать при любой температуре.

Химическая деструкция. Реакции химической деструкции протекают под действием различных химических агентов, таких как кислород, вода, кислоты, амины, спирты.

Окислительная деструкция — это деструкция под действием окислителей (кислорода воздуха и др.). Окислительная деструкция полимеров протекает по свободно-радикальному механизму. Скорость окислительной деструкции значительно возрастает в присутствии веществ, легко распадаю-

щихся на свободные радикалы, и, наоборот, понижается в присутствии ингибиторов свободнорадикальных процессов.

Устойчивость полимера к окислительной деструкции зависит от его строения. Из карбоцепных полимеров наиболее легко окисляются ненасыщенные полимерные углеводороды, например натуральный и бутадиеновый каучуки. Окислительную деструкцию усиливают свет и нагревание.

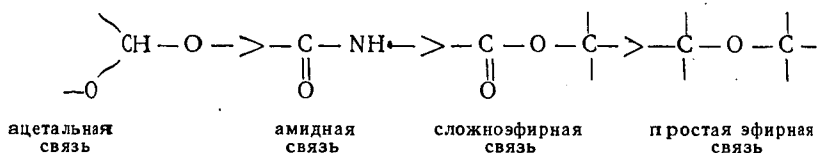
Карбоцепные насыщенные полимеры (например, полиэтилен) более устойчивы к окислению; они подвергаются окислительной деструкции лишь при нагревании.

Гетероцепные полимеры, особенно соединения, имеющие ацетальные связи, под влиянием окислителей сравнительно легко подвергаются деструкции. Так, целлюлоза деструктируется даже под действием кислорода воздуха.

Окислительная деструкция, как правило, сопровождается окислением функциональных групп.

Гидролитическая деструкция (гидролиз) — это деструкция, протекающая под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей, сопровождающаяся присоединением молекул воды по месту разрыва связи.

Карбоцепные полимеры устойчивы к гидролитической деструкции, а гетероцепные полимеры, особенно соединения, содержащие ацетальные, амидные и эфирные связи, легко гидролизуются. По способности к гидролизу эти связи можно расположить в следующий ряд:



В наибольшей степени подвержены гидролизу полисахариды (ацетальная связь) и белки (амидная связь).

Катализаторами реакции гидролиза являются водородные или гидроксильные ионы. Водородные ионы катализируют как полиацетальные, так и полиамидные связи, т. е. способствуют гидролизу полисахаридов и белков, а гидроксильные ионы действуют преимущественно на полиамидные связи. Катализаторами гидролиза тех и других связей являются также соответствующие ферменты.

При действии гидролитических агентов кроме гидролиза связей в цепях полимера возможен гидролиз боковых функциональных групп, например сложноэфирных, т. е. происходят полимераналогичные превращения.

Реакция гидролиза применяется для получения моносахаридов из полисахаридов и в том числе из целлюлозы (гидролизное производство).

Гидролитическая деструкция под действием органических реагентов. Наиболее часто встречаются следующие виды гидролитической деструкции: деструкция под действием органических кислот—ацидолиз, в том числе ацетолиз под действием уксусной кислоты (например, ацетолиз целлюлозы под действием уксусного ангидрида), деструкция под действием спиртов—алкоголиз, в частности этанолиз под действием этилового спирта; деструкция под действием аминов—аминолиз и др.

Биологическая деструкция. Реакции биологической деструкции протекают под действием биологических факторов—различных ферментных систем. Ферментные системы, имеющиеся в живых организмах, характеризуются специфичностью действия, которая зависит от химического состава и физической структуры полимера. Ферменты, например вырабатываемые микроорганизмами (бактериями, грибами, плесенью и т. п.), могут вызывать в полимере гидролитические и окислительно-восстановительные реакции.

7.2.3. РЕАКЦИИ СШИВАНИЯ ЦЕПЕЙ

Реакции сшивания—это реакции образования поперечных химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров пространственного строения. К этим реакциям относятся реакции вулканизации, применяемые в резиновой промышленности, и реакции отверждения, применяемые в промышленности пластических масс. Поперечные связи могут при этом образовываться непосредственно между атомами углерода соседних макромолекул или при помощи специально добавляемых химических веществ—вулканизирующих агентов и отвердителей.

Полимеры, образующие пространственные сетки при нагревании, называются термореактивными или термоотверждаемыми. Полимеры, не образующие поперечных химических связей при нагревании и способные переходить в пластическое состояние, называются термоплавкими или термопластичными.

Иногда сам полимер не является термореактивным, но его смесь с вулканизирующим агентом (или отвердителем) термореактивна. При нагревании такой смеси происходит вулканизация (или отверждение).

Реакции сшивания цепей имеют большое значение в химии лигнина и особенно в различных процессах химической переработки древесины.

ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ

1. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ

1.1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ

Древесина — это продукт биологического (растительного) происхождения. Она представляет собой сложный комплекс как в анатомическом, так и в химическом отношении. Древесина, как любой биологический организм, состоит из клеток. Клеточные стенки примерно на 99% состоят из органических соединений, которые можно подразделить на углеводную часть, ароматическую и так называемые экстрактивные вещества. Последние не являются составной частью клеточной стенки, а могут лишь ее пропитывать. В основном же они обычно содержатся в полостях клеток и в межклеточных пространствах. Такое название эти компоненты получили потому, что их можно извлекать (экстрагировать) из древесины нейтральными растворителями (водой или органическими растворителями).

Углеводная часть древесины состоит из различных полисахаридов, которые могут гидролизоваться кислотами. В хвойной древесине она составляет около 70%, в лиственной — около 80%. В углеводную часть входят целлюлоза — полисахарид, который является основным компонентом древесины, и нецеллюлозные полисахариды — гемицеллюлозы. Всю углеводную часть в целом называют холоцеллюлозой. Ее можно выделить из древесины обработкой окислителями, при этом вещества ароматического характера переходят в растворимые продукты, а в остатке получается волокнистый материал — холоцеллюлоза.

Углеводную (гидролизуемую) часть в свою очередь можно подразделить на трудногидролизуемые и легкогидролизуемые вещества. Трудногидролизуемым веществом является целлюлоза, она гидролизуется лишь при действии концентрированных кислот (например, 72%-ной H_2SO_4). При ее гидролизе получается D-глюкоза. Легкогидролизуемые вещества — это гемицеллюлозы. Они гидролизуются при действии разбавленных кислот (напри-

мер, 2—5%-ной HCl или H₂SO₄). Продуктами гидролиза являются различные моносахариды — пентозы (*D*-ксилоза и *L*-арабиноза), гексозы (*D*-манноза, *D*-галактоза) и некоторые гексуроновые кислоты (*D*-глюкуроновая и *D*-галактуроновая).

Подразделение на легко- и трудногидролизуемые полисахариды в известной степени условно. Не вся целлюлоза целиком трудно гидролизуется, часть ее гидролизуется легко, т. е. при действии разбавленных кислот, и, наоборот, некоторая часть гемицеллюлоз оказывается трудногидролизуемой, гидролизующейся только совместно с целлюлозой при действии концентрированных кислот. Такое различие в поведении полисахаридов обусловлено не различиями в химическом строении, а особенностями надмолекулярной структуры целлюлозы и гемицеллюлоз.

В соответствии с получающимися продуктами гидролиза гемицеллюлозы условно подразделяются на пентозаны (ксиланы, арабинаны) и гексозаны (маннаны, галактаны). В действительности почти все гемицеллюлозные полисахариды являются смешанными. В большинстве древесных пород содержатся следующие гемицеллюлозы: глюкуроноксилан, арабиноглюкуроноксилан, глюкоманнан, арабиногалактан и др.

Химические свойства и строение гемицеллюлоз рассматриваются подробно в соответствующем разделе (с. 117).

К веществам ароматической природы относится лигнин (смесь полимеров родственного строения). Эта часть древесины является негидролизуемой. Она получается в остатке после обработки древесины концентрированной кислотой. Следует подчеркнуть, что отдельные органические соединения очень трудно выделить из древесины в чистом виде, так как они, как правило, изменяются при выделении.

Наряду с органическими веществами в состав древесины входят также минеральные вещества (около 0,3—1%), которые при сжигании и прокаливании остатка от сжигания дают золу. Содержание золы зависит от породы древесины, от условий произрастания дерева, его возраста и времени года рубки. Так, в древесине, срубленной весной и летом, содержится больше золы (это связано с большей интенсивностью обращения соков). Обычно минеральные вещества растворены в соках дерева; некоторые катионы металлов (калия, натрия, кальция, магния) могут быть связаны с кислотными группами уреновых кислот.

Кора, корни и листья содержат большой процент золы. В листьях иногда находят до 7% золы. Это объясняется тем, что в листья для процесса фотосинтеза органических веществ поступает из почвы большое количество воды, в которой растворены минеральные вещества.

Зола состоит из двух основных частей — растворимой и нерастворимой в воде. Растворимая часть золы составляет от 10 до 25%. В состав растворимой в воде золы входят главным образом K₂CO₃ и Na₂CO₃ (60—70% от растворимой части золы). В нерастворимой части золы содержатся в основном

углекислые, кремнекислые и фосфорнокислые соли кальция, магния и железа. Из них примерно половину составляет CaCO_3 . Сплавная древесина, долго пролежавшая в воде, дает при сжигании золу с малым содержанием растворимых солей K_2CO_3 и Na_2CO_3 .

Химический состав древесины различных пород существенно колеблется. Но в общем можно сказать, что в наших обычных хвойных породах (ель, сосна) содержится больше лигнина (27—28%), меньше гемицеллюлоз (20—25%), чем в лиственных (соответственно 18—22 и 25—40%). При этом хвойные породы содержат больше гексозанов (13—18%) и меньше пентозанов (8—12%), чем лиственные (соответственно 2—5% и 20—30%). Химический состав (% от абс. сухой древесины) некоторых пород древесины приведен в таблице.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ НЕКОТОРЫХ ПОРОД

Порода древесины	Зола	Вещества, экстрагируемые горячей водой	Вещества, экстрагируемые этиловым эфиром	Целлюлоза	Лигнин	Пентозаны	Маннан	Галактан	Уроновые кислоты
Хвойные породы									
Ель обыкновенная (<i>Picea excelsa</i>)	0,20	1,8	1,1	52,4	28,1	10,0	7,6	2,6	3,3
То же	0,27	2,8	0,9	46,1	28,1	9,0	9,8	1,8	4,2
Ель сибирская (<i>P. obovata</i>)	0,32	1,1	1,5	46,1	28,4	9,5	8,8	—	3,3
Сосна (<i>Pinus silvestris</i>)	0,20	2,6	4,1	51,9	28,2	11,2	7,1	1,5	—
То же	0,20	4,6	4,6	51,4	26,9	7,6	11,1	1,9	3,8
Пихта белокорая (<i>Abies perphrolepis</i>)	0,70	2,2	1,4	52,1	30,9	5,5	9,2	0,1	3,8
Пихта сибирская (<i>A. sibirica</i>)	0,70	1,4	0,9	51,0	29,9	5,3	—	—	—
То же	0,50	3,4	0,7	41,2	29,9	7,0	8,0	0,7	8,6
Лиственница сибирская (<i>Larix sibirica</i>)	1,00	5,1	1,8	45,8	29,5	9,3	—	—	—
Лиственница даурская (<i>L. daurica</i>)	0,30	22,6	1,4	39,5	25,3	8,8	6,1	14,4	2,9
То же	0,20	14,0	0,8	35,7	24,6	7,1	11,3	—	3,5
Кедр сибирский (<i>Pinus sibirica</i>)	0,11	1,5	2,4	52,5	30,1	8,6	8,2	0,5	—
Лиственные породы									
Береза пушистая (<i>Betula pubescens</i>)	0,35	—	1,3	45,8	21,2	22,0	—	—	4,0
Береза бородавчатая (<i>B. verrucosa</i>)	0,38	3,5	2,4	31,0	19,5	28,3	—	—	4,9
То же	0,20	1,4	0,9	35,4	19,7	24,6	2,0	1,2	5,7
Дуб (<i>Quercus pedunculata</i>)	0,27	7,0	0,5	37,1	22,5	22,6	—	1,5	4,7
Осина (<i>Populus tremula</i>)	0,26	2,6	1,5	47,2	21,3	22,8	—	—	—
То же	0,26	2,8	0,8	41,8	21,8	16,3	1,3	0,7	7,9

Определение химического состава древесины и выделение ее отдельных компонентов в чистом виде имеет большое теоретическое и практическое значение. Однако это связано с большими трудностями из-за сложности строения клеточных стенок и существования тесной связи между отдельными компонентами древесины. До сих пор еще не найдено совершенных методов, позволяющих выделить эти компоненты в неизменном состоянии. Трудности выделения отдельных составных частей древесины осложняются их высокомолекулярной природой. При выделении отдельных веществ древесины (например, целлюлозы, лигнина) приходится прибегать к сравнительно жестким методам химического воздействия, которые вызывают изменение химического состава и молекулярной массы вследствие гидролитических, окислительных и других реакций. Кроме того, выделенные вещества, как правило, содержат примеси других компонентов и продуктов их разложения.

Ниже будут изложены теоретические основы и принципы выделения отдельных компонентов древесины, что же касается конкретных методик выделения, то некоторые из них приведены в учебном пособии «Практические работы по химии древесины и целлюлозы» (А. В. Оболенская, В. П. Щеголев и др. М., «Лесная промышленность», 1965). Там же достаточно подробно изложены основные методы количественного анализа древесины.

1.2. АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И СТРОЕНИЕ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК

При рассмотрении поперечного разреза ствола дерева можно отметить следующие части: сердцевину, собственно древесину (ксилему), живой слой — камбий, кору (флоэму), в которой можно выделить внутренний слой, или луб, и наружный слой. На рис. 14 представлен поперечный разрез стволика дуба. Ниже будут разбираться особенности строения собственно древесины.

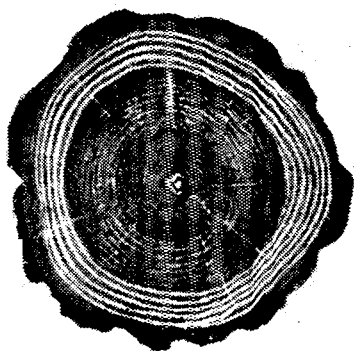


Рис. 14. Поперечный разрез стволика дуба

В центре видна сердцевина звездчатой формы, окруженная концентрическими кольцами (годовые слои), составляющими древесину; светлое периферическое кольцо в древесине — заболонь, более темная центральная часть — ядро. Снаружи древесина одета корой, в которой заметны два слоя: более светлый, прилегающий к древесине, — луб и наружный — темного цвета — корка. Между лубом и заболонью находится тонкий слой клеток камбия (на рисунке не виден)

При изучении древесины рассматривают по отношению к оси ствола в трех направлениях: поперечном (торцовом), идущем перпендикулярно оси ствола; радиальном, идущем через сердцевину и секущем дерево по его диаметру; и тангенциальном, плоскость которого проходит вдоль ствола по хорде.

12.1. АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ХВОЙНОЙ И ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Древесина состоит из отдельных клеточных элементов, среди которых можно выделить два основных типа:

1. Прозенхимные клетки — длина которых во много раз больше ширины. Эти клетки придают древесине волокнистое строение; они в основном мертвые. К ним относятся главным образом трахеиды, клетки либриформа и сосуды.

2. Паренхимные клетки — короткие, длина и ширина их примерно одинаковы; они в основном живые.

Анатомические элементы древесины в основном (90—95%) являются уже отмершими клетками. Живая клетка имеет оболочку, протоплазму (протопласт) и ядро. В мертвой клетке протоплазма и ядро отсутствуют, остаются оболочка (клеточная стенка) и полость, заполненная водой или воздухом, а иногда экстрактивными веществами.

Клетки одинакового строения, выполняющие одну и ту же функцию, образуют ткани. Различают три основных типа тканей: механические, проводящие и запасающие.

Древесина хвойных пород имеет более простое строение (рис. 15). Она почти целиком состоит из клеток одного типа — трахеид (рис. 16). Это мертвые длинные веретенообразные клетки (длиной от 1,5 до 5 мм) со стенками различной толщины. В стенках трахеид имеются простые и окаймленные поры (рис. 17). Поры не являются свободными отверстиями: в них сохраняется тонкая первичная стенка (мембрана). Окаймленная пора имеет мембрану с торусом. Окаймление образуется нависающим выступом оболочки, а торус играет роль клапана, который может закрывать пору. Каждой поре в оболочке одной клетки соответствует пора соседней клетки, т. е. всегда существует пара пор. Мембрана, разделяющая поры, не является сплошной. Она пронизана мельчайшими отверстиями, ведущими из клетки в клетку. В живых клетках эти отверстия заполнены тончайшими нитями протоплазмы, при помощи которых содержимое всех живых клеток соединяется в одно целое.

Трахеиды, образующиеся весной, имеют широкие полости и тонкие стенки, а осенние трахеиды — более узкие полости и толстые стенки. У весенних трахеид отношение диаметра к длине составляет 1 : 100, у осенних — 1 : 400. Широкополостные весенние трахеиды являются водопроводящими элементами древесины, а толстостенные осенние трахеиды придают механическую прочность стволу.

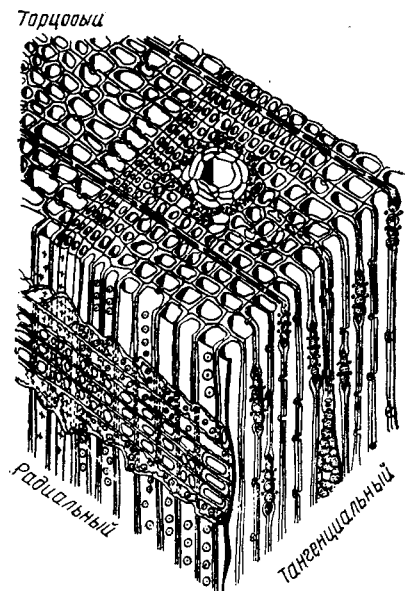
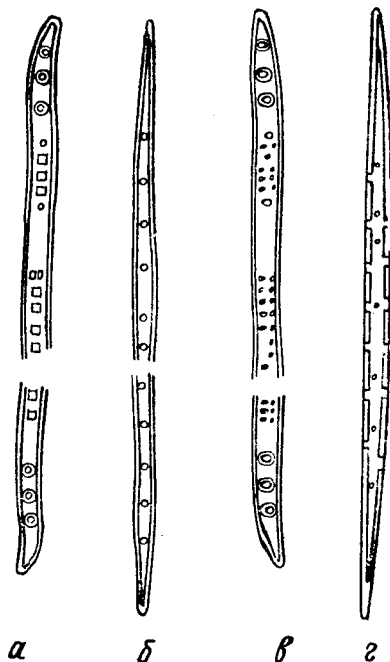


Рис. 15. Схема микроскопического строения древесины сосны

Рис. 16. Анатомические элементы древесины:

а — весенняя трахеида сосны; *б* — осенняя трахеида сосны; *в* — трахеида ели; *г* — волокно либриформа



Живая ткань хвойной древесины — паренхима. Паренхимные клетки находятся в хвойной древесине в сердцевинных лучах (клетки лучевой паренхимы). В небольшом количестве имеется и так называемая древесная (вертикальная) паренхима, располагающаяся поблизости от камбия. Кроме того, паренхимные клетки выстилают поверхность смоляных ходов. Такие эпителиальные клетки принимают участие в образовании смолы. Смоляные ходы существуют только в древесине хвойных пород. Они представляют собой межклеточные каналы, образованные паренхимными клетками. Различают вертикальные и горизон-

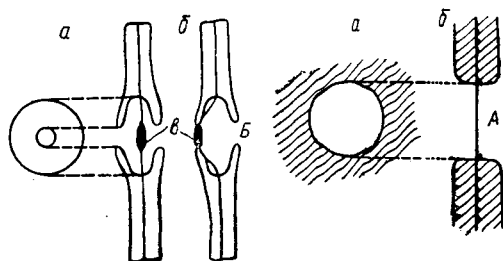


Рис. 17. Строение пор:

А — простая пора; *Б* — окаймленная пора; *а* — вид с поверхности; *б* — в разрезе; *в* — торус (в различных положениях)

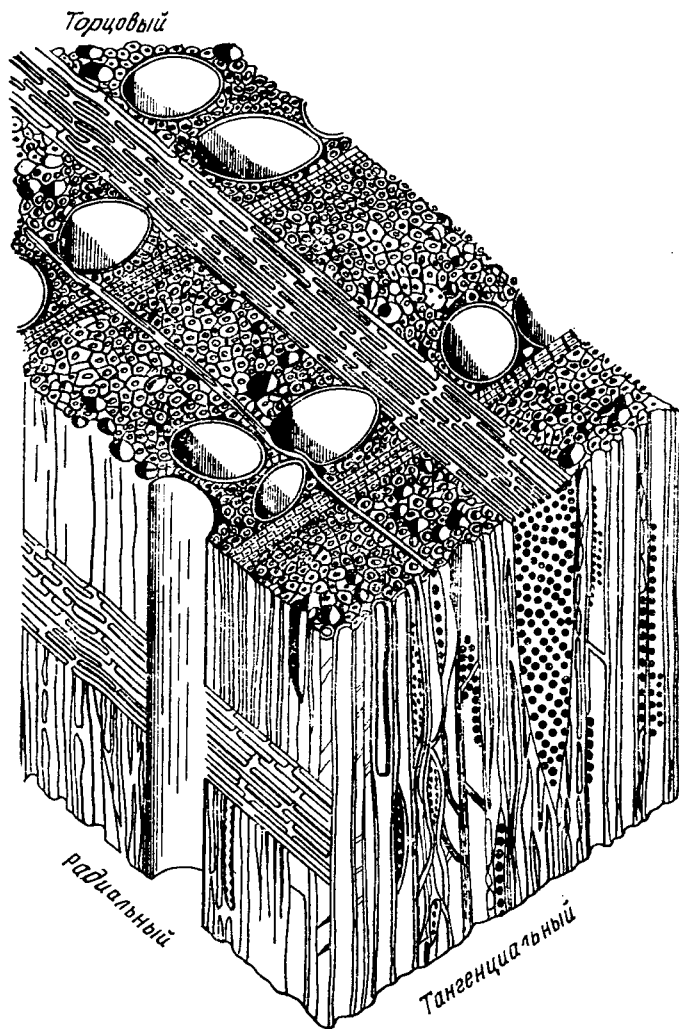


Рис. 18. Схема микроскопического строения древесины дуба

тальные смоляные ходы, которые, пересекаясь, образуют единую смолоносную систему.

Объемная доля паренхимной ткани в хвойной древесине составляет всего 3—5%. Живые паренхимные клетки служат для хранения в зимний период запасов крахмала и жиров, которые потребляются весной. У хвойных деревьев часть запасов хранится в хвое, поэтому у них мало паренхимных клеток.

Анатомическое строение лиственной древесины более сложное, чем у хвойной (рис. 18 и 19).

Основными клеточными элементами лиственной древесины являются мертвые клетки либриформа (или древесные волокна), широкополостные сосуды и живые паренхимные клетки; кроме того, имеются волокнистые и сосудистые трахеиды.

Либриформ — это механическая ткань лиственной древесины. Клетки либриформа (см. рис. 16) веретенообразной формы, имеют толстые стенки с простыми щелевидными порами. Полости клеток либриформа очень узкие, поэтому они очень плохо проводят воду. У лиственной древесины клетки либриформа довольно короткие (0,3—0,8 мм), но у некоторых

Торцовый

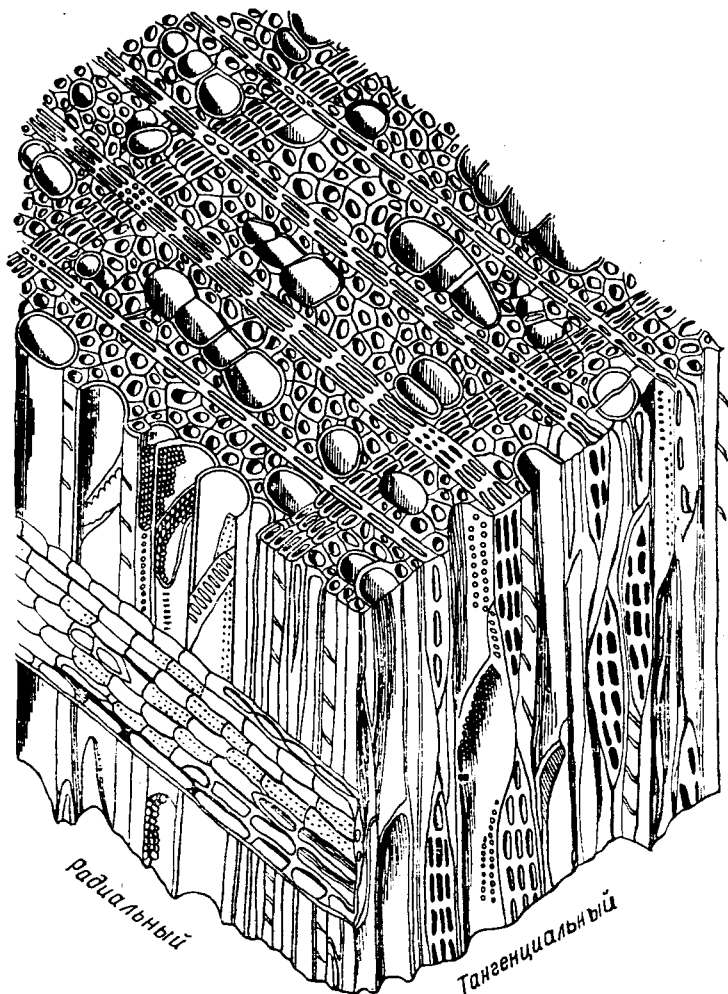


Рис. 19. Схема микроскопического строения древесины березы

растений, таких как лен, конопля, механические волокна могут достигать нескольких сантиметров (до 12 см, у рами — до 30—50 см).

Водопроводящими элементами лиственной древесины являются сосуды, а также сосудистые трахеиды. Сосуды содержатся только в лиственных породах. Они представляют собой длинные трубки, которые образуются при сращивании лежащих друг над другом широких коротких клеток и исчезновении разделяющих их перегородок (иногда сохраняются остатки перегородок). Сосуды имеют ширину 0,02—0,5 мм. Их иногда можно заметить даже простым глазом. В весенней древесине сосуды более широкие, чем в осенней. Стенки сосудов имеют простые и окаймленные поры. Для стенок сосудов характерны утолщения кольчатой, спиральной или сетчатой формы, придающие им прочность.

Живых паренхимных клеток в лиственной древесине больше, чем в хвойной (около 10% и даже более). Живые паренхимные клетки здесь также образуют сердцевинные лучи, которые в лиственной древесине развиты сильнее, чем в хвойной.

1.2.2. РОСТ ДРЕВЕСИНЫ И ПРОЦЕСС ОДРЕВЕСНЕНИЯ

Рост древесины происходит благодаря деятельности камбия — слоя живых активных клеток, лежащего между собственно древесиной (ее внешним слоем) и внутренним слоем коры (лубом). Камбий состоит из живых клеток с тонкими оболочками, наполненных протоплазмой и имеющих ядро.

Рост древесины осуществляется за счет деления клеток камбия. В клетке камбия делится ядро, протоплазма и возникает перегородка. В результате образуются две новые клетки, которые прочно удерживаются межклеточным веществом. Одна из вновь образовавшихся клеток остается камбиальной (активной), а другая становится или клеткой древесины или клеткой луба, в зависимости от того, в какую сторону происходило деление — в сторону древесины или в сторону луба.

В жизни вновь образовавшейся клетки древесины можно отметить три периода: 1) увеличение поверхности клетки; 2) утолщение стенки; 3) одревеснение (лигнификация).

Сначала клетка быстро увеличивается в размерах, но оболочка ее остается тонкой (первичная оболочка). Затем оболочка постепенно утолщается в результате деятельности протоплазмы, откладывающей новые слои клеточной стенки (вторичная стенка). Вскоре после отделения клетки от камбиального слоя начинается процесс одревеснения клеточных стенок, т. е. отложение в них лигнина (лигнификация), что делает их более гидрофобными, после чего клетка отмирает.

Рост древесины в радиальном направлении (в толщину) происходит неравномерно. Клетки древесины образуют так назы-

ваемые годовичные слои (годовичные кольца). Ширина годовичных слоев зависит от породы древесины, а также от условий произрастания. В каждом годовичном кольце имеются две части: ранняя (весенняя) и поздняя (осенняя) древесина. Поздняя древесина плотнее и обычно темнее ранней. Клетки ее имеют более толстые стенки и узкие полости¹. По мере увеличения толщины ствола клетки, оказывающиеся дальше от камбия, постепенно отмирают. В более старой древесине, как правило, не остаются живых клеток.

Центральную часть древесины, содержащую основную массу годовичных слоев, называют ядровой древесиной (ядром). У некоторых пород она имеет более темный цвет, так как в ней концентрируются различные экстрактивные вещества. Периферическую часть древесины, лежащую между ядровой древесиной и камбием, называют заболонной древесиной (заболонью). Заболонная древесина более светлого цвета. Кроме механических, она выполняет и проводящие функции — по заболони осуществляется движение соков вверх по стволу (от корней к кроне). В живых клетках заболони хранятся запасы питательных веществ.

Движение соков от кроны вниз по стволу осуществляется в лубе. Клетки луба почти не лигнифицированы. По мере отмирания они образуют наружный слой коры, защищающий древесину от внешних воздействий.

Механическая прочность древесины зависит от породы, соотношения между тонкостенной весенней и толстостенной осенней древесиной, от содержания пор. Для механических свойств древесины имеет значение также распределение клеток по размеру. Вообще длина основных клеточных элементов (либриформа) в лиственной древесине примерно в 3 раза меньше длины трахейд — основных клеточных элементов хвойных пород. Длина клеточных элементов неодинакова в одном и том же дереве. В молодой древесине клетки более короткие, чем в старой.

1.2.3. ТОНКОЕ СТРОЕНИЕ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК (МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ)

Микроскопические исследования (главным образом, микроскопия в поляризованном свете) позволили установить строение клеточных стенок древесных волокон.

Рассмотрим строение стенки на примере трахеиды (рис. 20)

Клеточные стенки (оболочки) не однородны и состоят из двух структурных частей: первичной стенки (оболочки) *P* и вторичной стенки (оболочки) *S*.

¹ Подобные явления у тропических древесных пород отсутствуют вследствие более равномерного роста в течение всего года.

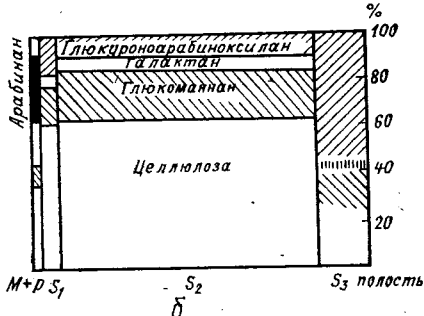
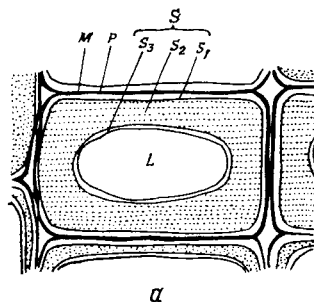


Рис. 20. Схема строения клеточной стенки:

а — поперечный разрез; б — диаграмма распределения полисахаридов в клеточной стенке

Первичная стенка P непосредственно после деления клетки и в период увеличения ее поверхности является единственной оболочкой, в которой заключена протоплазма. В сухом состоянии (как установлено при помощи электронного микроскопа) первичная стенка имеет толщину около $3 \cdot 10^{-6}$ см (300 Å), а в природном набухшем состоянии примерно $1 \cdot 10^{-5}$ см (1000 Å).

Первичные стенки двух смежных клеток соединяются межклеточным веществом (срединной пластинкой) M , образующимся при делении клеток. Межклеточное вещество соединяет отдельные клетки в древесную ткань. Так как первичные стенки двух клеток очень прочно срастаются с межклеточным веществом и их трудно различить, эти три части ($P+M+P$) иногда называют сложной срединной пластинкой, а межклеточное вещество — истинной срединной пластинкой.

По окончании увеличения размеров клетки начинает утолщаться стенка, в результате чего образуется вторичная стенка S . Протоплазма откладывает слоями вторичную стенку на стенку первичную. Вторичная стенка состоит в свою очередь из трех слоев: наружного слоя S_1 , среднего слоя (самого толстого) S_2 и внутреннего слоя S_3 . Эти слои различаются по оптическим свойствам (двойному лучепреломлению).

Соотношение масс слоев клеточной стенки примерно следующее $(M+P) : S_1 : S_2 : S_3 = 2 : 10 : 78 : 10$.

Межклеточное вещество образуется из пектиновых веществ — комплекса, состоящего из полигалактурановой кислоты, галактана и арабинана. За время одревеснения появляется лигнин, сначала в углах клетки, а затем в межклеточном веществе и во всей первичной стенке. Пектиновые вещества также присутствуют и в первичной стенке.

По данным Ланге, в сложной срединной пластинке ($P+M+P$) содержится до 60—90% лигнина. Слой S_2 также лигни-

фицирован, причем содержание лигнина по направлению к полости клетки снижается до 20—10% в слое S_3 у хвойных пород, а в лиственной древесине, по мнению большинства исследователей, этот слой вовсе не содержит лигнина.

Основная масса целлюлозы находится во вторичной стенке, главным образом в слое S_2 , где целлюлоза составляет до 85% от углеводной части. Считают, что в слое S_3 содержание целлюлозы низкое. В первичной стенке содержание целлюлозы не превышает 40% от углеводной части.

В отношении распределения гемицеллюлоз данные различных исследователей более противоречивы. Высокое содержание гемицеллюлоз наблюдается в межклеточном веществе (за счет присутствия комплекса пектиновых веществ) и в первичной стенке. В слое $(M+P)$ у хвойных пород содержится главным образом арабинан (больше, чем у лиственных пород). У лиственных пород, кроме арабинана, содержится ксилан. Во вторичной стенке S у хвойной древесины содержатся в основном арабиноглокуронооксилан и глюкоманнан, причем содержание последнего увеличивается по направлению к полости клетки. Во вторичной стенке у лиственной древесины содержится глюкуронооксилан.

Слой S_3 изучен мало, но считают, что в нем в основном содержатся гемицеллюлозы (в хвойной древесине арабиноглокуронооксилан). В отношении количественного содержания целлюлозы и лигнина в этом слое взгляды исследователей расходятся.

Замечено, что слои P и S_3 клеточной стенки проявляют значительную устойчивость к действию ферментов, к кислотной обработке, термическому воздействию и т. д. Следует подчеркнуть, что все вещества клеточной стенки — целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы очень тесно связаны между собой, о чем подробнее будет сказано ниже (см. с. 94). Удаление лигнина из древесины (например, при варке целлюлозы) приводит к разрушению межклеточного вещества. При этом происходит разъединение клеток. Делигнифицированные клетки (целлюлозные волокна) становятся более гибкими и пригодными для формирования бумаги и других целей. Для бумажного производства наибольшую ценность имеют прозенхимные клетки, составляющие главную массу растительной ткани древесины, а также одолетних растений. Из них лучшими бумагообразующими свойствами отличаются клетки трахеид и либриформа. Сосудистые клетки, а также паренхимные клетки, менее ценны, они ухудшают свойства волокнистых полуфабрикатов.

Электронная микроскопия позволила изучать тонкое строение клеточных стенок более подробно.

Оказалось, что межклеточное вещество имеет однородную (гомогенную) структуру. Электронный микроскоп позволил обнаружить распад клеточных стенок после механической обра-

ботки на тонкие целлюлозные волокна, называемые фибриллами (механическое фибриллирование). Последние в свою очередь состоят из более тонких микрофибрилл, которые можно выделить при химической обработке (химическое фибриллирование).

Распределение и направление микрофибрилл в толще стенки неоднородно. С этим связывают существование двух особенностей тонкого строения клеточных стенок. Первая особенность — это так называемая концентрическая слоистость. Слои вторичной стенки, особенно самый толстый слой S_2 , по строению неоднородны. Каждый слой (S_1 , S_2 , S_3) вторичной стенки состоит из тонких концентрических слоев (ламелл), причем наблюдается чередование более плотных (светлых) и менее плотных (более темных) слоев. В слое S_2 иногда удается различить до 200 и более таких чередующихся слоев. Концентрическую слоистость лучше всего наблюдать на волокнах, подвергшихся набуханию. Концентрическую слоистость объясняют суточной периодичностью отложений слоев вторичной стенки.

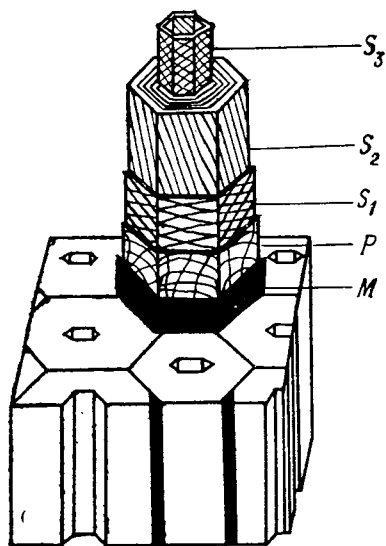
При изучении концентрической слоистости на поперечных срезах волокон неочищенного хлопка, состоящего примерно на 90% из чистой целлюлозы, было замечено, что процесс роста клеточной стенки не является непрерывным. В дневной вегетационный период откладывается один тонкий слой клеточной стенки. Ночью рост задерживается, а на следующий день образуется новый слой. В результате такого периодического процесса и возникает концентрическая слоистость. Если же хлопковое растение выращивать при постоянном освещении, то образуется однородное по внешнему виду вещество клеточной стенки. Вероятно, такое же явление происходит и в клетках древесины.

Некоторые исследователи предполагают, что в светлых участках поперечных срезов древесных волокон содержится меньше лигнина и больше целлюлозы, а в темных участках — больше лигнина.

Вторая особенность тонкого строения клеточных стенок — спиральная полосатость. Если рассматривать стенку трахеид сбоку, можно заметить тонкую штриховатость, идущую косо по спирали. Стенка оказывается как бы закрученной наподобие каната. Иногда вследствие прозрачности клеточных стенок можно видеть перекрещивание спиралей. Это явление объясняется спиральным расположением микрофибрилл во вторичной стенке. Как показала электронная микроскопия, расположение микрофибрилл в отдельных слоях стенки различно (рис. 21).

В первичной стенке P (рис. 22) микрофибриллы образуют переплетающуюся структуру, неправильную сетчатую систему, которая занимает небольшую часть объема первичной стенки, вследствие малого содержания целлюлозы. Другую часть ее составляют гемицеллюлозы и лигнин.

Рис. 21. Схема расположения микрофибрилл целлюлозы в различных слоях клеточной стенки



Во вторичной стенке S микрофибриллы располагаются более правильно, по спирали, причем расположение их в различных слоях вторичной стенки специфическое. Во внешнем слое вторичной стенки S_1 микрофибриллы образуют две группы перекрещивающихся спиралей, идущих почти перпендикулярно продольной оси волокна, точнее, по пологой спирали под большим углом к оси волокна, обычно от 70 до 90° . Считают, что в слое S_1 может содержаться три-четыре и более (до десяти) концентрических слоев микрофибрилл.

Концентрические слои в слое S_2 (рис. 23) состоят из микрофибрилл, ориентированных почти вдоль оси волокна, точнее, по крутым спиральям под очень небольшим углом, не более 30° , к оси волокна. Угол может несколько меняться в разных слоях. У различных видов растений угол различен. Так, у хлопка сравнительно большой угол, около 45° ; у некоторых же волокон (рами, лен, пенька) наблюдается почти продольное направление микрофибрилл.

Внутренний слой S_3 очень тонкий. Считают, что в нем микрофибриллы (подобно микрофибриллам слоя S_1) образуют систему пересекающихся спиралей, идущих почти перпендикулярно оси волокна, но структура этого слоя более рыхлая, менее правильная, чем в слое S_1 , так как целлюлоза в нем занимает сравнительно небольшую часть. В этом слое угол спирали составляет обычно $70-80^\circ$, но у разных видов древесины он значительно колеблется (например, $40-60^\circ$ у пихты и $80-90^\circ$ у сосны).

Следует заметить, что в древесине некоторых пород находят иногда еще третичную стенку (T). Однако этот вопрос пока еще является дискуссион-

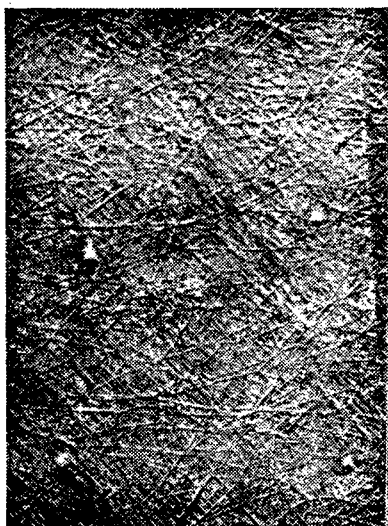


Рис. 22. Расположение микрофибрилл в делигнифицированной первичной оболочке трахеиды (по Мейеру)

Рис. 23. Расположение микрофибрилл в делигнифицированной вторичной стенке трахеиды (по Мейеру)

ным. Некоторые исследователи отождествляют внутренний слой вторичной стенки с третичным; другие же считают, что существует самостоятельный третичный слой. Микрофибриллы в этом слое (у березы и ели) ориентированы почти параллельно оси волокна. Сам слой образуется при отмирании протоплазмы. Третичный слой называют также выстилающей оболочкой или бородавчатым слоем, так как он имеет утолщения со стороны полости клетки.

Целлюлозные микрофибриллы в клеточной стенке заключены в аморфной массе гемицеллюлоз и лигнина, которые частично проникают внутрь микрофибрилл. Спиральная структура обуславливает высокую механическую прочность клеточных стенок. Целлюлоза в клеточной стенке образует как бы остов (каркас). Гемицеллюлозы вместе с пектиновыми веществами называют матрицей, а лигнин и пропитывающие стенку экстрактивные вещества — инкрустирующими веществами. По-видимому, основные компоненты древесины не являются независимыми полимерами в клеточной стенке и образуют между собой химические связи, причем по мнению большинства исследователей, возможны связи лигнина с полисахаридами, целлюлозы с гемицеллюлозами и между различными гемицеллюлозами.

С точки зрения химической переработки древесины и разделения древесины на ее отдельные компоненты наиболее важным является вопрос о химической связи лигнина с полисахаридами, о чем будет подробнее сказано ниже.

Вопрос о химической связи между гемицеллюлозами и целлюлозой еще окончательно не решен. Некоторые исследователи считают, что такая связь возможна, например, между целлюлозой и глюкоманнаном. Другие же исследователи считают, что получение чистых препаратов целлюлозы, в которых содержание посторонних сахаров не превышает 1%, говорит об отсутствии химической связи между гемицеллюлозами и целлюлозой.

В молекулах гемицеллюлоз имеются связи лишь одного типа — гликозидные, но гемицеллюлозы могут образовывать сетчатую систему в клеточной стенке за счет возникновения различных межмолекулярных связей, например сложноэфирных между карбоксильными группами уроновых кислот и гидроксильными группами.

Химическая связь между компонентами древесины, по-видимому, возникает в процессах их образования.

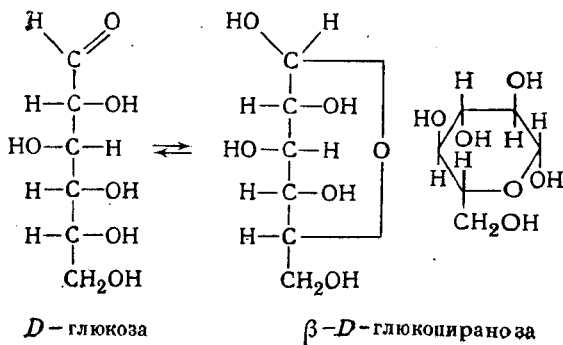
Фибриллярная структура позволяет делить волокно на продольные фрагменты и связывать волокна между собой. На этом основаны процессы бумажного производства — размол волокнистой массы и формование бумажного листа.

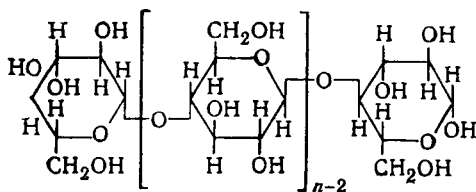
1.3. СТРОЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ФИБРИЛЛ

Целлюлоза, являясь основным компонентом клеточных стенок древесины, во многом определяет ее строение и свойства. Большое влияние на физические, физико-механические и химические свойства целлюлозы оказывает физическая структура целлюлозных волокон.

1.3.1. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза — это полисахарид, молекулы которого построены из звеньев β -D-глюкопиранозы, соединенных гликозидной связью 1—4. Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Ее структурная формула имеет вид

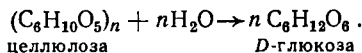




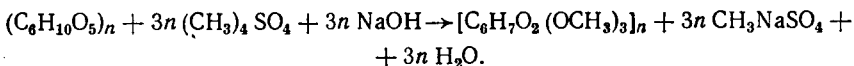
целлюлоза

Строение молекулы целлюлозы было установлено с помощью химических и физико-химических методов исследования.

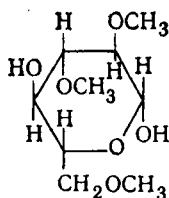
В результате химических исследований было выяснено, что элементарным звеном в цепной макромолекуле целлюлозы является остаток β -D-глюкозы (ангидро- β -D-глюкопиранозы) $C_6H_{10}O_5$. При полном гидролизе целлюлозы D-глюкоза получается с выходом 96—98% от теоретического:



При любых реакциях этерификации, например при метилировании диметилсульфатом в присутствии щелочи, всегда получают трехзамещенные продукты:



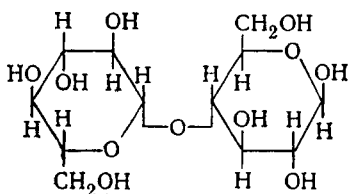
Это говорит о том, что в каждом глюкозном звене содержатся три гидроксильные группы. Эти гидроксилы находятся во 2, 3 и 6-м положениях, так как при метилировании с последующим гидролизом в качестве основного продукта получается 2, 3, 6-триметилглюкоза:



Один из спиртовых гидроксильных является первичным, а два — вторичными. Они различаются по реакционной способности.

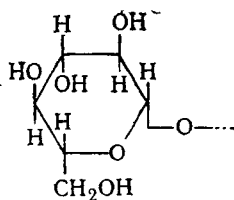
Так как в каждом элементарном звене содержатся только три гидроксильных, а не четыре, элементарное звено должно иметь циклическое строение. Сравнительная устойчивость целлюлозы к гидролизу кислотами говорит о пиранозной структуре глюкозного звена (внутреннем кислородном мостике 1—5). и, следовательно, о наличии глюкозидных связей 1—4. Известно, что пиранозиды значительно более устойчивы к гидролизу, чем фуранозиды.

Связь между звеньями является β -глюкозидной, так как предпоследним продуктом гидролиза является целлобиоза — дисахарид, состоящий из двух остатков *D*-глюкозы, соединенных β -глюкозидной связью, устойчивой к действию фермента мальтазы и гидролизуемой под действием фермента эмульсина

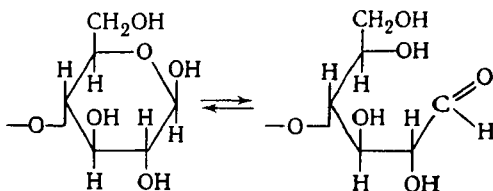


Эти данные были впоследствии подтверждены исследованием ИК-спектров.

В продуктах гидролиза метилированной целлюлозы в очень небольшом количестве находят 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозу, которая получается из одного (нередуцирующего) конечного звена цепи:



Другое конечное звено является редуцирующей (восстанавливающей) группой, так как оно может существовать в открытой альдегидной форме:



Глюкозидный гидроксил, находящийся в этом звене у 1-го атома углерода, отличается по свойствам от других (спиртовых) гидроксильных. Например, он способен метилироваться метанолом с образованием метилглюкозида, при этом его восстановительная способность исчезает.

Макромолекулярная структура целлюлозы была доказана экспериментами по выделению промежуточных продуктов гидролиза с $n=3$, $n=4$, $n=5$, определением выхода 2, 3, 4, 6-тетра-

метилглюкозы, а также в результате исследований свойств целлюлозы в растворах, что дало возможность установить ее молекулярную массу (степень полимеризации).

Степень полимеризации целлюлозы (СП) связана с молекулярной массой (M) соотношением

$$\text{СП} = \frac{M}{162},$$

где 162 — молекулярная масса ангидроглюкозного звена.

Исследования природной целлюлозы (хлопок, рами, лен) с помощью ультрацентрифугального метода показали, что ее СП может достигать 20000, а древесной целлюлозы 6000—14000.

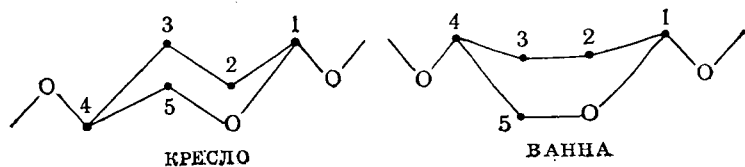
Установлено было, что целлюлоза, как и все высокомолекулярные соединения, обладает молекулярной неоднородностью, т. е. состоит из цепных макромолекул различной длины. Однако у природной целлюлозы степень полидисперсности сравнительно небольшая. В процессе выделения целлюлозы из древесины степень полидисперсности резко возрастает. Эти понятия о строении целлюлозы сложились окончательно примерно к 1932 г. В дальнейшем был уточнен вопрос о химической однородности целлюлозы. В настоящее время считают, что она состоит исключительно из звеньев глюкозы. Хроматографический анализ показал, что очень чистые препараты целлюлозы при гидролизе дают только глюкозу. Доказана была идентичность всех связей в макромолекулах целлюлозы. Однако не отрицается возможность присутствия в молекулах целлюлозы, выделенной из растительных тканей, так называемых „слабых связей”. Считают, что в природной целлюлозе нет слабых связей, но химическое воздействие, например незначительное окисление с введением небольшого числа карбонильных групп, может ослабить соседние с ними глюкозидные связи. В препаратах выделенной целлюлозы иногда находят карбоксильные группы, но их приписывают примесям и продуктам разрушения целлюлозы. Природная же целлюлоза, по мнению большинства исследователей, не содержит карбоксильных групп.

1.3.2. ФОРМА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза представляет собой линейный гетероцепной стереорегулярный гомополимер, имеющий большое число групп ОН, образующих водородную связь. Поэтому целлюлоза является одним из довольно жестких полимеров, характеризующихся высокой степенью асимметрии макромолекул. Для нее характерны значительное внутри- и межмолекулярное взаимодействие и высокий потенциальный барьер вращения. Однако молекулы целлюлозы не являются абсолютно жесткими. Они могут принимать различные конформации.

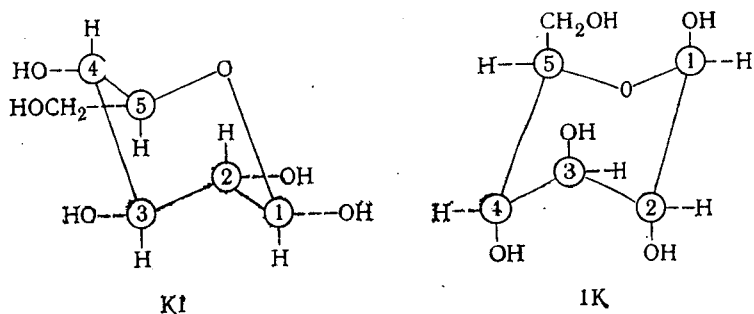
Кроме гибкости цепей за счет глюкозидных связей между глюкозными единицами у целлюлозы возможны конформационные превращения и в самих глюкозных звеньях. Глюкопиранозные звенья могут принимать форму «кресла» или «ванны».

Вообще для пиранозного цикла возможно существование двух конформаций типа кресла (K1 и 1K) и шести конформаций типа ванны, но не все они равноценны энергетически. Напряже-



ние меньше в циклах типа кресла, поэтому эти конформации предпочтительнее, а конформации типа ванны менее предпочтительны, за исключением особых случаев (переход молекулы в процессе реакции в возбужденное состояние с менее выгодной энергетически конформацией).

D-Глюкопираноза обычно существует в конформации K1, в которой группы OH экваториальны (лежат в плоскости кольца), а не в конформации 1K, в которой группы OH аксиальны (перпендикулярны плоскости кольца).



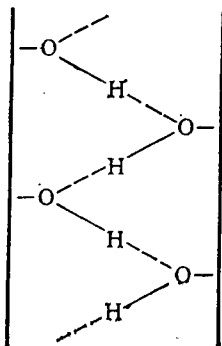
Конформация K1 с экваториальным расположением гидроксильных групп энергетически более выгодна, причем показано, что в этой конформации гидроксилы оказываются более реакционноспособными, например по отношению к реакциям этерификации, и, по-видимому, легче образуют глюкозидные связи.

По мнению одних исследователей гибкость цепей целлюлозы в природном состоянии ограничивается глюкозидными связями, и ее молекулы в волокне представляют собой как бы плоские ленты, а конформационные превращения в глюкозных звеньях оказываются возможными лишь в особых условиях (например, в растворах, при набухании).

Однако большинство исследователей считают, что и в естественном состоянии в природных волокнах звенья глюкозы в молекулах целлюлозы не являются плоскими, а принимают наиболее устойчивую для глюкопиранозного цикла конформацию K1.

Для целлюлозы характерны оба типа сил межмолекулярного взаимодействия: межмолекулярные силы с малой энергией взаимодействия — силы Ван-дер-Ваальса — и водородные связи.

В структуре целлюлозы, у которой каждое элементарное звено макромолекулы имеет три гидроксильные группы, водородные связи имеют очень большое значение. Считают, что водородная связь может образоваться между водородным атомом гидроксила одной цепи и кислородом гидроксила соседней цепи или глюкозидным кислородом:



Водородные связи стягивают, параллелизуют (ориентируют) цепные молекулы целлюлозы в целлюлозных волокнах.

В последнее время некоторые исследователи пришли к выводу, что наиболее вероятными в природной целлюлозе являются водородные связи следующих типов: 1) внутримолекулярная водородная связь между гидроксилом у C_3 и кислородом пиранозного кольца соседней глюкозидной единицы; 2) межмолекулярные связи между гидроксилом у C_6 и кислородным мостиком соседней цепи.

Допускается существование и других типов внутри- и межмолекулярных водородных связей, однако точно установить характер связи очень трудно, и исследования в этом направлении продолжаются.

Водородные связи целлюлозы, как и других ВМС, изучают методом ИК-спектроскопии (по изменению полосы поглощения, соответствующей колебаниям гидроксильных групп), особенно методом ИК-спектроскопии в поляризованном свете. В ИК-спектрах целлюлозы нет полосы поглощения на частоте 3650 см^{-1} , что говорит об отсутствии в целлюлозе свободных гидроксильных групп. Вместо этой полосы обнаружена полоса с частотой 3350 см^{-1} (внутримолекулярная связь между OH у C_3 и пиранозным кислородом другой единицы). Отнесение остальных полос поглощения гидроксильных групп, участвующих в образовании водородной

связи, носит пока лишь предположительный характер. В зависимости от типа водородной связи могут существовать различные структуры целлюлозы с разными ИК-спектрами.

1.3.4. СТРОЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МИКРОФИБРИЛЛ (НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ)

Надмолекулярная структура целлюлозы является одним из самых сложных и противоречивых вопросов в химии древесины.

Существуют две основные теории строения целлюлозы:

1. Теория кристаллического строения, которую в свою очередь можно условно подразделить на теорию аморфно-кристаллического строения, рассматривающую целлюлозу как двухфазную систему, и теорию кристаллического строения, рассматривающую целлюлозу как однофазную систему (одна кристаллическая фаза с дефектами кристаллической решетки).

2. Теория аморфного строения.

Большинство исследователей придерживается теории кристаллического строения целлюлозы. Поэтому дальнейшее изложение свойств и поведения целлюлозы в физико-химических процессах и химических реакциях будет основываться на этой теории. Однако ряд советских исследователей (В. А. Каргин с сотрудниками) выдвинули теорию аморфного строения целлюлозы. Существование двух различных теорий строения целлюлозы в определенной мере связано с различием взглядов на строение кристаллических полимеров.

Теория кристаллического строения. Рентгенографические и другие исследования целлюлозных волокон показали, что им свойственна кристалличность. Современная теория кристаллического строения целлюлозы сложилась не сразу. В результате многочисленных работ ряда советских (З. А. Роговин, Н. И. Никитин, В. И. Шарков и др.) и зарубежных (главным образом Фрей-Вислинг) исследователей была сформулирована теория аморфно-кристаллического строения целлюлозы (современная мицеллярная теория), согласно которой целлюлоза в растительных клеточных стенках находится в виде фибрилл, состоящих в свою очередь из микрофибрилл. Микрофибриллы состоят из чередующихся кристаллических (высокоупорядоченных) участков (кристаллитов, или мицелл) и аморфных (менее упорядоченных) участков в соответствии с моделью «блочно-кристаллической фибриллы» Фрей-Вислинга (см. рис. 6). Трехмерный дальний порядок в расположении цепей в кристаллитах поддерживается за счет межмолекулярных сил — сил Ван-дер-Ваальса и главным образом водородных связей. По З. А. Роговину, мицеллы (или кристаллиты) — это отдельные участки цепей, в которых расстояния между цепями минимальны, и которые вследствие этого обладают высшей кристаллографической ориентацией и максимальной энергией связи.

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

Кристаллические и аморфные участки не имеют четких границ. Переход от упорядоченного расположения (трехмерной кристаллической решетки) к менее упорядоченному (аморфному) состоянию происходит постепенно.

Длина макромолекул значительно больше длины кристаллических участков. Следовательно, каждая цепь проходит последовательно ряд кристаллических и аморфных участков. При этом цепи могут прерываться не только в аморфных, но и в кристаллических участках. Это обуславливает большую прочность целлюлозного волокна, так как две цепи, концы которых лежат в кристаллической области, ведут себя как одна непрерывная цепь. Суммарная энергия водородных связей при этом оказывается значительно больше энергии химической связи.

Целлюлоза является ориентированным полимером, поскольку все кристаллиты ориентированы в одном направлении вдоль микрофибрилл, которые располагаются в целлюлозном волокне также в определенном направлении, по спиралям вдоль волокна.

Вышеизложенная теория рассматривает целлюлозу как двухфазную аморфно-кристаллическую систему. В последнее время, особенно среди зарубежных исследователей, наметилась тенденция рассматривать целлюлозу как однофазную систему, состоящую из одной кристаллической фазы с дефектами кристаллической решетки.

Получены прямые доказательства равновесного кристаллического состояния целлюлозы. Были выделены монокристаллы не только трехзамещенных эфиров целлюлозы, но и самой целлюлозы. Кроме того, удалось установить наличие фазовых переходов в целлюлозных материалах по резкому изменению некоторых термодинамических показателей. Обнаружено самопроизвольное упорядочение макромолекул в препаратах аморфной целлюлозы.

Следует заметить, что гипотезы разных исследователей о кристаллическом строении микрофибрилл целлюлозы существенно различаются и окончательная теория их строения еще не разработана.

Гесс с сотрудниками предполагали регулярное чередование кристаллических и аморфных участков постоянных размеров вдоль оси микрофибриллы (рис. 24, а); Фрей-Висслинг и З. А. Роговин считают, что регулярного чередования кристаллических и аморфных участков нет (рис. 24, б).

В последнее время ряд авторов выдвигает различные модели складчатой структуры целлюлозы. Согласно этим моделям молекулы целлюлозы в микрофибриллах упакованы складкообразно, по типу лент, причем в разных моделях складчатой структуры предусматриваются различная длина складок, разные ориентация складок по отношению к оси микрофибриллы и форма

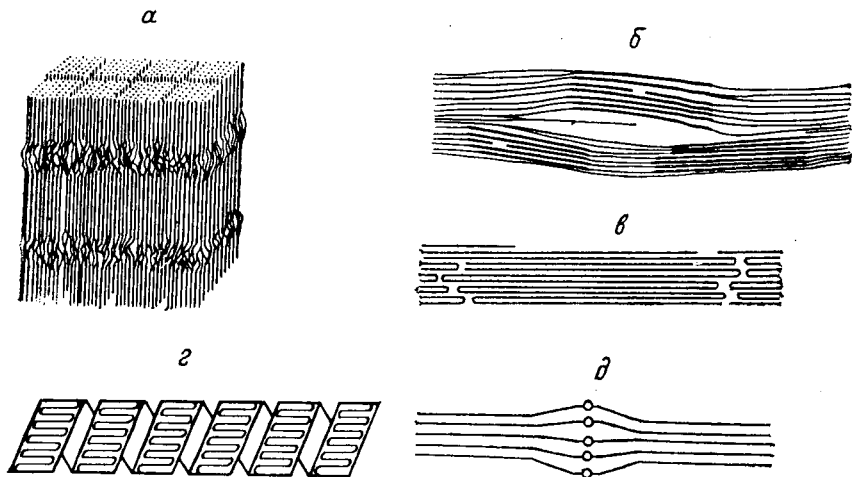


Рис. 24. Схемы строения целлюлозных микрофибрилл:
 а — по Гессу; б — по Роговину; в — по Маркс—Фигини и Шульцу; г — по Мэнли; д — по Рэнби

самых микрофибрилл. Маркс-Фигини и Шульц, а также Тонессен и Элlefсен считают, что длина складки составляет около $5 \cdot 10^{-6}$ см (500 Å) (рис. 24, в), тогда как, по мнению Мэнли, она всего около $35 \cdot 10^{-8}$ см (35 Å), причем сама микрофибрилла представляет собой свернутую в трубку (по спирали) ленту (рис. 24, г).

Однако, по мнению большинства исследователей, эту модель строения микрофибриллы целлюлозы нельзя считать приемлемой, так как она не согласуется со многими экспериментальными данными (плотностью целлюлозы, характером рентгенограмм и др.).

Строение микрофибрилл в поперечном разрезе различные авторы также рассматривают по-разному.

Наиболее распространена гипотеза Фрей-Висслинга, согласно которой микрофибриллы имеют приблизительно прямоугольное сечение более или менее постоянных размеров, около $1 \cdot 10^{-6} \times 2 \cdot 10^{-6}$ см² (100×200 Å) (рис. 25). Каждая такая микрофибрилла состоит из четырех элементарных фибрилл (мицеллярных прядей) размером около $5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-6}$ см² (50×100 Å²). Мицеллярная прядь в центре имеет кристаллический стержень с поперечным сечением площадью $3 \cdot 10^{-7} \times 7 \cdot 10^{-7}$ см² (30×70 Å²), который окружен так называемой паракристаллической оболочкой. В паракристаллической части целлюлозные цепи также направлены вдоль микрофибрилл, но строгий порядок уже отсутствует. Эта часть, таким образом, уже не является кристаллической, но в то же время ее нельзя считать аморфной. Наблюдается постепенное уменьшение степени

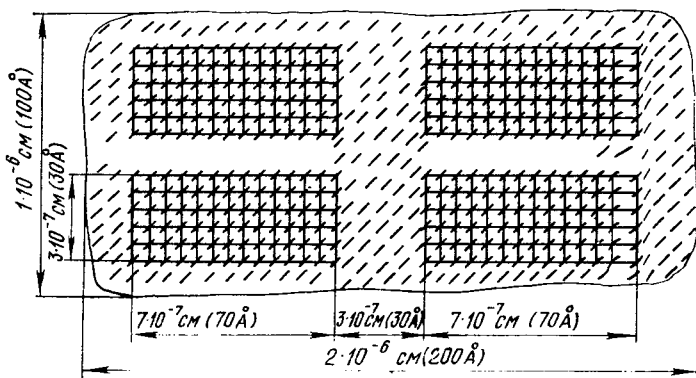


Рис. 25. Поперечный разрез микрофибриллы по Фрей-Висслингу

упорядоченности от центра к периферии элементарной фибриллы, т. е. существует градиент кристалличности.

В продольном направлении микрофибриллы длина мицелл (кристаллических участков) неопределенна, но в среднем составляет около $6 \cdot 10^{-6}$ см (600 Å). Между мицеллами (по направлению оси микрофибрилл) располагаются менее упорядоченные участки, т. е. одна цепь проходит ряд кристаллических и аморфных участков.

Несколько отличаются от гипотезы Фрей-Висслинга гипотезы Денниса и Престона, а также Рэнби. По мнению этих исследователей, микрофибриллы не являются ассоциатами элементарных фибрилл; каждая микрофибрилла представляет собой мицеллярную прядь. В центре микрофибриллы макромолекулы образуют кристаллический стержень, окруженный паракристаллической частью. Только Деннис и Престон считают, что микрофибриллы имеют прямоугольное сечение с поперечными размерами $1 \cdot 10^{-6}$ — $2,5 \cdot 10^{-6}$ см (100—250 Å), а по мнению Рэнби, сечение микрофибрилл круглое с диаметром около $1 \cdot 10^{-6}$ см (100 Å).

В участках между мицеллами (по оси микрофибриллы), т. е. в аморфных участках, в целлюлозные цепи могут быть включены неглюкозные сахара и уоновые кислоты, ослабляющие прочность цепей (на рис. 24, д они условно изображены кружочками).

Сравнивая эти две гипотезы, можно прийти к выводу, что гипотеза Фрей-Висслинга по существу рассматривает целлюлозу как однофазную кристаллическую систему с наличием дефектов упорядоченности. Согласно гипотезе Рэнби, целлюлоза представляет собой двухфазную аморфно-кристаллическую систему. Известны также гипотезы, признающие, с одной стороны, существование в микрофибриллах нескольких «элементарных фибрилл» (мицеллярных прядей) (в соответствии с теорией Фрей-Висслинга) и рассматривающие межмицеллярные участки (по оси микрофибрилл) скорее как дефекты решетки, чем аморфные участки, и, с другой стороны, возможность наличия в этих участках неглюкозных мономеров (в соответствии с гипотезой Рэнби).

Целлюлозные волокна характеризуются по степени кристалличности и степени ориентации. Эти показатели отражают плотность упаковки целлюлозы. У разных целлюлоз степень кристалличности и степень ориентации кристаллических участков неодинаковы. Так, у древесной целлюлозы эти показатели ниже, чем у хлопковой.

Степень кристалличности целлюлозы (относительное содержание кристаллической части) определяют рентгенографически, а также сравнением плотности целлюлозы в аморфных и кристаллических участках, по скорости протекания реакций (таких как кислотный гидролиз, периодатное окисление, формилирование и т. д.) в этих частях, путем определения адсорбции воды или йода, по скорости обмена между целлюлозой и D_2O и т. д. Однако следует помнить, что подобные методы, позволяющие определить так называемую доступность целлюлозы, лишь косвенно характеризуют ее кристалличность.

Различные методы дают разные значения кристалличности (любой метод фактически позволяет получить лишь некоторую частную характеристику), но некоторые выводы все-таки можно сделать. Природные целлюлозные волокна (древесная целлюлоза, хлопок, рами) содержат примерно 65—70% кристаллической части и 25—35% аморфной. Наименее плотную упаковку имеют искусственные целлюлозные волокна (регенерированная целлюлоза). Например, вискозный шелк содержит только 35—40% кристаллической части. Процентное содержание кристаллической части в этих волокнах зависит от вытяжки волокон при их формовании. Применяя вытяжку, можно повысить степень кристалличности.

В литературе появились сообщения о том, что процентное содержание кристаллической части в природной целлюлозе значительно выше, чем до сих пор считали. Аморфные участки составляют не более 5—10%, поэтому их скорее следует считать дефектами упорядоченности. Этим самым как бы подтверждается гипотеза об однофазном кристаллическом строении природной целлюлозы.

Степень ориентации показывает, насколько близко совпадает направление кристаллитов с направлением оси волокна. Степень ориентации устанавливают сравнением рентгенограмм с электронными микрофотографиями волокна, а также с помощью метода дифракции рентгеновских лучей под малыми углами и метода двойного лучепреломления. Ориентация вдоль оси волокна наиболее ярко выражена в природных целлюлозных волокнах рами и льна, несколько менее у хлопка и еще менее у древесной целлюлозы.

Если в волокнах целлюлозы существует высокая степень кристалличности и высокая степень ориентации, то строение целлюлозных пленок, полученных из растворов, оказывается значительно более беспорядочным. Они в основном

имеют аморфную структуру и лишь проявляют слабую ассоциацию молекул с образованием каких-то групп параллельно расположенных ассоциированных молекул.

Чем плотнее упаковка (т. е. чем выше степень кристаллическости и степень ориентации), тем сильнее проявляется межмолекулярное взаимодействие (водородные связи) и тем выше прочность волокна. Более прочными оказываются волокна целлюлозы, имеющие длинные молекулы, так как число гидроксильных, вовлеченных в водородную связь, при этом возрастает. Деструктурированные волокна, содержащие цепи меньшей длины, менее прочны. Но следует подчеркнуть, что прямая зависимость между длиной цепей (СП) и прочностью на разрыв наблюдается лишь при СП до 300—350. При большей СП влияние ее изменения на прочность волокна незначительно. Следовательно, одним из условий прочности искусственных волокон является СП не менее 300—350.

Модель элементарной кристаллической ячейки целлюлозы. Кристаллическая решетка целлюлозы состоит из элементарных кристаллических ячеек. На основании рентгенографических данных было установлено, что элементарная ячейка целлюлозы является моноклинной¹. С помощью рентгеноструктурного анализа были определены параметры ячейки²: $a = 8,2 \cdot 10^{-8}$ см (8,2 Å), $b = 10,3 \cdot 10^{-8}$ см (10,3 Å); $c = 7,9 \cdot 10^{-8}$ см (7,9 Å) и $\beta = 83^\circ$.

Пространственную модель элементарной кристаллической ячейки целлюлозы впервые построили Марк и Мейер, а затем усовершенствовали ее Мейер и Миш. Эта модель с небольшими уточнениями принята и в настоящее время, однако она не считается окончательной.

При построении модели ячейки рассчитали число звеньев глюкозы $C_6H_{10}O_5$ в ячейке.

$$\text{Число звеньев} = \frac{\text{Объем ячейки}}{\text{Объем звена } C_6H_{10}O_5}.$$

$$\text{Объем ячейки} = (10,3 \cdot 8,2 \cdot 7,9) \cdot 10^{-24} = 667 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

$$\text{Объем звена} = \frac{162}{1,62 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} \text{ см}^3,$$

где 162 — молекулярная масса звена $C_6H_{10}O_5$;

1,62 — плотность целлюлозы;

$6,022 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро.

¹ У кубических ячеек ребра равны друг другу: $a=b=c$ и угол в плоскости ac $\beta=90^\circ$; у ромбоэдрических ячеек $a=b=c$, но $\beta \neq 90^\circ$; у моноклинных ячеек $a \neq b \neq c$ и $\beta \neq 90^\circ$.

² Параметры ячейки (средние) приводятся в соответствии с последними литературными данными, причем следует заметить, что параметры несколько колеблются для целлюлоз из различных растительных источников.

$$\text{Число звеньев} = \frac{667 \cdot 10^{-24} \cdot 1,62 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{162} \cong 4.$$

Для построения модели ячейки, т. е. для размещения глюкозных звеньев в ячейке, сначала построили пространственные модели глюкозы и целлюлозы; при этом расстояние между атомами С приняли равным $1,54 \cdot 10^{-8}$ см (1,54 Å), а длину связей С—О $1,35 \cdot 10^{-8}$ см (1,35 Å).



Было показано, что все природные целлюлозы (из различных растительных источников) имеют рентгенограммы одного

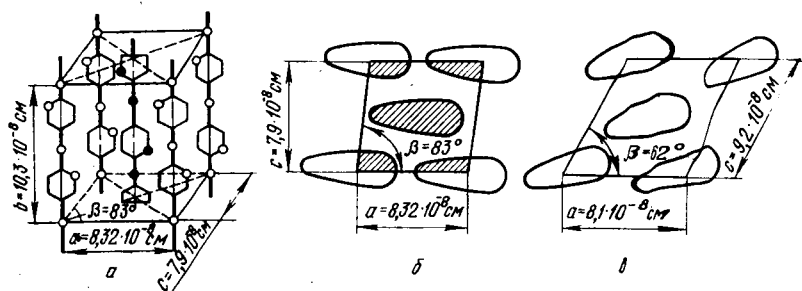


Рис. 26. Элементарная кристаллическая ячейка целлюлозы:

a — модель элементарной кристаллической ячейки целлюлозы I; *б* — проекция на плоскости *ac* модели ячейки целлюлозы I; *в* — проекция на плоскости *ac* модели ячейки целлюлозы II

и того же типа. Следовательно, все они имеют одну и ту же кристаллическую структуру. Для целлюлозы, как и вообще для полимеров, характерен полиморфизм. Целлюлоза имеет несколько кристаллических модификаций, каждая из которых дает свою характерную рентгенограмму.

Кристаллическую модификацию природной целлюлозы называют целлюлозой I. Из других кристаллических модификаций наибольшее значение имеет целлюлоза II (гидратцеллюлоза), которая получается при обработке целлюлозы I 16—18%-ным раствором NaOH (мерсеризация) с последующей отмывкой щелочи водой или же при осаждении целлюлозы из раствора, т. е. при получении регенерированной целлюлозы (см. подробнее на с. 300).

Элементарная ячейка целлюлозы II (рис. 26, *в*) имеет следующие параметры: $a = 8,1 \cdot 10^{-8}$ см (8,1 Å); $b = 10,3 \cdot 10^{-8}$ см (10,3 Å); $c = 9,2 \cdot 10^{-8}$ см (9,2 Å) и $\beta = 63^\circ$. По сравнению с целлюлозой I цепи повернуты и центральные цепи несколько смещены. В результате происходит перераспределение и некоторое ослабление водородных связей.

В литературе приводятся и другие кристаллические модификации: целлюлозы III, IV и X.

Целлюлозу III получают набуханием целлюлоз I или II в жидком аммиаке или аминах, ее элементарная ячейка имеет следующие параметры: $a = 7,8 \cdot 10^{-8}$ см (7,8 Å), $b = 10,3 \cdot 10^{-8}$ см (10,3 Å); $c = 10,0 \cdot 10^{-8}$ см (10,0 Å) и $\beta = 58^\circ$. При нагревании целлюлоз I, II и III при высокой температуре (280° С) в глицерине образуется целлюлоза IV (высокотемпературная форма) с параметрами $a = 8,1 \cdot 10^{-8}$ см (8,1 Å), $b = 10,3 \cdot 10^{-8}$ см (10,3 Å), $c = 7,9 \cdot 10^{-8}$ см (7,9 Å) и $\beta = 90^\circ$.

При обработке целлюлозы I фосфорной или соляной кислотой получается целлюлоза X с ячейкой, подобной ячейке целлюлозы IV.

Следует заметить, что в последние годы стали накапливаться данные, говорящие о том, что модель ячейки Мейера и Миша не достаточно точно отражает кристаллическое строение природной целлюлозы. Некоторые исследователи предлагали, например, модели ячеек с удвоенными параметрами a и c , и др.; но эти данные также требуют дальнейшей проверки и уточнения.

Теория аморфного строения целлюлозы. Как уже указывалось выше, наряду с теорией кристаллического (ориентированного) строения целлюлозы, поддерживаемой большинством исследователей, существует еще и теория аморфного строения целлюлозы. Эту теорию выдвинул В. А. Каргин с сотрудниками, опираясь на результаты рентгенографических и электронографических исследований (а также результаты исследований кристаллизации синтетических полимеров), которые они истолковывают совершенно иным образом.

Эти авторы считают, что наблюдаемые рентенограммы обусловлены не существованием кристаллитов, имеющих определенную кристаллографическую решетку, а вызваны лишь ориентированными молекулярными цепями. Эти ориентированные цепи, по их мнению, не образуют правильной кристаллической решетки и лишь имеют продольное направление вдоль оси волокна. Наблюдаемые же интерференции на электронограммах являются следствием рассеяния электронных лучей не от плоскостей правильной кристаллической решетки, а от отдельных атомов остатков целлобиозы. По мнению этих исследователей, постоянными и строго соблюдающимися являются лишь расстояния между атомами в молекуле, а не между цепными молекулами целлюлозы.

Что касается наблюдаемого двойного лучепреломления целлюлозных волокон, то, по мнению В. А. Каргина с сотрудниками, оно лишь говорит о наличии продольной ориентации, но не правильной кристалличности, т. е. не о наличии строгой кристаллической решетки.

Эти авторы не отрицают и возможности существования у целлюлозы высокоориентированного состояния, приближающегося к кристаллическому, но, по их утверждению, такое состояние для целлюлозы не является устойчивым (равновесным). Оно может появиться лишь в особых условиях, например при вытяжке волокна. Они полагают, что волокно целлюлозы, хотя и является твердым по агрегатному состоянию, по фазовому состоянию является жидким (т. е. аморфным), и это состояние является равновесным для целлюлозы. Таким образом, у целлюлозы наблюдается непрерывность структуры, т. е. существует одна фаза — аморфная.

По мнению В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского, целлюлоза не является микрокристаллическим телом. Целлюлоза имеет очень жесткие макромолекулы, сильно взаимодействующие между собой, которые не могут образовывать складчатых структур (т. е. кристаллизаться). Она представляет собой аморфное (стеклообразное) вещество с высокоупорядоченным расположением молекул, причем у целлюлозы, как и у других полимеров, в аморфном состоянии существуют определенные надмолекулярные структуры фибриллярного характера.

1.4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ

1.4.1. ГЕТЕРОКАПИЛЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДРЕВЕСИНЫ И КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК И ОСОБЕННОСТИ НАБУХАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА

Древесина представляет собой гетерокапиллярную систему, т. е. в ней существуют капиллярные пространства различных размеров. Пористая структура древесины имеет большое значение для взаимодействия древесины с водой и передвижения воды, для протекания варочных процессов и т. д.

Капиллярные пространства древесины подразделяют на две группы: 1) первого порядка (к ним относятся межклеточные пространства, полости клеток и поры в стенках клеток); 2) второго порядка (пространства между фибриллами, между микрофибриллами и внутри микрофибрилл), значительно меньшего диаметра. Размеры тех и других капиллярных пространств значительно колеблются и меняются с возрастом дерева, содержанием влаги и т. д. Так, в насыщенной водой еловой древесине удельная площадь внутренней поверхности пространств первого порядка составляет около $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$, а пространств второго порядка — до $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Существование капиллярных пространств делает возможным набухание древесных и целлюлозных волокон. При этом особенности тонкого строения стенок приводят к особенностям их набухания.

Освобожденные от лигнина целлюлозные волокна неодинаково набухают по длине и толщине. Так, в воде набухание в толщину достигает 20—30%, а удлинение составляет лишь 1—2%. Это объясняется спиральной структурой волокна. Сильнее (до 70% по диаметру), чем в воде, целлюлозное волокно набухает в 17—18%-ном растворе NaOH.

Очень хорошо целлюлозное волокно набухает в медноаммиачном растворе, причем наблюдается характерное образование вздутий (баллонов, чечек). Большинство исследователей объясняет это явление сдерживающим действием слоев P и главным образом S_1 . Сначала волокно набухает равномерно, а при более сильном набухании в слоях P и S_1 образуются трещины; эти слои скользят по слою S_2 и образуют перетяжки, а слой S_2 — характерные вздутия. Если слои P и S_1 осторожно удалить, тогда целлюлозное волокно будет набухать равномерно.

1.4.2. ВЛАЖНОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОЙ

В древесине всегда содержится некоторое количество влаги. Различают два показателя, характеризующие содержание влаги: влажность древесины (относительная влажность) и влагосодержание (абсолютная влажность).

Влажность (относительная влажность) — это содержание влаги, отнесенное к массе сырой (влажной) древесины и выра-

женное в процентах. В л а г о с о д е р ж а н и е (абсолютная влажность) — это содержание влаги в процентах по отношению к массе абсолютно сухой древесины. Абсолютно сухой древесиной условно принято считать древесину, высушенную до постоянной массы при 105°С (такая древесина всегда содержит небольшое количество влаги).

В практике различают следующие понятия, характеризующие влагосодержание древесины:

1. Влагосодержание свежесрубленной древесины (от 35 до 60%, иногда до 100% и более от массы абсолютно сухой древесины). Оно зависит в основном от времени рубки, а также от породы дерева, условий произрастания и т. п.

2. Влагосодержание воздушносухой древесины (обычно 15—20%). Оно зависит от относительной влажности окружающего воздуха.

3. Влагосодержание мокрой древесины. Оно может быть очень высоким. Мокрая древесина получается после длительного пребывания древесины в воде. Такая древесина может содержать влаги до 150% от массы абсолютно сухой древесины и более.

Распределение влаги в древесине неравномерно. Больше всего влаги содержится в корнях, ветвях и листьях. По высоте ствола распределение влаги также неодинаково: ее больше в комлевой части ствола. По сечению ствола влага также распределяется неравномерно, особенно в хвойной древесине, в которой обычно влажность выше в заболони и меньше в ядровой древесине. У лиственной древесины распределение влаги несколько более равномерно и иногда ядро содержит больше влаги, чем заболонь.

Влажность древесины оказывает существенное влияние на физические и механические свойства древесины, а также и на процессы механической и химической обработки.

Несмотря на большое теоретическое и практическое значение взаимодействия древесины с водой, окончательно характер этого взаимодействия еще не изучен.

Высушенная древесина, погруженная в воду, интенсивно поглощает ее и набухает. Способность древесины впитывать капельножидкую влагу называется водопоглощением. Оно имеет существенное значение для пропитки древесины различными растворами, например варочным раствором при получении целлюлозы и др.

Древесина обладает также способностью поглощать влагу из воздуха. Это ее свойство называется гигроскопичностью, или влагопоглощением. В процессе взаимодействия древесины с водой и влагой воздуха большую роль играет пористая (гетерокапиллярная) структура древесины, наличие в ней ультрамикроскопических пространств диаметром от $10 \cdot 10^{-8}$ до $100 \cdot 10^{-8}$ см (от 10 до 100 Å).

В древесине и других растительных тканях различают два вида влаги: избыточную, или свободную, влагу, наполняющую внутренние полости клеток, т. е. капиллярные пространства первого порядка, и гигроскопическую влагу, содержащуюся в тончайших капиллярных пространствах второго порядка, т. е. между фибриллами, между микрофибриллами и внутри микрофибрилл. Эта влага частично может быть коллоидно-связанной с веществом дерева.

Гигроскопическая влага поглощается клеточными стенками из воздуха. При сушке она удаляется с большим трудом, чем свободная. Гигроскопическая влага в древесине обычно составляет 25—30 % (к массе абсолютно сухой древесины). Остальная вода находится во внутренних полостях древесины — свободная влага.

При выдерживании древесины или целлюлозы в воздушной среде, насыщенной парами воды, т. е. при относительной влажности этой воздушной среды 100 %, клеточные стенки полностью насыщаются гигроскопической влагой — достигают предела гигроскопичности. Этот предел называется точкой насыщения волокна. В таком волокне свободная влага еще отсутствует. Увеличение влажности древесины до точки насыщения оказывает влияние на физические и механические свойства древесины; при дальнейшем росте содержания влаги эти свойства уже не изменяются.

Древесина и целлюлоза способны набухать в воде. Набухание древесины и целлюлозы в воде является ограниченным процессом; через некоторый промежуток времени увеличение объема древесины достигает предельного значения. Максимум набухания достигается в точке насыщения волокна. Обычно при этом линейное набухание древесины не превышает 6—13 %. Затем поглощается свободная влага (до 200 %).

При набухании древесины и целлюлозы наблюдается типичное для высокомолекулярных соединений явление — контракция (сжатие). Объем набухшей древесины (целлюлозы) всегда получается несколько меньше суммы объемов древесины (целлюлозы) до набухания и поглощенной воды. Контракция происходит вследствие сжатия воды при поглощении первых ее порций примерно до 6 %. Последующие количества поглощаемой воды уже не терпят сжатия. Первые порции поглощаемой воды, испытывающие сжатие, имеют повышенную плотность (до 2,6 г/см³), а объем этой воды сокращается примерно на 25 %.

Кроме контракции в процессе поглощения влаги наблюдаются другие характерные явления: возникает давление набухания и выделяется теплота набухания.

На основании термодинамических закономерностей давление набухания можно рассчитать следующим образом:

$$P = - \frac{RT}{MV_0} \ln \frac{p}{p_0},$$

где P — давление набухания;
 p_0 — давление паров свободной воды;
 p — давление паров поглощенной воды (в капиллярных пространствах);
 V_0 — удельный объем жидкости (воды);
 M — молекулярная масса жидкости (воды);
 R — газовая постоянная;
 T — абсолютная температура.

Измерения давления паров воды в набухшей целлюлозе и подсчеты по приведенной формуле показали, что при 3—6%-ном влагосодержании давление набухания достигает 100—400 МПа (1000—4000 кгс/см²). При контракции происходит изменение структуры воды и структуры древесины, что приводит к более плотной упаковке молекул. Так как при набухании выделяется тепло, степень набухания увеличивается с понижением температуры. Выделение тепла при поглощении воды сухой древесиной или целлюлозой называется теплотой смачивания (теплотой набухания). Теплота смачивания зависит от вида целлюлозного материала. Так, удельная теплота смачивания абсолютно сухой древесины при погружении ее в воду составляет от 67 до 84 Дж/г (от 16 до 20 кал/г). Удельная теплота смачивания хлопка 42—46 Дж/г (10—11 кал/г), а древесной целлюлозы 50—74 Дж/г (12—18 кал/г). Вероятно, теплота смачивания связана с плотностью упаковки целлюлозы. Чем плотнее упаковка (т. е. чем больше кристаллической части и меньше аморфной и выше степень ориентации), тем меньше набухают целлюлозные волокна, а также меньше теплота смачивания.

Максимум тепла выделяется при поглощении первых порций влаги (до 6%). При этом процессе выделяется тепла более 830 Дж на 1 г поглощенной воды. Между теплотой набухания и сжатием воды при поглощении первых ее порций существует прямая зависимость: чем больше теплота набухания, тем больше и сжатие воды.

Рассмотрим теперь обратный процесс — сушку древесины. Скорость сушки зависит от температуры, влажности окружающего воздуха и от анатомического строения древесины. Чем выше температура и ниже влажность, тем быстрее древесина сохнет. Кора замедляет процесс сушки.

Сушка протекает быстро до точки насыщения волокна. Этот момент наступает тогда, когда удалена свободная вода и начинается испарение гигроскопической влаги (коллоидносвязанной), которая удаляется значительно труднее. При дальнейшей сушке, с момента достижения точки насыщения волокна, начинается усушка древесины, т. е. уменьшение объема древесины в результате усадки клеточных оболочек. Так как усушка в различных направлениях древесины происходит не одинаково, то при сушке возникает коробление древесины. Особенно трудно удаляются последние порции влаги (последние 6%).

Полное удаление влаги из древесины сопряжено с известными трудностями. Абсолютно сухая древесина (т. е. высушенная при 105°C до постоянной массы) всегда содержит

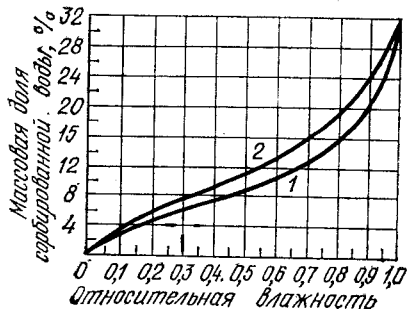


Рис. 27. Изотермы сорбции паров воды древесиной:

1 — увлажнение (адсорбция); 2 — высушивание (десорбция)

некоторое количество влаги. Полное удаление влаги не достигается даже сушкой при 110°C в вакууме.

Сорбционная способность древесины при поглощении паров воды складывается из сорбционных способностей ее компонентов — целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, причем она зависит от многих факторов: химического строения компонентов древесины, их надмолекулярной структуры, строения клеточных стенок и анатомического строения древесной ткани.

При изучении сорбционных свойств целлюлозы и древесины обнаружена еще одна характерная особенность их взаимодействия с влагой — гистерезис десорбции. Формы изотерм сорбции паров воды целлюлозой и древесиной аналогичны, но у целлюлозы несколько выше лежит точка насыщения волокна, чем у древесины. Кривая высушивания (десорбции) отстает от кривой увлажнения (адсорбции), т. е. наблюдается гистерезис десорбции (рис. 27).

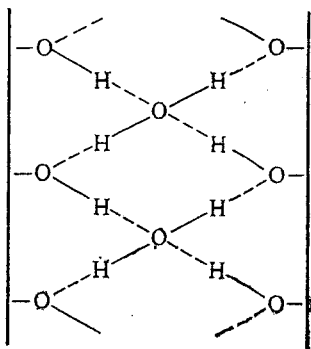
У целлюлозы сорбционная способность зависит от надмолекулярной структуры, является функцией содержания аморфной части. У гемицеллюлоз форма изотерм сорбции такая же, но точка насыщения лежит выше, что обусловлено их аморфным строением. Если принять условно сорбционную способность древесины за 1,0, то древесину и ее компоненты по сорбционной способности можно расположить в следующий ряд:

гемицеллюлозы (1,56) > холоцеллюлоза (1,09) > древесина (1,0) > целлюлоза (0,94) > лигнин (0,6).

Все эти явления, наблюдающиеся при взаимодействии древесины и целлюлозы с водой, а именно: набухание, контракция, выделение тепла при набухании, ход процесса сушки, характерный гистерезис десорбции говорят о прочной связи поглощенной воды, особенно первых ее порций. Предполагают, что такое прочное связывание древесиной и целлюлозой воды обусловлено частично капиллярным понижением упругости водяного пара в ультрамикроскопических пространствах клеточных стенок и происходящей в результате этого капиллярной конденсацией.

Чем меньше диаметр капиллярных пространств, тем больше будет капиллярное понижение упругости водяного пара.

Вторая причина прочной связи древесины с водой и трудности удаления самых последних порций влаги — образование водородных связей между гидроксильными группами целлюлозы и воды. Вследствие этого может образоваться мономолекулярный или даже полимолекулярный слой воды на поверхности тончайших капилляров целлюлозы. Поглощаемая вода разрывает существующие в целлюлозе водородные связи и связывается с гидроксильными группами целлюлозы. При этом вода может оказываться ориентированно закрепленной между молекулами целлюлозы.



С учетом возможных причин прочного связывания воды считают, что процесс увлажнения целлюлозы и древесины при поглощении гигроскопической влаги идет следующим образом. В первой стадии увлажнения наполняются водой наиболее узкие капиллярные пространства за счет воды, адсорбированной стенками капилляров с образованием водородных связей. Этому процессу соответствует первая часть изотермы адсорбции (рис. 27). Сначала, примерно до относительной влажности пара 0,6 образуется мономолекулярный слой воды, причем не только на поверхности (адсорбция), но и в массе вещества (абсорбция) с получением твердого раствора. Далее происходит образование полимолекулярного слоя воды, а при относительной влажности 0,7—0,9 начинается капиллярная конденсация (второй крутой подъем изотермы адсорбции). В первую очередь капиллярная конденсация происходит в тонких капиллярах, затем в более грубых.

Как уже говорилось, в процессе, обратном увлажнению — высушивании, кривая сушки отстает от кривой процесса увлажнения. Предполагают, что вследствие понижения упругости водяного пара в тонких капиллярах вода задерживается в них и наблюдается отставание процесса высушивания от увлажнения — гистерезис, отражающий неполную обратимость процессов адсорбции и десорбции. Особенно трудно удаляются последние 4—6% влаги, так как они особенно прочно связываются водородными связями.

Таким образом, всю гигроскопическую влагу (25—30%) можно разделить на две части: адсорбционную, связанную водородными связями в наиболее тонких капиллярных пространствах (4—6% от абсолютно сухой древесины); и влагу, поглощенную вследствие капиллярной конденсации (20—25% от абсолютно сухой древесины). Остальная свободная влага находится в капиллярных пространствах первого порядка.

Влажность древесины определяют различными методами: 1) высушиванием образцов древесины в различных условиях до абсолютно сухого состояния; 2) отгонкой воды с неполярными органическими растворителями; 3) электрическими методами; 4) химическими методами (титрованием реактивом Фишера).

1.4.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ

Истинная плотность вещества древесины приблизительно одинакова для разных пород — 1,53—1,55 г/см³. Практическое значение имеет плотность древесины — величина, определяемая отношением массы древесины к ее объему и выражаемая в килограммах на кубический метр (кг/м³), в граммах на кубический сантиметр (г/см³). Она зависит от пористости и влажности древесины. Так как объем пор значительно колеблется, то и плотность сухой древесины также различная. Так как объем пор обычно велик, а объем вещества древесины составляет лишь 20—50% ее объема, то плотность древесины чаще всего меньше 1 г/см³.

Для абсолютно сухой древесины плотность и объем пор связаны следующей зависимостью:

$$C = 100 \left(1 - \frac{\rho}{d} \right),$$

где C — доля объема пор, % от объема древесины;

ρ — плотность древесины, г/см³;

d — истинная плотность древесины (1,55 г/см³).

Обычно плотность древесины или составляет 0,37—0,58 г/см³, сосны 0,3—0,7, дуба 0,51—1,04, березы — 0,5—0,75 г/см³. Существуют некоторые породы древесины с резко отклоняющимися от средних значениями плотности, например у бакаута она составляет 1,35 г/см³, а у бальзы всего 0,1 г/см³.

Плотность древесины зависит не только от породы, но и от возраста дерева, местоположения образца в дереве, от соотношения поздней и ранней древесины и т. д.

Из-за пористого строения древесина плохой проводник тепла, что обусловлено присутствием в порах воздуха. Увеличение влажности повышает теплопроводность.

Тепловое расширение древесины невелико, причем вдоль волокон оно меньше, чем у железа и меди, в 5—6 раз, а поперек волокна больше в 12—15 раз, чем вдоль (т. е. превышает тепловое расширение металлов).

Теплоемкость абсолютно сухой древесины разных пород приблизительно одинакова: 1,26—1,42 Дж/(г·°С) [0,3—0,34 кал/(г·°С)], причем она повышается с увеличением влажности.

Теплота сгорания абсолютно сухой древесины у разных пород сравнительно мало различается и составляет 20 160—21 200 кДж/кг (4800—5050 ккал/кг). Она сильно зависит от влажности.

Сухая древесина — плохой проводник электричества и может служить изолирующим материалом. Вдоль волокон электрическое сопротивление меньше, чем поперек. С повышением влажности электропроводность увеличивается (на этом основано определение влажности по электропроводности). На электропроводность древесины значительно влияет наличие в ней минеральных веществ.

2. ХИМИЯ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ И ДРУГИХ НЕЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

2.1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Гемицеллюлозы — углеводные вещества, которые в отличие от целлюлозы более доступны воздействию разбавленных минеральных кислот, а также слабых растворов щелочей. При кипячении с кислотами гемицеллюлозы гидролизуются и переходят в простейшие сахара, а при действии щелочей (холодных или горячих водных растворов) растворяются и извлекаются из древесины. Следует подчеркнуть, что гемицеллюлозы — это составная часть клеточной стенки в отличие от некоторых других растительных полисахаридов, извлекаемых водой, которые относятся к экстрактивным веществам.

В состав гемицеллюлоз входят полисахариды, содержащие элементарные звенья из пяти и шести атомов углерода, т. е. звенья пентоз и гексоз. В древесине большая часть гемицеллюлоз, т. е. нецеллюлозных полисахаридов, представляет собой неоднородные (гомополимеры), а смешанные (комбинированные) полисахариды (сополимеры), которые состоят из остатков различных моносахаридов, соединенных гликозидными связями в различных положениях. В некоторые из них входят остатки урановых кислот.

Обычно в смешанном полисахариде можно выделить главный моносахарид. Кроме этого главного моносахарида могут быть звенья других моносахаридов и урановых кислот как в главной цепи, так и в виде боковых ответвлений. Смешанные полисахариды более правильно поэтому называть с учетом всех составляющих моносахаридов, указывая последним главный моносахарид, например глюкоманнан, арабиногалактан, глюкуроноксилан, арабиноглюкуроноксилан и т. д. Однако в литературе

(главным образом по анализу древесины) продолжают условно подразделять гемицеллюлозы на пентозаны и гексозаны, а также употреблять, например, термины ксилан, маннан, относя их к неоднородным полисахаридам, содержащим соответственно ксилозу или маннозу в качестве главного моносахарида.

Иногда подразделяют гемицеллюлозы на кислые и нейтральные. К кислым относят полисахариды, в состав макромолекул которых входят уроновые кислоты (глюкуроноксилан, арабиноглюкуроноксилан).

Содержание гемицеллюлоз в древесине составляет от 17 до 43%. В лиственных породах гемицеллюлоз примерно в 1,5 раза больше, чем в хвойных. Например:

Ель обыкновенная	20,6	Береза европейская	27,8
Сосна	20,5	Дуб	29,1
Кедр	21,0	Бук	36,9
Пихта	22,6	Береза тьянь-шаньская	41,2
Ель черная	16,1		

В ветвях и вершинной части ствола обычно находят несколько больше гемицеллюлоз; содержание и свойства гемицеллюлоз меняются с возрастом дерева. Состав гемицеллюлоз лиственной и хвойной древесины различен (%):

	Хвойная древесина	Лиственная древесина
Ксиланы	19—23	79—82
Глюкоманнаны	64—65	11—12
Арабиногалактан	15—18	7—8

Лиственные породы содержат больше пентозанов (17—25%, иногда до 30%), а хвойные породы меньше (от 5 до 13%). Гемицеллюлозы лиственных пород почти целиком состоят из ксилана (глюкуроноксилана), а хвойных имеют более сложный состав. К ним относятся арабиноглюкуроноксилан, глюкоманнан, а также галактоманнан и арабиногалактан. Содержание гексозанов в хвойных породах составляет 8—14%, а в лиственных — лишь 0,5—6%.

Биохимическая роль гемицеллюлоз в жизни дерева окончательно не выяснена. Некоторые исследователи делят гемицеллюлозы по их назначению в растениях на конструктивные и резервные. Конструктивные гемицеллюлозы входят в состав клеточных стенок как склеивающий и строительный элемент, т. е. образуют матрицу. Резервные гемицеллюлозы, как и крахмал, представляют собой запасные питательные вещества. Трудность определения и выделения отдельных гемицеллюлоз сильно осложняет изучение этого вопроса.

Гемицеллюлозы древесины по скорости гидролитического распада в кислой среде разделяют на две группы: 1) легкогидролизуемые, которые гидролизуются при действии разбавленной кислоты, и 2) трудногидролизуемые, гидролизующиеся вместе с целлюлозой. Такое деление объясняется

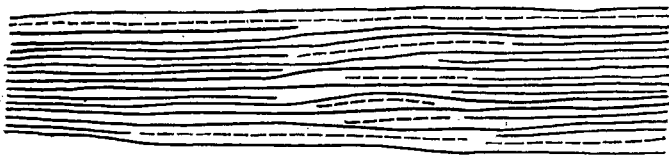
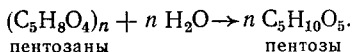
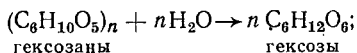


Рис. 28. Схематическое изображение расположения целлюлозанов в микрофibrилле целлюлозы

особенностями надмолекулярной структуры целлюлозы и гемицеллюлоз. Целлюлоза, имеющая кристаллическое строение (плотную упаковку), гидролизуется трудно. Большая часть гемицеллюлоз вследствие их аморфной структуры и меньшей длины цепей характеризуется более низкой устойчивостью к разбавленным кислотам, чем целлюлоза, т. е. легкой гидролизуемостью.

Гидролиз гемицеллюлоз можно представить следующими уравнениями:



Эти реакции, как и реакции гидролиза целлюлозы, идут не сразу, а в несколько ступеней (см. с. 254).

Однако некоторую часть гемицеллюлоз очень трудно извлечь из древесины и перевести в раствор с помощью гидролиза. В целлюлозе, выделенной любым методом из древесины, всегда остается часть гемицеллюлоз, т. е. оказывается, что не все гемицеллюлозы легко гидролизуются. В целлюлозе, выделенной из древесины, чаще всего находят ксилан и маннан. Прочно связанная часть гемицеллюлоз, остающаяся в целлюлозе, устойчива к гидролизу разбавленными кислотами, как и целлюлоза. Объясняют это явление следующими предположениями. Степень полимеризации гемицеллюлоз значительно меньше, чем целлюлозы, и составляет примерно 100—200. Если эти короткие цепи гемицеллюлоз попадают в кристаллические участки целлюлозного волокна между ориентированными цепями целлюлозы, то эта часть гемицеллюлоз оказывается трудногидролизуемой (рис. 28). Кислота не может проникнуть к ним без разрушения ориентированных целлюлозных цепей. Легко гидролизуются те гемицеллюлозы, которые в виде аморфной массы находятся или в пространствах между целлюлозными микрофibrиллами или в аморфной части целлюлозы.

Трудногидролизуемые гемицеллюлозы, прочно связанные с целлюлозой, называют целлюлозанами. Таким образом, целлюлозаны — это короткие цепочки гемицеллюлоз, которые ориентированы совместно с целлюлозой, включены между

длинными параллельными цепями целлюлозы в ее кристаллических участках. В сущности это те же самые гемицеллюлозы — ксиланы и маннаны, которые при гидролизе в качестве основных моносахаридов дают ксилозу и маннозу, но по сравнению с другими гемицеллюлозами они оказываются трудногидролизуемыми.

Определение содержания легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в древесине основано на гидролизе древесины разбавленной или концентрированной кислотой с последующим определением общего выхода продуктов гидролиза — простых сахаров — различными методами. Качественный и количественный состав продуктов гидролиза исследуют методом хроматографии.

2.2. ПЕНТОЗАНЫ

Пентозаны — это полисахариды, главными звеньями макромолекулы которых являются звенья пентоз. Упрощенная эмпирическая формула пентозанов $(C_5H_8O_4)_n$. Цепи пентозанов значительно короче, чем цепи целлюлозы.

Из пентозанов наиболее распространены и более изучены ксиланы, дающие при гидролизе в качестве основного моносахарида D-ксилозу. В меньших количествах в древесине содержится арабинан, который дает при гидролизе L-арабинозу. Арабинан древесины пока еще мало изучен. Арабинан гидролизуется легко. Часть же ксилана древесины гидролизуется только вместе с целлюлозой, с которой он совместно ориентирован.

Пентозаны, главным образом ксиланы, широко распространены в природе и встречаются во всех древесных породах. В древесине лиственных пород пентозанов значительно больше (20—25 %), чем в древесине хвойных (9—11 %), например:

Сосна	11,0	Береза	24,0—25,9
Ель	10,5—11,3	Осина	22,7—22,9
Пихта	11,5	Бук	24,3
Лиственница сибирская	9,3	Клен	25,6
Кедр сибирский	8,6	Дуб	22,8

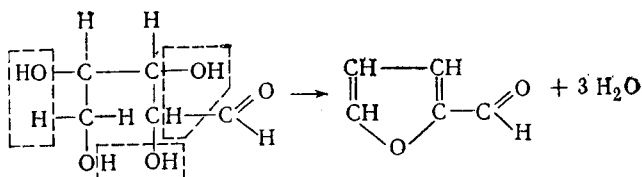
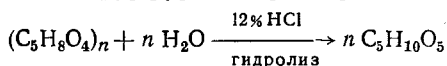
В древесине пентозаны распределены неравномерно: в ветвях их больше, чем в стволе.

Наряду с пентозами при гидролизе гемицеллюлоз древесины получают также метилпентозы $C_5H_9O_5CH_3$. Хвойные породы могут содержать до 3% метилпентоз, в лиственной древесине их или нет, или не более 1%.

2.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕНТОЗАНОВ В ДРЕВЕСИНЕ

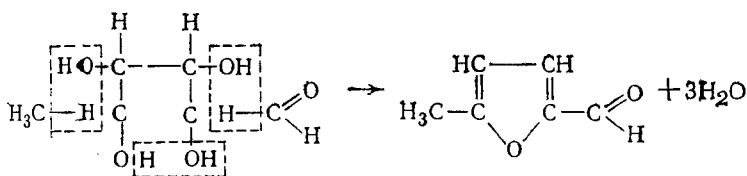
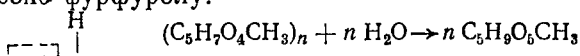
О содержании отдельных пентозанов в том или ином растительном материале судят по сахарам, получающимся при его гидролизе. Сахара определяют в виде характерных производных, например гидразонов, или хроматографически. Метод хромато-

графию применяют в том случае, если нужно знать состав и количественное соотношение различных полисахаридов в анализируемом материале. Чаще определяют суммарное содержание пентозанов, подвергая их гидролизу до пентоз с последующим образованием из них фурфурола при перегонке с 12%-ной HCl.

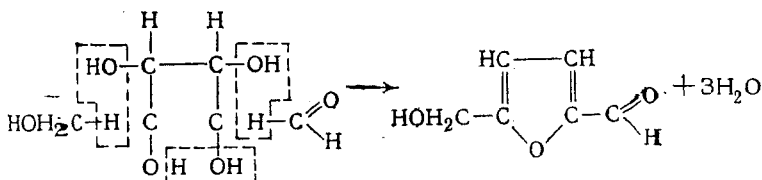


В дистилляте количественно определяется фурфурол весовыми, объемными, колориметрическим или спектрофотометрическими методами. Так как при перегонке часть фурфурола осмоляется и разлагается, выход его не соответствует теоретическому. Поэтому для пересчета найденного количества фурфурола на пентозаны применяются эмпирические коэффициенты или таблицы, составленные на основании опытных данных.

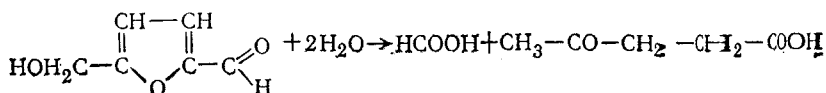
Определение пентозанов этим способом, однако, не является вполне точным. Метилпентозы, образующиеся при гидролизе, при нагревании с 12%-ной HCl, как и пентозы, отщепляют воду и превращаются в метилфурфурол, способный реагировать подобно фурфуролу:



Содержащиеся в древесине гексозаны при перегонке с 12%-ной HCl дают оксиметилфурфурол по реакциям

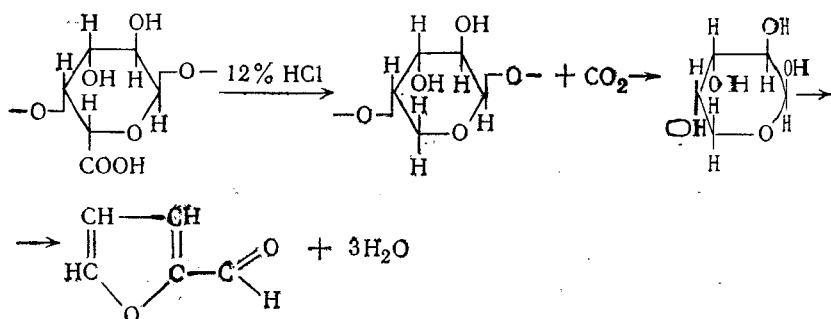


Оксиметилфурфурол не стоек и в присутствии HCl большая часть его разлагается на муравьиную и левулиновую кислоты:



Однако часть оксиметилфурфурола все же переходит в ди-стиллат и реагирует подобно фурфуролу.

Входящие в состав гемицеллюлоз древесины уроновые кислоты также дают при перегонке с 12%-ной HCl некое количество фурфурола по схеме

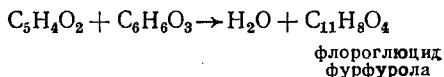


Вследствие этого в результаты определения пентозанов следовало бы вносить поправку на содержание уроновых кислот. Однако считают, что выход фурфурола из уроновых кислот составляет только $1/3$ — $1/2$ от теоретического, и, поскольку содержание уроновых кислот в древесине невелико, поправку в расчеты обычно не вносят.

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные разработке надежного метода определения фурфурола в ди-стиллате, ни один из существующих методов не является абсолютно точным.

Наиболее распространенными весовыми методами являются методы осаждения фурфурола флороглюцином, барбитуровой и тиобарбитуровой кислотами.

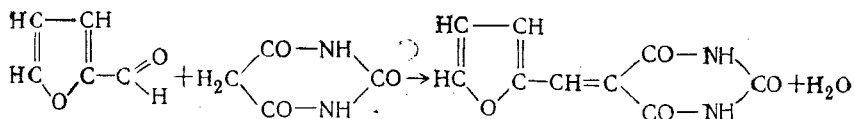
Осаждение фурфурола флороглюцином происходит по схеме



Метилфурфурол и оксиметилфурфурол также конденсируются с флороглюцином, давая осадки, поэтому результаты получаются завышенными. Однако флороглюцид метилфурфурола

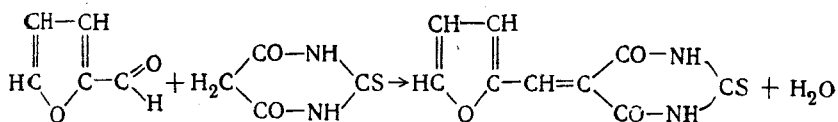
растворяется в этиловом спирте. Пользуясь этим его свойством, можно отделить флороглюцид метилфурфуrolа и определить количественно содержание метилпентозанов.

Осаждение фурфурола с барбитуровой кислотой идет по схеме

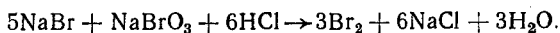


Преимуществом применения барбитуровой кислоты является то, что она не осаждает оксиметилфурфуrolа.

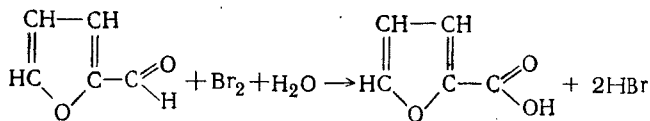
Еще лучше осаждать фурфурол тиобарбитуровой кислотой:



Объемные методы несколько менее точны, чем весовые, но выполняются они значительно быстрее. Наиболее распространен бромный (бромид-броматный) метод, основанный на способности фурфурола при действии раствора NaBr и NaBrO₃ в присутствии HCl реагировать с образующимся бромом:



Механизм реакции фурфурола с бромом окончательно еще не изучен. Считают, что в течение 1 ч с одной молекулой фурфурола реагируют четыре атома брома. Предполагают, что эта реакция идет в две стадии. В первой стадии фурфурол окисляется с образованием пироглизиновой кислоты



Этот процесс идет в течение 5 мин. Во второй стадии (в последующие 55 мин) вступает в реакцию еще одна молекула брома, причем бром частично присоединяется к пироглизиновой кислоте и частично замещает водород в фурановом кольце.

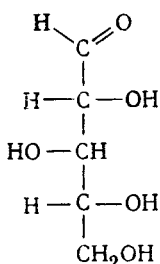
В последнее время нашли применение колориметрические методы определения фурфурола, основанные на его цветных

реакциях, например с орсином (4-метилрезорцином) и суксуснокислым анилином, а также спектрофотометрические методы, основанные на измерении УФ-поглощения фуруфурола.

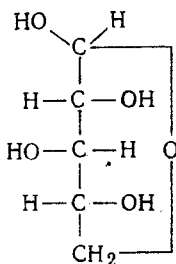
2.2.2. КСИЛАНЫ

Ксиланы встречаются во всех древесных породах, а также в других растениях, например в злаках. Ксиланы различных растений несколько отличаются друг от друга составом и строением. В главную цепь ксиланов входят звенья β -D-ксилопиранозы, соединенные гликозидной связью 1—4. Все встречающиеся в природе ксиланы не имеют простого строения, они всегда разветвлены, причем, как правило, кроме звеньев ксилозы содержат звенья других сахаров и в том числе урсонных кислот. Истинный ксилан найден лишь в траве эспарто и в водорослях.

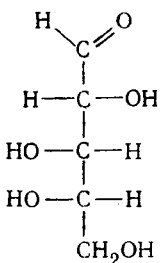
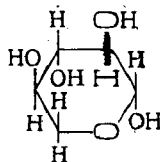
В лиственной древесине содержится глюкуроноксилан. Его цепь разветвлена и связана с остатками 4-метил-D-глюкуроновой кислоты α -гликозидной связью 1—2 (или 1—3). В хвойной древесине содержится арабиноглюкуроноксилан, у которого в качестве боковых ответвлений у некоторых звеньев имеются остатки 4-метил-D-глюкуроновой кислоты в положении 2, а у других звеньев остатки L-арабинозы в положении 3 (по-видимому, в α -форме).



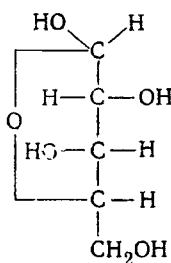
D-ксилоза



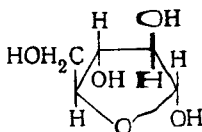
β -D-ксилопираноза

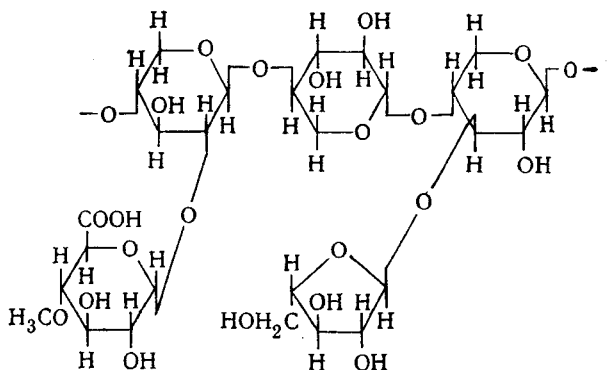


L-арабиноза



α -арабинофураноза





часть молекулы арабиноглюкуроноксилана

Ксиланы хвойной древесины содержат в среднем одно звено глюкуроновой кислоты на 5—9 звеньев ксилозы (15—20%), а ксиланы лиственной древесины — одно звено на 9—11 звеньев ксилозы (8—15%). Распределение боковых ответвлений глюкуроновой кислоты хаотическое, причем наряду с метилированной глюкуроновой кислотой содержится и неметилированная. Содержание звеньев арабинозы в хвойных ксиланах соответствует примерно одному звену на 7—9 звеньев ксилозы. Иногда встречаются боковые ответвления ксилозы (связь 1—3).

В состав лиственных ксиланов входят ацетильные группы COCH_3 . Так, в ксилане березы примерно семь остатков ксилозы из десяти имеют ацетильную группу в положении 3. Ксиланы хвойных, по-видимому, не ацетилированы.

Боковые звенья уроновой кислоты влияют на устойчивость связей между звеньями ксилозы в главной цепи — повышают устойчивость гликозидной связи, соединяющей звено, содержащее боковое ответвление уроновой кислоты, с соседним звеном, вследствие пространственных затруднений.

Замечено, что даже в одной и той же древесине ксилан неоднороден по своему составу и может состоять из фракций различного состава. Степень полимеризации ксиланов в среднем около 200 (колеблется от 70 до 260).

В последнее время были обнаружены ксиланы (глюкуроноксиланы), образующие кристаллические структуры, причем установлено, что с увеличением содержания звеньев глюкуроновой кислоты степень кристаллическости уменьшается. Из некоторых растительных тканей (камыш, береза) удалось выделить кристаллы ксилана и на основании рентгенографических исследований установить параметры элементарной кристаллической ячейки.

Ксилан из древесины выделяют щелочью. При обработке древесины лиственных пород 4%-ным раствором NaOH

в раствор переходит главным образом ксилан, а также небольшое количество арабинана и гексозанов. Из щелочного раствора после подкисления сырой ксилан осаждают спиртом. Однако такой ксилан содержит примеси других гемицеллюлоз. Чистый ксилан получают через меднощелочное соединение. Из щелочного раствора ксилан осаждают фелинговой жидкостью, при этом выделяется осадок меднощелочных соединений пентозанов. Этот осадок суспендируют в спирте и для разложения меднощелочных соединений через суспензию пропускают газообразный HCl . Выделившиеся свободные пентозаны состоят главным образом из ксилана с примесью арабинана, который удаляют промывкой водой. Полученный сравнительно чистый ксилан промывают спиртом.

Ксилан представляет собой белый аморфный порошок, растворимый в щелочи и сильно набухающий в воде. Он относится к широко распространенным в природе полисахаридам. Содержится не только в древесине, но и в различных сельскохозяйственных отходах (до 35%): в соломе, подсолнечной лузге, хлопковой шелухе и др.

Ксилан наряду с целлюлозой служит источником ценных продуктов, получаемых из растительного сырья в гидролизном производстве, о чем подробно говорится в соответствующем подразделе (см. с. 258).

2.2.3. АРАБИНАН

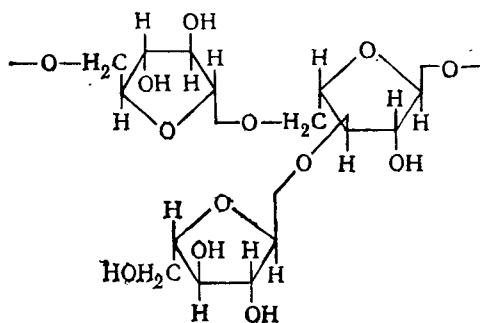
Арабинан широко распространен в природе. Он входит в состав пектиновых веществ различных плодов и корнеплодов. Арабиноза также часто входит в состав молекул других полисахаридов.

При гидролизе древесины в продуктах гидролиза находят арабинозу, которая частично получается из полисахарида — арабинана, построенного из звеньев арабинозы, и частично из смешанных полисахаридов — арабиноглокуронооксила и арабиногалактана; содержание арабинозы в продуктах гидролиза невелико (для хвойных пород древесины 1—1,9%, для лиственных до 4,2%). Вся арабиноза практически содержится в продуктах гидролиза легкогидролизуемой части древесины.

В чистом виде арабинан был выделен из пектинов яблока, земляного ореха, сахарной свеклы и в небольшом количестве из древесины одного из видов сосны. Арабинан — белый порошок, растворимый в щелочи и в воде, не растворимый в спирте. Молекулярная масса арабинана небольшая. Так, степень полимеризации арабинана сахарной свеклы около 40—50.

Строение арабинана окончательно не выяснено. Считают, что его цепная молекула состоит из звеньев α -L-арабинофуранозы, связанных в положении 1—5. Часть таких единиц имеет

в качестве боковых ответвлений дополнительные остатки α -L-арабинозы, связанные связями 1—3 и 1—2.



2.3. ГЕКСОЗАНЫ

К гексозанам относятся полисахариды, молекулы которых построены главным образом из звеньев гексоз. Упрощенная эмпирическая формула гексозанов $(C_6H_{10}O_5)_n$. Цепи гексозанов, как и пентозанов, значительно короче цепей целлюлозы.

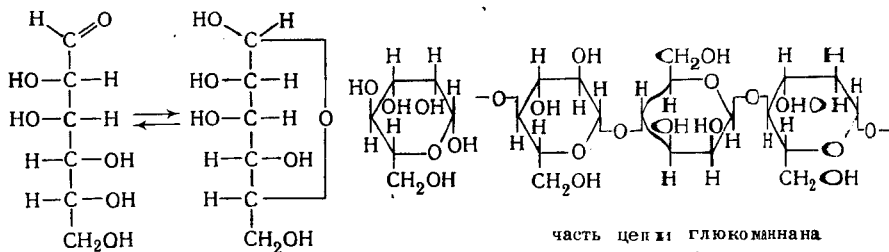
Главнейшими представителями гексозанов в древесине являются маннаны, дающие при гидролизе в качестве основного моносахарида *D*-маннозу, и галактаны, которые дают при гидролизе в качестве основного моносахарида *D*-галактозу. Менее изучен фруктан, или левулан, при гидролизе которого получается *D*-фруктоза. Гексозаны, как и пентозаны, являются в основном смешанными полисахаридами.

Общего метода определения суммарного содержания гексозанов не разработано. Использовать реакцию образования оксиметилфурфуrolа (подобно использованию реакции образования фурфуrolа при определении пентозанов) нельзя, так как оксиметилфурфуrol быстро разлагается (см. с. 122). Поэтому маннан и галактан определяют отдельно по сахарам, получаемым при гидролизе. Галактан и большая часть маннана относятся к легкогидролизуемым гексозанам. К трудногидролизуемым гексозанам относятся меньшая часть маннана и левулан. Продукты их гидролиза можно обнаружить только после полного гидролиза всей углеводной части древесины. Содержание гексозанов зависит от породы древесины. В хвойной древесине гексозанов значительно больше (8—13%), чем в лиственной (0,5—6%). Например:

Ель	10,2	Береза	4,6
Сосна	8,5	Тополь	2,6
Пихта	13,6	Бук	4,4
Осина	0,7	Дуб	5,7

Маннаны встречаются во всех исследованных хвойных породах древесины в количестве до 10% и выше. В лиственных породах их обнаруживают реже и в меньших количествах. За редкими исключениями (например, в американском дубе найдено до 10% маннана) содержание маннана в лиственных породах не превышает 1%, а в большинстве лиственных пород его вообще не находят.

Маннан древесины не является однородным полисахаридом. Цепи маннана кроме звеньев β -D-маннопиранозы содержат также звенья β -D-глюкопиранозы (в соотношении примерно 4:1÷3:1), т. е. они являются цепями глюкоманнана. Звенья соединены гликозидными связями 1—4, но расположение этих звеньев беспорядочное.



D-манноза β -D-маннопираноза

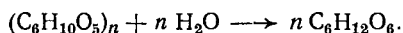
Молекулы такого полисахарида могут иметь и боковые ответвления в виде звеньев D-галактопиранозы, присоединенных к 6-му углеродному атому. Галактоглюкоманнаны имеют большую растворимость, чем глюкоманнаны. Соотношение звеньев галактозы, глюкозы и маннозы в галактоглюкоманнанах примерно 0,1:1:3. Не исключена возможность существования в древесине фруктоманнана.

Выделенный из древесины маннан имеет СП от 150—160 до 200. Однако в древесине могут содержаться и более длинные цепи маннана. Фракции маннана с разной СП различаются по свойствам. Считают, что СП глюкоманнана больше, чем СП галактоглюкоманнана.

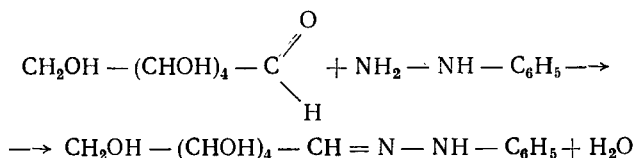
В маннанах древесины в небольшом количестве находят метоксильные группы. Так, в маннани сосны одна группа — OCH₃ находится примерно на восемь звеньев C₆H₁₀O₅. Находят также карбоксильные группы в количестве около одной группы — COOH на 20 звеньев. Наличием карбоксильных и метоксильных групп объясняют растворимость некоторой части маннана в воде. Метоксильные группы в данном случае увеличивают растворимость, ослабляя межмолекулярное взаимодействие. В глюкоманнанах некоторых хвойных пород находят ацетильные группы (5—8%).

Предполагается, что трудногидролизуемый глюкоманнан не только ориентирован совместно с целлюлозой, но и химически связан с ней.

Определение содержания маннана в древесине основано на гидролизе маннана до маннозы с последующим ее количественным определением.



Так как маннан присутствует в древесине в двух формах — в виде легкогидролизуемого и трудногидролизуемого маннана, то определяют содержание легкогидролизуемого маннана или общее его содержание. При определении легкогидролизуемого маннана проводят гидролиз с разбавленной кислотой, обычно с 5%-ной HCl, а при определении общего количества маннана — с концентрированной кислотой, обычно с 72%-ной H₂SO₄. В гидролизате определяют маннозу или хроматографически, или в виде ее характерного производного — фенилгидразона маннозы, осаждающегося при действии фенилгидразина:



Фенилгидразон маннозы не растворим в спирте и ацетоне. Этим пользуются для отделения фенилгидразона маннозы от фенилгидразонов других моносахаридов.

При определении маннана следует иметь в виду, что растворы маннозы нельзя подвергать концентрированию (упариванию) ни в присутствии HCl, во избежание образования оксиметилфурфурола, ни в присутствии щелочи, во избежание превращения маннозы в ее эпимеры — глюкозу и фруктозу.

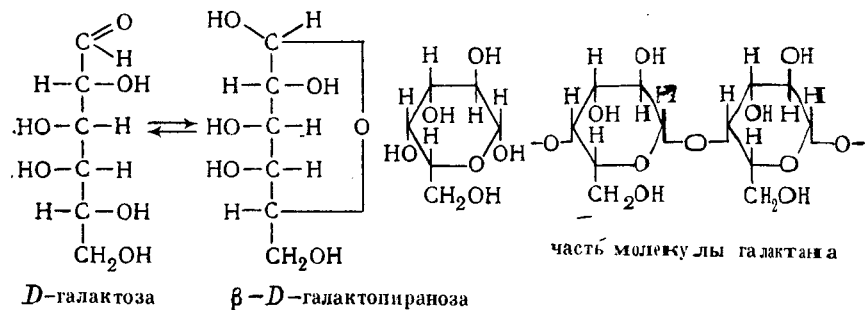
Маннан извлекают из древесины многократной обработкой 8%-ным раствором NaOH после предварительной экстракции обесмоленной древесины 2%-ным NaOH. Маннан и другие гемицеллюлозы переходят в раствор. Из этого раствора после подкисления уксусной кислотой сырой маннан осаждают спиртом. Однако, несмотря на предварительную экстракцию 2%-ным NaOH, вместе с маннаном частично извлекаются ксилан и галактан. Для очистки сырой маннан повторно растворяют в щелочи и осаждают фелинговой жидкостью в виде меднощелочного соединения, из которого маннан выделяют подкислением уксусной кислотой с последующим осаждением метиловым спиртом. Подобную обработку проводят несколько раз.

Маннаны, выделенные из различных растительных материалов, могут значительно отличаться по степени полимеризации, строению и свойствам.

Галактаны сравнительно широко распространены в природе. Они содержатся в морских водорослях, в пектиновых веществах различного происхождения. В древесине галактаны содержатся в небольших количествах (0,5—1,5%), а иногда совершенно отсутствуют. Исключением являются саксаул, содержащий до 9% галактана, и лиственница, содержащая большое количество смешанного полисахарида арабиногалактана.

Галактан и арабиногалактан являются легкогидролизуемыми полисахаридами, а арабиногалактан, кроме того, растворим в горячей воде.

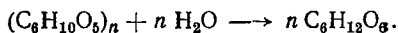
Молекулы однородного галактана представляют собой прямые цепи, состоящие из звеньев β -D-галактопиранозы, соединенных гликозидными связями 1—4.



Однако строение галактана может быть различным в зависимости от вида растительного материала. Наряду с линейными цепными молекулами галактана с гликозидными связями 1—4 встречаются галактаны с разветвленными цепями, в которых кроме связей 1—4 имеются связи 1—3. В древесине некоторых хвойных пород содержится сильно разветвленный галактан со связями 1—4, 1—3 и 1—6. В некоторых лиственных породах находят галактан, построенный из звеньев β -D-галактопиранозы, связанных в положении 1—4.

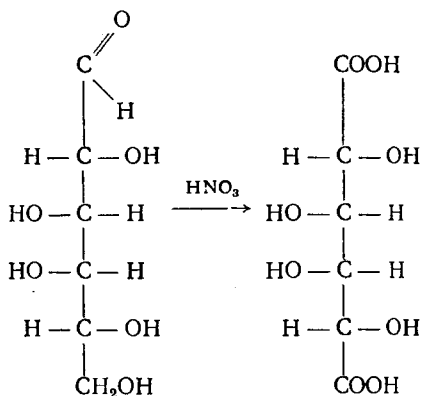
В последнее время стали склоняться к выводу, что в хвойных породах однородный полисахарид галактан вообще отсутствует, и галактоза в гидролизатах древесины хвойных пород обязана своим происхождением не галактану, а смешанным полисахаридам — арабиногалактану, состоящему из звеньев галактозы и арабинозы, и галактоглюкоманнану, состоящему из звеньев маннозы, глюкозы и галактозы.

Определение содержания галактана основано на его гидролизе до галактозы с последующим ее количественным определением.



Галактозу определяют или хроматографически или путем окисления в слизевую кислоту. В последнем случае для

гидролиза и окисления применяют концентрированную азотную кислоту

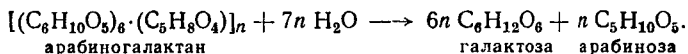


Слизевая кислота выделяется в виде мелких игольчатых кристаллов, не растворимых в холодной воде и спирте. Щавелевую кислоту, образующуюся в качестве побочного продукта при окислении лигнина и при дальнейшем окислении слизиевой кислоты, отделяют растворением в холодной воде. Так как щавелевая кислота мешает кристаллизации слизиевой кислоты, была предложена модифицированная методика, по которой древесину сначала обрабатывают разбавленной азотной кислотой, действующей только как гидролизующий агент, а затем упаренный гидролизат подвергают окислительному действию более крепкой азотной кислоты.

2.3.3. АРАБИНОГАЛАКТАН

Арабиногалактан — полисахарид смешанного типа, растворимый в воде. Его выделяют из древесины различных видов лиственницы экстракцией горячей водой. Из водного экстракта арабиногалактан осаждают спиртом. Арабиногалактан по растворимости в воде правильнее относить не к гемицеллюлозам, а к экстрактивным веществам. Однако по химическому строению и ряду свойств он близок к полисахаридам гемицеллюлоз.

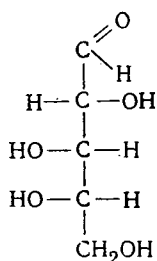
При гидролизе арабиногалактан лиственницы дает галактозу и арабинозу в соотношении примерно 6 : 1. Таким образом, состав арабиногалактана отвечает формуле $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_6 \cdot (\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)]_n$, а гидролиз арабиногалактана можно представить уравнением



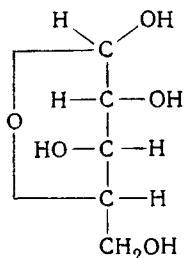
Сибирская лиственница, по данным Л. П. Жеребова, содержит от 8,4 до 19,3% арабиногалактана. Н. И. Никитин с сотрудниками изучал арабиногалактан даурской лиственницы. Особенно много арабиногалактана содержится в ядровой части

(иногда до 30%), в заболони его значительно меньше — обычно не более 5% (в среднем около 1%).

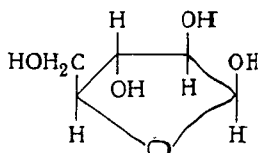
Строение арабиногалактана окончательно еще не установлено. Считают, что в состав арабиногалактана входит β -L-арабиноза в виде пятичленного фуранозного кольца, т. е. β -L-арабинофураноза



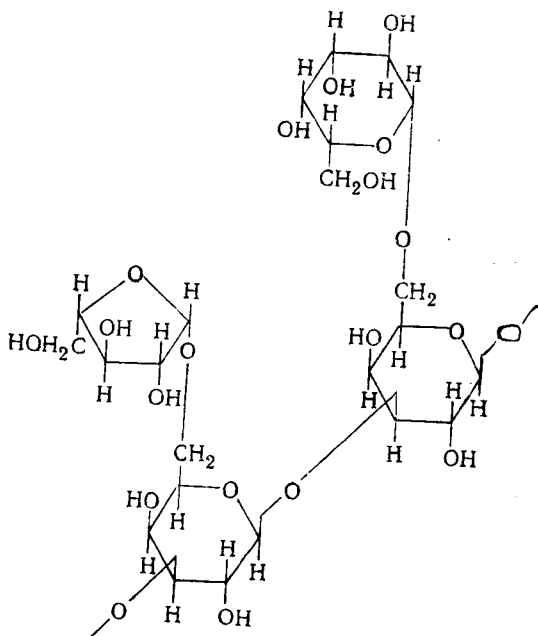
L-арабиноза



β -L-арабинофураноза



Строение арабиногалактана определяли путем исчерпывающего метилирования с последующим гидролизом. На основании проведенных исследований предполагают, что арабиногалактан представляет собой разветвленный полисахарид, в котором в главной цепи остатки β -D-галактопиранозы связаны в положении 1—3. Эта цепь имеет ответвления — остатки β -D-галактопиранозы или β -L-арабинофуранозы, связанные в положении 1—6. Например, часть структуры арабиногалактана можно представить следующим образом:



В арабиногалактане находят 1—3% метоксильных групп и в небольших количествах остатки уроновых кислот. Боковые цепи могут содержать не по одному, а по два звена галактозы или арабинозы, т. е. арабиногалактаны могут иметь высокоразветвленную структуру. Частично могут присутствовать в них и звенья арабинозы в пиранозной форме.

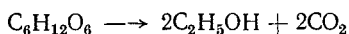
Степень полимеризации арабиногалактана окончательно не установлена. В среднем она составляет около 180—200, но были выделены также фракции арабиногалактана с СП 600 и 100 с несколько различающимся соотношением арабинозы и галактозы. Вязкость растворов арабиногалактана небольшая, но, несмотря на это, растворы арабиногалактана обладают склеивающими свойствами.

Для повышения экономической эффективности применения лиственницы в качестве сырья в целлюлозно-бумажном производстве должен использоваться и арабиногалактан. Кроме того, без предварительного извлечения арабиногалактана при варке будет слишком быстро расходоваться щелочь или сернистая кислота на реакцию с этим полисахаридом.

Перед сульфатной варкой целлюлозы арабиногалактан рекомендуется извлекать горячей водой. Полное извлечение арабиногалактана достигается за 1 ч при температуре 150°С. При сульфитной варке нельзя извлекать арабиногалактан при высокой температуре, так как при нагревании древесины с водой при высокой температуре происходит конденсация лигнина, затрудняющая его удаление при варке. Поэтому перед сульфитной варкой целлюлозы нужно извлекать арабиногалактан 0,5%-ным раствором NaOH при температуре 50—60°С.

Рекомендуется ряд путей использования извлеченного арабиногалактана.

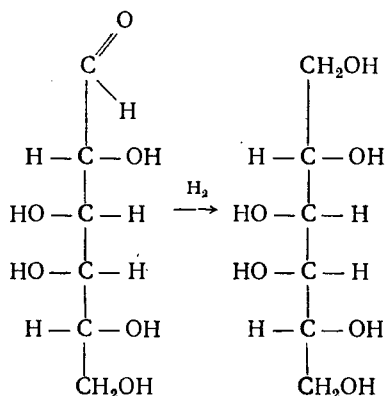
1. Гидролиз арабиногалактана 0,1—0,2%-ной H_2SO_4 и сбраживание полученной галактозы в спирт



Сбраживание осуществляется при помощи специального вида дрожжей. Арабиноза в спирт не сбраживается. Однако можно осуществить и совместное биохимическое использование арабинозы и галактозы — выращивание на гидролизате кормовых дрожжей.

2. Применение растворов арабиногалактана в качестве клея, заменяющего дефицитный гуммиарабик и крахмал — пищевое сырье.

3. Восстановление получающейся при гидролизе галактозы до шеститомного спирта — дульцита:

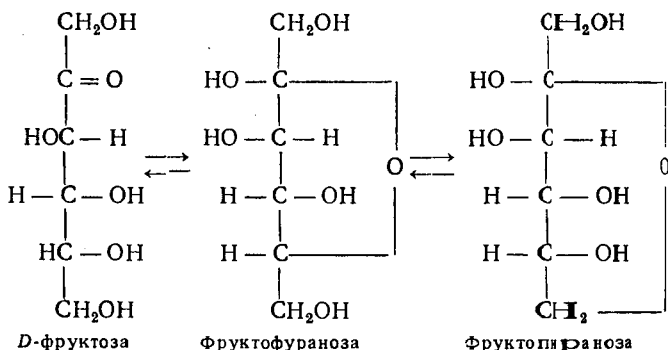


Дульцит может найти ряд практических применений. Например, при действии азотной кислоты может быть получен нитродульцит (гексанитрат дульцита), являющийся сильным взрывчатым веществом.

2.3.4. ЛЕВУЛАН

Левулан, или фруктан, представляет собой трудногидролизуемый полисахарид, поэтому в щелоках, образующихся при сульфитной варке целлюлозы, находят только следы фруктозы. Если же гидролизовать еловую сульфитную целлюлозу концентрированной кислотой, то в продуктах гидролиза можно обнаружить фруктозу (около 2,5% от целлюлозы, или примерно 1,2% от древесины). В результате полного гидролиза древесины ели получают до 1,9% фруктозы.

В природе в значительных количествах фруктоза содержится в сахарозе (которую находят и в древесине, точнее в соках дерева), а также в виде полисахарида инулина, который содержится в гигантском артишоке, клубнях георгин, цикории и других растениях. В природных углеводах, в том числе в сахарозе и инулине, *D*-фруктоза содержится в виде неустойчивой формы — фруктофуранозы. При гидролизе фруктофураноза перегруппировывается в фруктопиранозную форму.



Производные фруктозы в растениях подобно крахмалу выполняют роль резервных веществ.

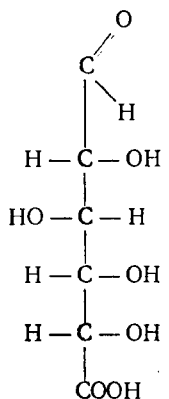
Фруктан из древесины в чистом виде не выделен, поэтому его строение не установлено. Вероятнее всего, что фруктан как однородный полисахарид в древесине не существует и фруктоза при гидролизе древесины получается из смешанного полисахарида фруктоманнана.

2.3.5. ГЛЮКАНЫ

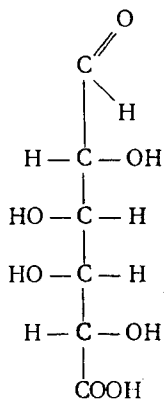
В некоторых древесных породах и злаках находят легкогидролизуемые полисахариды — глюканы, которые представляют собой смешанные полисахариды, состоящие в основном из звеньев *D*-глюкопиранозы, но содержащие в значительных количествах звенья других моносахаридов — *D*-галактозы, *D*-ксилозы. Такие полисахариды могут быть как неразветвленными, так и разветвленными со связями 1—4, 1—3 и 1—6.

2.4. УРОНОВЫЕ КИСЛОТЫ В ДРЕВЕСИНЕ

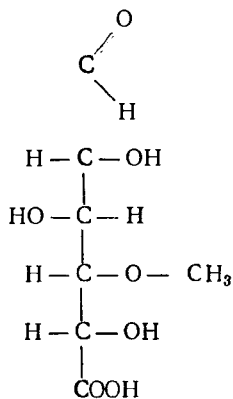
При кислотном гидролизе древесины всегда получают гексуроновые кислоты; а именно: *D*-глюкуроновую и *D*-галактуроновую.



D-глюкуроновая
кислота



D-галактуроновая
кислота



4-метил-*D*-глюкуроновая
кислота

D-глюкуроновая кислота образуется при гидролизе древесины в основном за счет той части гемицеллюлоз, цепи которой содержат кроме звеньев моносахаридов звенья с карбоксильными группами (звенья глюкуроновой кислоты). Как уже указывалось выше, глюкуроновая кислота входит в состав кислых ксиланов — глюкуроноксилана в лиственной древесине и арабиноглюкуроноксилана в хвойной древесине. Поскольку из гидролизатов различных пород древесины осины, ели, березы, эвкалипта и др. выделяют 4-метил-*D*-глюкуроновую кислоту, то, следовательно, в гемицеллюлозной части древесины содержатся

метоксильные группы, связанные с уроновыми кислотами прямой эфирной связью.

D-галактуроновая кислота является составной частью полигалактуроновой кислоты, входящей в состав пектиновых веществ, содержащихся в срединной пластинке (см. ниже). С полигалактуроновой кислотой связаны сложноэфирные метоксильные группы. В природе довольно широко распространена и *D*-маннуоновая кислота. В больших количествах она содержится в водорослях.

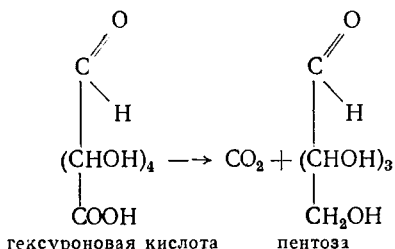
Лиственные породы содержат примерно в 2 раза больше уроновых кислот (около 5%), чем хвойные (2,5—3%). Благодаря карбоксильным группам уроновые кислоты обладают большой лиофильностью, поэтому они увеличивают лиофильность (гидрофильность) целлюлозных волокон и, следовательно, оказывают положительное влияние на размол целлюлозной массы.

Уроновые кислоты входят как структурные элементы также в состав некоторых других природных полисахаридов, относящихся к экстрактивным веществам древесины. Например, глюкуроновая кислота является структурной единицей почти всех камедей (гумми), многих слизей (мукополисахаридов) и некоторых других специфических полисахаридов.

Камеди (истинные гумми) — прозрачные, твердеющие на воздухе массы углеводного характера, выделяемые растениями для прикрытия ранений и при некоторых других патологических явлениях. Камеди в отличие от смол не растворимы в спирте, но в воде они полностью или частично растворяются, образуя коллоидные растворы, обладающие клеящими свойствами. Камеди сравнительно мало изучены в химическом отношении. Часто бывает трудно различить камеди, пектиновые вещества и растительные слизи. Из камедей наиболее изучен гуммиарабик, выделяемый тропическими акациями разных видов; к камедям относится также вишневый клей и т. п.

Идентифицировать уроновые кислоты, содержащиеся в природных полисахаридах, очень сложно, так как значительная часть их разрушается во время гидролиза и загрязняется продуктами расщепления сопутствующих веществ.

Методы количественного суммарного определения уроновых кислот основаны на их способности отщеплять CO_2 при кипячении с 12—18%-ной HCl (реакция декарбоксилирования):



Пентозы в этих условиях частично превращаются в фурфурол. Углекислый газ поглощают щелочью $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или NaOH . По количеству выделившегося при декарбоксилировании CO_2 рассчитывают содержание уроновых кислот в древесине. Состав уроновых кислот изучают методом хроматографии продуктов гидролиза.

2.5. ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

В основе пектиновых веществ лежат уроновые кислоты. Пектиновые вещества широко распространены в природе; они встречаются в плодах, соках, корнях, стеблях, листьях, а также в одревесневших клетках большинства растений.

В растениях встречаются растворимые и нерастворимые в холодной воде пектиновые вещества. Много растворимых в холодной воде пектиновых веществ содержится в соках растений (фруктовых, ягодных); нерастворимых (10—25% от сухой массы) — в корнях, корнеплодах (моркови, свекле), в плодах (яблоках, грушах, лимонах, вишне и т. д.).

Растворимые и нерастворимые в воде пектины взаимосвязаны и могут в растительных тканях переходить друг в друга. Нерастворимую в холодной воде часть пектиновых веществ называют протопектином. Для перевода его в раствор требуется легкий гидролиз — нагревание с водой при температуре 100°C . По растворимости пектиновые вещества следует относить к экстрактивным веществам, но по химическому строению они близки к гемицеллюлозам.

В волокнах льна, хлопка, в соломе также содержатся пектиновые вещества (0,5—2%).

В древесине содержание пектиновых веществ колеблется от 0,5 до 1,5%. Особенно много пектиновых веществ содержится в лубе (например, в лубе ели около 16%, березы — около 11%). Значительное количество их содержится в камбиальном слое. Довольно существенное содержание пектиновых веществ обнаружено в коре (например, в коре ясеня до 7%).

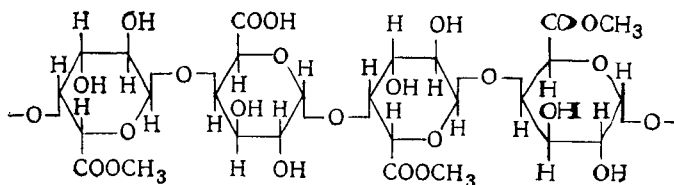
В собственно древесине пектинов найдено немного. В древесине обычных хвойных и лиственных пород в среднем обнаружено около 0,5% пектиновых веществ, причем хвойные породы содержат несколько меньше пектинов, чем лиственные. Содержание пектиновых веществ в древесине с возрастом постепенно уменьшается.

Пектиновые вещества в древесине входят в состав срединной пластинки. Во время развития растения пектиновые вещества срединной пластинки непрерывно изменяются. Считают, что пектиновые вещества придают растительным тканям в период роста необходимую прочность и эластичность. Затем пектиновые вещества изменяются и их содержание уменьшается. Пектиновые вещества могут сильно набухать в воде. Поглощенная

пектиновыми веществами вода испаряется значительно медленнее, поэтому растения с большим содержанием пектиновых веществ устойчивее к засухе и заморзанию. Гидрофильные свойства пектинов, вероятно, играют важную роль в водном обмене молодых частей растений, т. е. в период роста.

До сих пор нет еще достаточно точных методов выделения пектинов из растительных материалов и их очистки от сопутствующих углеводов. Поэтому строение пектинов окончательно еще не установлено. По современным взглядам, пектиновые вещества представляют собой коллоидный комплекс полисахаридов кислого характера, состоящий из арабинана, галактана и так называемой пектиновой (пектовой) кислоты. Соотношение между этими полисахаридами колеблется в широких пределах.

В основе пектиновой кислоты лежит полигалактуроновая кислота, молекулы которой представляют собой неразветвленные цепи, построенные из звеньев α -D-галактуроновой кислоты, соединенных связями 1—4. Полигалактуроновая кислота частично этерифицирована, примерно $\frac{3}{4}$ ее карбоксильных групп метилированы. Содержание сложнэфирных метоксильных в препаратах пектинов сильно колеблется и в среднем составляет 9—12%. Такая метилированная полигалактуроновая кислота называется пектиновой.



Часть водородных атомов свободных карбоксильных групп пектиновой кислоты может быть замещена на Ca или Mg. Предполагают, что эти катионы, будучи двухвалентными, могут образовывать мостики между цепями пектиновой кислоты, которые понижают растворимость пектинов. У некоторых пектинов в молекулах пектиновой кислоты у 2-го и 3-го атомов углерода могут находиться ацетильные группы.

Как уже говорилось, кроме пектиновой кислоты в комплекс пектиновых веществ входят обычно арабинан и галактан. Возможно, что в растении они связаны с цепями полигалактуроновой кислоты не только физически, но и химическими связями за счет главных валентностей. Существует мнение, что пектиновая кислота может быть смешанным разветвленным полисахаридом, в котором к главной цепи, состоящей из звеньев α -D-галактуроновой кислоты, присоединены боковые ответвления из звеньев D-галактопиранозы и L-арабинофуранозы связями 1—2 или 1—3.

Молекулярная масса различных пектинов колеблется от 3000 до 280 000.

Растворы пектиновых веществ имеют высокую вязкость и способность желатинироваться. Желатинирующая способность проявляется при молекулярной массе не менее 20 000. Растворимость пектинов в воде зависит от степени этерификации карбоксильных групп. Чем выше степень этерификации, тем лучше растворимость, но ниже желатинирующая способность. Для увеличения желатинирующей способности проводят частичное деметилирование — снижают содержание групп — $OSCH_3$ примерно до 7%.

Пектины из различных источников отличаются друг от друга по свойствам. Лучше других пока изучены пектины плодов и овощей. Пектиновые вещества древесины изучены меньше.

Пектиновые вещества извлекают из растительного сырья горячей водой, но лучше их извлекать горячим 0,5%-ным раствором щавелевокислого аммония. Вероятно, щавелевокислый аммоний удаляет кальциевые или магниевые мостики, переводя кальциевые или магниевые соли в легкорастворимые аммонийные соли с освобождением отдельных цепей. Из водных растворов пектиновые вещества осаждаются спиртом в виде белых хлопьевидных осадков или студней. Для очистки их повторно растворяют в горячей воде, а затем осаждают в виде кальциевой соли (пектата кальция).

При анализе пектинов содержание полигалактуроновой кислоты устанавливают обычно путем окисления ее до слизевой кислоты или же определяют галактуроновую кислоту в продуктах гидролиза хроматографически. Определяют также количество CO_2 , отщепляемой при кипячении с 12%-ной HCl (она обычно составляет 17—22%). Иногда определяют выход фурфурола, составляющий около 19%. Содержание сложнэфирных метоксильных групп находят по способу Фелленберга, заключающемуся в омылении их 1%-ным $NaOH$ и колориметрическом определении отщепляющегося метилового спирта.

3. ХОЛОЦЕЛЛЮЛОЗА И МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

3.1. ХОЛОЦЕЛЛЮЛОЗА И МЕТОДЫ ЕЕ ВЫДЕЛЕНИЯ

Холоцеллюлозой называется весь углеводный комплекс древесины, т. е. остаток древесины после удаления из нее экстрактивных веществ и лигнина. В холоцеллюлозу входят целлюлоза и гемицеллюлозы — пентозаны, гексозаны и связанные с ними урановые кислоты.

Для выделения холоцеллюлозы древесину обрабатывают (после экстракции органическими растворителями) окислителями с целью удаления из нее лигнина (делигнификации). Впервые холоцеллюлозу получил американский исследователь Риттер, подвергая древесину попеременной обработке влажным хлором и смесью спирта с пиридином. При такой обработке лигнин хлорируется, окисляется и переходит в раствор. Оставшуюся

углеводную часть называли холоцеллюлозой. Выделить углеводный комплекс можно также при переменной обработке опилок на холоду слабыми растворами (0,3—0,5%) двуокиси хлора и сульфита натрия.

В настоящее время для получения препаратов холоцеллюлозы и определения ее содержания в древесине используют главным образом попеременную обработку древесных опилок влажным хлором и горячим 3%-ным раствором моноэтаноламина в 95%-ном спирте, растворяющем продукты окисления и хлорирования лигнина. Этот растворитель в отличие от водного раствора сульфита натрия (см. с. 141), позволяет сохранить гемицеллюлозы. Конец процесса делигнификации определяют по окраске препарата. При вышеуказанной обработке опилки лиственных пород окрашиваются в красный цвет, хвойных — в коричневый. Хлорирование и промывку опилок раствором моноэтаноламина проводят до тех пор, пока остаток не перестанет окрашиваться. Вместо спиртового раствора моноэтаноламина можно использовать также диоксидный раствор. Часто применяют метод делигнификации, заключающийся в обработке древесины хлоритом натрия в уксусной кислоте (метод Уайза). Однако, по мнению многих исследователей, холоцеллюлоза при такой обработке частично изменяется, поэтому в отличие от холоцеллюлозы, выделяемой по методу хлорирования, данный препарат назван хлоритной холоцеллюлозой. В последнее время предложен метод делигнификации древесины перуксусной (надуксусной) кислотой $\text{CH}_3\text{—COOOH}$, которую получают из уксусного ангидрида окислением перекисью водорода.

Выход холоцеллюлозы при выделении ее из древесины различными способами составляет в среднем для хвойной древесины 70—73%, для лиственной 72—79%.

Холоцеллюлоза имеет большое теоретическое и практическое значение. Она является хорошим объектом для выделения отдельных фракций гемицеллюлоз путем последующих экстракций водой, растворами соды и едкого натра. Гемицеллюлозы извлекаются щелочью из холоцеллюлозы легче, чем из древесины: они менее загрязнены и менее разрушены.

Определение холоцеллюлозы в древесине служит одновременно косвенным способом определения содержания лигнина. Кроме того, холоцеллюлоза включает всю целлюлозу древесины и может использоваться для определения ее содержания.

3.2. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Содержание целлюлозы в одревесневших тканях обычно определяют методами ее количественного выделения. Эти методы сводятся к удалению из древесины лигнина (делигнификации) и в большей или меньшей мере гемицеллюлоз, а также экстрактивных веществ. Целлюлоза даже при мягких методах вы-

деления частично разрушается. Выделение целлюлозы из растительных тканей основано на легкой окисляемости лигнина и некоторых реакциях, свойственных ему как ароматическому веществу, а также на легкой гидролизуемости большей части гемицеллюлоз. Хотя целлюлоза трудно гидролизуеться, однако любой реагент, способный в достаточной степени удалять лигнин, оказывает некоторое разрушающее действие и на целлюлозу. Наиболее широкое применение для определения целлюлозы нашли методы хлорирования и азотнокислотный.

Метод хлорирования (метод Кросса и Бивена) основан на применении чередующихся операций хлорирования и обработок сульфитом натрия с последующим количественным определением целлюлозного остатка. При этом методе анализируемая древесина предварительно освобождается от экстрактивных веществ.

Азотнокислотный метод (метод Кюршнера) основан на обработке древесины смесью концентрированной азотной кислоты и этилового спирта (1:4). При этом лигнин нитруется и частично окисляется и переходит в раствор спирта. Гемицеллюлозы в большей своей части гидролизуются. Спиртовая среда умеряет окисляющее и гидролизующее действие азотной кислоты на целлюлозу. Предварительная экстракция древесины не требуется.

Целлюлоза сильнее разрушается при определении по методу Кюршнера: выход, а также степень полимеризации ее оказываются меньше, чем у целлюлозы Кросса и Бивена. Оба эти метода требуют внесения поправки на остаточные гемицеллюлозы.

3.3. ВЫДЕЛЕНИЕ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ

Гемицеллюлозы выделяют из древесины методом щелочной экстракции. Древесину сначала обрабатывают горячей водой, а затем для удаления смол и жиров спирто-бензольной смесью. Обычно гемицеллюлозы извлекают 4—5%-ным раствором NaOH на холоду и осаждают из щелочного раствора подкислением уксусной кислотой. Однако гемицеллюлозы выделяются не полностью, особенно из хвойной древесины, так как маннаны извлекаются труднее ксиланов. Поэтому приходится прибегать к многократной вышеуказанной обработке или к действию горячего 10%-ного раствора NaOH в атмосфере азота во избежание окисления гемицеллюлоз кислородом воздуха. Применяют также обработку 24%-ным раствором KOH или 17,5%-ным раствором NaOH на холоду. Для выделения гемицеллюлоз из щелочного раствора кроме подкисления иногда используют диализ, осаждение солями тяжелых металлов, например бария, свинца, и другие методы. Следует иметь в виду, что процесс щелочной экстракции вызывает частичное разрушение гемицеллю-

лоз. От них могут отщепляться ацетильные группы, частично разрываются гликозидные связи и понижается степень полимеризации. Для сохранения в гемицеллюлозах ацетильных групп рекомендуется применять вместо щелочной экстракции извлечение диметилсульфоксидом.

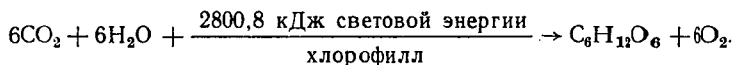
Лучше извлекать гемицеллюлозы не из древесины, а из холоцеллюлозы. Как уже говорилось, гемицеллюлозы извлекаются из нее легче, чем из древесины, и менее измененными. Однако при выделении холоцеллюлозы могут быть частичная потеря углеводов и изменение химического строения гемицеллюлоз.

Для очистки гемицеллюлоз применяют следующие способы: очистку через меднощелочные соединения, фракционное растворение (варьируют концентрацию и температуру растворов NaOH), фракционное осаждение из щелочных растворов смесями растворителей, разделение на колонках с анионитами, электрофорез и др. Следует подчеркнуть, что выделение отдельных полисахаридов гемицеллюлоз в чистом виде представляет очень трудную задачу.

3.4. ФОТОСИНТЕЗ УГЛЕВОДОВ В РАСТЕНИЯХ

Фотосинтез — это процесс углеродного питания растений с образованием органических веществ (углеводов) из углекислого газа CO_2 и воды H_2O . Он происходит в хлорофилловых зернах, находящихся в зеленых тканях растений. В процессе фотосинтеза световая энергия солнца превращается в химическую, запасаемую в углеводах.

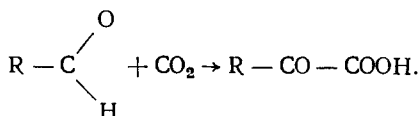
Процессы, происходящие с момента поглощения CO_2 растением до завершения синтеза сахаров, можно представить суммарной реакцией фотосинтеза



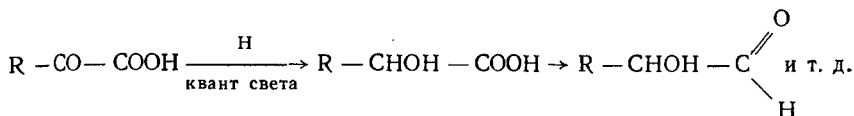
В процессе фотосинтеза растения синтезируют углеводы и выделяют в атмосферу кислород. Синтезированные углеводы в общем обмене веществ (метаболизме), совершающемся в растении, превращаются частично в лигнин, жиры, белки, витамины и другие вещества.

Процесс фотосинтеза чрезвычайно сложен и представляет собой непрерывный цикл ферментативных реакций, вовлекающих все новые и новые количества CO_2 . В этом цикле чередуются реакции карбоксилирования и восстановления.

Реакции карбоксилирования идут с образованием промежуточных карбоксилсодержащих соединений:



Эта темновая реакция (идущая в отсутствии света) предшествует собственно фотосинтезу и протекает при участии накопленных ранее в листьях органических соединений типа RCHO . Карбоксилсодержащие соединения затем восстанавливаются — происходит световая, т. е. фотохимическая реакция

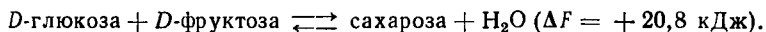


Хлорофилл служит как бы переносчиком водорода для этой реакции. Он поглощает энергию солнечного света и отнимает водород у воды, переходя в восстановленное состояние. Восстановленный хлорофилл отдает поглощенный водород на восстановление карбоксилсодержащих соединений и передает поглощенную энергию. Благодаря необычайно большой концентрации энергии (467 кДж/моль CO_2) в процесс фотосинтеза вовлекаются такие прочные и химически неактивные вещества, как CO_2 и H_2O .

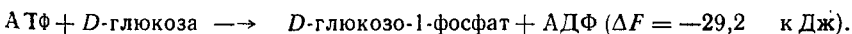
В процессе фотосинтеза в качестве первичного продукта образуется сахароза, а из нее — пентозы, гексозы, уроновые кислоты, участвующие далее в синтезе различных полисахаридов — целлюлозы, гемицеллюлоз и резервных полисахаридов (крахмала, который образуется на очень ранних стадиях фотосинтеза). Реакции фотосинтеза управляются определенными ферментными системами. Ферменты служат катализаторами этих реакций, но в отличие от обычных катализаторов действие каждого фермента весьма специфично. Процесс образования полисахаридов не является, однако, прямой ферментативной полимеризацией моносахаридов. Молекула моносахарида предварительно должна быть активирована и обладать большим избытком энергии.

Большую роль в сложном цикле реакций фотосинтеза играет фосфор. Он участвует в передаче энергии. Переносчиком энергии служит АТФ (аденозинтрифосфат). Сахара (начиная с глицеринового альдегида и т. д.) фосфорилируются, взаимодействуя с АТФ. При этом образуются промежуточные продукты фотосинтеза — фосфаты различных сахаров и АДФ (аденозиндифосфат).

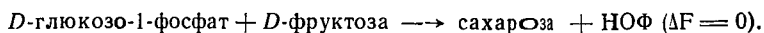
Реакции образования сахарозы и полисахаридов идут с увеличением свободной энергии ($\Delta F > 0$). Такие реакции называются эндогенными. Образование сахарозы идет по схеме



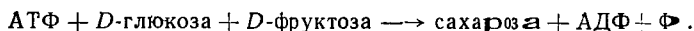
Эндогенные реакции идут только в сопряжении с экзогенными; в данном случае



Образующийся промежуточный *D*-глюкозо-1-фосфат далее взаимодействует с фруктозой и дает сахарозу и фосфорную кислоту:

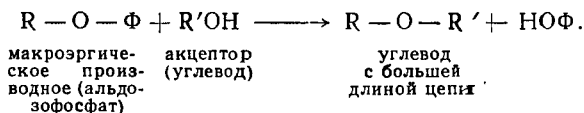


Суммарный процесс можно представить в следующем виде:



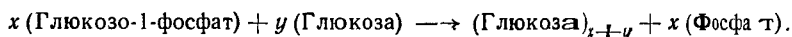
Однако этот суммарный процесс, хотя он и допустим термодинамически, идет с достаточной скоростью лишь с участием ферментов.

Фосфаты сахаров, богатые энергией, называются макроэргическими производными моносахаридов. Энергия альдо-зофосфатной связи используется для образования гликозидной связи. При образовании полисахарида фосфатная группа в доноре — фосфате сахара заменяется остатком другого углевода, служащего акцептором для фосфатной группы. Все эти процессы идут при участии определенных ферментов. Схематически их можно изобразить следующим образом:

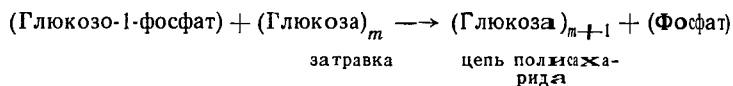


Новую единицу моносахарида принимает нередуцирующая группа акцептора. Если акцептором служит моносахарид, то образуется дисахарид; из дисахарида — трисахарид и т. д., т. е. образуется углевод, содержащий на одну единицу моносахарида больше, чем акцептор. Таким образом, цепи постепенно удлиняются.

Образование крахмала или целлюлозы схематически можно представить следующей реакцией:



Однако, как было установлено, при образовании крахмала, целлюлозы, ксилана и других растительных полисахаридов необходимы акцепторы, являющиеся не моносахаридами, а олигосахаридами, так называемая затравка. В этом случае удлинение цепи на одну единицу моносахарида для крахмала (или целлюлозы) можно представить следующим образом:



Продукт реакции $(\text{Глюкоза})_{m+1}$ служит акцептором для следующей реакции и т. д.

Считают, что превращение растворимых предшественников целлюлозы с малой СП в нерастворимый полисахарид приводит к росту микрофибрилл «с конца», цепь удлиняется на реду-

цирующем конце (по месту группы ОН). Вся цепь здесь служит акцептором и удлиняется на одну единицу глюкозы.

Расходуемая «затравка» может пополняться за счет гидролитического расщепления полисахарида под действием соответствующих гидролитических ферментов.

По такому механизму синтезируются крахмал, целлюлоза, все гемицеллюлозы (неразветвленные и разветвленные). Из «затравки» с неразветвленными молекулами образуются неразветвленные полисахариды, а из разветвленных «затравок» — разветвленные полисахариды.

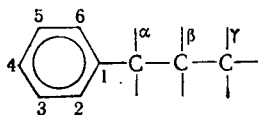
Механизм процесса объединения линейных макромолекул целлюлозы в микрофибриллы достаточно еще не изучен. Некоторые исследователи предполагают, что биосинтез целлюлозы подобно биосинтезу белков протекает по матричному механизму, одинаковому для клеточных стенок всех высших растений. По-видимому, существуют две системы матриц, которые одновременно управляют разными стадиями этого процесса. Одна система матриц осуществляет синтез однородных целлюлозных молекул с СП до 14 000, а другая укладывает макромолекулы в элементарные фибриллы, которые уже далее образуют микрофибриллы, располагающиеся в каждом слое клеточной стенки определенным образом.

4. ХИМИЯ ЛИГНИНА

4.1. ПОНЯТИЕ О ЛИГНИНЕ И ЕГО СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦАХ

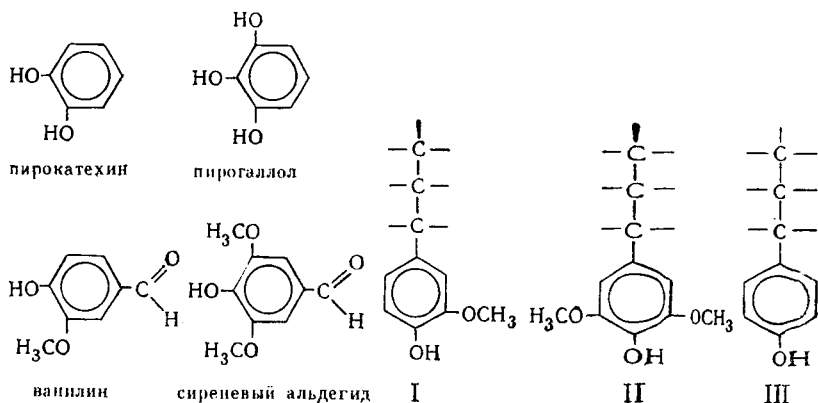
Лигнин — это ароматическая часть древесины, не способная к гидролизу минеральными кислотами. Она наименее изучена. Точное строение лигнина еще не известно, несмотря на то, что он был открыт свыше 130 лет назад. Однако за последние 20—30 лет в химии лигнина достигнуты значительные успехи: установлены элементарные звенья лигнина, его характерные функциональные группы, основные типы связей между элементарными звеньями и структуры, присутствующие в макромолекулах лигнина.

Лигнин представляет собой смесь нерегулярных разветвленных полимеров родственного строения, в основе которых лежат близкие по строению ароматические вещества. Макромолекулы лигнина построены из фенилпропановых структурных единиц C_6-C_3 .



В хвойном лигнине эти единицы являются производными пирокатехина (гваяцилпропановые единицы I), а в лигнине лиственных пород, кроме того, содержатся производные пирогаллола (сирингилпропановые единицы II).

В состав некоторых лигнинов, главным образом травянистых растений, а иногда хвойной древесины входят единицы, не содержащие метоксильных групп (III).



При мягком окислении нитробензолом в щелочной среде из лигнина хвойных пород получается ванилин, а из лигнина лиственных пород — смесь ванилина и сиреневого альдегида. Единицы III при нитробензольном окислении дают *n*-оксibenзальдегид.

Пропановые боковые цепи структурных единиц могут иметь различное строение (в зависимости от содержащихся в них функциональных групп). Таким образом, любой лигнин является сополимером. Лигнины лиственных пород древесины имеют более сложное строение, чем хвойных. Следует подчеркнуть, что структура макромолекул лигнина лишена регулярности, характерной для многих других природных полимеров.

В отличие от полисахаридов в лигнине отсутствует единый вид связи между структурными единицами. Наоборот, для него характерно многообразие связей, в результате чего он имеет макромолекулы с высокой степенью разветвленности. Предполагают, что лигнин в древесине является пространственным полимером, т. е. имеет сетчатую структуру.

Лигнин древесины почти полностью не растворим в известных растворителях, не гидролизуеться кислотами до мономерных единиц, очень чувствителен даже к мягким обработкам и поэтому значительно изменяется при выделении. Все это является препятствием для его изучения.

В древесине хвойных пород содержится до 28—30% лигнина, а в древесине лиственных пород 18—24%.

4.2. ЛИГНИФИКАЦИЯ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК И СВЯЗЬ ЛИГНИНА С УГЛЕВОДАМИ

Лигнин очень рано образуется в растительных клетках. В первые дни после образования клетки и отделения ее от камбия клеточная стенка еще не содержит лигнина. Через небольшой промежуток времени (у некоторых растений даже на второй-третий день) клеточные стенки начинают давать качественную реакцию на лигнин — красное окрашивание с солянокислым флороглюцином.

Процесс лигнификации (одревеснение) приводит к изменению механических свойств клеточных стенок. Растительная ткань становится более прочной и устойчивой, более гидрофобной.

Возникновение лигнина в природе, как показало изучение химического состава растений во взаимосвязи с их эволюцией, в определенной мере обусловлено переходом растительных организмов от водного к наземному образу жизни.

Процесс одревеснения сопровождается накоплением метоксильных групп в лигнине.

В клеточной стенке сложная срединная пластинка имеет высокое содержание лигнина, но большая его часть находится во вторичной стенке (слое). Окончание процесса лигнификации обычно совпадает с прекращением жизнедеятельности клетки.

Первоначально в результате микроскопических наблюдений остатков клеточных стенок после удаления из них либо углеводов, либо лигнина было выдвинуто предположение о чисто механической связи лигнина с углеводами (инкрустационная теория). Однако трудность разделения углеводов и лигнина привела к заключению о существовании между ними химической связи. Во всех случаях извлечения лигнина из клеточных стенок органическими растворителями (фенолом, спиртами, уксусной кислотой, диоксаном и др.) необходимы хотя бы малые количества кислотного катализатора (0,1—1% HCl или H_2SO_4), который, по-видимому, разрушает химическую связь между углеводами и лигнином. Извлечь целлюлозу из древесины ее растворителем — медноаммиачным раствором можно лишь после предварительной обработки древесины 1%-ной H_2SO_4 . Следовательно, невозможно ни извлекать углеводы из древесины без одновременного частичного удаления лигнина, ни полностью удалить лигнин из древесины без удаления некоторого количества углеводов. Доказательством существования химической связи лигнина с углеводами служит также выделение из древесины лигноуглеводных комплексов.

Часть лигнина, по-видимому, находится в свободном состоянии. Этот лигнин может извлекаться такими растворителями, как спирт, диоксан, в отсутствии катализаторов. Другая часть лигнина может быть выделена из растительных тканей только

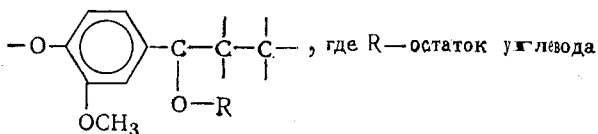
при помощи сравнительно жестких реакций, которые в какой-то степени изменяют природу самого лигнина.

В различных слоях клеточной стенки, по-видимому, существует различный характер лигноуглеводных связей.

Вопрос о том, с какими именно углеводами связан лигнин, окончательно еще не изучен. Как показали исследования, лигнин может проникать внутрь микрофибрилл целлюлозы и этим затруднять разделение лигнина и целлюлозы. Некоторые исследователи допускают и возможность химической связи лигнина с целлюлозой. Большинство же исследователей склоняются к предположению о существовании химической связи лигнина с гемицеллюлозами. Образование таких связей, по-видимому, происходит уже в процессе биосинтеза лигнина. Промежуточные продукты биосинтеза лигнина — олиголигнолы (см. ниже) могут присоединяться в некоторых местах к молекулам полисахаридов, а затем за счет соединения олиголигнолов образуются молекулы лигнина, в результате чего лигнин оказывается распространенным по всей клеточной стенке. При этом, как уже указывалось выше, в разных слоях клеточной стенки возникают связи различного характера. Считают, что в срединной пластинке лигнин связан с полиуронидами, а во вторичной стенке — с ксиланом, маннаном и другими полисахаридами. Однако вопрос о связи лигнина с углеводами в древесине требует дальнейшего исследования.

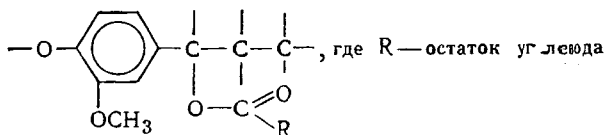
В настоящее время предполагают возможным существование следующих основных типов связей лигнина с полисахаридами:

1. Простая эфирная связь в α -положении боковой цепочки лигнина, образующаяся за счет бензилспиртовых гидроксильных лигнина и спиртовых гидроксильных гемицеллюлоз



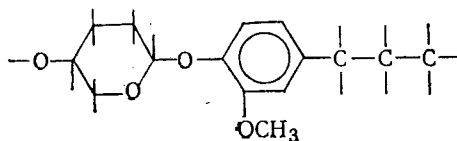
Эта связь легко гидролизруется кислотами, но сравнительно устойчива к щелочному гидролизу.

2. Сложноэфирная связь в α -положении боковой цепочки лигнина, образующаяся за счет бензилспиртового гидроксила лигнина и карбоксильных групп уруновых кислот (в глюконооксилах, полиуронидах срединной пластинки)



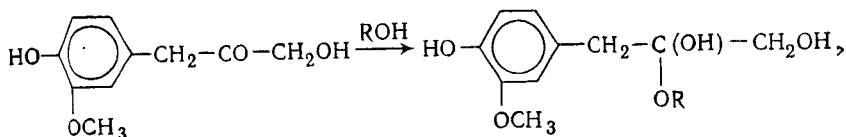
Связь такого типа легко гидролизруется даже при мягком щелочном гидролизе.

3. Фенилгликозидная связь, образующаяся за счет фенольных гидроксильных групп лигнина и гликозидных гидроксильных групп углеводов



Гликозидные связи такого типа гидролизуются кислотами, но труднее гликозидных связей в макромолекулах полисахаридов.

4. Полуацетальные (гемикетальные) связи, образующиеся за счет карбонильных групп лигнина в β -положении и спиртовых гидроксильных групп углеводов



где R — остаток углевода

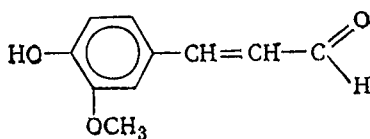
Кроме вышеуказанных легко гидролизующихся кислородных связей при сочетании радикалов в процессе биосинтеза могут образовываться кислородные связи других типов, устойчивые к гидролизу, а также углерод-углеродные связи.

Наряду с химическими связями немаловажную роль могут играть водородные связи. Наличие в лигнине водородных связей подтверждено исследованиями ИК-спектров лигнина. Однако следует заметить, что до настоящего времени имеются лишь косвенные доказательства возможности существования связей всех этих типов. По-видимому, связи лигнина с углеводами многообразны. В процессе лигнификации образуются поперечные связи между молекулами лигнина и углеводов в случайных местах. Вследствие этого клеточная стенка представляет собой как бы графт-полимер пространственной структуры: целлюлоза — лигнин — гемицеллюлозы — лигнин — полиурониды.

4.3. МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА

Лигнин в клеточных стенках можно распознавать по цветным реакциям. Чистая целлюлоза дает сине-фиолетовую окраску с раствором хлор-цинк-иода. Если же клеточные стенки содержат лигнин, наблюдается желто-бурое окрашивание. Для

качественного определения лигнина чаще всего применяют реакцию с солянокислым раствором флороглюцина, который дает с лигнином красное окрашивание. Предполагают, что эту цветную реакцию дают группы кониферилового альдегида



С солями анилина лигнин дает желтое окрашивание. Лигнин дает различные цветные реакции и с другими фенолами, нафтолами, ароматическими аминами, а также с некоторыми неорганическими реагентами. Одной из наиболее характерных реакций с неорганическими реагентами является реакция Мейле. При обработке сначала 1%-ным раствором KMnO_4 , затем соляной кислотой и аммиаком листовая древесина окрашивается в красный цвет. Хвойная древесина характерного окрашивания не дает. Таким образом, реакция Мейле позволяет отличать листовые породы от хвойных.

4.4. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА

Методы выделения лигнина из древесины можно разделить на две группы: 1) методы, основанные на переводе углеводной части в раствор и получении лигнина в виде нерастворимого остатка; 2) методы, основанные на растворении лигнина с последующим осаждением его из полученных растворов. Эти методы не являются количественными.

4.4.1. ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА МЕТОДОМ РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕВОДОВ

Получение кислотных лигнинов. Важнейшими методами выделения лигнина из древесины являются методы с применением концентрированных минеральных кислот: 64—72%-ной H_2SO_4 и 41—42%-ной HCl . Эти методы применяются обычно и для количественного определения содержания лигнина в древесине.

При обработке измельченной древесины крепкими кислотами углеводы гидролизуются и удаляются, а лигнин получается в виде негидролизующего остатка более или менее темного цвета. Различают сернокислотный (лигнин Класона) и солянокислотный (лигнин Вильштеттера) лигнины. Препаратом лигнина подобного типа является и технический гидролизный лигнин, который получается в процессе гидролиза древесины разбавленной (около 0,5%) H_2SO_4 при температуре 170—190° (см. с. 154). Кислотные лигнины загрязнены примесями осмоления углеводов. Кроме того, лигнин под действием концентрированных кислот претерпевает значительные изме-

ния. Поэтому при исследованиях лигнина внимание привлекают методы более мягкого его выделения.

Получение медноаммиачного лигнина. Для научных исследований часто применяют метод выделения лигнина, предложенный Фрейденбергом. Этот метод заключается в попеременной обработке древесной муки кипящей 1%-ной H_2SO_4 и холодным медноаммиачным раствором, растворяющим углеводную часть. Полученный препарат лигнина называют медноаммиачным лигнином, или лигнином Фрейденберга. Он менее изменен, чем кислотные лигнины, и имеет более светлый цвет.

Получение периодатного лигнина. Особый метод выделения лигнина из древесины основан на окислении углеводной части периодатом натрия в кислом растворе, чередующемся с обработкой кипящей водой. При этом целлюлоза и другие полисахариды превращаются в водорастворимые продукты и удаляются. В остатке получается периодатный лигнин золотисто-коричневого цвета. По многим свойствам этот лигнин напоминает природный, но, по-видимому, он является все-таки измененным — несколько окисленным. Об этом говорит и пониженное содержание в нем метоксильных групп.

4.4.2. ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА МЕТОДОМ ЕГО РАСТВОРЕНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОСАЖДЕНИЯ

Выделение лигнина растворением в органических растворителях в присутствии кислотных катализаторов (получение органорастворимых лигнинов). К этим методам относится извлечение лигнина этиловым спиртом в присутствии HCl при кипячении. После упаривания раствора и выливания его в воду получают так называемый этаноллигнин, который содержит связанный этиловый спирт. Для выделения лигнина можно применять и другие спирты (метиловый, бутиловый, этиленгликоль, циклогексанол и др.). Все эти препараты лигнина объединяют в группу спиртолигнинов.

Можно извлекать лигнин из древесины ледяной уксусной кислотой при нагревании после предварительного настаивания древесины с 17—18%-ной HCl на холоду. Этот препарат называют уксуснокислотным лигнином. Получают также муравьинокислотный лигнин.

Можно извлечь лигнин из древесины нагреванием с фенолом при температуре 100°C в присутствии 0,1—1,0% H_2SO_4 . В данном случае получается химическое соединение лигнина с фенолом — феноллигнин.

Сравнительно мало измененный лигнин извлекается диоксидом в присутствии 0,1—0,3% HCl при температуре 90 — 100°C (диоксанлигнин).

Можно извлекать лигнин тиогликолевой кислотой $\text{HS—CH}_2\text{—COOH}$ в присутствии HCl при нагревании. Полученный

препарат лигнина содержит в связанном виде тиогликолевую кислоту и называется тиогликолевокислотным лигнином, или лигнотиогликолевой кислотой.

Получен еще целый ряд различных органорастворимых лигнинов.

Получение гидротропного лигнина. Для извлечения лигнина из древесины можно использовать так называемые гидротропные растворы — концентрированные водные растворы некоторых солей (бензоата натрия, ксилосульфоната натрия, толуолсульфоната натрия и др.). Лигнин извлекается при высокой температуре (150—180°С) в течение нескольких часов. Обычно применяют растворы солей в воде концентрацией 40—50%. Извлеченный лигнин из раствора выделяют разбавлением большим количеством воды.

Предполагают, что растворение лигнина происходит в две стадии. Сначала происходит водный гидролиз, а затем лигнин растворяется в гидротропном растворе. Способ делигнификации гидротропными растворами можно использовать для варки целлюлозы из лиственной древесины и однолетних растений. При этом повышается выход целлюлозы и улучшается ее качество. Гидротропный лигнин имеет высокую реакционную способность и может найти применение.

Получение нативных лигнинов. К нативным лигнинам относят препараты лигнина, извлекаемые из древесины органическими растворителями без применения кислотных катализаторов. Так, Браунс извлекал 2—3% лигнина из еловой и осиновой древесины действием спирта при комнатной температуре без кислотных катализаторов. По мнению Браунса, лигнин в этих условиях не изменяется. Однако этим методом извлекается небольшое количество лигнина и нельзя считать, что этот препарат лигнина представляет собой всю массу лигнина в древесине. По-видимому, это низкомолекулярная часть лигнина, не связанного химическими связями с углеводами. Обычно этот препарат называют нативным лигнином Браунса. Некоторые химики выделяли лигнин из древесины, пораженной бурой гнилью, вызывающей в основном разрушение углеводной части и расщепление химических связей лигнина с углеводами. М. И. Чудаков, например, извлекал лигнин метиловым спиртом при температуре 90°С из древесины кедра, пораженной гнилью. Норд с сотрудниками извлекал лигнин (18—22%) этиловым спиртом из гнилой древесины. Норд считает, что выделенный этим путем лигнин идентичен с нативным лигнином. Однако другие исследователи указывают, что лигнин в гнилой древесине частично разрушается — деметоксилируется и деструктурируется. Поэтому подобные препараты лигнина называют энзиматически выделенными или ферментными лигнинами.

Получение лигнина механического размола (ЛМР), или лигнина Бьеркмана. В настоящее время в качестве материала для

исследования химического строения лигнина обычно применяют лигнин механического размола. Считают, что этот лигнин является препаратом наиболее близким к природному лигнину.

Бьеркман показал, что можно извлечь значительное количество лигнина из тонко измельченной древесины нейтральными растворителями, если произвести размол древесины в жидкости, не вызывающей набухание, например, в толуоле. Из размолотой древесины лигнин извлекают диоксаном. Из древесины ели при этом извлекается примерно половина лигнина.

Дальнейшая экстракция остатка древесины более эффективными растворителями — диметилформамидом или диметилсульфоксидом дает дополнительное количество лигнина, но уже в виде лигноуглеводных комплексов, которые содержат 16—24% лигнина, связанного с гемицеллюлозами. На основании этих данных Бьеркман пришел к выводу, что в древесине ели примерно половина свободного лигнина и половина лигнина, связанного с гемицеллюлозами.

Следует заметить, что и лигнин механического размола нельзя считать абсолютно неизмененным лигнином, так как при размолке происходит его механическая деструкция. Однако другого более совершенного метода выделения малоизмененного лигнина из древесины пока нет.

4.4.3. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

При получении технической целлюлозы для извлечения лигнина из древесины пользуются неорганическими реагентами. При сульфитной варке целлюлозы лигнин превращается в водорастворимые соли лигносульфоновых кислот, которые можно выделить из раствора (сульфитного щелока), например высаливанием, диализом, осаждением некоторыми органическими основаниями. При натронной или сульфатной варке лигнин переходит в щелочной раствор, называемый черным щелоком. Из черного щелока подкислением осаждают щелочной лигнин — сульфатный или натронный. Сульфатный лигнин от натронного отличается тем, что он содержит серу.

Технические лигнины не могут быть хорошими объектами для изучения строения лигнина. Однако исследование этих лигнинов имеет большое значение для разработки путей их практического использования.

Лигнин сульфитных щелоков используют в производстве крепителей формовочных земель для литья чугуна, как заменитель дубильных экстрактов, в качестве понизителя вязкости бурильных растворов и т. п. В небольших количествах из этого лигнина получают ванилин. Развитию исследований по использованию лигнина сульфитных и сульфатных черных щелоков способствует также необходимость защиты водоемов от загрязнения сточными водами целлюлозного производства.

На сульфатцеллюлозных заводах лигнин отработанных щелоков сжигается в процессе регенерации едкого натра, а полученное тепло используется.

В некоторых странах (США, Швеции, Канаде) часть лигнина из щелоков (щелочной лигнин) осаждают углекислотой дымовых газов и применяют в производстве пластических масс и синтетических смол, а также в качестве активного наполнителя резины, повышающего ее прочность. Недавно был разработан способ получения из щелочного лигнина диметилсульфида, а из него — диметилсульфоксида.

Способы более глубокой очистки сточных вод сульфатцеллюлозных заводов приводят к получению больших количеств шлама-лигнина, который подобен по составу и свойствам обычному щелочному лигнину и может найти полезное применение.

Большое значение имеет использование отхода гидролизной промышленности — гидролизного лигнина. Остающийся после гидролиза углеводной части древесины лигнин сушат и сжигают в виде пылевидного топлива или в виде брикетов. Гидролизный лигнин после его активации щелочью может также использоваться в резиновой промышленности. После окисления слабой азотной кислотой или хлорирования он может применяться для улучшения свойств глинистых растворов, используемых при бурении нефтяных скважин. Из гидролизного лигнина можно получать активированный уголь, а также использовать в производстве пластмасс в качестве наполнителя.

В мировой технической литературе известно множество патентов на использование различных видов лигнина для промышленных целей. Тем не менее проблему химического использования лигнина еще нельзя считать решенной. Следует ожидать, что в ближайшее время благодаря значительному развитию химии лигнина он найдет более совершенное и ценное промышленное применение.

4.5. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНА

Препараты лигнинов, выделенные из древесины различными методами, значительно различаются по физическим и физико-химическим свойствам. На свойства лигнина оказывает также влияние и порода древесины.

Природный лигнин, по-видимому, бесцветен или очень светлого цвета. Лигнин, выделенный спиртом без применения кислотных катализаторов (например, лигнин Браунса), представляет собой светло-кремовый порошок. Препараты лигнина, выделенные в более жестких условиях, окрашены. Например, кислотные лигнины имеют очень темный цвет. Окраску вызывают хромофорные группы, например о-хиноидные, образующиеся при выделении лигнина.

Плотность препаратов лигнина колеблется от 1,25 до 1,45 г/см³. Показатель преломления лигнина, равный 1,61, характерен для ароматических соединений.

Рентгенографические исследования, а также исследования термопластических свойств лигнина показывают, что он аморфен. Лигнин, несмотря на присутствие в нем асимметрических атомов углерода, оптически неактивен. Основная масса природного лигнина не растворима в органических растворителях. Нерастворимость природного лигнина объясняют существованием в нем поперечных химических связей с образованием трехмерной структуры. Лигнины, выделенные в сравнительно мягких условиях, растворимы в органических растворителях, например в диоксане, пиридине, диметилсульфоксиде и др.

Препараты лигнина растворяются лишь в тех органических растворителях, которые способны преодолеть энергию межмолекулярных водородных связей (энергию когезии).

Растворы лигнина при достаточно малых концентрациях являются истинными. Однако наличие в молекулах лигнина сильно полярных групп (гидроксильных, карбонильных, карбоксильных), способных к сильному межмолекулярному взаимодействию, приводит к высокой степени ассоциации в растворах лигнинов.

Природный лигнин и препараты растворимых лигнинов термопластичны, тогда как препараты нерастворимых лигнинов, как правило, неплавки. Как и все полимеры, лигнины не имеют определенных точек плавления — они размягчаются постепенно в широком интервале температур (от 125 до 255°С), причем температура размягчения зависит не только от способа выделения препарата, но также и от его молекулярной массы и содержания влаги.

Лигнин представляет собой высокомолекулярное соединение. Для природного лигнина, имеющего трехмерную структуру, понятие молекулярной массы теряет смысл. Различные препараты выделенных лигнинов имеют различную молекулярную массу, значения которой лежат в очень широком интервале (от 1000 до 150 000 для среднemasсовой молекулярной массы).

Для изучения свойств и строения лигнина часто применяют наиболее близких к природному лигнину механического размола (ЛМР). ЛМР, выделенный из еловой древесины, имеет высокую молекулярную массу (его средняя молекулярная масса около 11 000), что соответствует содержанию в молекуле не менее 60 фенилпропановых звеньев.

Препараты лигнина, как и все ВМС, полидисперсны.

Различные исследователи изучали ультрафиолетовые и инфракрасные спектры поглощения лигнинов. При этом было установлено, что хвойные лигнины имеют максимум УФ-поглощения около 280 нм, лиственные лигнины — около 275 нм (рис. 29). Этот максимум характерен для производных фенилпропана.

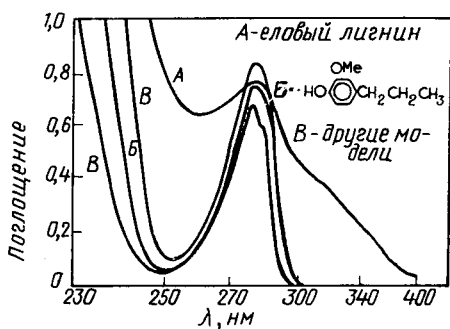
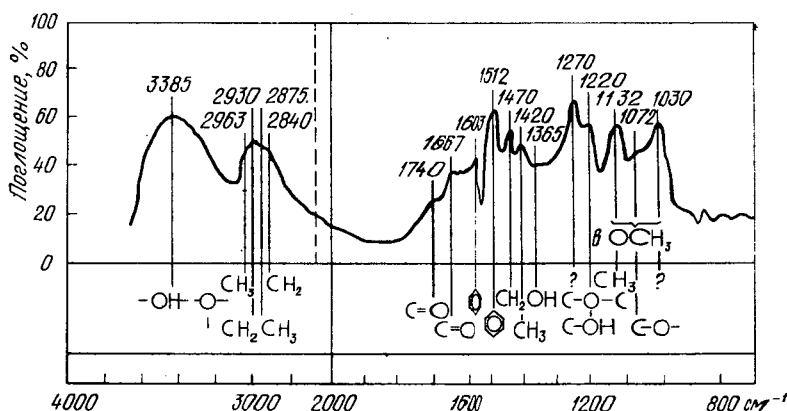


Рис. 29. УФ-спектр поглощения елового лигнина (кривая А) в сравнении с 1-гваяцилпропаном (кривая Б) и другими несопряженными модельными соединениями (кривые В)

Рис. 30. Инфракрасный спектр елового лигнина молотой древесины (по Пилипчуку, Пену и Финкельштейну)



Исследование УФ-спектров поглощения лигнина непосредственно в древесине подтвердило ароматическую природу лигнина и позволило изучить его распределение в клеточной стенке. Метод дифференциальной УФ-спектроскопии применяют для определения некоторых функциональных групп лигнина (гидроксильных, карбонильных). УФ-спектрофотометрический метод применяется для определения содержания лигнина в растворах и остаточного лигнина в технических целлюлозах.

ИК-спектры поглощения (рис. 30) указывают на присутствие в лигнине ароматических колец, гидроксильных, карбонильных и метоксильных групп, а также позволяют изучать водородные связи в лигнине.

4.6. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЛИГНИНА

4.6.1. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ЭМПИРИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

Лигнин отличается от углеводов более высоким содержанием углерода (60—66% по сравнению с 44,4% в целлюлозе), что обусловлено его ароматической природой. Элементный состав

лигнинов несколько колеблется, причем эти колебания зависят больше от метода выделения препарата лигнина, чем от породы древесины.

Эмпирические формулы лигнина принято выражать в пересчете на одну фенилпропановую единицу C_6-C_3 . Так, еловый лигнин механического размола (ЛМР) в пересчете на фенилпропановую единицу имеет состав $C_9H_{8,83} O_{2,37} (OCH_3)_{0,96}$.

4.6.2. АРОМАТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЛИГНИНА

Из девяти атомов углерода в фенилпропановой единице шесть принадлежат ароматическому кольцу. Ароматический характер лигнина в настоящее время считают доказанным.

Химические доказательства:

1. Элементный состав (высокий процент углерода).
2. Получение ароматических альдегидов при нитробензольном окислении выделенных лигнинов и лигнина в древесине.
3. Сплавление лигнина со щелочами и окислительное расщепление метилированной древесины с получением ароматических кислот.
4. Озонирование лигнина с получением триозонидов с выходами, соответствующими теоретическому.
5. Гидрогенолиз лигнина под действием водорода в присутствии катализаторов с получением производных пропилциклогексана.
6. Разложение лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке с получением производных фенилпропана.
7. Этаноллиз лигнина с получением производных фенилпропана.
8. Сочетание с диазосоединениями в щелочной среде.

Перечисленные реакции ниже будут рассмотрены подробнее.

Физические доказательства:

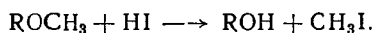
1. Исследование УФ-спектров поглощения лигнина в древесине, показавшее наличие ароматических колец и характерных для ароматических соединений полос поглощения.
2. Исследование ИК-спектров поглощения, показавшее наличие характерных для ароматических соединений полос поглощения.
3. Показатель преломления лигнина (около 1,6), характерный для ароматических соединений.

4.6.3. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ЛИГНИНА

Метоксильные группы. Метоксильные группы являются одними из наиболее характерных функциональных групп лигнина. Лигнины лиственных пород содержат больше метоксильных групп (20—22%), чем лигнины хвойных (15—17%). По содер-

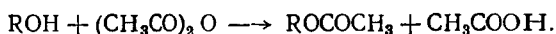
жанию метоксильных групп можно судить о чистоте препарата лигнина.

Метоксильные группы определяют по способу Цейделя, основанного на реакции расщепления простых эфиров концентрированной иодистоводородной кислотой:



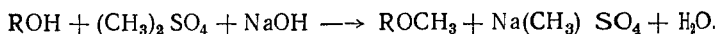
Образующийся летучий иодистый метил определяют количественно весовым или объемным способом.

Гидроксильные группы. В лигнине содержатся свободные гидроксильные группы, количество которых несколько колеблется в зависимости от метода выделения лигнина. Общее содержание гидроксильных групп обычно определяют способом ацетилирования препарата лигнина уксусным ангидридом в присутствии пиридина:



Количество гидроксильных групп рассчитывают исходя из данных титрования выделившейся уксусной кислоты или определения содержания ацетильных групп в продукте ацетилирования.

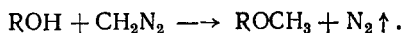
Другим способом определения свободных гидроксильных групп является исчерпывающее метилирование препарата лигнина диметилсульфатом в присутствии щелочи;



По разности в содержании метоксильных групп до и после метилирования вычисляют содержание свободных гидроксильных групп. Для разных препаратов лигнина содержание гидроксидов составляет в среднем 9—11%. Гидроксильные группы (гидроксилы) в лигнине имеют различный характер. Они могут быть фенольными и спиртовыми. Спиртовые (алифатические) гидроксилы находятся в боковой цепочке.

Для определения фенольных гидроксидов применяют следующие способы:

1. Метилирование диазометаном по реакции



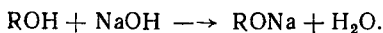
Одновременно с фенольными метилируются и энольные гидроксилы (см. ниже). Спиртовые гидроксилы диазометаном не метилируются.

2. Хемосорбционный способ, основанный на обменной реакции с $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

3. Способ потенциометрического титрования в неводных средах.

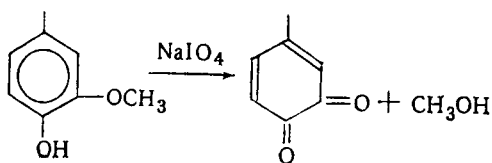
4. Способ кондуктометрического титрования.

5. Спектрофотометрический способ, основанный на определении батохромного смещения (т. е. смещения в сторону длинных волн) максимума УФ-поглощения в щелочной среде в результате реакции



Количество фенольных гидроксидов определяют на основании сравнения дифференциальных кривых УФ-поглощения с кривыми УФ-поглощения модельных соединений.

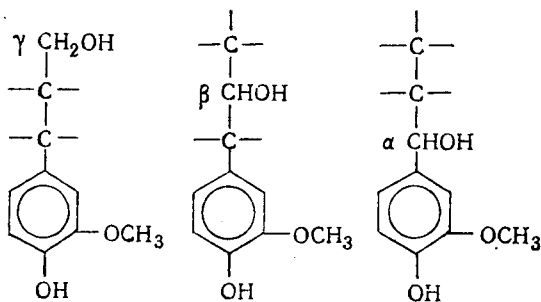
6. Способ окисления периодатом натрия (NaIO_4), разработанный Адлером и основанный на реакции



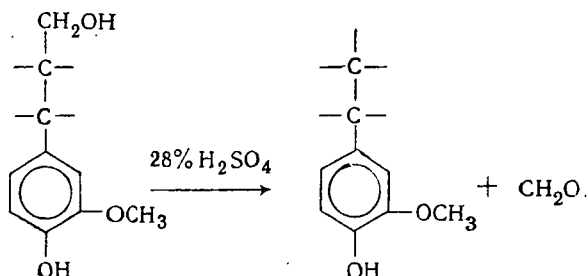
Метилловый спирт выделяется в количестве, эквивалентном содержанию свободных фенольных гидроксидов.

При исследовании елового лигнина Бьеркмана установлено, что в каждой фенилпропановой единице $\text{C}_6\text{—C}_3$ содержится около 0,3 моля свободных фенольных гидроксидов и около 0,9 моля спиртовых гидроксидов.

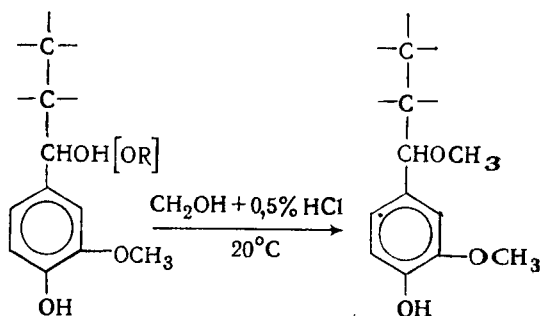
Как показал Фрейденберг, спиртовые гидроксиды, находящиеся в боковых цепях лигнина, являются большей частью вторичными, а частично первичными (иногда находят и третичные гидроксильные группы). Из 0,9 моля спиртовых гидроксидов основную долю составляют первичные спиртовые группы ($\text{—CH}_2\text{OH}$), находящиеся в γ -положении пропановой цепочки, и примерно 0,2 моля — вторичные спиртовые группы (—CHOH), находящиеся в α -положении. Содержание вторичных спиртовых групп в β -положении, по-видимому, невелико.



Спиртовые группы в γ -положении, т. е. первичные спиртовые группы, способны отщеплять формальдегид, например, при нагревании с разбавленными кислотами (28 %-ной H_2SO_4):

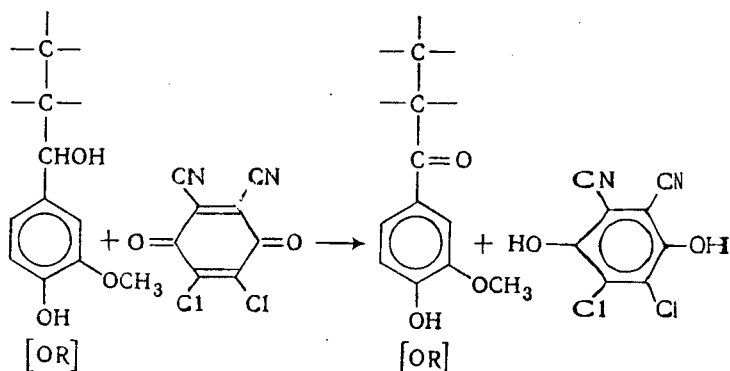


Спиртовые группы в α -положении, т. е. группы бензильного спирта (а также его нециклического простого эфира), легко метилируются при действии метилового спирта в присутствии соляной кислоты:



Группы бензильного спирта очень реакционноспособны, поэтому они играют большую роль в ряде реакций лигнина (например в реакции сульфирования при сульфитной варке и др.).

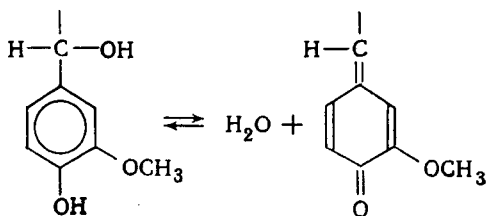
Общее содержание свободных гидроксильных бензильного спирта можно определить с помощью реакции окисления дихлордигидро-п-бензохиноном:



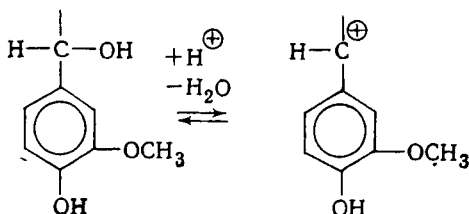
Производные с карбонильной группой в α -положении определяются спектрофотометрически.

Особенно реакционноспособны они в том случае, если в p -положении имеется свободный фенольный гидроксил. Это так называемая группировка p -оксибензильового спирта.

Высокую реакционную способность этой группировки в различных реакциях объясняют образованием из нее активного промежуточного соединения — хинонметида



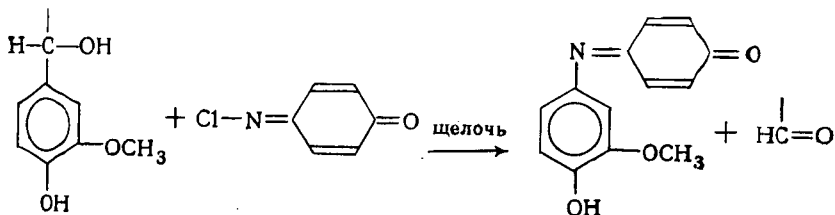
Промежуточные хинонметиды обычно образуются в нейтральной и щелочной средах. В кислой среде реакции группировок p -оксибензильового спирта могут идти и по другому механизму, а именно с образованием иона карбония:



По такому же механизму идут реакции группировок p -оксибензильового спирта с этерифицированными фенольными гидроксилами.

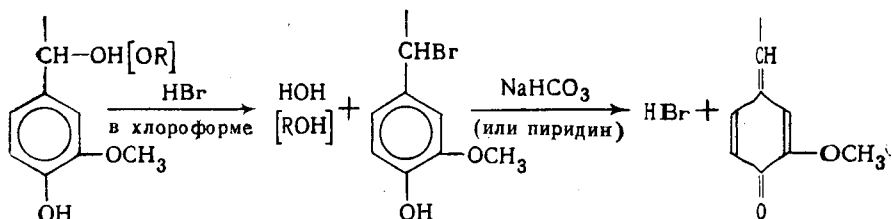
Найдены некоторые реакции, позволяющие определять группировку p -оксибензильового спирта.

Бензильный гидроксил в группировке p -оксибензильового спирта может вступать в реакцию в щелочном растворе с хинонмонохлоримидом:



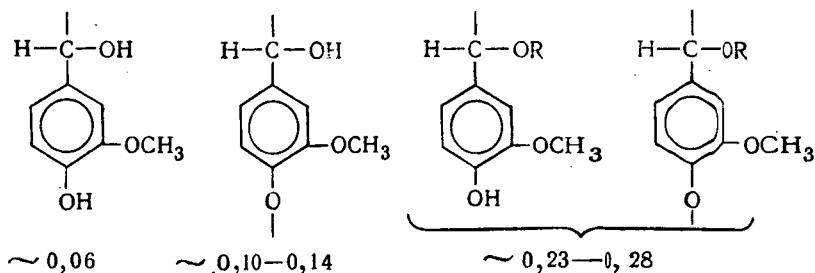
При этом образуются характерные окрашенные производные: из лигнина хвойной древесины образуется гваяцилиндифенол, из лиственного лигнина — сиригиллиндифенол. По этим производным можно установить колориметрическим способом группировку *n*-оксibenзильового спирта.

Наличие в лигнине группировки *n*-оксibenзильового спирта (или его эфира) подтверждается также образованием хинонметидов по реакции



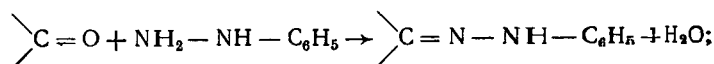
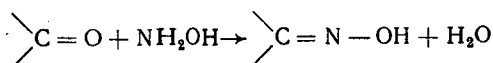
Хинонметиды определяются спектрофотометрически. Они имеют характерный максимум УФ-поглощения при 320—340 нм.

В итоге проведенных исследований содержание различных группировок бензильового спирта или его эфира в еловом лигнине механического размола оценивают (в пересчете на 1 фенилпропановую единицу) следующим образом:

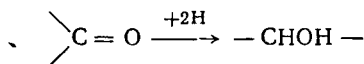
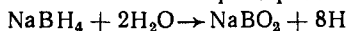


Карбонильные группы. Наличие карбонильных групп в лигнине показано с помощью ИК-спектров поглощения. Для количественного определения карбонильных групп применяют:

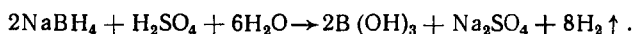
а) реакции конденсации с получением оксимов и фенилгидразонов



б) реакцию восстановления боргидридом натрия по схеме

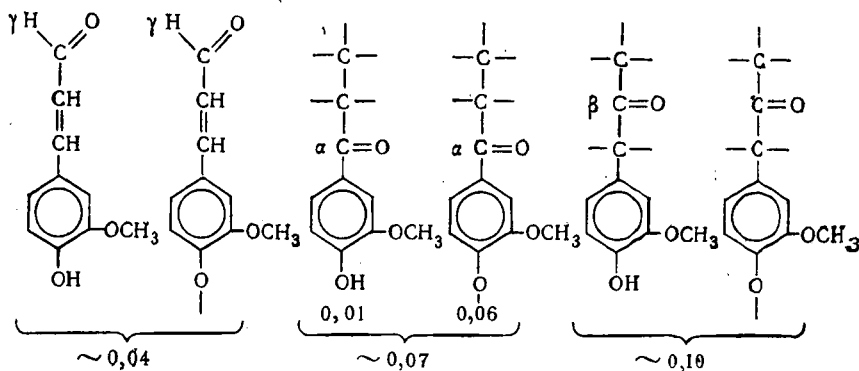


с определением затем избытка реагента способом разложения его кислотой:



По количеству выделившегося водорода рассчитывают содержание карбонильных групп.

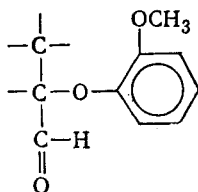
Лигнин механического размола содержит около 0,21 моля >CO на одну фенилпропановую единицу. Эти группы распределяются в боковых цепях следующим образом. На 100 фенилпропановых единиц содержится 1 группа кониферилового альдегида со свободным фенольным гидроксильным (что соответствует 0,01 CO-группы на 1 фенилпропановую единицу). На 35—40 звеньев содержится 1 группа кониферилового альдегида с этерифицированным фенольным гидроксильным ($\sim 0,03$ CO-группы на 1 фенилпропановую единицу). Итого содержание альдегидных групп составляет примерно 0,04 на 1 фенилпропановую единицу. Остальные карбонильные группы (около 0,17 группы на 1 фенилпропановую единицу) являются кетонными и распределяются примерно следующим образом: в α -положении 0,07 CO-группы (из них 0,01 со свободным фенольным гидроксильным и 0,06 со связанным фенольным гидроксильным) и в β -положении 0,1 CO-группы:



К карбонильным группам относятся и хинонные CO-группы, которые в небольших количествах находят в лигнине, в том числе и хинонметидные.

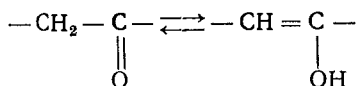
Карбонильные группы в α -положении называют сопряженными (сопряжение с ароматическим кольцом), а в β -положении — несопряженными. В настоящее время предполагается, что несопряженные карбонильные группы не являются кетон-

ными группами и не находятся в β -положении, а представляют собой альдегидные группы в структурных единицах типа

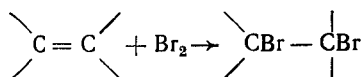


Высокое содержание карбонильных групп говорит о том, что они должны иметь большое значение для химического поведения лигнина, но пока еще их роль в различных реакциях изучена мало.

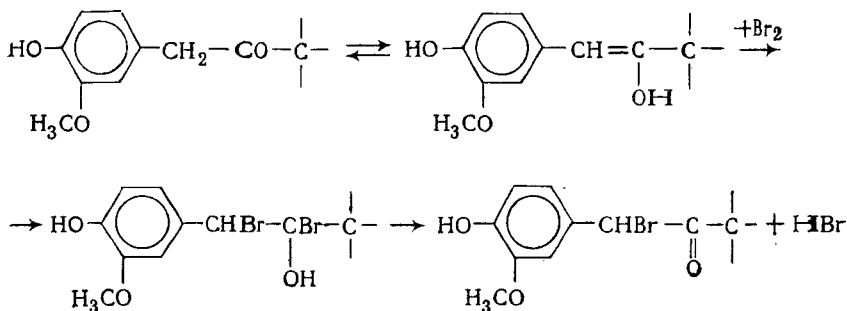
По мнению некоторых исследователей (Брауне, Гибберт, В. М. Никитин), кетонные группы лигнина способны к кето-энольной таутомерии. Так, Браунс показал, что в его нативном лигнине на каждые пять фенилпропановых единиц содержится кетонная группа, способная переходить в энольный гидроксил:



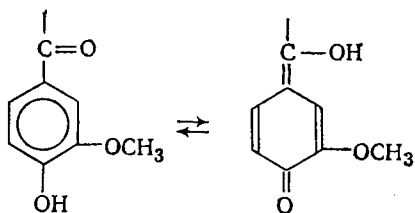
Такому переходу способствуют щелочная среда и некоторые другие факторы (например, определенные растворители). Явление кето-энольной таутомерии затрудняет решение вопроса о наличии в лигнине этиленовых двойных связей. Обычно двойные связи в органических соединениях определяют бромированием:



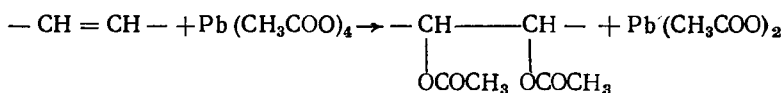
По мнению В. М. Никитина, бромирование в боковой цепочке лигнина частично может идти и по такому механизму



Кето-энольная таутомерия может происходить и при участии кетонной группы в α -положении с образованием хинонметидной структуры по схеме

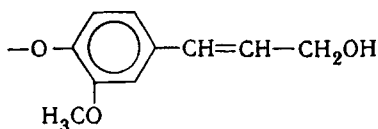


Этиленовые двойные связи. Двойные связи в лигнине изучены еще недостаточно. Кюршнеру удалось осуществить реакцию присоединения к ним брома при бромировании препарата лигнина в вакууме. Фрейденберг для определения двойных связей применил реакцию с тетраацетатом свинца:



Однако данные, полученные различными исследователями, довольно противоречивы.

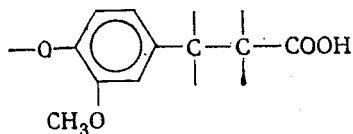
В последнее время этиленовые двойные связи определяют методом УФ-спектроскопии. В лигнине механического размола примерно 0,03—0,04 двойной связи на 1 фенилпропановую единицу содержится в виде группировок кониферилового альдегида. Кроме концевых групп кониферилового альдегида в лигнине находят также концевые группировки кониферилового спирта



Общее число двойных связей оценивают примерно в 0,1 на 1 фенилпропановую единицу. Хотя эти данные были подтверждены опытами по гидрированию, они все же считаются спорными.

Карбоксильные группы. Последние исследования лигнина механического размола с применением потенциометрического титрования, восстановления алюмогидридом лития LiAlH_4 и

ИК-спектроскопии показали, что в лигнине может содержаться до 0,05 моля COOH -групп на 1 фенилпропановую единицу. Природа карбоксильных групп алифатическая, т. е. они находятся в боковой цепочке (в γ -положении), а не в ароматическом кольце:



Большие количества карбоксильных групп обычно находят в различных препаратах лигнина и технических лигнинах, главным образом щелочных.

Содержание карбоксильных групп в препаратах лигнина определяют обычно хемосорбционным методом с ацетатом кальция.

4.6.4. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СВЯЗЕЙ И СТРУКТУР В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ЛИГНИНА

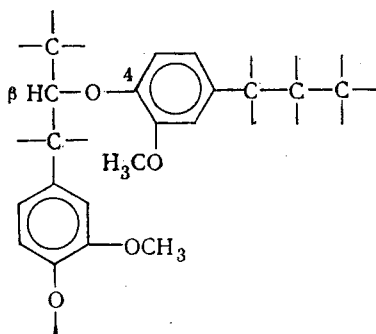
Как уже указывалось выше, лигнин не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь нерегулярных сополимеров. Поэтому представление его химического строения в виде структурной формулы невозможно. Можно лишь говорить о типах связей между структурными единицами лигнина, типах структур, входящих в его макромолекулы, и о предположительных схемах строения макромолекул.

В лигнине имеются два основных типа связей: кислородные связи (простые эфирные) и углерод-углеродные.

Простые эфирные связи в лигнине. При исследовании лигнина механического размола установлено, что только одна треть его фенольных гидроксильных групп свободна (примерно 0,3 группы на 1 фенилпропановую единицу), а две трети вовлечены в простую эфирную связь, которую в настоящее время считают основным типом связи в лигнине.

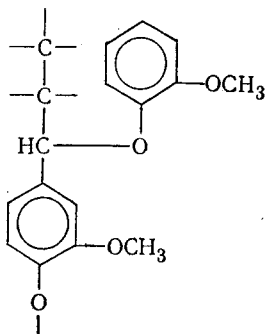
Простая эфирная связь образуется в основном между ароматическим кольцом и боковой цепочкой — алкиларильная простая эфирная связь — и в небольшом количестве присутствует диарильная простая эфирная связь. Кроме того, в лигнине существуют простые эфирные связи между боковыми цепочками — диалкильные простые эфирные связи. Простая эфирная связь в отличие от углерод-углеродной связи способна к реакциям деструкции под действием различных реагентов. Структура с алкиларильной простой эфирной связью β -О-4 является ос-

новой структурой в макромолекуле лигнина (структура β -арилового эфира арилглицерина).



Считают, что в связь такого типа вовлечено около $1/3$ структурных единиц лигнина.

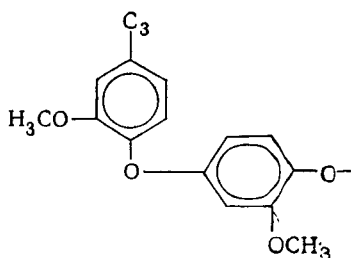
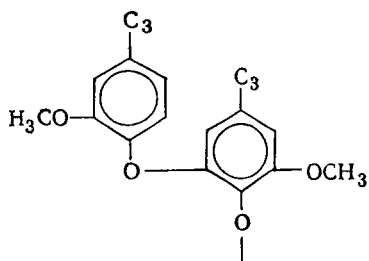
Структура с алкиларильной простой эфирной связью α -O-4 существует в лигнине в основном виде циклической структуры, содержащей одновременно углерод-углеродную связь β -5 (см. ниже). В небольшом количестве присутствуют нециклические структуры со связью α -O-4 (около 0,03 на одну фенилпропановую единицу).



Структуры с диалкильными простыми эфирными связями α -O- γ присутствуют в лигнине в виде структуры пинорезинола, включающей одновременно углерод-углеродную связь β - β (см. ниже).

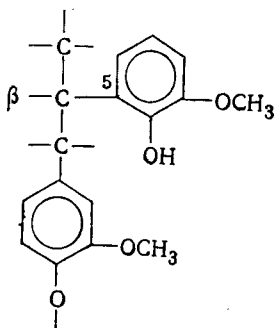
Кроме того, в α -положении простой эфирной связью могут быть присоединены углеводы (см. с. 148).

Структуры с диарильной простой эфирной связью присутствуют, по-видимому, в небольших количествах. Предполагают, что в лигнине присутствуют структуры с диарильной простой эфирной связью в положениях 4-O-5 и 4-O-1.



Углерод-углеродные связи в лигнине. Углеродные связи устойчивы к воздействию различных химических реагентов и являются главной причиной, препятствующей полному распаду лигнина до мономеров при различных реакциях деструкции (этаноллизе, ацидолизе, гидрогенолизе и т. п.). Определенных закономерностей в распределении как простых эфирных, так и углерод-углеродных связей не существует.

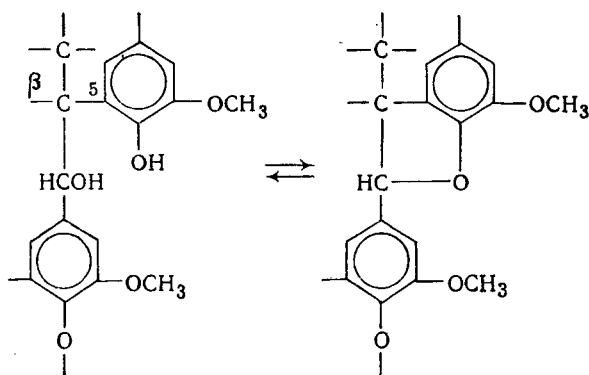
Одним из основных видов структур с углерод-углеродной связью являются структуры с углерод-углеродной связью β -5:



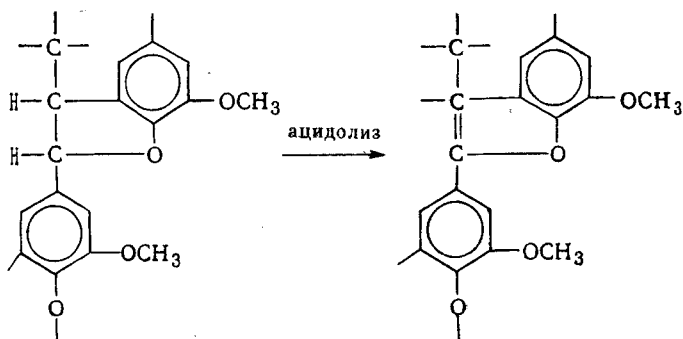
Фенилпропановые единицы, имеющие в пятом положении ароматического кольца углеродную связь, называют «замещенными» (конденсированными) единицами. Замещенные и незамещенные единицы можно определять при помощи нитробензольного окисления (см. с. 183) и сплавлением со щелочью с последующим метилированием и окислением перманганатом калия (см. с. 185). В лиственных лигнинах содержание незамещенных единиц выше, чем в хвойных, за счет присутствующих в большом количестве синригилпропановых единиц.

Структура с углерод-углеродной связью β -5 может сущест-

вогать в виде открытой и закрытой (фенилкумарановой) структур:

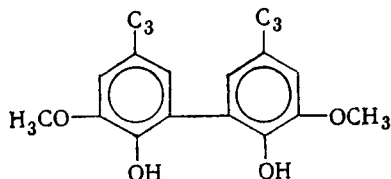


Наличие фенилкумарановых структур доказано превращением их при ацидолизе¹ в фенилкумароны с характерным максимумом УФ-поглощения



Фенилкумарановые структуры включают в среднем 18—20 % фенилпропановых единиц.

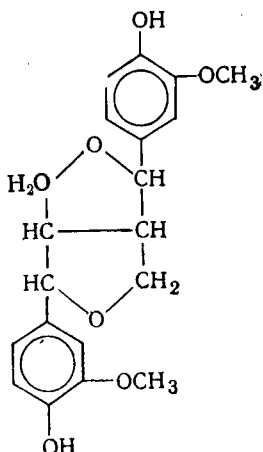
Структура с углерод-углеродной связью 5-5 (дифенильная структура) включает две замещенные структурные единицы



¹ В химии лигнина ацидолизом принято называть обработку лигнина водным раствором диоксана в присутствии HCl.

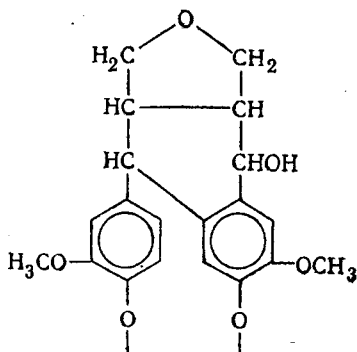
В структуры этого типа входит примерно 25 % структурных единиц лигнина. Структура с углерод-углеродной связью β - β одновременно содержит две диалкильных простых эфирных связи α -O- β (структура пинорезинола). В образовании этих структур принимают участие около 10% структурных единиц лигнина.

Структуры типа пинорезинола относят к структурам лигнана. Лигнанами называют димеры фенилпропанов, которые присутствуют в экстрактивных веществах некоторых древесных пород (например, пинорезинол в сосне).

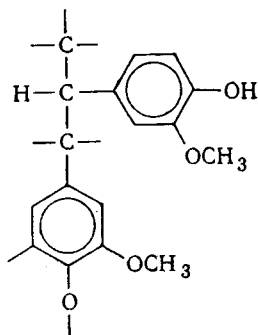


Кроме вышеуказанных углерод-углеродных связей в лигнине находят углеродные связи в положениях β -1, 5-1, 5-6, α -6, α - α и др.

Например, связи α -6 могут присутствовать в лигнине в виде структур изолигнана, содержащих одновременно диалкильную простую эфирную связь γ -O- γ . Но возможно также, что подобные структуры возникают при вторичных реакциях конденсации или при перегруппировке структур лигнана.



Структуры со связью β -1 представляют собой структуры с отщепленной пропановой цепочкой у одной из единиц типа



Наличие в лигнине различных структур и типов связей доказано с помощью таких химических реакций, как ацидолиз и этанолиз, сплавление со щелочами, окисление нитробензолом и другими мягкими окислителями, разложение металлическим натрием в жидком аммиаке и др.

Существование основных типов связей, а именно простой эфирной связи β -O-4, фенолкумарановой структуры и структуры пинорезинола было доказано и при изучении биосинтеза лигнина. В ходе синтеза искусственного лигнина из кониферилового спирта были выделены промежуточные димерные соединения подобной структуры (см. с. 199).

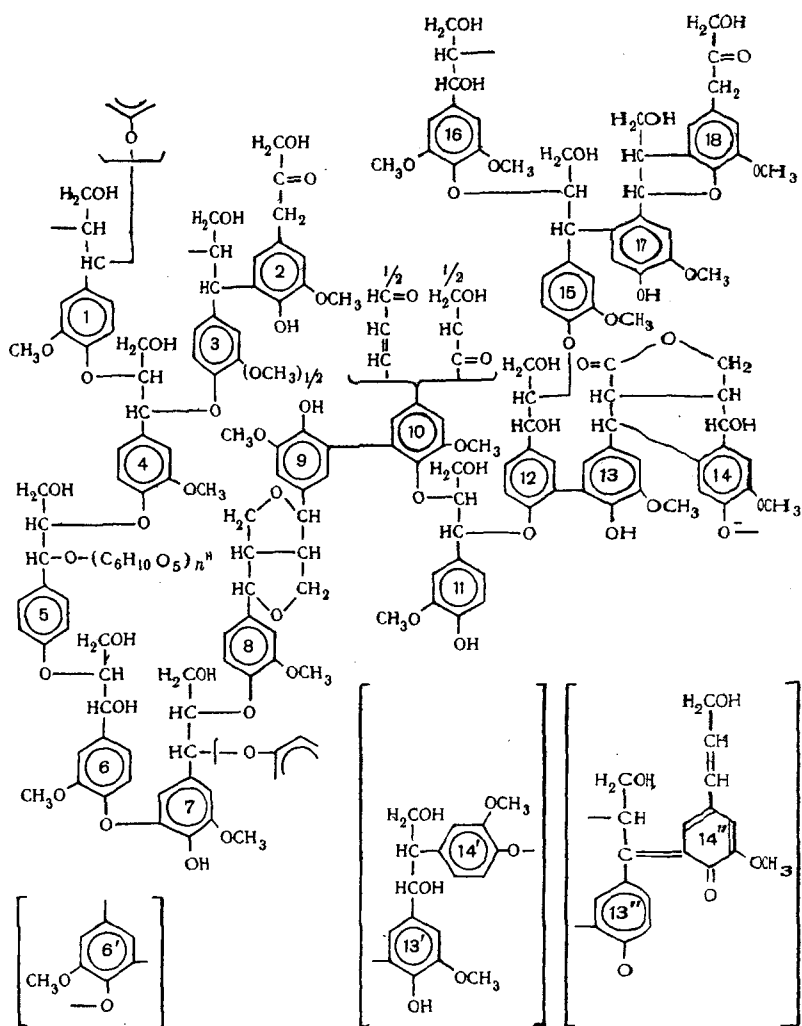
Схемы строения лигнина. Лигнин — очень сложный по строению природный полимер. Сложность его структуры обусловлена отчасти различием в строении мономерных единиц и главным образом многообразием типов связей между единицами. По-видимому, порядок в расположении отдельных структур в лигнине отсутствует. Об этом говорит изучение процесса биосинтеза лигнина. Этим лигнин существенно отличается от других природных полимеров, которые в основном являются регулярными, построенными по принципу «голова к хвосту». По всей вероятности, в лигнине присутствуют все три типа связей.

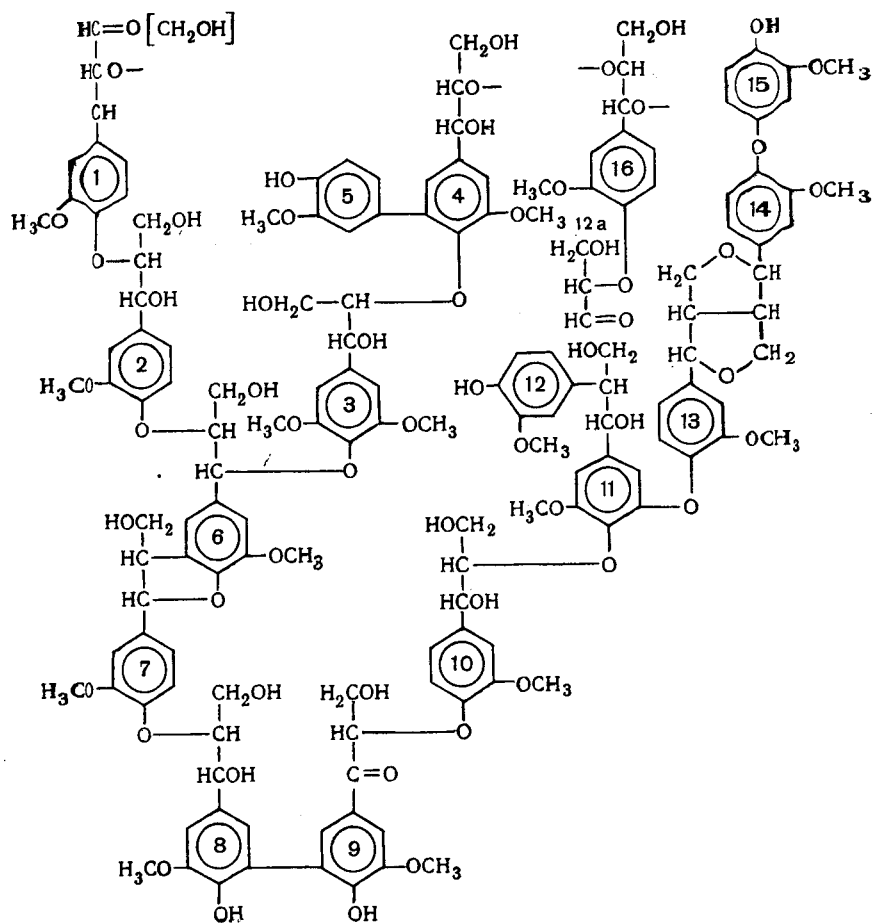
1. Связи «голова к хвосту» — это алкиларильные простые эфирные связи β -O-4 и углерод-углеродные связи β -5, т. е. связи боковая цепочка — ароматическое кольцо.

2. Связи «голова к голове» — это диалкильные простые эфирные связи, а также углерод-углеродные связи между боковыми цепочками.

3. Связи «хвост к хвосту» — это углерод-углеродные связи 5-5' (дифенильные), т. е. связи между ароматическими кольцами.

Молекулы лигнина имеют высокую степень разветвленности. Предполагают, что в разветвленных молекулах связи «голова к хвосту» образуют главные цепи, а «голова к голове» и «хвост к хвосту» — поперечные между главными цепями. По-видимому,





при этом в лигнине древесины образуется сетчатая (трехмерная структура). По мнению многих исследователей, такая структура природного лигнина и делает его нерастворимым. Лигнин может перейти в раствор лишь в виде фрагментов сетки после ее разрушения.

Вопрос о строении лигнина до сих пор не решен однозначно. Объясняется это прежде всего сложностью строения лигнина, а также отсутствием совершенных методов его выделения. Любой из существующих методов выделения лигнина позволяет извлекать только часть лигнина и, как правило, в измененном виде. Препараты лигнинов, выделенных различными методами, отличаются по химическому составу, строению и свойствам. Поэтому данные, полученные на разных препаратах лигнина, очень часто во многом противоречивы. Возможные связи и структуры в лигнине предположительно представляют в виде различных схем строения. Из существующих схем, наиболее полно отражающих современные сведения о строении лигнина и объясняющих его основные свойства и реакции, следует указать на схемы строения фрагментов макромолекулы лигнина, предложенные Фрейденбергом и Адлером. Они составлены с учетом современных данных по количественному составу различных группировок и структур в лигнине, экспериментов с модельными веществами и лигнином механического размола и исследований по биосинтезу лигнина. Эти схемы не являются структурными формулами лигнина и их нельзя рассматривать как окончательные.

В таких небольших фрагментах макромолекулы лигнина невозможно точно воспроизвести все структурные элементы лигнина и типы связей между ними. Тем не менее эти схемы учитывают наиболее важные сведения о структуре лигнина, имеющиеся в настоящее время, и согласуются с основными свойствами природного лигнина. В схемах достаточно полно отражены количественные соотношения между отдельными типами структур. На с. 172 и 173 приведены схемы, предложенные Фрейденбергом и Адлером.

4.7. НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЛИГНИНА

Лигнин в химическом отношении является весьма реакционноспособным. Как и любой полимер, лигнин способен к реакциям элементарных звеньев (реакциям функциональных групп и внутримолекулярным перегруппировкам) и к макромолекулярным реакциям. Следует заметить, что реакции внутримолекулярных перегруппировок в химии лигнина играют сравнительно большую роль. В реакциях функциональных групп могут участвовать все известные функциональные группы лигнина (ароматическое кольцо, гидроксильные и карбонильные группы, двойные связи). Для лигнина характерны также реак-

ции деструкции, которые могут протекать с разрывом простых эфирных связей, а в некоторых случаях и с разрывом более устойчивых углерод-углеродных связей. Особенностью химического поведения лигнина является значительная роль реакций сшивания цепей. Высокой реакционной способностью лигнина объясняются легко протекающие реакции конденсации с образованием новых углерод-углеродных связей и возрастанием молекулярной массы. У лигнина особенно ярко проявляется характерное свойство полимеров — одновременное протекание реакций нескольких типов.

Из многочисленных известных реакций лигнина ниже будут рассмотрены лишь те реакции, которые либо используются для изучения строения лигнина, либо имеют большое практическое значение. Химические реакции лигнина, протекающие при процессах делигнификации, будут рассмотрены в отдельной главе, посвященной химизму процессов получения целлюлозы.

К реакциям элементарных звеньев относятся реакции замещения в ароматическом кольце (хлорирование, нитрование, меркурирование и др.). При изучении лигнина широко применяются реакции алкилирования гидроксильных групп и особенно метилирование, например, метилирование диметилсульфатом в присутствии щелочи, метилирование диазومتаном (см. выше), реакции алкилирования кислых групп (фенольных, энольных и карбоксильных) галоидными алкилами в присутствии щелочи с получением разнообразных простых и сложных эфиров лигнина.

Из реакций функциональных групп наибольшее значение имеют реакции гидроксильных групп бензилового спирта, о чем уже говорилось выше. В процессах делигнификации щелочным способом важную роль играют фенольные гидроксилы, образующие в этих условиях феноляты и тем самым способствующие растворению лигнина. Поведение гидроксидов и других функциональных групп при реакциях делигнификации будет рассмотрено в соответствующей главе.

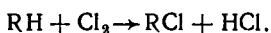
Для технологических процессов большое значение также имеют реакции замещения в ароматическом кольце — хлорирование, нитрование, сопровождающиеся, как правило, окислительной деструкцией лигнина.

Реакции окислительной и гидролитической деструкции лигнина используются для перевода его в растворимое состояние и удаления из растительных тканей (процесс делигнификации), а также для изучения химического строения лигнина. Однако, как правило, реакции гидролитической деструкции идут одновременно с реакциями сшивания цепей (реакциями конденсации). Эту особенность необходимо учитывать при проведении подобных реакций.

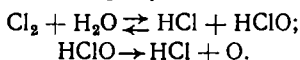
Лигнин древесины способен хлорироваться, а затем растворяться в водном растворе щелочи, сульфита натрия и некоторых органических растворителях. На этом свойстве лигнина основан способ Кросса и Бивена для определения содержания целлюлозы в древесине и метод выделения холоцеллюлозы. Процесс хлорирования нашел применение для делигнификации растительного сырья в промышленности при так называемом хлорно-щелочном способе получения целлюлозы, основанном на обработке сначала щелочью, затем хлором и снова щелочью. По этому способу варят, например, солому и древесину быстрорастущего тополя. Однако делигнификация с помощью хлора и его соединений используется в основном при отбелке целлюлозы (см. с. 246).

Хлорлигнин может применяться как понизитель вязкости глинистых растворов при бурении нефтяных скважин и в ряде других областей народного хозяйства.

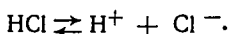
При действии хлора на влажную древесину или хлорной воды на древесину или техническую целлюлозу идет реакция замещения с выделением хлористого водорода (хлорирование):



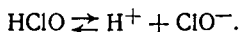
Одновременно идут и окислительные процессы под действием хлорноватистой кислоты, образующейся по обратимой реакции



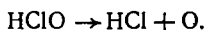
Соляная кислота в системе хлор — вода полностью диссоциирована на ионы:



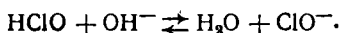
Хлорноватистая кислота диссоциирована сравнительно мало:



Действие хлора в присутствии воды определяется рН среды, в зависимости от которого в системе хлор — вода будут преобладать молекулярный хлор Cl_2 , хлорноватистая кислота HClO или ионы гипохлорита ClO^- . В сильно кислой среде при рН ниже 2 преобладает молекулярный хлор и основной реакцией лигнина является хлорирование. При рН от 4 до 6 в системе преобладает кислота, и поэтому окисление лигнина проявляется особенно сильно в результате распада хлорноватистой кислоты:



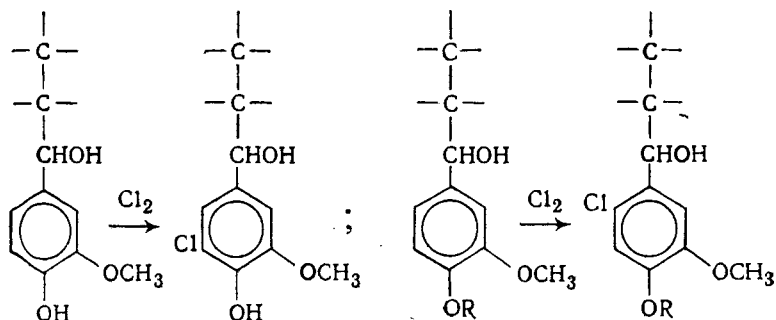
При рН 6—8 присутствуют и HClO и ионы ClO^- и в щелочной среде преобладающими будут уже ионы гипохлорита — более слабый окислитель:



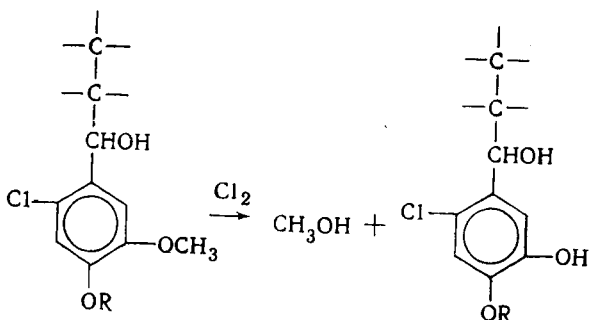
Механизм хлорирования лигнина изучали Гибберт с сот-
рудниками, Сарканен, а также Фрейденберг, Шорыгина и др.
При воздействии хлора на лигнин можно заметить две стадии
реакции. Сначала идет быстрая реакция главным образом за-
мещения хлором водорода в ароматическом кольце. Вторая
стадия, более медленная, соответствует окислительным реак-
циям, протекающим с разрушением боковых цепей и расщепле-
нием молекул лигнина.

Процесс хлорирования является очень сложным. Предпола-
гают, что во время его двух стадий происходят реакции несколь-
ких типов.

1. Быстрая реакция электрофильного замещения хлором
водорода в ароматическом кольце, причем в фенольных едини-
цах (содержащих свободный фенольный гидроксил) замещение
происходит главным образом в 5-м положении, а в нефенольных
единицах (с этерифицированным фенольным гидроксильом) —
в 6-м положении.

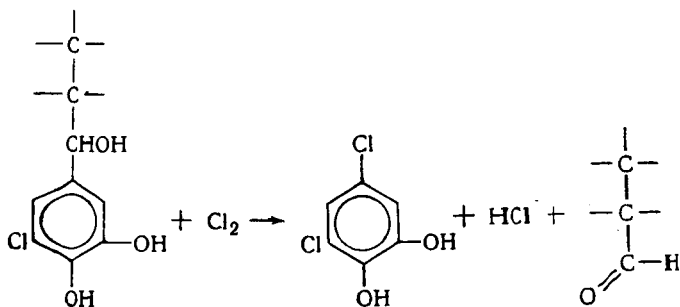


2. Деметилирование лигнина, которое идет медленнее ре-
акции замещения и в основном после него (причем чем ниже
рН, тем быстрее идет эта реакция)



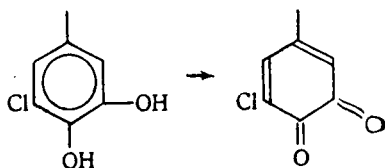
3. Гидролитическое расщепление простых эфирных связей
между структурными единицами лигнина с получением низко-
молекулярных фрагментов.

4. Электрофильное вытеснение боковой цепи хлором



Этой реакции способствует наличие группировок *n*-оксибензильного спирта.

5. Окисление группировок пирокатехина, образующихся при деметилировании, с превращением их в *o*-хиноны



Эти соединения под действием других окислителей (например, при гипохлоритной отбелке) разрушаются до алифатических карбоновых кислот.

Реакции гидролиза простых эфирных связей и вытеснения боковых цепей значительно уменьшают размер молекул лигнина, превращая его в продукты, растворимые в щелочи или даже в воде. Получающиеся при этом хлорлигнины представляют собой сложные смеси разных продуктов.

4.7.2. ДЕЙСТВИЕ НА ЛИГНИН АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Азотная кислота нашла применение для делигнификации древесины с целью получения целлюлозы. Разработан так называемый азотно-щелочной способ варки целлюлозы, заключающийся в обработке древесины разбавленной азотной кислотой HNO_3 (2—7%-ной) при температуре близкой к температуре кипения. Лигнин нитруется и окисляется азотной кислотой, а гемицеллюлозы гидролизуются. Продукты распада лигнина удаляются при обработке разбавленным раствором NaOH при нагревании. Особенно хорошие результаты этот способ дает при варке лиственной древесины и однолетних растений.

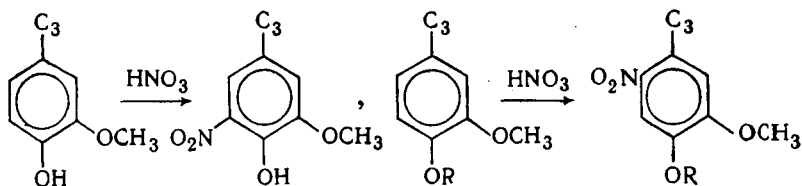
На делигнификации азотной кислотой основан также способ количественного определения содержания целлюлозы в древесине (способ Кюршнера).

Нитролигнин, получаемый из гидролизного лигнина, находит применение при бурении нефтяных скважин.

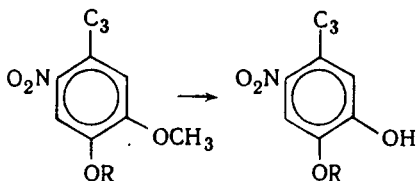
Нитрование лигнина идет очень легко, что обусловлено фенольной природой лигнина. Доказано, что при реакции лигнина с концентрированной азотной кислотой идет именно нитрование, а не образование сложных эфиров. Кроме того, при нитровании происходит частичное деметилирование лигнина.

Механизм нитрования аналогичен механизму взаимодействия лигнина с хлором. Реакция также идет в несколько стадий:

1. Происходит быстрая реакция электрофильного замещения водорода в 5-м или 6-м положении ароматического кольца на нитрогруппу

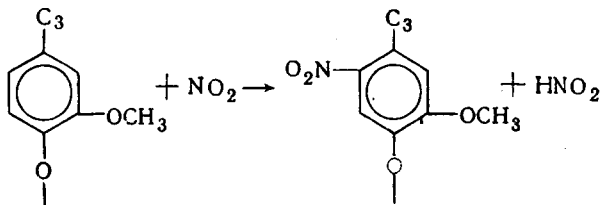


2. Деметилирование с образованием нитрофенола

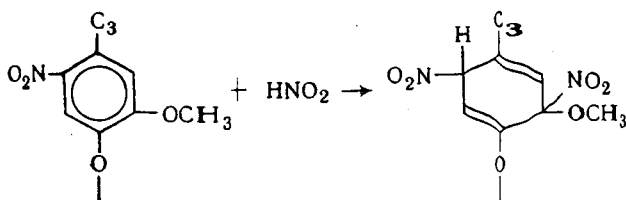


Эта реакция более подробно была изучена при нитровании газообразной двуокиси азота, которая идет по следующим стадиям:

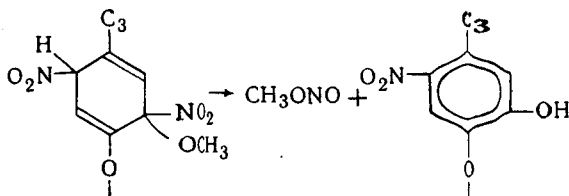
1) Сначала в ароматическое кольцо вступает одна молекула NO_2 с одновременным выделением азотистой кислоты



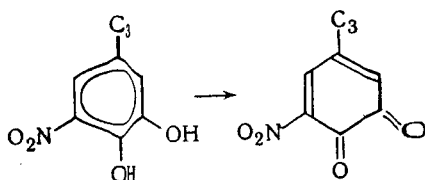
2) Далее происходит присоединение азотистой кислоты HNO_2 с образованием динитросоединения



3) Затем может частично происходить отщепление метилнитрита с образованием нитрофенола

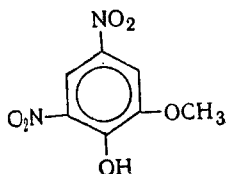


3. Группировки пирокатехина далее могут окисляться в хиноны



Получающиеся нитрохиноны легко окисляются далее.

4. При нитровании, как и при хлорировании, происходит реакция электрофильного вытеснения боковых цепей, о чем говорит получение в качестве одного из продуктов нитрования 2,4-динитрогваякола



Взаимодействие лигнина с водными разбавленными растворами азотной кислоты усложняется тем, что одновременно с нитрованием идут окислительные процессы. В результате окисления, как показала Н. Н. Шорыгина, в лигнине понижается содержание OCH_3 -групп и накапливаются карбоксильные группы.

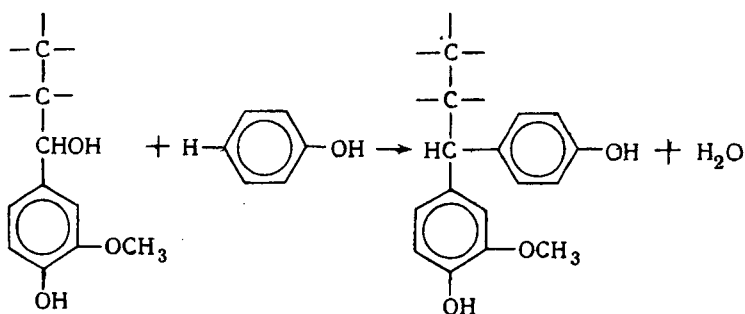
Азотная кислота, участвуя в реакциях окисления, восстанавливается до окислов азота N_2O , NO , N_2O_3 и NO_2 , а также аммиака и цианистого водорода HCN . Кроме того, за счет окислительных реакций выделяются CO и CO_2 . Поэтому при разработке технологии азотно-щелочной варки необходимо предусматривать мероприятия по борьбе с этими токсичными газами.

Разбавленная азотная кислота взаимодействует с лигнином как окислитель, причем реакция окисления идет по цепному свободнорадикальному механизму.

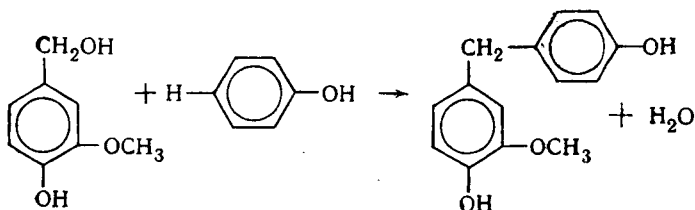
4.7.3. ДЕЙСТВИЕ НА ЛИГНИН ФЕНОЛОВ

При нагревании древесины с фенолом в присутствии кислотного катализатора лигнин переходит в раствор фенола, причем происходит их химическое взаимодействие, механизм которого окончательно еще не установлен. Первоначально предполагали, что происходит конденсация фенола с лигнином за счет гидроксила фенола и водорода ароматического кольца лигнина. Однако дальнейшие опыты показали, что гидроксил фенола в получающемся продукте реакции — феноллигнине остается свободным.

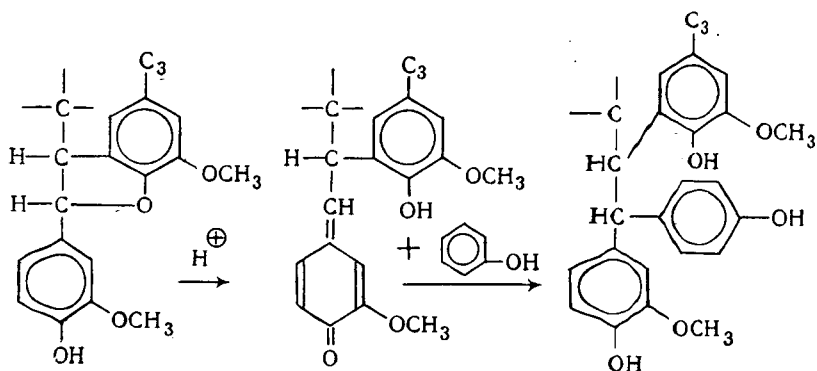
В последнее время большинство исследователей предполагают, что лигнин в кислой среде реагирует с фенолом за счет группировки бензильового спирта



Это предположение подтверждается модельной реакцией с ванилиловым спиртом



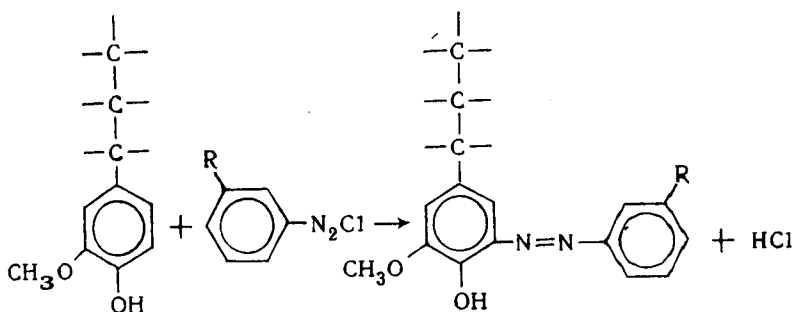
Установлено также, что фенол в присутствии кислотного катализатора расщепляет простые эфирные связи в фенилкумарановых структурах, причем эта реакция протекает, по-видимому, через промежуточный хинонметид



С фенолом в присутствии кислых катализаторов может реагировать не только природный лигнин в древесине, но и выделенные препараты лигнина с образованием смол типа фенолальдегидных. Поэтому лигнин может применяться как заменитель фенольного сырья при получении таких смол.

4.7.4. РЕАКЦИИ С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Как любой фенол, лигнин реагирует с диазосоединениями в щелочной среде с образованием азосоединений



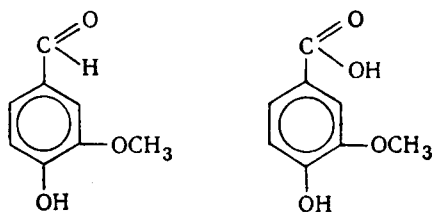
С диазосоединениями реагируют структурные единицы лигнина, имеющие свободные фенольные гидроксилы. Замещенные фенолы не реагируют. Если в качестве одного или нескольких радикалов (R) в реагирующем диазосоединении имеются функциональные группы (SO_3H , COOH , NH_2 , NHR , OH , CN и др.), то в лигнин этим способом удастся ввести новые группы, способные коренным образом изменить свойства технических лигнинов.

По сравнению с углеводами лигнин более легко окисляется, что объясняется его фенольной природой. В органической химии метод окисления часто используют для определения строения органических соединений. Однако применительно к лигнину этот метод долгое время не давал решающих результатов. Чаще всего при окислении лигнина как в нейтральной, так и в кислой и щелочной средах получают продукты глубокого окисления, такие как уксусная, щавелевая, муравьиная кислоты и даже угольная кислота. Однако эти продукты не позволяют охарактеризовать строение лигнина.

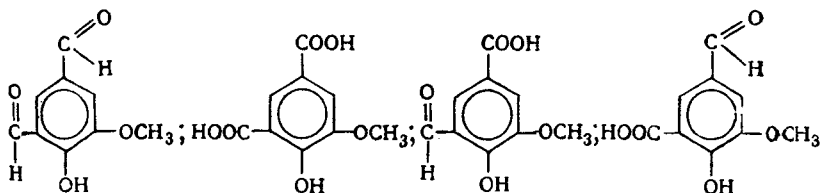
В случае окисления лигнина кислородом в щелочной среде при нагревании до 200—250°C под давлением был получен ряд ароматических кислот: бензойная C_6H_5COOH , фталевая $C_6H_4(COOH)_2$, тримеллитовая $C_6H_3(COOH)_3$, пиромеллитовая $C_6H_2(COOH)_4$, бензолпентакарбоновая $C_6H(COOH)_5$ и меллитовая $C_6(COOH)_6$. Эти опыты послужили одним из первых доказательств ароматической природы лигнина.

Позднее было показано, что лигнин реагирует с кислородом в щелочной среде и при температуре 20°C. С повышением температуры и давления кислорода реакция окисления усиливается. Эти исследования легли в основу разработки способа кислородно-щелочной отбелки целлюлозы (см. с. 252).

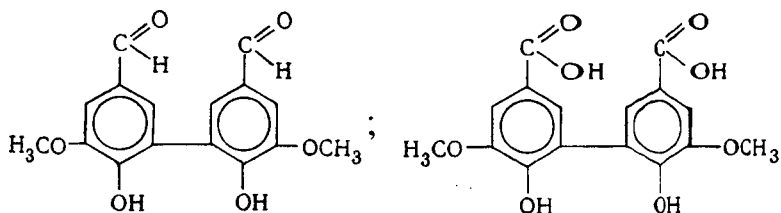
Большое значение в химии лигнина приобрел метод мягкого окисления лигнина нитробензолом в щелочной среде с получением из хвойного лигнина ванилина, а из лиственного лигнина — ванилина и сиреневого альдегида. Ванилин получается только из «незамещенных» единиц. Наряду с ванилином получается и ванилиновая кислота.



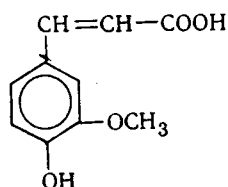
Замещенные единицы (в 5-м положении) дают продукты другого строения:



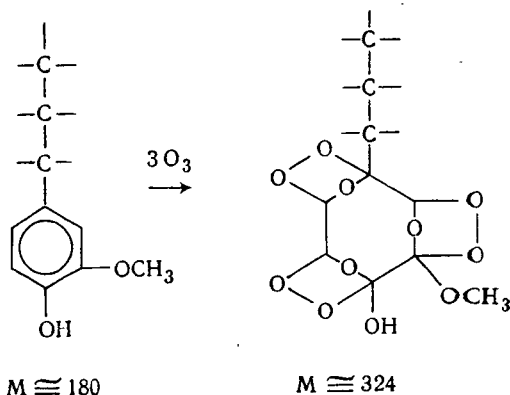
Из дифенильных структур при этом образуются продукты следующего строения:



Подобные продукты можно получать и при окислении лигнина другими окислителями, например $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в присутствии NaOH . Кроме того, при таком окислении удалось получить и продукты окисления, сохраняющие пропановую боковую цепь. Так, например, была получена феруловая кислота



Для изучения строения сложных органических соединений, содержащих двойные связи, часто применяют реакцию озонирования. Таким способом было установлено, например, строение природного каучука. Однако при действии озона на лигнин долгое время получали лишь продукты глубокого распада. Как показал Д. В. Тищенко, при озонировании лигнина в безводной среде (в этилацетате) из различных лигнинов получаются триозониды с выходами, соответствующими теоретическому в соответствии со схемой реакции

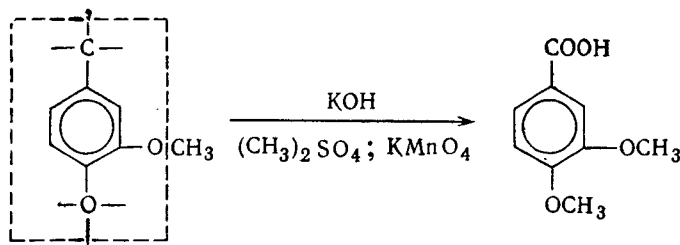


Теоретический выход триозонида 180%. Практически выход триозонидов составлял около 176—180%. При разложении триозонида с последующим окислением перманганатом калия были получены соответствующие продукты и в том числе $(\text{COOH})_2$ с выходом близким к теоретическому. Это доказывает, что лигнин полностью построен из фенилпропановых единиц.

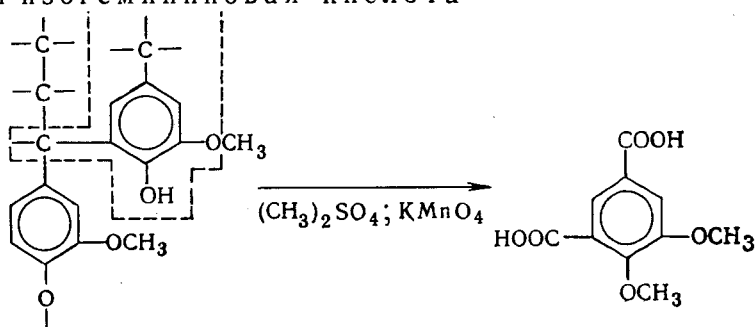
Реакция окисления лигнина имеет большое значение при отбелке технических целлюлоз (см. с. 246). На легкой окисляемости лигнина основаны косвенные методы определения содержания остаточного лигнина в технических целлюлозах (например, по хлорным и перманганатным числам).

4.7.8. СПЛАВЛЕНИЕ ЛИГНИНА СО ЩЕЛОЧЬЮ ПО ФРЕЙДЕНБЕРГУ

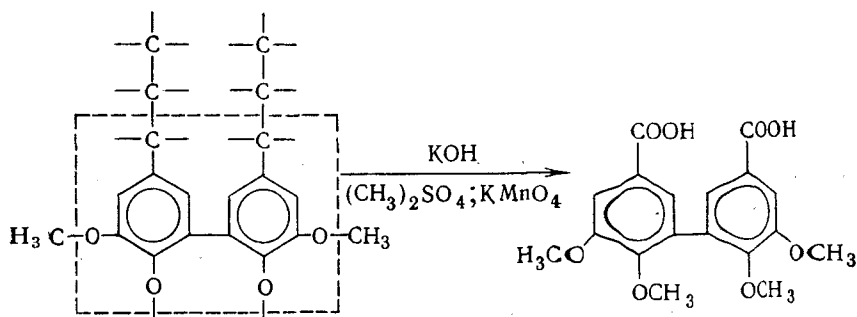
Метод сплавления лигнина со щелочью (по Фрейденбергу) применяют для определения в лигнине замещенных (конденсированных) и незамещенных (неконденсированных) единиц. Этот метод заключается в обработке лигнина 60—70%-ным КОН при температуре 170—210°С с последующим метилированием фенольных продуктов деструкции (для предохранения их от дальнейшего разложения) и окислением перманганатом калия. При сплавлении со щелочью происходит разрыв как кислородных, так и углерод-углеродных связей, за исключением связи между α -углеродом пропановой цепочки и ароматическим кольцом. Из незамещенных фенилпропановых единиц хвойного лигнина при такой обработке получается вератровая кислота



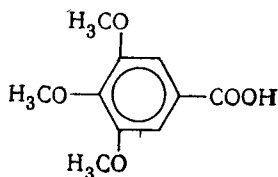
Из замещенных единиц с углеродной связью β -5' получается изогемипиновая кислота



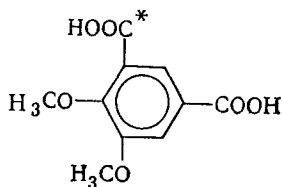
Дифенильные структуры дают дегидродивератровую кислоту



При такой же обработке лиственного лигнина, кроме вышеуказанных продуктов, из синрингилпропановых единиц получается триметилгалловая кислота (триметоксибензойная кислота)

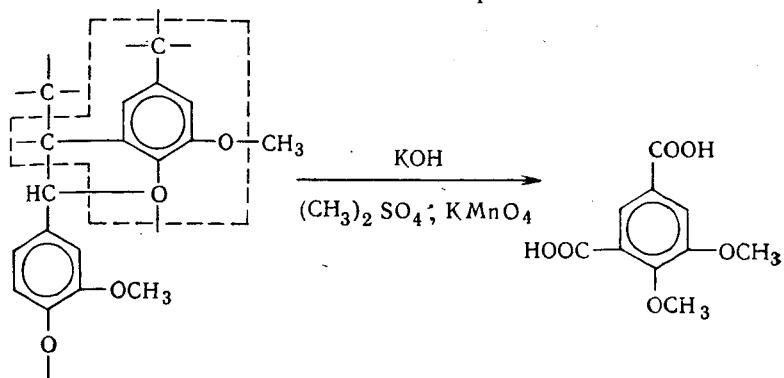


Механизм реакции образования изогемипиновой кислоты Фрейнденберг подтвердил опытами с мечеными атомами. Из лигнина с заместителем в 5-м положении, содержащим радиоактивный углерод, была получена радиоактивная изогемипиновая кислота.

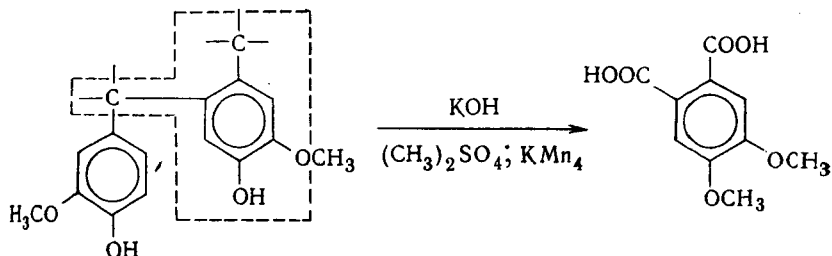


Следует заметить, что из структур лигнина со связью α -5' изогемипиновая кислота получается также и при непосредствен-

ном окислении лигнина после метилирования

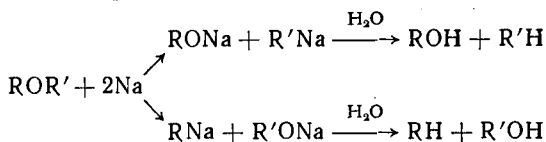


При подобной обработке структуры изолигнанов со связью α -6' дают метагемипиновую кислоту



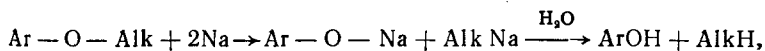
4.7.7. РАЗЛОЖЕНИЕ ЛИГНИНА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

Н. Н. Шорыгина предположила, что простые эфирные связи в лигнине должны расщепляться металлическим натрием в жидком аммиаке (при температуре -33°C) по реакции разложения простых эфиров, открытой П. П. Шорыгиным:



При действии металлического натрия на лигнин в жидком аммиаке происходит восстановление простых эфирных связей. В этой системе особенно легко восстанавливаются ароматические эфиры, труднее жирноароматические и с трудом или даже совсем не восстанавливаются чисто жирные эфиры.

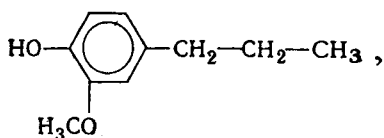
Как было показано, при разложении эфиров фенолов (жирноароматических эфиров) реакция идет только в одном направлении:



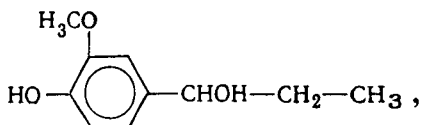
т. е. атом кислорода остается связанным с ароматическим радикалом. Углерод-углеродные связи устойчивы к действию натрия в жидком аммиаке.

Натриевые производные, образовавшиеся из лигнина, при разложении его влажным эфиром давали около 28% ароматических соединений. Выход мономеров зависит от степени «законденсированности» лигнина. Из лиственных лигнинов выход мономерных фенолов примерно в два раза выше, чем из хвойных. Исследование этих продуктов хроматографическим методом показало, что при разложении хвойного лигнина получают:

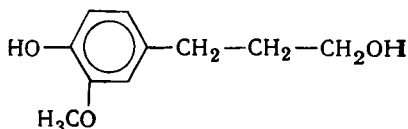
дигидроэвгенол



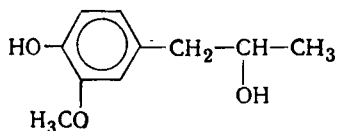
α -гваяцилпропанол



γ -гваяцилпропанол

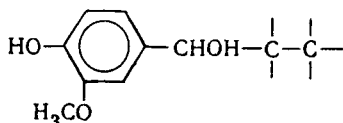


Было установлено, что в продуктах разложения отсутствует β -гваяцилпропанол

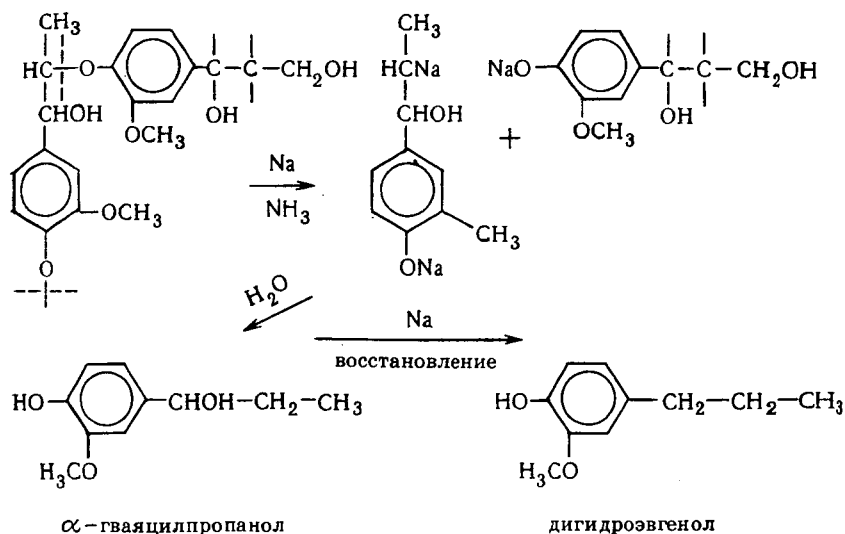


На основании полученных данных были сделаны следующие выводы.

Присутствие в продуктах разложения лигнина α -гваяцилпропанола подтверждает наличие в лигнине группировки бензилового спирта

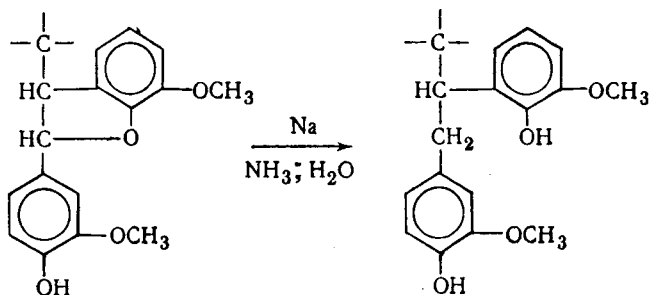


Отсутствие в продуктах разложения лигнина β -гваяцилпропанола говорит о том, что простая эфирная связь, хотя бы частично, должна находиться в β -положении. Разложение структуры с такой связью можно представить следующей схемой (кислород остается у ароматического кольца и β -гваяцилпропанол получиться не может):



Эти предположения были подтверждены модельными экспериментами по разложению β -гваяцилового эфира гваяцилглицерина, который дает те же производные гваяцилпропана, какие получают при разложении хвойного лигнина.

Фенилкумарановые структуры в этих условиях расщепляются по эфирной связи с освобождением фенольного гидроксидила; углерод-углеродная связь при этом не расщепляется:



Метоксильные группы натрия в жидком аммиаке практически не восстанавливает.

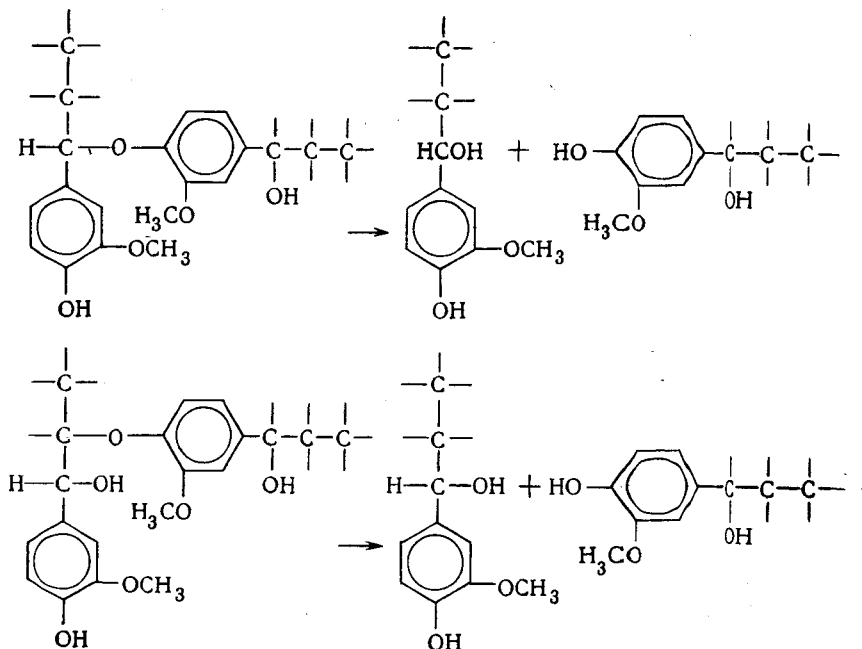
С теоретической и практической точек зрения наибольшее значение имеют реакции гидролитической деструкции лигнина, происходящие:

под действием водных растворов кислот и оснований (гидролиз);

под действием органических растворителей в присутствии кислотных и щелочных катализаторов, например этанолиз, деструкция под действием водно-диоксановой смеси (ацидолиз) и др.;

с одновременным гидрированием (гидрогенолиз).

Гидролитическая деструкция под действием водных растворов кислот. Реакция гидролиза лигнина в древесине может идти даже под действием воды при повышенных температурах за счет катализирующего влияния органических кислот, отщепляющихся от гемицеллюлозных компонентов древесины. Более сильное гидролизующее действие оказывают минеральные кислоты. Гидролитическая деструкция идет по простым эфирным связям лигнина, причем простая эфирная связь в α -положении расщепляется значительно легче β -эфирной связи. При расщеплении этих связей могут образовываться активные группировки *n*-оксibenзильового спирта.



Образовавшиеся группировки в дальнейшем могут вступать в реакции конденсации (механизм их будет рассмотрен ниже).

С увеличением температуры и кислотности среды реакции конденсации усиливаются и в определенных условиях становятся преобладающими. Поэтому при гидролизе древесины концентрированными кислотами в растворимое состояние переходят лишь углеводы, а лигнин получается в виде негидролизуемого остатка, так как реакции конденсации доминируют и полностью перекрывают эффект гидролитического расщепления. Однако выделенный из древесины кислотным гидролизом лигнин лишь по количеству соответствует исходному природному лигнину, а химическое строение и свойства такого лигнина оказываются значительно измененными.

Подобное явление существования двух конкурирующих процессов наблюдается и при гидролитической деструкции лигнина водными растворами оснований.

Эти особенности поведения лигнина в кислой и щелочной средах проявляются и в процессах делигнификации древесины. Для их успешного проведения необходима защита активных группировок лигнина от конденсации. Следует заметить, что при действии некоторых органических растворителей, например этанола, в присутствии кислотных и щелочных катализаторов реакции конденсации подавляются в результате блокирования реакционноспособных бензильных гидроксильных групп.

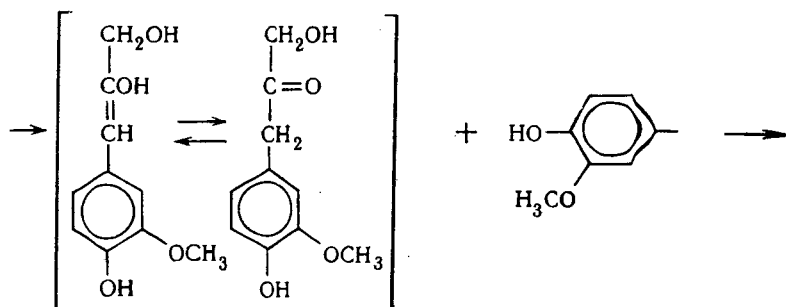
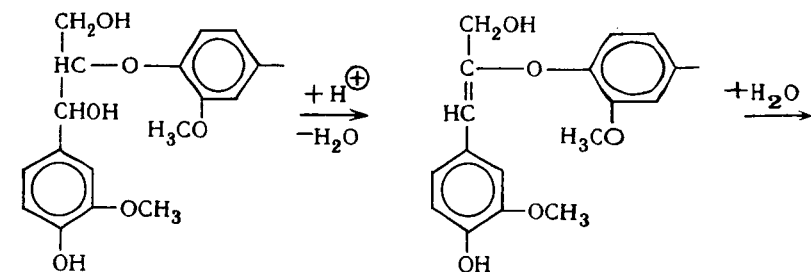
Гидролитическая деструкция под действием органических растворителей. При нагревании древесины с органическими растворителями (диоксан, спирты и т. д.) в присутствии минеральных кислот значительная часть лигнина переходит в раствор, из которого его можно высадить разбавлением водой. Превращение лигнина в растворимое состояние происходит вследствие расщепления простых эфирных связей. Часть лигнина при этом превращается в мономерные продукты. Полному превращению лигнина в мономеры препятствуют углерод-углеродные связи. Некоторая часть лигнина подвергается конденсации и не переходит в раствор.

Наиболее изучены реакции деструкции лигнина, протекающие при нагревании с водным диоксаном в присутствии HCl (ацидолиз)¹ и с этиловым спиртом в присутствии HCl (этаноллиз).

Реакцию этанолиза для изучения строения лигнина впервые применил Гибберт, а реакцию ацидолиза — Адлер, который установил также механизм этих реакций.

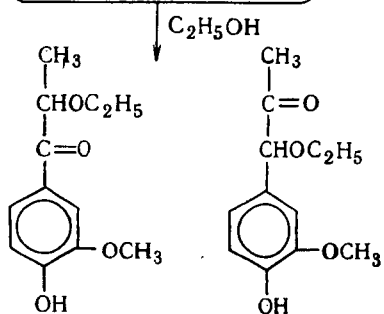
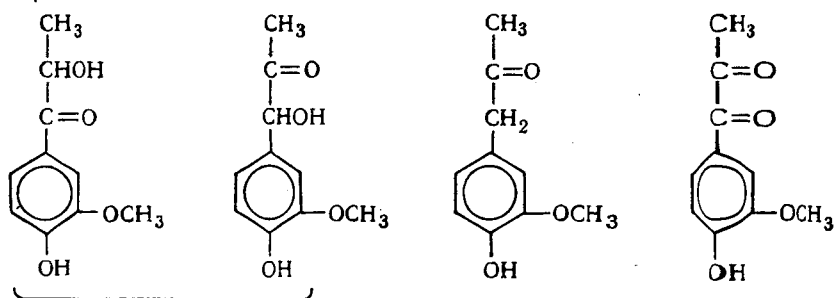
Механизм расщепления простой эфирной связи в основной структуре лигнина — структуре β -арилового эфира арилглицерина Адлер представляет следующим образом:

¹ Следует отметить, что термин „ацидолиз“ был предложен для обозначения данной реакции лигнина Адлером и широко применяется в этом смысле в литературе по химии лигнина, хотя этот термин не совпадает по значению с принятым в химии ВМС термином для обозначения реакций деструкции под действием органических кислот.



перегруппировка

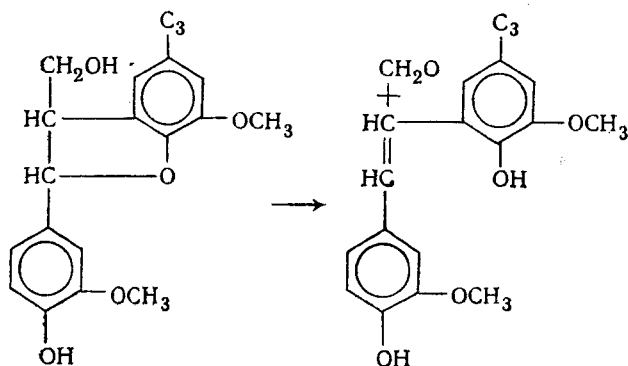
окислительно-восстановительные реакции



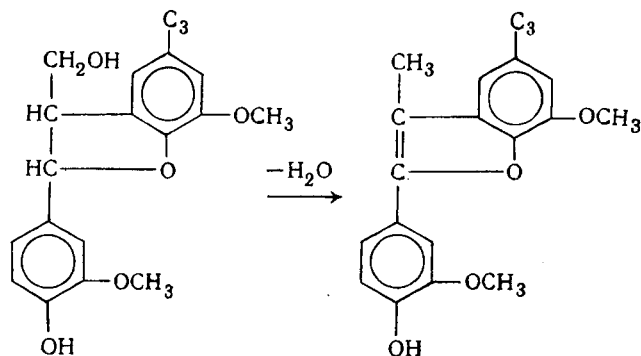
Мономерные продукты ацидолиза и этанолиза называют кетонами Гибберта. Из лиственных лигнинов наряду с гваяцильными производными образуются сингильные производные. Таким образом, с помощью ацидолиза доказано наличие в лигнине простой эфирной связи. Расщепление этих связей приводит к образованию новых свободных фенольных гидроксидов и в эквивалентных количествах метильных групп в γ -положении и карбонильных групп в α - и β -положениях. При этанолизе в лигнин вводятся этоксильные группы, которые защищают образующиеся при деструкции группировки бензильного спирта от дальнейшей конденсации.

Следует заметить, что при ацидолизе более легко расщепляются простые эфирные связи в структурах лигнина со свободным фенольным гидроксидом.

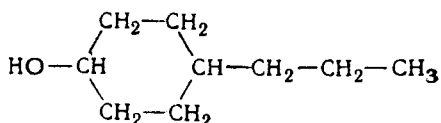
С помощью ацидолиза было доказано присутствие и других структур, в частности фенолкупарановых. В последних простая эфирная связь циклического эфира расщепляется в незначительной степени с одновременным отщеплением первичных спиртовых групп в виде формальдегида и образованием структуры стилибена



В основном из фенолкупарановых структур при ацидолизе образуются структуры фенолкупарона



Гидрирование и гидрогенолиз лигнина. При гидрировании лигнина водородом под давлением в присутствии катализаторов получают различные производные пропилциклогексана и главным образом пропилциклогексанола



Исследования по гидрированию лигнина, проведенные Гиббертом, подтвердили данные, полученные при изучении лигнина методом этанолиза.

Гидрирование модельных соединений показало, что при этой реакции могут расщепляться лишь кислородные связи. Такая реакция расщепления кислородных связей с одновременным гидрированием называется гидрогенолизом.

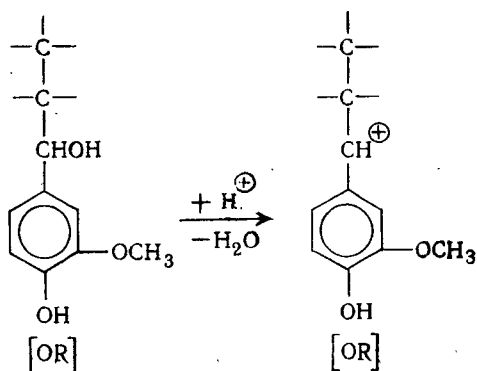
Гибберт с сотрудниками разработали метод извлечения лигнина из древесины с помощью реакции гидрогенолиза. Древесину гидрируют в этиловом спирте в присутствии Ni-катализатора под давлением водорода при температуре 165–170° С в течение нескольких часов. Лигнин при этом переходит в раствор. Часть растворенного лигнина можно осадить. Этот препарат лигнина называют гидроллигнином.

Как показали работы японских исследователей, применение при гидрогенолизе специальных катализаторов позволяет получать из лигнина с большим выходом мономерные фенолы (*n*-крезол и др.), являющиеся ценным химическим сырьем.

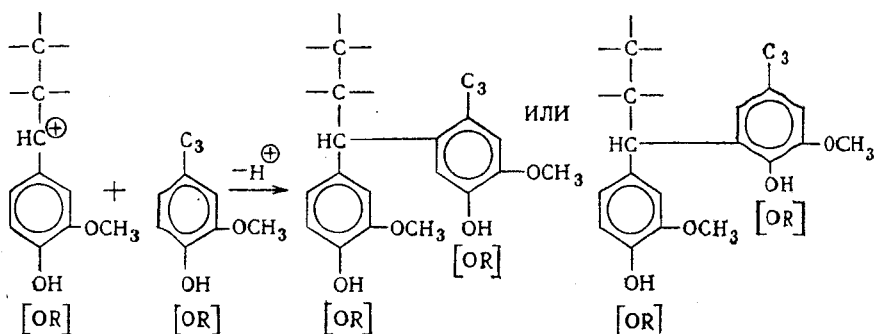
4.7.9. РЕАКЦИИ СШИВАНИЯ ЦЕПЕЙ (РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ)

Как уже говорилось выше, лигнин склонен к реакциям сшивания цепей, которые в химии лигнина принято называть реакциями «конденсации», причем эти реакции могут идти как в кислой, так и в щелочной среде. Реакции конденсации сопровождаются образованием новых углерод-углеродных связей, что приводит к существенному изменению химического строения макромолекул лигнина, увеличению молекулярной массы, изменению химических и физико-химических свойств лигнина, в том числе к резкому уменьшению растворимости и реакционной способности.

В реакциях конденсации могут участвовать различные группировки в лигнине. Наиболее активны группировки бензилового спирта и его эфира, особенно со свободным фенольным гидроксильной группой в *o*-положении. В кислой среде конденсация этих группировок происходит с образованием промежуточного иона кар-



бония, который реагирует с другой фенилпропановой единицей в 6-м и частично 5-м положениях ее ароматического кольца



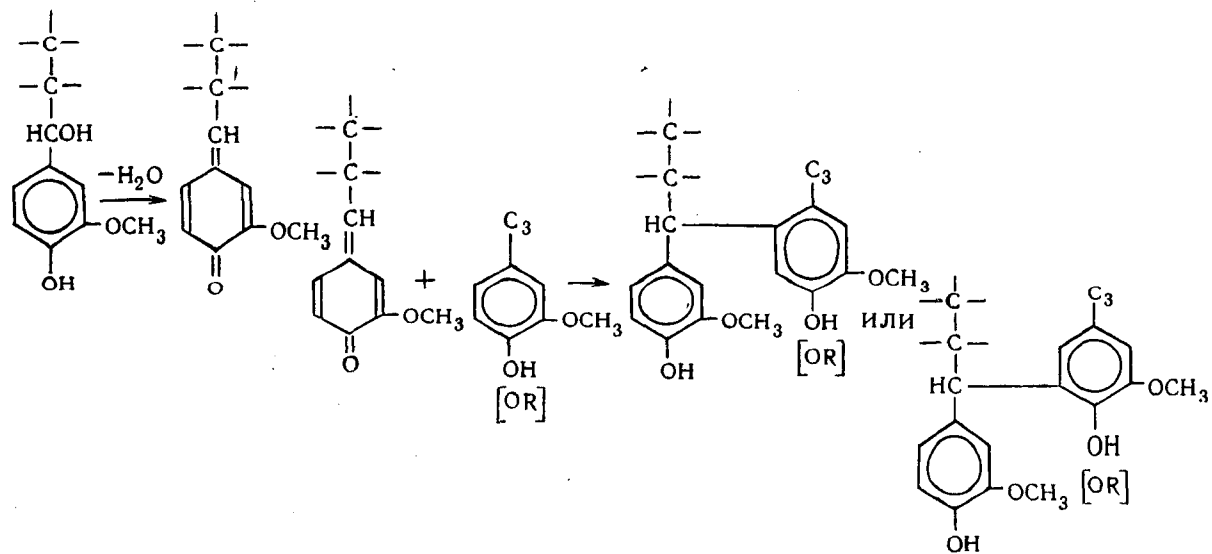
В щелочной среде конденсация группировок *n*-оксибензильового спирта происходит через промежуточный хинон метид (с. 196).

В сильноокислой среде может даже образоваться трехмерная сетка, последующая перестройка которой приводит к образованию в лигнине высококонденсированных ароматических структур, дающих при окислении поликарбоновые ароматические кислоты (см. с. 183).

Реакции конденсации имеют большое значение в процессах делигнификации древесины при получении из нее целлюлозы. Более подробно такие реакции будут рассмотрены в разделе, посвященном химизму этих процессов.

4.8. БИОСИНТЕЗ ЛИГНИНА

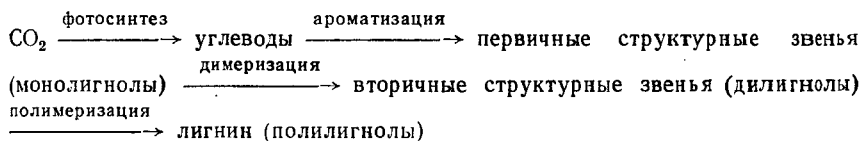
Лигнин является одним из основных веществ среди фенольных соединений, присутствующих в растениях. Вопрос о биосинтезе лигнина окончательно еще не решен, но в настоящее время благодаря работам Эрдтмана, Фрейденберга, Гибберта, Манской, Норда и др., накопилось уже довольно много сведе-



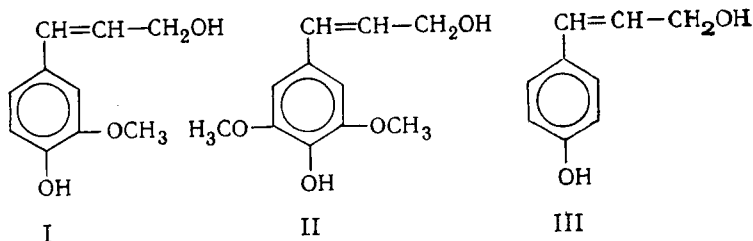
ний об этом процессе. Эти сведения помогают также понять и строение лигнина.

Считают, что ароматический полимерный лигнин — результат полимеризации простых мономерных единиц — первичных структурных звеньев, — протекающей с образованием из них промежуточных димерных вторичных структурных звеньев. Последние перед дальнейшей полимеризацией могут дополнительно модифицироваться. Ароматические же первичные структурные звенья образуются из углеводов.

Таким образом, общую схему процесса лигнификации можно представить следующим образом:



Исходными мономерными соединениями C_6 — C_3 (ароматическими предшественниками) лигнина в растениях являются кониферилловый (I), синаповый (II) и *n*-кумаровый (III) спирты

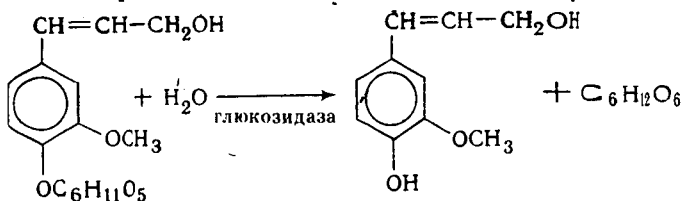


Эти вещества в растениях служат катализаторами анаэробного дыхания — процесса окисления органических соединений за счет кислорода воды. Они способны обратимо присоединять и отдавать водород. По мнению Манской, образование лигнина связано с нарушением дыхательной системы в клетках растений. Процесс лигнификации при этом рассматривается как процесс необратимого окисления фенольных соединений — катализаторов растительного дыхания. Необратимое окисление фенольных соединений происходит под действием окислительных ферментов — оксидаз (дегидрогеназ), присутствующих в растительных тканях. Манская считает, что исходными веществами при образовании лигнина являются глюкозиды конифериллового спирта (кониферин), синапового спирта (сирингин) и *n*-кумарового спирта. Эти глюкозиды находят в камбиальной ткани растений.

В камбиальной ткани окислительно-восстановительные процессы уравновешены и не наблюдается накопления продуктов окисления фенолов. В процессе одревеснения окислительные

процессы начинают преобладать над восстановительными, что и приводит к отложению лигнина.

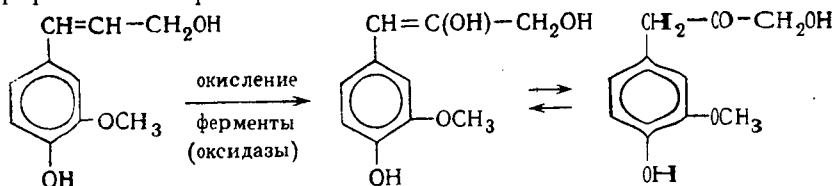
Все процессы, протекающие в растительной ткани при ее лигнификации, можно упрощенно представить следующим образом. Глюкозиды гидролизуются под влиянием фермента глюкозидазы с образованием глюкозы и соответствующего спирта.



кониферин

кониферилловый спирт

Образующийся спирт служит промежуточным веществом (катализатором) в цепи реакций, участвующих в процессе дыхания. Кониферилловый спирт в процессе дыхания окисляется в β -оксикониферилловый спирт, способный поглощать водород и переходить в β -оксигидрокониферилловый спирт. Последний, отдавая воду, снова превращается в кониферилловый спирт:

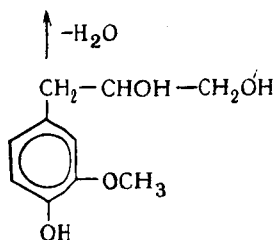


кониферилловый спирт

β -оксикониферилловый спирт

кетокониферил

β -оксиконифериллового спирта



β -оксигидрокониферилловый спирт

восстановление
ферменты
(гидрогеназы)

уплотнение

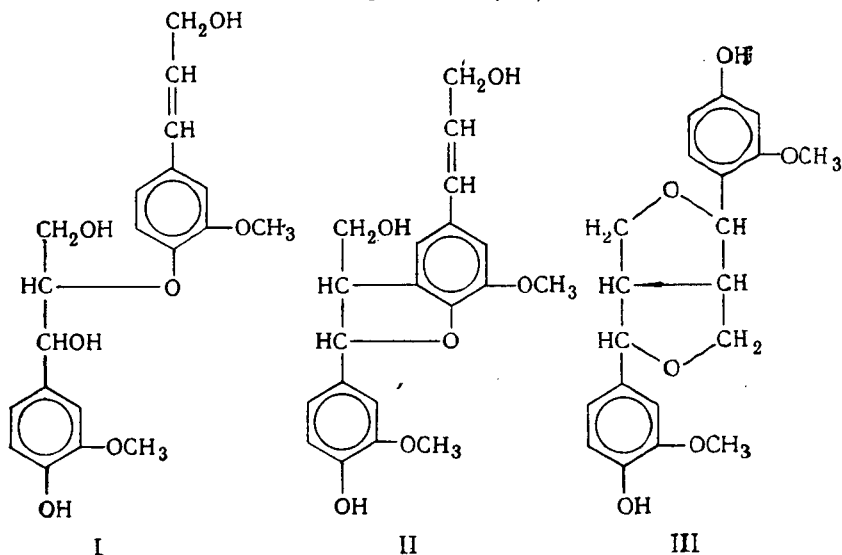
лигнин

При нарушении дыхания в этом цикле окислительные процессы начинают преобладать над восстановительными. Накапливающийся β -оксикониферилловый спирт начинает уплотняться и образует лигнин.

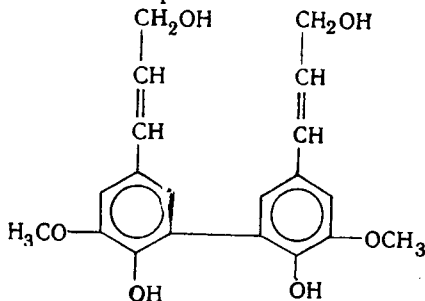
Данная схема образования лигнина нашла подтверждение в экспериментах Фрейденберга по получению искусственного

лигнина (дегидрополимеризата—ДГП). Фрейденберг обрабатывал кониферилловый спирт в разбавленных растворах ферментами с продувкой воздухом. Выделившийся светлый аморфный порошок по многим свойствам был очень похож на природный лигнин. Этот продукт был назван искусственным лигнином. Он сульфировался при действии растворов бисульфита, при обработке H_2SO_4 отщеплял формальдегид, давал красное окрашивание с раствором флороглюцина и т. д.

Фрейденбергу удалось, кроме того, выделить промежуточные димерные соединения, среди которых около 75% составляли β -кониферилловый эфир гваяцилглицерина (I), дегидрокониферилловый спирт (II) и пинорезинол (III)



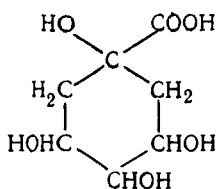
Кроме указанных димеров был также обнаружен бис-5-дегидрокониферилловый спирт



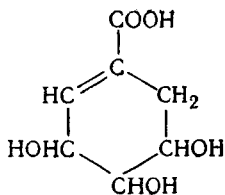
Эти димерные соединения можно рассматривать как вторичные структурные звенья лигнина (дилигнолы). Строение этих продуктов характеризует основные типы связей между фенилпропановыми единицами, предполагаемые в лигнине.

Многочисленные работы различных исследователей показали, что первая стадия в биосинтезе лигнина (образование ароматических структур из первичных продуктов фотосинтеза — углеводов) является общей для всех фенольных соединений, присутствующих в растениях. Из углеводов (глюкозы и других) могут получаться циклические соединения, которые далее превращаются в ароматические.

Определенную роль в этом процессе играют хинная (I) и шикимовая (II) кислоты.



I

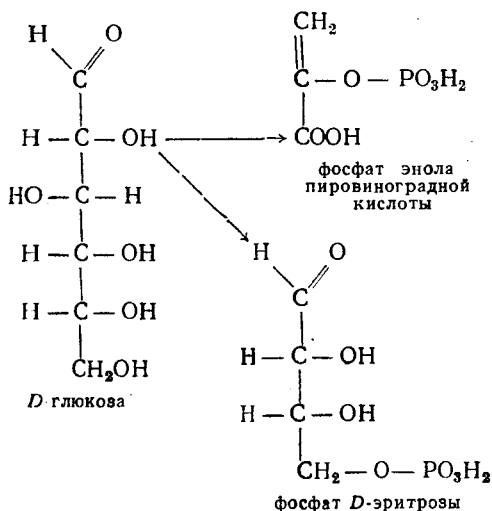


II

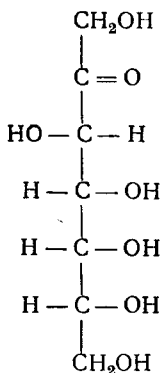
Эти кислоты служат промежуточными звеньями между углеводами и ароматическими соединениями. Хинная и шикимовая кислоты обнаружены в различных растениях, причем замечены определенные сезонные колебания в их содержании.

Участие моносахаридов в качестве исходных соединений в процессе биосинтеза лигнина подтверждено опытами с мечеными атомами (с введением в растения радиоактивной глюкозы и других сахаров).

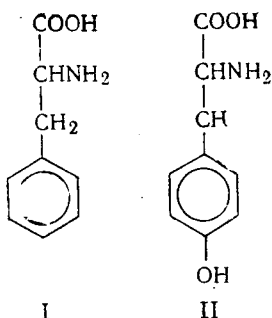
Превращение глюкозы (C_6) в шикимовую кислоту (C_7) объясняют образованием в процессе фотосинтеза гептозы — седогептулозы. Предполагают, что процесс расщепления глюкозы с образованием триозы и тетрозы может идти при участии фосфорной кислоты. *D*-глюкоза сначала фосфорилируется, а затем подвергается расщеплению (гликолизу), т. е. идет превращение $C_6 \rightarrow C_2 + C_4$; $C_6 \rightarrow 2C_3$.



Продукты расщепления глюкозы затем превращаются в седогептулозу
 $C_3 + C_4 \rightarrow C_7$



Затем происходит дальнейшее превращение седогептулозы в хиновую и далее шикимовую кислоту. Промежуточные ступени между этими соединениями и управляющие этими стадиями ферментные системы еще не изучены. По Норду, синтез ароматических предшественников лигнина подобен синтезу ароматических аминокислот — фенилаланина (I) и тирозина (II).

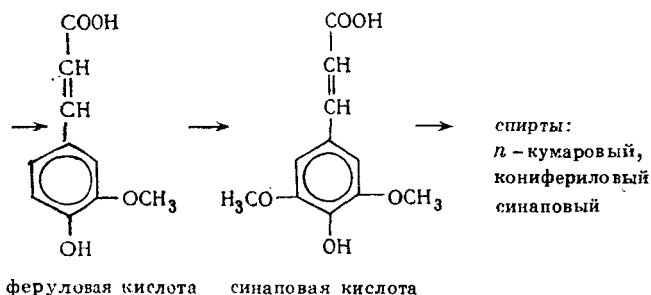
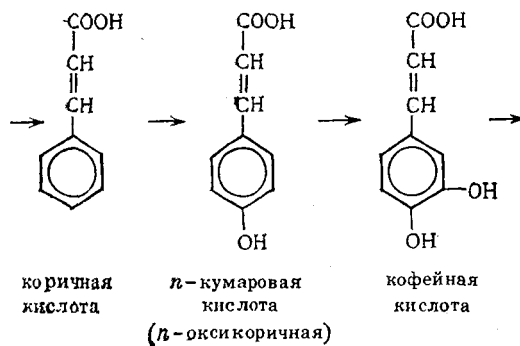
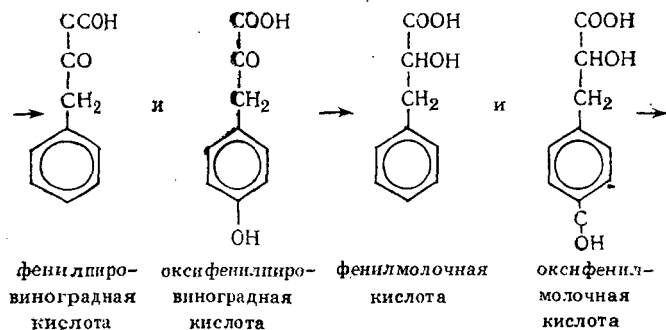
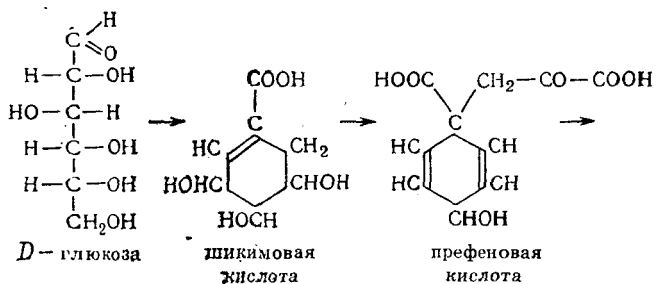


Как и при синтезе этих аминокислот, шикимовая кислота сначала превращается в префеновую кислоту, а последняя в фенилпировиноградную и *n*-оксифенилпировиноградную. Из этих кислот далее образуются фенилмолочная и оксифенилмолочная кислоты, а затем коричная кислота и ее производные — кумаровая (*n*-оксикоричная), кофейная, феруловая и синаповая кислоты. Кислоты восстанавливаются в соответствующие спирты, являющиеся первичными структурными звеньями лигнина.

Каждый из спиртов дает соответствующий тип лигнина: *n*-оксифенильный, гваяцильный или сингильный.

Метоксилирование (а также и деметоксилирование) может происходить на разных стадиях процесса.

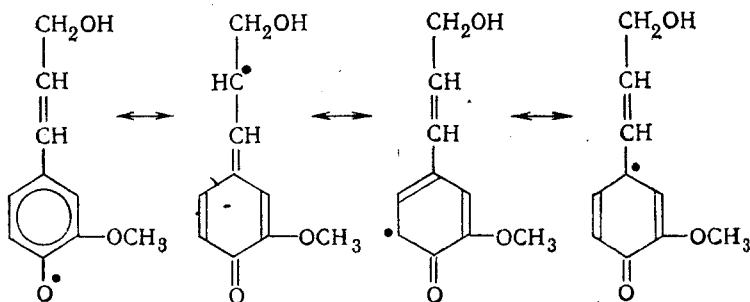
Источником метильных групп служит метионин, метоксильная группа которого переносится на ароматические структурные единицы лигнина в результате реакции *транс*-метилирования. Правильность этой схемы подтверждается экспериментами по введению в живые растения радиоактивных кислот (шикимовой, оксифенилпировиноградной; *n*-оксикоричной и феруловой).



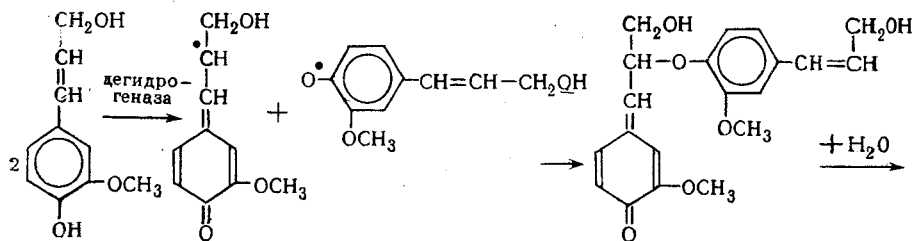
Фрейденберг, Манская и другие исследователи указывают также, что в качестве промежуточных соединений в синтезе структурных единиц лигнина участвуют и ароматические аминокислоты. Это предположение было подтверждено опытами с введением радиоактивных фенилаланина и тирозина. В растениях обнаружены соответствующие ферменты (фенилаланин-дезаминаза и тираза), которые способны катализировать превращение фенилаланина в коричную кислоту и тирозина в *п*-оксикоричную кислоту.

По мнению Эрдтмана и Фрейденберга, образование лигнина из кониферолового спирта представляет собой реакцию дегидрогенизационной полимеризации, которая идет через стадию образования свободных радикалов.

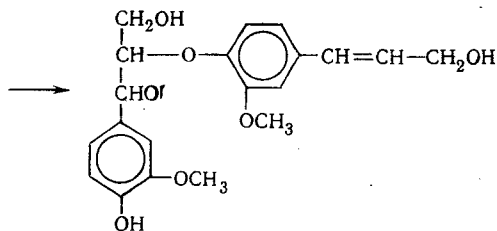
Под действием ферментов (лакказы и пероксидазы) в присутствии кислорода воздуха от исходного мономерного спирта отнимается водород (точный механизм его отнятия пока не установлен) и образуются мезомерные формы фенокислного радикала.



Радикалы рекомбинируются с образованием димерных хинонметидов, которые далее стабилизируются. Например, образование β -арилэфирной связи можно представить следующей схемой:

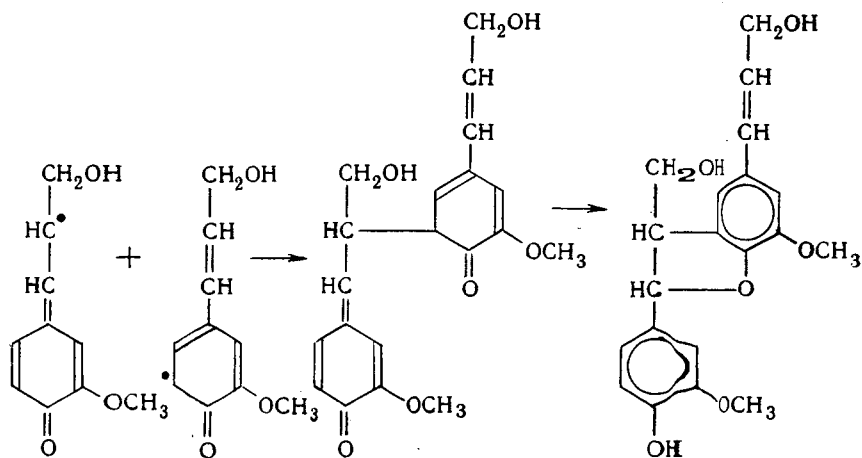


конифероловый спирт

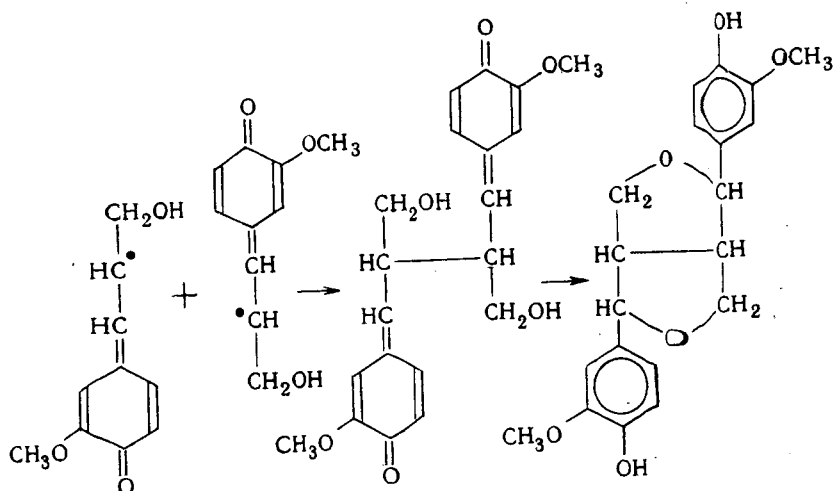


β -конифероловый эфир глицерина

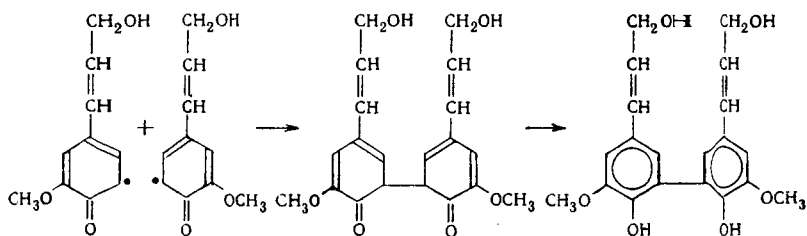
Подобным образом из соответствующих радикалов образуются дегидродиконифериловый спирт



и пинорезинол



Димер с углерод-углеродной связью 5—5 образуется рекомбинацией двух одинаковых радикалов:



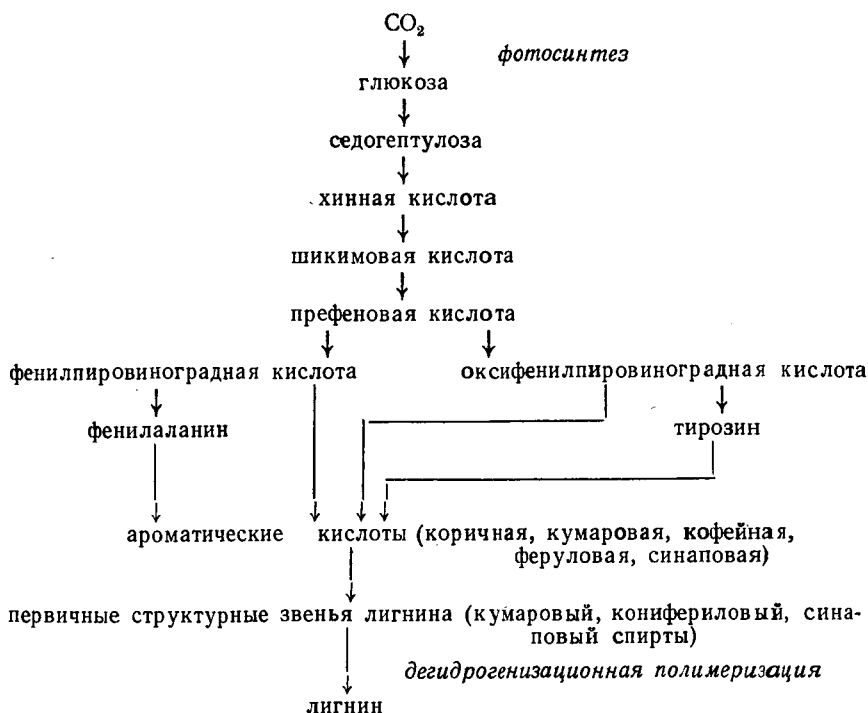
Сочетание соответствующих мезомерных радикалов обуславливает возможность образования углерод-углеродной связи β -1 и диарильной простой эфирной связи 4-O-5.

Вследствие высокой реакционной способности хинонметидов, кроме вышеуказанных превращений возможны различные реакции присоединения в α -положении с образованием простой эфирной связи, углерод-углеродной связи и химической связи с углеводом.

Димеры, теряя водород, снова переходят в соответствующие радикалы. За счет последующего сочетания димерных радикалов образуются тримеры, тетрамеры и другие олиголигнолы. Конечным продуктом является смесь полилигнолов — лигнин.

Подтверждением вышеуказанной теории образования лигнина из его предшественников являются опыты с меченым кониферином, содержащим радиоактивный углерод ^{14}C . После введения меченого кониферина в живое дерево из древесины можно было выделить радиоактивный лигнин. Так как при превращении кониферина в лигнин не происходит перестройки боковой цепи, то при нитробензольном окислении древесины получался радиоактивный ванилин, при этанолизе — радиоактивные кетоны Гибберта.

Таким образом, на уровне современных знаний процесс биосинтеза лигнина можно представить следующей общей схемой:



При синтезе лигнина в природе из первичных структурных звеньев имеет место известный элемент случайности. Молекулы лигнина не строятся так, как молекулы белков, с помощью матриц, обеспечивающих точное воспроиз-

ведение. Деятельность ферментов при биосинтезе лигнина ограничена по сравнению с биосинтезом белков. Происходит лишь дегидрирование мономеров с образованием радикалов под влиянием ферментов — дегидрогеназ. Остальные этапы синтеза протекают без участия ферментов. Роль лигнинов по сравнению с ролью белков менее ответственна, поэтому процесс биосинтеза лигнина и не является таким строгим. По-видимому, лигнин в одревесневших клеточных стенках играет как бы роль клея, что и предопределяет структуру лигнина. Она может быть менее правильной, менее регулярной.

5. ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДРЕВЕСИНЫ

К экстрактивным веществам относятся вещества, извлекаемые из древесины нейтральными растворителями (водой или органическими растворителями). Они содержатся главным образом в полостях клеток и в межклеточных пространствах, а также могут пропитывать и клеточные стенки.

Содержание экстрактивных веществ в древесине значительно колеблется, от 1 до 40% (например, в древесине квебрахо) и даже более, и зависит главным образом от породы, возраста, условий произрастания дерева и т. д. В обычных наших древесных породах содержание экстрактивных веществ невелико, в среднем 2—4%. Исключением является дуб, древесина которого содержит значительное количество дубильных веществ.

Несмотря на небольшое содержание, роль экстрактивных веществ в древесине очень велика. Они придают ей цвет, запах, вкус, иногда токсичность. От наличия экстрактивных веществ зависит сопротивление древесины нападению насекомых, поражению грибами, гниению.

Природа экстрактивных веществ очень разнообразна. Они включают почти все классы органических соединений.

Иногда экстрактивные вещества вызывают производственные затруднения при химической переработке древесины (например, смоляные затруднения в целлюлозно-бумажном производстве), но чаще они находят применение и дают ценные продукты.

Наибольшее значение имеют древесные смолы (смоляные кислоты), таниды (дубители) и эфирные масла (терпены и их производные). Кроме того, к экстрактивным веществам относятся красители, камеди (водорастворимые соединения углеводного характера), трополоны, жиры и жирные кислоты, фитостерины, алифатические углеводороды, циклические спирты, алкалоиды, белки, соли органических кислот и др.

Ни одна из пород древесины не содержит весь комплекс экстрактивных веществ, но, как правило, экстрактивные вещества родственных древесных пород обычно подобны по составу. Следует также заметить, что распределение экстрактивных веществ существенно колеблется внутри самого дерева. Сахара и

резервные питательные вещества, как и крахмал и жиры, находятся в заболонной древесине, а фенольные вещества обычно концентрируются в ядровой части. Различное содержание этих веществ наблюдается как по высоте ствола дерева, так и в древесине ствола и ветвей. Определенное различие в составе экстрактивных веществ имеется и в микроскопической структуре древесины. Жиры находятся в паренхимных клетках, особенно в клетках лучевой паренхимы, а смоляные кислоты накапливаются в смоляных ходах. Некоторые части дерева иногда имеют повышенное содержание экстрактивных веществ, например кора многих древесных пород, корни и др.

Для экстрактивных веществ древесины вследствие их разнообразия и сложности строения некоторых из них практически невозможно предложить единую классификацию. При подразделении их на отдельные группы обычно используют особенности химического строения и некоторые физические свойства. Поскольку состав экстрактивных веществ чрезвычайно разнообразен и количественное выделение отдельных компонентов связано с большими трудностями, в анализе древесины принято определять общее количество экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях, и общее количество веществ, растворимых в воде. При специальном изучении экстрактивных веществ проводят более детальное исследование с разделением их на фракции и выделением отдельных компонентов.

Состав извлекаемых из древесины веществ зависит от применяемого растворителя и условий экстракции. Поэтому экстрактивные вещества принято классифицировать по группам на основании последовательности их удаления. Очень часто при анализе экстрактивных веществ используют следующую классификацию: 1) летучие с паром, 2) растворимые в эфире, 3) растворимые в спирте, 4) растворимые в воде. Наиболее часто экстракцию древесины проводят холодной или горячей водой и такими органическими растворителями, как эфир, спирт, спиртобензольная смесь. При обработке водой извлекаются крахмал, пектины, неорганические соли, некоторые полисахариды, циклические спирты, красители, таниды и т. п. Органическими растворителями извлекаются жиры, смоляные и жирные кислоты, эфиры этих кислот, смолы, фитостерины, воски и т. п.

Вопросы, связанные с определением экстрактивных веществ, более подробно рассматриваются в книге «Практические работы по химии древесины и целлюлозы». Ниже будут рассмотрены лишь основные группы экстрактивных веществ.

5.1. СМОЛА И ЛЕТУЧИЕ МАСЛА

К древесной смоле принято относить вещества, не растворимые в воде, но растворимые в нейтральных органических

растворителях. К ним относят смоляные кислоты, жирные кислоты и их сложные эфиры, неомыляемые вещества. Хвойные породы древесины содержат значительно больше смолы, чем лиственные. Наибольшее содержание смолы имеет сосна. Смола лиственной древесины практически не содержит смоляных кислот. В смоле хвойной древесины они обычно составляют 30—40%. Жиров и жирных кислот в смоле хвойной древесины содержится 40—65%, а в смоле лиственной древесины 60—90%.

Содержание неомыляемых веществ значительно колеблется в различных породах древесины. К этим веществам относятся главным образом стеринны, высшие спирты, алифатические углеводороды и др. Состав этих веществ изучен еще недостаточно.

Древесную смолу подразделяют на смолу, присутствующую в смоляных ходах некоторых хвойных пород древесины,— живицу и смолу, содержащуюся в паренхимных клетках хвойных и лиственных пород древесины.

Живица, вытекаемая из смоляных ходов при подсочке хвойных деревьев, представляет собой раствор смоляных кислот в эфирном масле. Летучими, или эфирными, маслами называют содержащиеся в древесине вещества, которые имеют температуру кипения выше 100°C , но летучи при комнатной температуре и способны перегоняться с паром. К ним относится главным образом смесь терпенов и родственных им соединений, называемая скипидаром.

Для химической переработки наибольшее значение имеет живица сосны. При переработке живицы получают скипидар (отгоняют с водяным паром) и канифоль, состоящую из смоляных кислот и высококипящих нейтральных веществ. Для получения скипидара и канифоли используют также древесный (просмолившуюся) древесину в результате длительной подсочки) или пневый осмол. Осмол экстрагируют органическим растворителем и при перегонке полученного экстракта получают скипидар и канифоль.

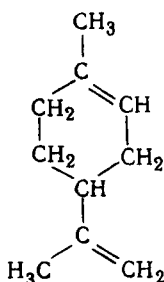
5.2. ТЕРПЕНЫ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СОЕДИНЕНИЯ

Все терпеновые углеводороды (монотерпены) обычно рассматривают как продукты полимеризации изопрена C_5H_8 . Терпеновые углеводороды подразделяются на монотерпены (собственно терпены) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, сесквитерпены $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, дитерпены $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$, тритерпены $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$ и политерпены $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$. Терпены могут быть ациклическими и циклическими соединениями.

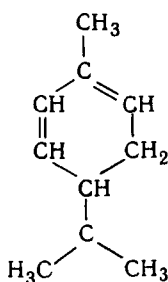
В природе также встречаются родственные терпеновым углеводородам дигидро- и дегидропроизводные, спирты, кетоны, смоляные кислоты, трополоны и стеринны.

Монотерпены $C_{10}H_{16}$ подразделяются на алифатические, моноциклические и бициклические терпены. Алифатические монотерпены содержат три двойные связи и не имеют циклов. Алифатические терпеновые углеводороды в природе встречаются редко, шире распространены их производные — спирты и альдегиды, часто являющиеся душистой основой растений.

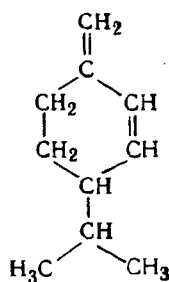
Моноциклические терпены содержат один цикл и две двойные связи. Из них наиболее распространены лимонен (I), α -(II) и β -феландрен (III):



I



II

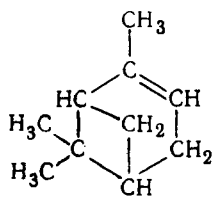


III

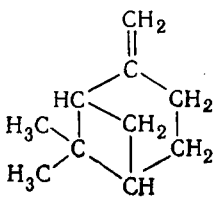
Лимонен — один из основных компонентов сосновой живицы. При изомеризации пиненов образуется дипентен — рацемическая смесь *d*- и *l*-лимонена. Она является хорошим растворителем.

Феландрены также содержатся в живичном скипидаре и других эфирных маслах.

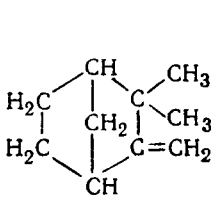
Бициклические терпены имеют два цикла и одну двойную связь. Основными их представителями являются α -пинен (I), β -пинен (II), камфен (III) и Δ^3 -карен (IV):



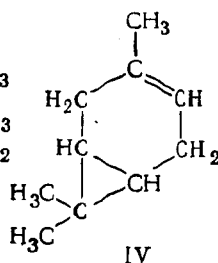
I



II



III



IV

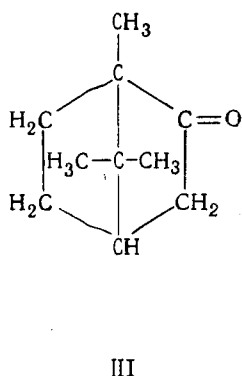
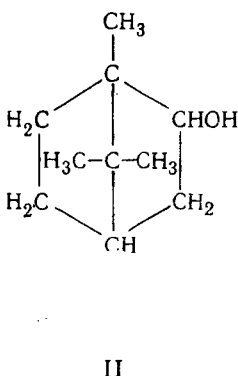
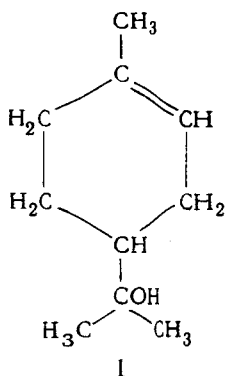
α -Пинен — главная составная часть скипидаров. Он способен ко многим химическим превращениям (окислению, изомеризации, полимеризации, реакциям присоединения и др.). Из α -пинена получают синтетическую камфару.

β -Пинен (или **нопинен**) встречается во многих летучих маслах вместе с α -пиненом. По своим свойствам он подобен α -пинену и легко в него изомеризуется. В некоторых скипидарах β -пинен является преобладающим компонентом.

Камфен является единственным кристаллическим бициклическим терпеном. Его находят в пихтовом масле и других эфирных маслах. Он легко претерпевает реакции изомеризации. Камфен образуется как промежуточный продукт при синтезе камфары из пинена.

Δ^3 -Карен содержится во многих скипидарах. Он легко окисляется и осмоляется на воздухе, но устойчив к нагреванию.

Большее значение имеют некоторые кислородсодержащие производные монотерпенов, которые содержатся в скипидарах (в их высококипящих фракциях). Из таких соединений следует отметить α -терпинеол (I), борнеол (II) и камфару (III).



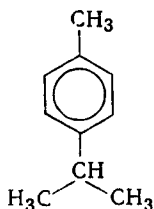
Терпинеол находят в сосновом масле и других эфирных маслах. Это твердый кристаллический продукт, который широко используется в качестве душистого вещества (например, при изготовлении одеколонов).

Борнеол образуется при гидратации α -пинена и легко окисляется в камфару. Его эфир борнилацетат встречается в некоторых эфирных маслах, главным образом в пихтовом.

Камфара в природе встречается довольно часто, но особенно богат ею камфарный лавр, из древесины которого и извлекают природную камфару. В настоящее время основное количество камфары вырабатывается синтетически из скипидара. Она применяется в качестве пластификатора нитроцеллюлозы, в медицине и др.

Монотерпены при сульфитной варке могут частично претер-

певать изомеризацию и дегидрогенизацию и превращаться при этом в *n*-цимол

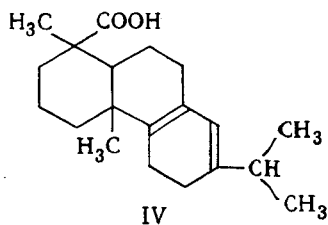
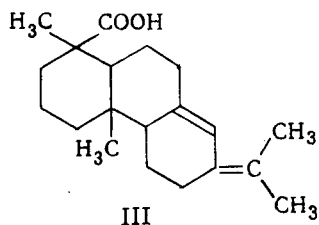
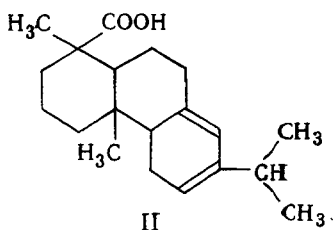
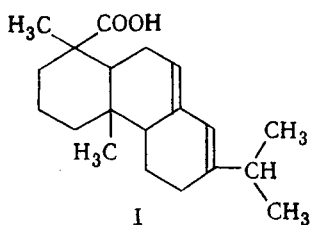


5.3. СМОЛЯНЫЕ КИСЛОТЫ

Смоляные кислоты $C_{19}H_{29}COOH$ рассматривают как производные дитерпенов $C_{20}H_{32}$. Сами дитерпены в природе встречаются сравнительно редко.

В живицах различных видов хвойных деревьев содержится трудно разделяемая смесь изомерных смоляных кислот. Смоляные кислоты живицы чрезвычайно неустойчивы; при нагревании они легко изомеризируются. Кислоты, содержащиеся в живице, называют первичными, а измененные — вторичными. Таким образом, канифоль, остающаяся после отгонки с паром скипидара из живицы, представляет собой смесь первичных и вторичных кислот.

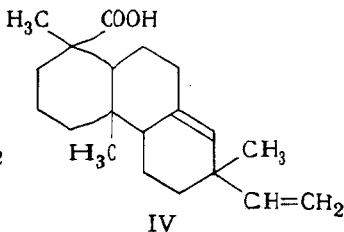
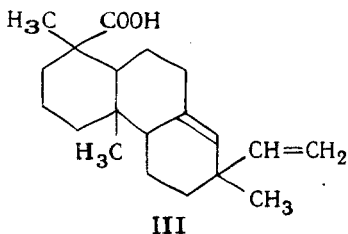
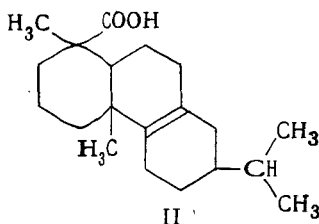
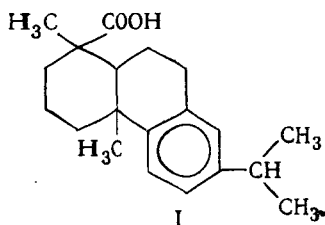
Смоляные кислоты в своей структуре содержат частично восстановленную циклическую систему фенантрена. Их подразделяют на кислоты типа абиетиновой и типа пимаровой. К первому типу относятся абиетиновая (I), левопимаровая (II), неоабиетиновая (III) и палюстровая (IV) кислоты. Они различаются положением двойных связей



Левопимаровая кислота является главной смоляной кислотой сосновой живицы. При нагревании она изомеризуется в абиетиновую кислоту и поэтому в канифоли она практически отсутствует. Абиетиновая кислота преобладает в смоляных кислотах канифоли. Считают, что она не встречается в первичных кислотах живицы. Неоабиетиновая и палюстровая кислоты содержатся как в живице, так и в канифоли. При продолжительном нагревании они частично изомеризуются в абиетиновую кислоту.

Кислоты абиетинового типа при нагревании могут претерпевать диспропорционирование с образованием дегидроабиетиновой (I) и дигидроабиетиновой кислот (II). Эти кислоты часто находят в живице и канифоли.

К кислотам пимарового типа относятся пимаровая (III) (декстропимаровая) и изопимаровая, или изодекстропимаровая (IV)

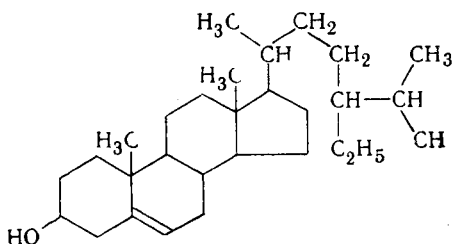


Они более устойчивы к окислению, чем кислоты абиетинового типа, и относятся к первичным смоляным кислотам.

5.4. СТЕРИНЫ

Стерины (фитостерины) представляют собой тетрациклические вторичные спирты. Они содержат от 27 до 29 атомов углерода, но часть их циклической системы подобна структуре смоляных кислот, а часть боковой цепи состоит из единиц изопен-

тана. Из фитостеринов наибольшее значение имеет β -ситостерин.



Фитостерины входят в состав нейтральных веществ таллового масла. Применяются они в медицине, парфюмерии.

5.5. ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

В свежесрубленной древесине основная масса жирных кислот находится в виде сложных эфиров — жиров и частично восков. При хранении древесины происходит частичное омыление этих эфиров с образованием свободных жирных кислот.

Жирные кислоты подразделяются на насыщенные и ненасыщенные. Наиболее распространены следующие кислоты: лауриновая $C_{11}H_{23}COOH$, миристиновая $C_{13}H_{27}COOH$, пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$, арахидовая $C_{19}H_{39}COOH$, бегеновая $C_{21}H_{43}COOH$, лигноцериновая $C_{23}H_{47}COOH$, пальмитолеиновая $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, олеиновая $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, линолевая $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, линоленовая $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, элестеариновая $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$.

Из них обычно преобладают ненасыщенные кислоты — олеиновая и линолевая. Из насыщенных кислот чаще встречаются стеариновая и пальмитиновая.

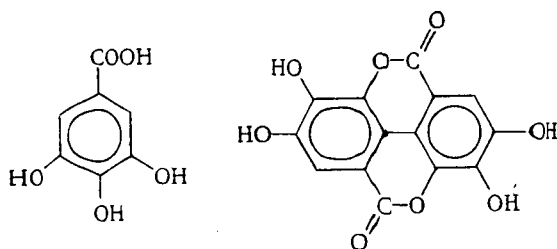
5.6. ТАНИИДЫ

Таннины (дубильные вещества) — это группа водорастворимых экстрактивных веществ, являющихся растительными дубителями, т. е. веществами, способными превращать сырую кожу в дубленую.

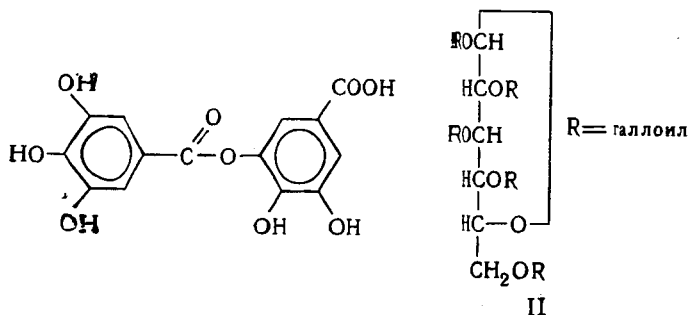
Они содержатся главным образом в коре многих древесных пород и частично в самой древесине (например, в древесине дуба).

В химическом отношении таниды весьма разнообразны, но в основном это вещества фенольного характера. По общепринятой классификации их подразделяют на гидролизуемые и конденсированные.

Гидролизуемые таниды являются сложными эфирами сахаров и фенолкарбоновых кислот. Их подразделяют на галлотаниды, которые при гидролизе дают галловую кислоту, и эллаготаниды, дающие при гидролизе кроме галловой эллаговую кислоту.



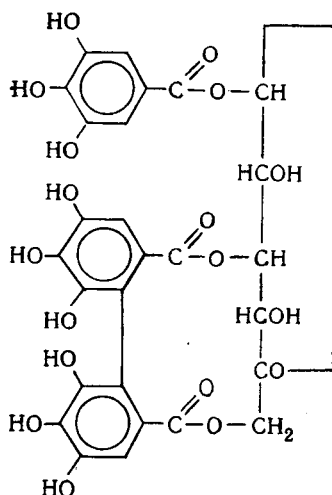
Из галлотанидов наибольшее значение имеет китайский таннин (дубильная кислота), а также турецкий таннин. Китайский таннин — это смесь, содержащая галловую и *мета*-дигалловую (*I*) кислоты, пентагаллоилглюкозу (*II*) и в качестве основного компонента (около 70 %) галлотаннины, представляющие собой пентагаллоилглюкозу, к которой присоединены депсидными связями еще три или четыре галлоильные группы.



Депсидами называют сложные эфиры фенолкарбоновых кислот, например *мета*-дигалловую кислоту.

В растениях встречается довольно много разнообразных эллаготанидов: корилагин, югланнин, хебулаговая, неохебулаговая, хебулиновая, неохебулиновая кислоты и др. В качестве

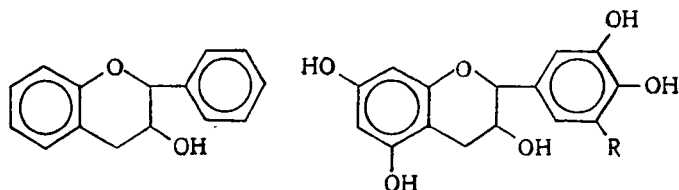
примера приводим один из простейших эллаготаннидов — корилагин



Галло- и эллаготанниды очень часто встречаются вместе и не исключена возможность, что эллаготанниды образуются из галлотаннидов путем окислительного сочетания галлоильных групп.

Конденсированные таннины (флобафены) не способны к гидролизу на более простые соединения. Наоборот, при обработке кислотой они склонны к дальнейшей полимеризации. Основные конденсированные таннины условно классифицируются по родственным им многоатомным фенолам, присутствующим вместе с таннидами в древесине.

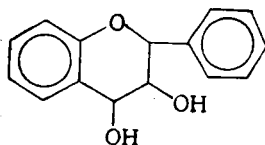
1. Конденсированные таннины, родственные флаван-3-олам (катехин, галлокатехин и др.)



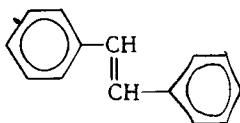
флаван-3-ол

катехин ($R=H$); галлокатехин ($R=OH$)

2. Конденсированные таннины, родственные флаван-3,4-диолам



3. Конденсированные таниды, родственные оксистильбенам, т. е. производным стильбена (ниже приведена формула стильбена) с гидроксильными группами в различных положениях



стильбен

4. Другие конденсированные таниды, состоящие из различных единиц многоатомных фенолов или представляющие собой сложные смеси.

6. ХИМИЗМ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Процесс получения целлюлозы из древесины (варка целлюлозы) заключается в удалении лигнина, большей или меньшей части (в зависимости от назначения целлюлозы) гемицеллюлоз, а также экстрактивных веществ. При этом древесину в виде щепы обрабатывают варочными растворами при повышенных температуре и давлении. Поскольку основной целью любого варочного процесса является удаление лигнина, химизм реакций, протекающих при получении целлюлозы, рассматривают обычно с точки зрения взаимодействия именно этого компонента древесины с варочными реагентами (делигнификация древесины). Наряду с лигнином в варочный раствор переходят значительная часть гемицеллюлоз и экстрактивные вещества, при этом частично разрушается также и целлюлоза. Таким образом, варочный раствор воздействует на весь комплекс веществ древесины.

Основными способами получения целлюлозы являются щелочные (сульфатный и натронный) и сульфитные варочные процессы.

В литературе описан богатый экспериментальный материал по химизму процессов, протекающих при этих способах получения целлюлозы. Однако, несмотря на значительные успехи, достигнутые в этом направлении особенно за последние 15—20 лет, многие вопросы, касающиеся взаимодействия лигнина с компонентами варочных растворов, все еще трактуются неоднозначно. Это объясняется прежде всего довольно ограниченными представлениями о строении лигнина, а также сложностью химических и физико-химических процессов, протекающих при получении целлюлозы из древесины. Некоторые из этих процессов конкурируют между собой, и их действие накладывается друг на друга. Так, наряду с реакциями деструкции лиг-

нина, способствующими его распаду на низкомолекулярные фрагменты и, следовательно, растворению его в варочной жидкости, идут процессы конденсации, приводящие к увеличению молекулярной массы.

На химические превращения лигнина оказывают влияние его доступность для варочных реагентов, морфологическая структура волокна, углеводные компоненты древесины, их связь с лигнином и т. п. К сожалению, современный уровень знаний в этой области и существующие методы исследования не позволяют рассматривать в комплексе все физико-химические и химические процессы, происходящие при варке целлюлозы.

Любой варочный процесс является гетерогенным. Поэтому скорость его определяется не только скоростью химической реакции, но и скоростью проникновения реагирующих веществ из варочного раствора к поверхности, на которой происходит химическая реакция, а также скоростью обратной диффузии продуктов реакции из реакционной зоны. В соответствии с этим варочный процесс можно разделить на следующие стадии:

- 1) перенос варочных реагентов внутрь щелы (пропитка щелы варочным раствором);
- 2) адсорбция варочных реагентов реакционной поверхностью древесины;
- 3) химические реакции варочных реагентов с компонентами древесины;
- 4) десорбция образовавшихся продуктов реакции с реакционной поверхности древесины;
- 5) диффузионный перенос продуктов реакции из древесины в раствор.

Эти стадии процесса протекают с различной скоростью. Скорость процесса в целом будет определяться стадией, идущей с наименьшей скоростью. Однако установить стадию, лимитирующую скорость варочного процесса, очень трудно из-за его сложности и многообразия влияющих на него факторов. Основными факторами варочного процесса являются концентрация и природа варочных реагентов, температура, продолжительность процесса, а также размеры щелы.

В учебнике будут рассмотрены лишь химические реакции варочных реагентов с компонентами древесины при основных способах варки.

6.1. ХИМИЯ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

Сульфитные варочные процессы — это обработка щелы варочными растворами, содержащими свободную сернистую кислоту и ее соли, при температуре 120—150° С. Катионами в этих солях могут быть кальций (нерастворимое основание), магний (полурстворимое основание), натрий и аммоний (растворимые основания).

Использование различных оснований дает возможность варьировать сульфитный варочный процесс. Сульфитные варочные процессы подразделяют следующим образом:

1. Сульфитная варка (кислая сульфитная варка), которая проводится при pH 1,5—3,0. Варочный раствор содержит бисульфиты и избыток растворенного SO_2 . Применяется любое основание.

2. Бисульфитная варка, которая проводится при pH 4,0—5,0. Варочный раствор содержит бисульфиты натрия, магния или аммония.

3. Моносульфитная (нейтрально-сульфитная) варка, которая проводится при pH 6,0—9,5. Варочный раствор содержит сульфиты и бисульфиты натрия, магния или аммония.

4. Варка с водным раствором SO_2 .

5. Ступенчатые варки с различными комбинациями ступеней.

В зависимости от применяемого способа получается техническая сульфитная целлюлоза с различными выходами и содержанием остаточных лигнина и гемицеллюлоз, а следовательно, и с различными качественными показателями.

Распределение компонентов древесины в клеточной стенке оказывает влияние на скорость делигнификации. В ходе варочного процесса происходят изменения в распределении компонентов. Доступность для варочных реагентов клеточных стенок прежде всего зависит от их пористости. Установлено, что наибольшей пористостью обладает вторичная стенка клеточной оболочки, наименьшей — срединная пластинка. При этом лигнин срединной пластинки и первичной стенки отличается по физической структуре от лигнина вторичной стенки. Полагают, что эти лигнины также различаются по химическому составу и строению.

При соприкосновении древесины с варочным раствором последний начинает проникать в гетерокапиллярную структуру древесины, причем вдоль волокон раствор проникает примерно в 50—100 раз быстрее, чем в поперечном направлении. В первую очередь варочный раствор проникает в лучевые клетки и далее диффундирует через мембраны пор в полости других клеток. Сначала он приходит в контакт со вторичной стенкой, затем с первичной и в последнюю очередь со срединной пластинкой и вызывает делигнификацию этих слоев клеточной стенки.

Сначала более быстро удаляется лигнин вторичной стенки, где концентрация его снижается до 50% от первоначальной, что соответствует его содержанию во вторичной клеточной стенке, равному примерно 6%. При этом растворяется около 30% лигнина срединной пластинки. Если принять начальное содержание лигнина в срединной пластинке равным 70%, то после удаления 30% лигнина содержание его в срединной пластинке будет составлять около 49%. Разная скорость удаления лигнина вторичной стенки и срединной

пластинки обусловлена различной устойчивостью этих лигнинов к растворению в варочной жидкости. Затем скорость удаления лигнина срединной пластинки резко увеличивается, что, по-видимому, связано с расщеплением срединной пластинки. После удаления из древесины 80% лигнина остаточный лигнин сохраняется преимущественно во вторичной стенке и углах клетки.

Варку обычно заканчивают при степени делигнификации 90—95% во избежание потерь в выходе и прочности целлюлозы.

6.1.1. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЛИГНИНА ПРИ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ

При делигнификации древесины в процессе сульфитной варки с лигнином одновременно протекают три основные реакции: сульфирование, гидролитическая деструкция и конденсация.

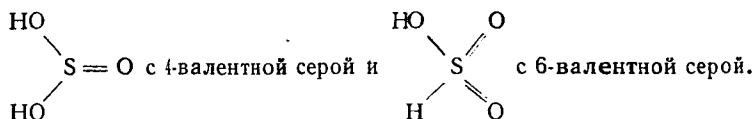
По мнению большинства исследователей, эти реакции являются гетеролитическими, протекающими под воздействием нуклеофильных реагентов, атакующих боковую цепь. Из этих реакций первые две способствуют растворению лигнина. Для гидролитической деструкции лигнина, а также для расщепления его связей с углеводами необходимо создание кислой среды. Однако кислая среда оказывает и противоположное действие, приводя к конденсации лигнина, которая препятствует его растворению и снижает реакционную способность по отношению к сульфированию. Реакции конденсации усиливаются с повышением температуры и кислотности среды. Кроме химических реакций конденсации под влиянием кислой среды в лигнине могут наблюдаться и физико-химические (коллоидно-химические) изменения, также приводящие к снижению растворимости и реакционной способности. Все процессы, препятствующие растворению лигнина и снижающие его реакционную способность, называют инактивацией лигнина.

Если инаktivация лигнина происходит в очень сильной степени, то лигнин не сульфuriруется и не растворяется (так называемая «черная варка»). Инаktivация лигнина под действием кислой среды и повышенной температуры особенно интенсивно идет в тот период, когда в лигнине еще отсутствуют сульфогруппы. Введение же в лигнин даже небольшого количества сульфогрупп (сульфирование) повышает его устойчивость к влиянию кислой среды.

Таким образом, сульфирование и инаktivация лигнина являются конкурирующими процессами. Результаты варки будут зависеть от того, какой из этих процессов преобладает.

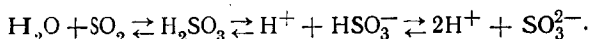
Сульфирование лигнина. При нагревании древесины с растворами бисульфита и свободной сернистой кислотой в лигнин вводятся сульфогруппы SO_3H . Этот процесс называется сульфированием.

При сульфитной варке реагентом в реакции сульфирования лигнина является сернистая кислота H_2SO_3 , для которой считают возможным существование двух структур:



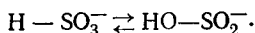
Средние соли (сульфиты) соответствуют первой форме, кислые соли (бисульфиты), вероятнее, второй.

В водном растворе SO_2 одновременно имеют место следующие равновесия:

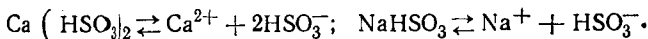


При сульфитной варке (т. е. в кислой среде) сернистая кислота ведет себя как одноосновная.

Ион бисульфита, являющийся нуклеофильным реагентом, может существовать в обеих таутомерных формах:

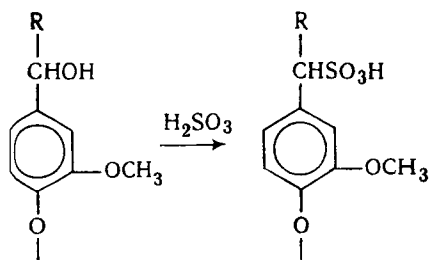


В растворе бисульфита существует равновесие:



Слабая сернистая кислота диссоциирует незначительно, поэтому концентрация ионов бисульфита определяется концентрацией бисульфита NaHSO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ и т. д., т. е. содержанием основания.

Еще в 30-х гг. Хегглунд высказал предположение, которое в дальнейшем было поддержано большинством исследователей, что сульфирование лигнина начинается в твердой фазе с образованием твердой лигносульфоновой кислоты. Во второй стадии варки в результате гидролитической деструкции лигносульфоновая кислота превращается в растворимую форму и переходит в раствор в виде солей — лигносульфонатов. Окончательно механизм реакции сульфирования лигнина еще не установлен. По мнению Холмберга, в реакции сульфирования принимают участие группировки бензильного спирта или его эфира. При этом сульфогруппа встает на место бензильного спиртового гидроксила.



По современным воззрениям, наиболее реакционноспособным к воздействию нуклеофильных реагентов, в частности ионов HSO_3^- , является α -положение.

Гипотеза Холмберга получила дальнейшее развитие в работах шведских и финских химиков — Хегглунда, Эрдмана, Адлера, Гирера и др.

Процесс сульфирования лигнина в древесине протекает сначала довольно быстро, затем замедляется, причем тем в большей степени, чем выше pH варочного раствора.

На основании изучения кинетики сульфирования в кислой и нейтральной средах Хегглунд и Эрдман разделили сульфлирующиеся группы лигнина на два типа (А и В), различающиеся по реакционной способности.

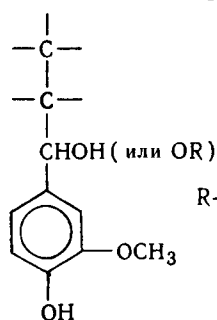
Группы А сульфировуются при любом pH; при их сульфировании вводится около 0,3 атома S на одну фенилпропановую единицу. В кислой среде (при pH меньше 3,5) группы А легче реагируют с фенолами, чем сульфировуются, и легко конденсируются с фенольными экстрактивными веществами древесины, что делает невозможным проведение кислой сульфитной варки древесины с высоким содержанием смолистых веществ.

Группы В сульфировуются в сильнокислой среде; при pH больше 3,5 с сульфитным варочным раствором не реагируют или реагируют очень медленно. При их сульфировании вводится около 0,7 атома S на фенилпропановую единицу.

Дальнейшие исследования показали, что часть групп А в нейтральной и слабощелочной средах сульфировается быстро, а другая часть — медленно. В соответствии с этим группы А разделены на группы X и Z, которые содержатся примерно в равных количествах (по 0,15 группы).

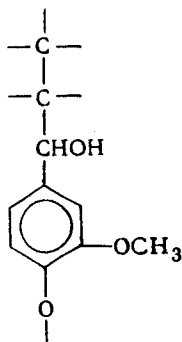
Природа сульфлирующихся групп установлена на основании сравнения кинетики сульфирования лигнина и моделей.

Группы X в основном представляют собой группировки бензилового спирта (или его эфира) со свободным гидроксильном в *n*-положении. Группы Z — это группировки бензилового спирта с этерифицированным фенольным гидроксильном.



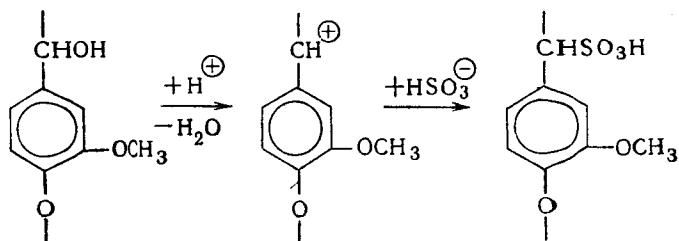
группы X

R — алкил или арил

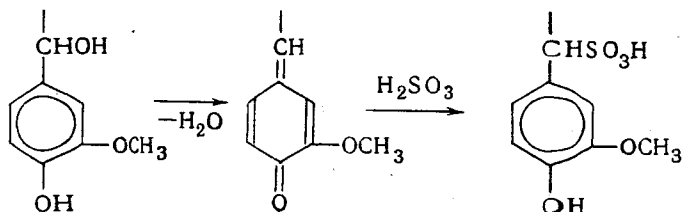


группы Z

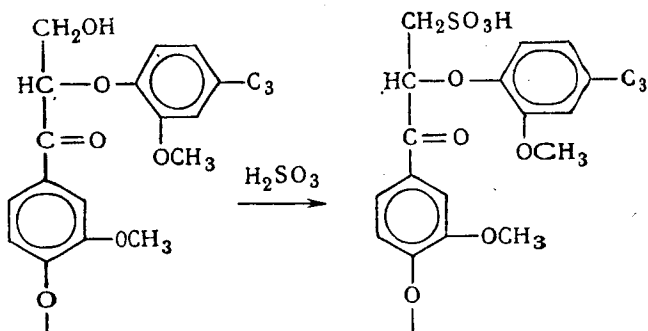
Согласно современным воззрениям реакция сульфирования группировок бензилового спирта (или его эфира) в группах X и Z в кислой среде идет с образованием промежуточного иона карбония



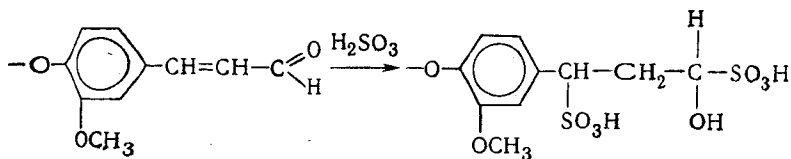
В нейтральной и щелочной средах (моносульфитная варка) группировки *p*-оксibenзилового спирта (или его эфира) в группах X образуют промежуточный хинонметид



Кроме того, в нейтральной и слабощелочной средах быстро сульфуются, т. е. должны быть отнесены к группам X, и другие структуры, в том числе структуры, содержащие реакционноспособный гидроксил в γ -положении, например

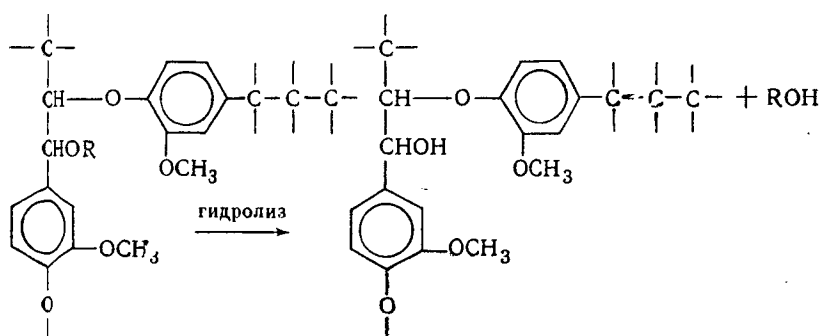


В нейтральной среде могут сульфироваться и группировки кониферилового альдегида по двойным связям и по альдегидным группам

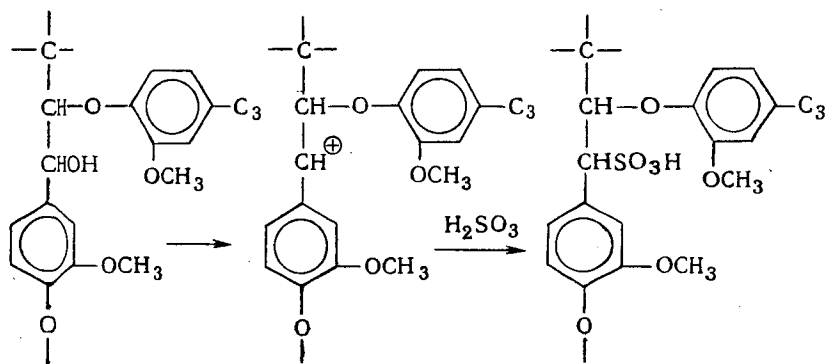


По-видимому, карбонильные группы играют определенную роль в сульфировании. Двойные связи могут образоваться в процессе варки в результате реакции элиминирования, например путем отщепления молекулы воды.

По мнению Линдгрена и Микавы, группа В представляет собой группировку бензилового эфира с замещенным фенольным гидроксидом и, кроме того, имеет заместителя в β -положении. В результате кислотного гидролиза группа В переходит в группу В'.

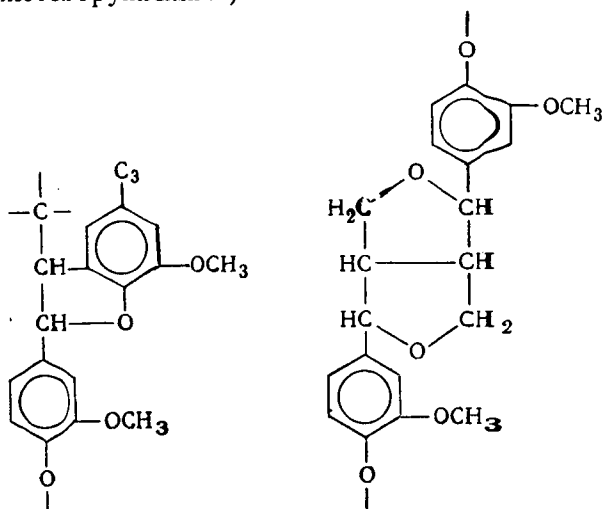


Группа В' отличается от группы Z строением боковой цепи — наличием заместителя в β -положении. Она может сульфироваться в нейтральном растворе, но из-за наличия заместителя в β -положении группа В' менее реакционноспособна, чем группа Z. Реакция сульфирования группы В' идет подобно реакции сульфирования группы Z, т. е. с образованием промежуточного иона карбония.



Кроме того, к группам В принадлежат другие структуры с этерифицированными фенольными гидроксидными группами, например фенилкумариновые структуры и структуры пинорезинола

(аналогичные структуры со свободными фенольными гидроксильными являются группами X):

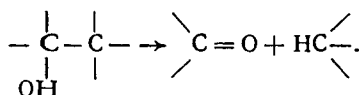


Таким образом, по реакционной способности сульфлирующиеся группы лигнина можно расположить в следующий ряд:



Эти представления о природе сульфлирующихся групп лигнина подтверждены многими экспериментами, они объясняют основные явления, наблюдающиеся при сульфитной варке.

Гидролитическая деструкция лигнина. В первой стадии сульфирования образуется твердая лигносульфоновая кислота, содержащая около 0,3 сульфогруппы на одну фенилпропановую единицу. При ее образовании расщепляется очень небольшое число связей между мономерными единицами, и поэтому твердая лигносульфоновая кислота остается в виде агрегата с поперечными связями, нерастворимого в варочной жидкости. При варке с основанием эта кислота находится в древесине в виде соли. При сульфитной варке происходит гидролитическая деструкция связей лигнина с углеводами, а также связей нециклического бензильного простого эфира и простых эфирных связей в β -положении. При этом макромолекулы лигнина распадаются на фрагменты, растворимые в варочной жидкости. Возможно, что деструкция лигнина сопровождается и разрывом некоторых углерод-углеродных связей. Механизм такого расщепления дать еще невозможно, но можно, например, предполагать, что оно должно облегчаться при наличии гидроксильных групп:



Какой из процессов — сульфирование или гидролиз — определяет скорость делигнификации, зависит от условий варки. При низкой кислотности варочного раствора скорость делигнификации определяется скоростью гидролитической деструкции, а при высокой кислотности скорость делигнификации может быть обусловлена и скоростью сульфирования.

При сульфитной варке в производственных условиях кинетика процесса усложняется частичным расщеплением варочных реагентов и побочными реакциями их с другими компонентами древесины.

Во время делигнификации в варочный раствор в первую очередь переходят макромолекулы лигнина с меньшей молекулярной массой, так как они быстрее диффундируют в раствор, чем более крупные фрагменты. По мере протекания процесса делигнификации средняя молекулярная масса растворенных лигносульфонатов возрастает за счет постепенного перехода более крупных фрагментов в варочный раствор, чему способствует увеличение диаметра капиллярных пространств в древесине после постепенного удаления гемицеллюлоз. Максимальная средняя молекулярная масса достигается при удалении из древесины около 90% лигнина. Растворенные лигносульфонаты подвергаются дальнейшему гидролизу. При этом средняя молекулярная масса снижается и достигает минимума после разрыва всех способных к гидролизу связей.

Однако в течение всего процесса делигнификации наряду с реакциями гидролитической деструкции протекают реакции конденсации. Поэтому после достижения минимальной средней молекулярной массы становится заметным ее увеличение. При длительном нагревании в кислой среде могут даже образовываться водонерастворимые лигносульфонаты. В отработанном сульфитном щелоке наряду с низкомолекулярными лигносульфонатами (M около 500) содержатся лигносульфонаты с очень высокой молекулярной массой (800 000 и более). Высокомолекулярные лигносульфонаты можно выделять из щелока высадиванием, осаждением аминами, диализом или электродиализом.

Конденсация лигнина. Как уже отмечалось, в процессе сульфитной варки наряду с реакциями сульфирования и гидролитической деструкции, способствующими переходу лигнина в раствор, идут конкурирующие реакции конденсации, снижающие реакционную способность лигнина по отношению к сернистой кислоте и ее солям и препятствующие его растворению.

Следует заметить, что обработка древесины в кислой среде не прекращает реакцию лигнина с сульфитным варочным раствором, а лишь сильно замедляет ее. Для растворения инактивированного лигнина необходимо введение в него большего количества серы.

В мягких условиях кислотной обработки древесины химических изменений лигнина может и не быть. В этом случае инактивация лигнина, по-видимому, связана лишь с коллоидно-химическими изменениями. Частицы лигнина под влиянием кислоты собираются в более крупные агрегаты (коалесценция), и поэтому он становится менее доступным действию сульфитных варочных растворов. При длительной сульфитной варке такой уплотненный лигнин пептизируется и переходит в раствор.

В более жестких условиях кислотной обработки древесины решающую роль играют химические изменения лигнина, обусловленные реакциями конденсации с образованием поперечных углерод-углеродных связей. Реакция конденсации лигнина в кислой среде идет по механизму, приведенному на с. 195, с образованием новых углерод-углеродных связей в положениях α -5 и α -6.

Кроме реакции конденсации по вышеуказанному механизму, по мнению В. М. Резникова, могут протекать реакция элиминирования с образованием в лигнине α - и β -двойных связей и как побочная при этом процессе реакция образования мостичных С—С связей между боковыми цепями («средкая сшивка»). Подобным образом реагируют и группировки кониферилового альдегида.

При образовании только одной поперечной связи между двумя молекулами лигнина молекулярная масса удваивается (элементный состав практически не изменяется), что резко снижает растворимость продукта конденсации.

Сульфогруппы блокируют активные гидроксилы бензильного спирта и тем самым препятствуют протеканию реакций конденсации. В определенных условиях, например при недостаточном сульфировании и высокой кислотности среды, реакции конденсации могут совершенно затормозить растворение лигнина. Основание в варочном растворе регулирует кислотность среды и концентрацию ионов бисульфита и тем самым способствует протеканию реакций сульфирования, а не конденсации.

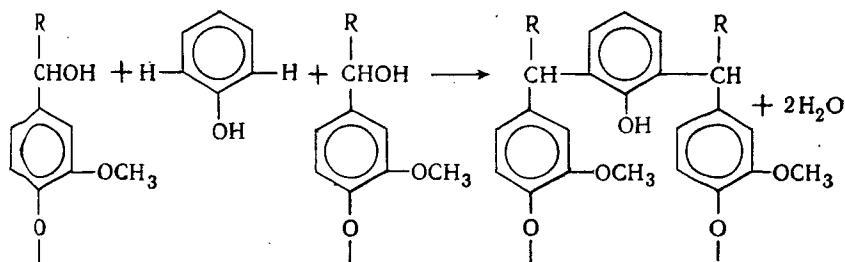
Бисульфит кальция, имеющий более высокую степень диссоциации по сравнению с сернистой кислотой (см. с. 220), снижая кислотность среды, одновременно увеличивает концентрацию ионов бисульфита.

При подборе режима варки следует учитывать изменение кислотности варочного раствора в процессе варки. Во время варки кислотность раствора повышается за счет образования новых сильных кислот — лигносульфоновой и серной (за счет окисления сернистой кислоты). Поэтому рН варочного раствора будет зависеть от скорости образования этих кислот и концентрации основания. Когда концентрация сильных кислот превышает концентрацию основания, кислотность раствора начинает увеличиваться.

В процессе варки концентрация ионов бисульфита постепенно снижается за счет расхода их на реакцию сульфирования лигнина и другие реакции. Поэтому при отсутствии основания (или небольшой его концентрации), особенно при высокой температуре, когда константа диссоциации сернистой кислоты становится очень низкой, концентрация ионов бисульфита будет очень незначительна и сульфирование замедляется, а высокая кислотность может вызвать инактивацию. Следовательно, варка с раствором SO_2 без основания возможна лишь при высокой концентрации SO_2 и низкой температуре. Высокая температура в этом случае недопустима, так как уже в начале варки образуется сильная лигносульфоновая кислота.

Предполагаемый механизм конденсации лигнина объясняет также трудности, возникающие при сульфитной варке древесины смолистых пород (например, сосны), у которых в ядерной части содержатся вещества фенольного характера.

Группировки бензильного спирта могут конденсироваться с фенолами по схеме



Каждый фенол, имеющий не менее двух свободных положений (*орто*- или *пара*-), способен связать две или более молекулы лигнина. Реакционная способность наибольшая у многоатомных фенолов *м*-ряда, например у резорцина, флороглюцина, так как в этом случае фенольные гидроксилы активируют одни и те же положения бензольного кольца.

При pH 1,5—2 группы А значительно быстрее реагируют с фенолом, чем с бисульфитом, и образуют нерастворимые продукты конденсации. Фенол конденсируется с двумя А-группами, и в результате образования поперечных связей значительно снижается растворимость лигносульфоновых кислот. Если же сульфитную варку проводить в две ступени, сначала с нейтральным, а затем с кислым сульфитным раствором, то делигнификация идет нормально, так как в нейтральном растворе группы А быстрее реагируют с сульфитом, чем с фенолом.

Важную роль играет также реакция взаимодействия лигнина с продуктами распада углеводов (с фурфуролом, оксиметилфурфуролом). Эти продукты могут вступать в реакцию конденсации с лигнином, как с фенолом, и приводить к увеличению молекулярной массы лигнина за счет сшивания его цепей.

При сульфитной варке происходит гидролитическое расщепление полисахаридов. Это приводит к уменьшению выхода углеводной части древесины и снижает прочность получаемой целлюлозы.

Гемицеллюлозы из-за большей их доступности гидролизуются быстрее, чем целлюлоза. Однако при приближении момента полной делигнификации гидролиз целлюлозы ускоряется вследствие удаления защищающего ее лигнина. Но все же из-за высокой кристалличности и низкой общей доступности целлюлозы ее распад относительно невелик.

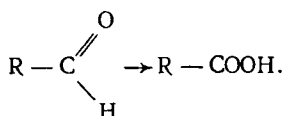
Большая часть гемицеллюлоз, доступных действию варочной кислоты, при кислой сульфитной варке гидролизуются до моносахаридов. Некоторая часть гемицеллюлоз остается в отработанном сульфитном щелоке в виде обрывков макромолекул различного размера. Гемицеллюлозы, которые ориентированы совместно с целлюлозой, во время сульфитной варки не гидролизуются и остаются в виде примесей в технической целлюлозе.

Некоторые исследования показывают, что во время сульфитной варки такие полисахариды, как арабиногалактан, пектиновые вещества, гидролизуются полностью. От галактоглюкоманнана отщепляется галактоза. 4-Метилглюкуроноарабиноксилан теряет единицы арабинофуранозы и превращается в 4-метилглюкуроноксилан. При дальнейшем гидролитическом расщеплении глюкуроноксилан и глюкоманнан превращаются в молекулы с меньшей длиной цепей и растворяются в щелоке. Замечено, что при обработке нейтральными или слабощелочными растворами сульфита глюкоманнан в хвойной древесине и ксилан в лиственной теряют ацетильные группы. Деацетилированные полисахариды в результате рекристаллизации и адсорбции на целлюлозе удерживаются в ней и увеличивают выход технической целлюлозы. Такое явление называют стабильностью гемицеллюлоз. Следовательно, для увеличения выхода целлюлозы за счет сохранения гемицеллюлоз первую ступень варки рекомендуется проводить в нейтральной или слабощелочной среде, чтобы предохранить гемицеллюлозы от дальнейшего гидролиза во второй ступени варки. Наоборот, при получении целлюлозы для химической переработки для усиления гидролиза гемицеллюлоз рекомендуется повышать кислотность варочной кислоты, температуру и продолжительность варки.

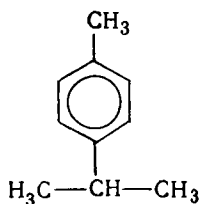
6.1.3. ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ

При сульфитной варке сера расходуется не только на сульфирование лигнина. Значительная часть сернистой кислоты разлагается или связывается с продуктами разложения лигнина и углеводов.

При разложении сернистой кислоты происходит реакция диспропорционирования с образованием тиосульфата и сульфата. Тиосульфат автокатализирует дальнейшее разложение сернистой кислоты. Присутствие органических соединений усложняет механизм разложения. Например, сахара восстанавливают бисульфит в тиосульфат, превращаясь при этом в альдоновые кислоты:



Предполагают, что тиосульфат может вступать во взаимодействие с лигнином, поэтому в щелоче тиосульфат не накапливается. Терпены превращаются в *n*-цимол

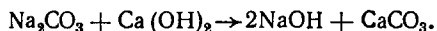


Окисление сахаров усиливается с повышением концентрации основания, увеличивающего концентрацию ионов бисульфита. Поэтому при варке с бисульфитом из-за разложения щелока нельзя достичь такой же степени делигнификации, как при кислот сульфитной варке.

6.2. ХИМИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКИ

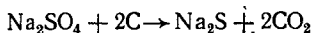
Различают два основных способа щелочной варки: натронный и сульфатный. Сульфатный способ получил в настоящее время наиболее широкое применение как эффективный и экономичный способ делигнификации древесины практически всех пород и в том числе отходов лесопиления. Натронный варочный процесс имеет ограниченное применение, в основном при получении целлюлозы из лиственной древесины.

При щелочных способах варки древесину в виде щепы обрабатывают варочным раствором (варочным щелоком) при температуре 170—175°С. В случае натронной варки варочным реагентом является едкий натр NaOH. При регенерации щелоков потерю NaOH восполняют добавкой соды Na₂CO₃ с последующей каустизацией:



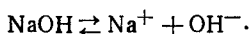
При сульфатной варке (крафт-процесс) варочными реагентами являются едкий натр NaOH и сульфид натрия Na₂S.

Способ получил название сульфатного (а получающаяся целлюлоза — сульфатной целлюлозы), так как при регенерации для восполнения потерь щелочи добавляют сульфат натрия Na_2SO_4 , который при сжигании упаренного отработанного щелока под действием углерода органических веществ восстанавливается в сульфид натрия Na_2S :

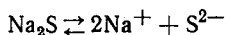


С целью улучшения технологии сульфатного процесса, повышения выхода и качества получаемой целлюлозы предложены различные модификации этого процесса: варка с предгидролизом, варка с растворами сульфида и полисульфидов натрия, ступенчатая варка и др. В последнее время большое внимание уделяется щелочным варочным процессам с использованием восстановителей и окислителей.

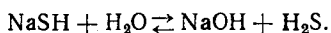
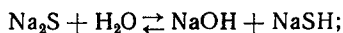
Как уже указывалось, варочными реагентами при сульфатной варке являются едкий натр NaOH и сульфид натрия Na_2S . В варочном щелоке едкий натр, будучи сильным электролитом, диссоциирует на ионы натрия и гидроксила:



Сернистый натрий диссоциирует на ионы натрия и сульфида



и частично гидролизуется по уравнениям:



Равновесие этих реакций зависит от рН варочных щелоков. При высоком рН сернистый натрий гидролизруется практически только до гидросульфида. В процессе варки щелочность раствора меняется и поэтому меняется и состояние равновесия. В начале варки при высоком рН в варочном щелоке преобладают ионы сульфида, которые постепенно с уменьшением рН превращаются в ионы гидросульфида.

Таким образом, в натронном варочном щелоке активными ионами являются ионы OH^- , а в сульфатном варочном щелоке — ионы OH^- , S^{2-} и SH^- .

Принципиальной разницы в растворяющем действии на лигнин варочных щелоков натронного и сульфатного нет. И в том и в другом случае лигнин переходит в раствор под действием NaOH . Однако сульфид натрия сульфатного варочного щелока оказывает специфическое влияние на процесс варки. Скорость делигнификации при сульфатной варке выше, чем при натронной. Выход и прочность технических сульфатных целлюлоз вследствие меньшего разрушения гемицеллюлоз и самой целлюлозы выше, чем натронных.

Меньшее разрушение и растворение целлюлозы и гемицеллюлоз при сульфатной варке объясняется более низкой щелочностью сульфатного щелока по сравнению с натронным при одной и той же концентрации активной щелочи ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$). По мере расходования NaOH при варке увеличивается степень гидролиза Na_2S . Таким образом, Na_2S играет как бы роль буфера, из которого все время образуются новые количества NaOH . Кроме того, сульфид натрия как восстановитель предохраняет углеводы от щелочной деструкции — деполимеризации с редуцирующего конца макромолекулы. Гидросульфид натрия NaSH , образующийся при гидролизе, также является активным варочным компонентом, поэтому сульфатный щелок по сравнению с натронным оказывает более сильное делигнифицирующее действие, что позволяет вести процесс варки при более низких концентрациях щелока и температуре.

Скорость делигнификации увеличивается с повышением температуры и концентрации щелочи. Но это допустимо лишь до определенного предела, после которого начинают сильно снижаться выход и прочность целлюлозы. Тогда делигнификация становится менее избирательной и усиливается распад полисахаридов, приводящий к потере выхода и прочности целлюлозы.

В отличие от сульфитного варочного раствора щелочные варочные растворы почти одинаково проникают в щепу в продольном и поперечном направлениях, причем скорость их проникновения значительно выше, чем варочной кислоты при сульфитном способе варки. Этому способствует набухание клеточных стенок древесины под воздействием щелочи.

Скорость растворения углеводов и лигнина на различных стадиях варочного процесса не одинакова. Растворение древесины начинается с извлечения гемицеллюлоз. В начале варки при низких температурах скорость химических реакций невелика, и гемицеллюлозы извлекаются из древесины путем обычной щелочной экстракции. Дальнейшее растворение гемицеллюлоз связано с химическими реакциями их деструкции и расщепления связей с лигнином. При растворении гемицеллюлоз клеточные стенки ослабляются и делаются более доступными для воздействия варочных реагентов, что способствует удалению лигнина. В процессе варки скорость удаления лигнина увеличивается. Делигнификация при сульфатной варке, как и при сульфитной, начинается во вторичной стенке и заканчивается в срединной пластинке. Лигнин срединной пластинки и лигнин, находящийся в углах между клетками, начинает интенсивно растворяться только после удаления 50% всего лигнина. После удаления примерно 90% лигнина скорость делигнификации резко падает и начинает разрушаться и растворяться целлюлоза со скоростью, увеличивающейся с уменьшением содержания остаточного лигнина. Продукты реакций лигнина и углеводов со щелочью, перешедшие в раствор, под действием щелочи

разрушаются далее с образованием различных низкомолекулярных соединений. Следует заметить, что при натронной варке в отличие от сульфатной делигнификация практически прекращается после перехода в раствор половины лигнина, что обусловлено преобладанием конденсационных процессов лигнина над его деструкцией.

Раствор после варки целлюлозы называют черным щелоком. В нем содержатся растворенный лигнин, называемый щелочным лигнином, и продукты разрушения углеводов (различные оксикислоты и их лактоны), уксусная и муравьиная кислоты, метиловый спирт, смолы, жиры и пр. Сложный состав веществ, растворенных в черном щелоке, говорит о многообразии реакций, протекающих с разрушением всех составных частей древесины при высокой температуре варки. Вследствие этого изучение механизма взаимодействия древесины со щелочью при варке связано с большими трудностями.

6.2.1. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЛИГНИНА ПРИ НАТРОННОЙ И СУЛЬФАТНОЙ ВАРКАХ

По современным воззрениям химические превращения лигнина при щелочных способах варки рассматриваются с точки зрения существования двух конкурирующих между собой процессов: 1) деградации лигнина, связанной с расщеплением связей в макромолекуле лигнина и способствующей его растворению и 2) конденсации продуктов расщепления лигнина, сопровождающейся превращением их в более крупные фрагменты и тем самым препятствующей его растворению.

При натронной варке процессы конденсации лигнина доминируют, так как активные группы лигнина, участвующие в таких реакциях, оказываются незащищенными. Вследствие этого натронная варка не применяется на практике для делигнификации хвойной древесины.

Механизм взаимодействия NaOH с лигнином как при натронной, так и при сульфатной варке практически одинаков. Однако наличие в сульфатном варочном щелоке ионов S^{2-} и SH^- усиливает химические реакции, протекающие при варке с лигнином. Поэтому ниже рассмотрим реакции лигнина с NaOH и Na_2S .

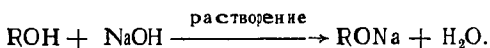
Большинство исследователей процесс растворения лигнина при щелочных способах варки рассматривают как комплекс гетеролитических реакций, протекающих под воздействием нуклеофильных реагентов NaOH и Na_2S . С этой точки зрения растворение лигнина при варке является следствием определенных ионных реакций фрагментации лигнина с разрывом связей между структурными единицами. Наряду с этой теорией существует теория гомолитического расщепления лигнина, высказанная Клайнертом. Деградацию лиг-

нина Клайнерт представляет как процесс термической деструкции связей в макромолекуле лигнина с образованием свободных радикалов. Экспериментально наиболее обоснована теория гетеролитического расщепления, поэтому эта теория будет изложена ниже более подробно. Согласно этой теории расщепление связей в макромолекуле лигнина при щелочной варке происходит под воздействием нуклеофильных реагентов (ионов OH^- и SH^-).

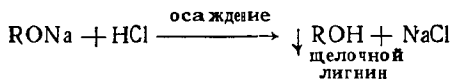
Действие едкого натра на лигнин. При действии NaOH на лигнин образуются феноляты за счет взаимодействия со свободными фенольными гидроксилами; происходит деструкция простых эфирных связей с образованием новых фенольных гидроксидов и уменьшением молекулярной массы: расщепляются углерод-углеродные связи; протекают реакции деструкции фрагментов лигнина с образованием низкомолекулярных соединений и реакции конденсации с образованием новых углерод-углеродных связей.

Рассмотрим эти изменения в лигнине более подробно.

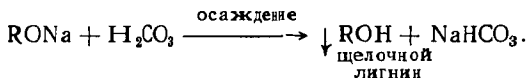
Лигнин и его фрагменты переходят в раствор с образованием фенолятов:



При подкислении минеральными кислотами и даже очень слабой угольной кислотой лигнин (щелочной лигнин) высаживается из черного щелока



или

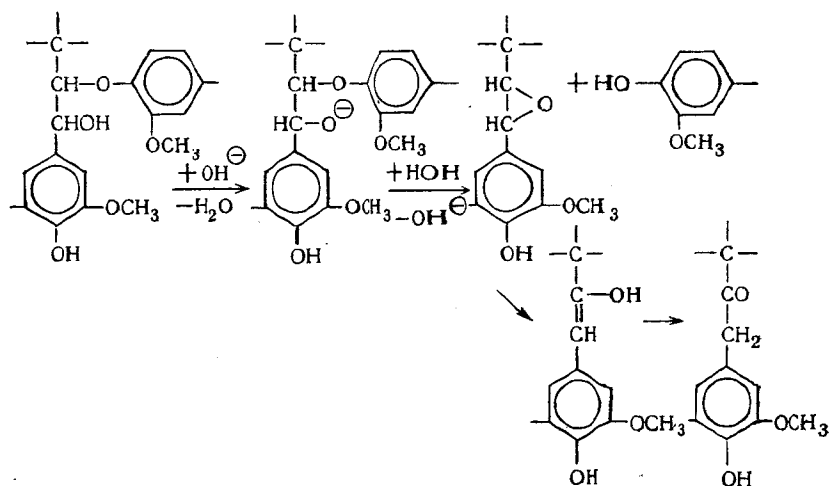


Осаждаемый щелочной лигнин (в зависимости от способа варки различают натронный и сульфатный лигнины) значительно изменен по сравнению с природным. Он не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь продуктов, различающихся по молекулярной массе и строению.

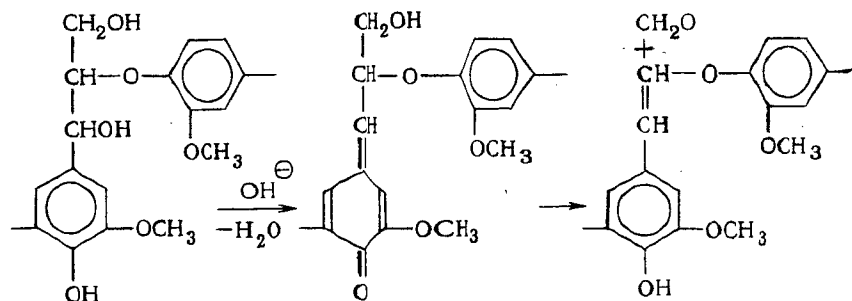
В процессе щелочной варки в лигнине появляются новые свободные фенольные гидроксилы. Их образование происходит за счет гидролитической деструкции алкиларильных простых эфирных связей. К таким реакциям относятся:

1. Расщепление структур с алкиларильной простой эфирной связью $\beta\text{-O-4}$.

При наличии свободном фенольном гидроксиль (фенольные структуры, т. е. группы X) расщепление может идти через промежуточное соединение — эпоксид, образование которого идет по ионному механизму:



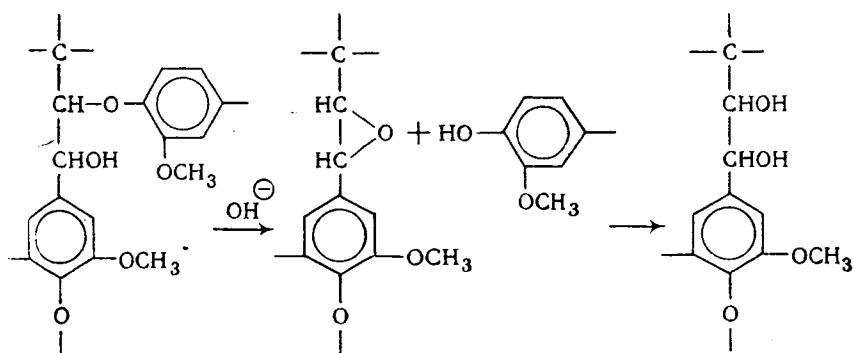
Однако такая реакция идет лишь частично. Одновременно и в большей степени образуется промежуточный хинонметид, который затем теряет γ -углеродный атом в виде формальдегида



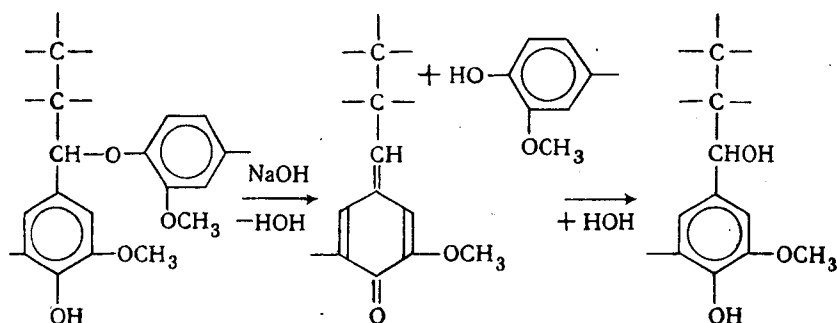
Образовавшаяся структура β -арилового эфира энла устойчива к щелочной деструкции. Таким образом, едкий натр расщепляет β -эфирные связи в группах X лишь частично.

В структурах с этерифицированными фенольными гидроксильми простая эфирная связь в β -положении может расщепляться лишь при наличии у соседнего атома углерода свобод-

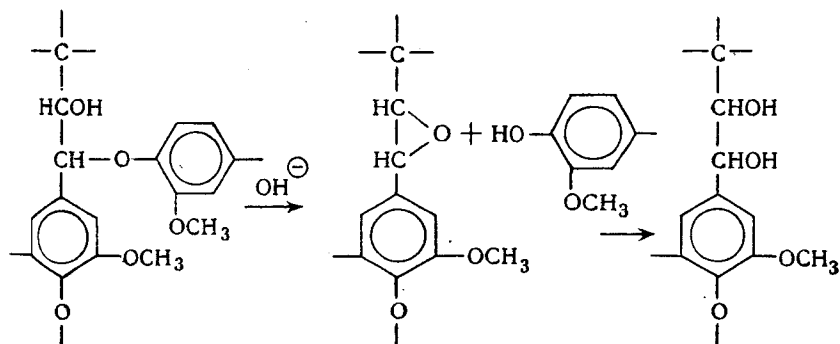
ного гидроксила (группа В'). Реакция расщепления идет через промежуточный эпоксид по ионному механизму (см. выше):



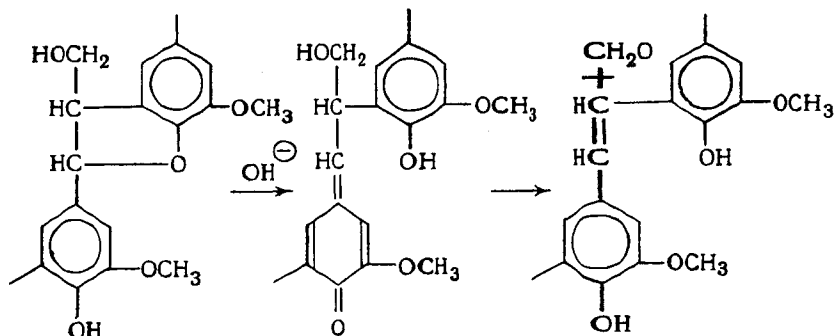
2. Расщепление структуры с простой эфирной связью α -О-4. Простая эфирная связь в α -положении при наличии свободного фенольного гидроксила (группа X) расщепляется очень легко. Реакция идет через промежуточный хинонметид:



В нефенольных структурах (группы Z) расщепление простой эфирной связи в α -положении идет при наличии свободного гидроксила у соседнего атома углерода. Реакция идет через промежуточный эпоксид по ионному механизму (см. выше).



3. Расщепление простой эфирной связи α -О-4 в фенолкупарановых структурах происходит лишь при наличии свободного фенольного гидроксильного (группы Х). Оно идет через промежуточный хинонметид:

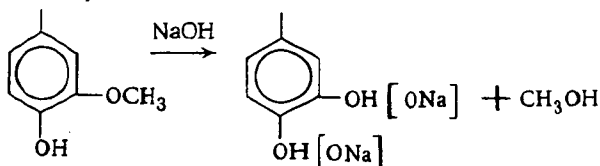


При этом γ -углеродный атом отщепляется в виде формальдегида с образованием структуры стильбена.

Связи α -О-4 в нефенольных фенолкупарановых структурах устойчивы к действию щелочи в условиях варки. Однако в ходе варки они постепенно превращаются в фенольные структуры, которые реагируют по вышеприведенному механизму.

4. Расщепление простой эфирной связи α -О- γ в структурах пинорезинола. Эта связь в структурах со свободными фенольными гидроксильными группами расщепляется сравнительно легко. Реакция идет через промежуточный хинонметид. При этом одновременно могут отщепляться γ -углеродные атомы в виде формальдегида при сохранении углерод-углеродной связи β - β . В результате образуется смесь фенольных соединений. Связи α -О- γ в нефенольных структурах пинорезинола устойчивы к щелочной деградации.

5. Расщепление простой эфирной связи в метоксильных группах. Простая эфирная связь метоксильных групп более устойчива к щелочному гидролизу и разрушается полностью лишь при температуре выше 250°C (около 300°C). Однако и при обычной варке в некоторой степени идет эта реакция, о чем говорит образование метанола с выходом около 0,7% (11—13 кг на 1 т целлюлозы) и понижение содержания метоксильных групп в щелочном лигнине по сравнению с природным (12—13% вместо 16—17%). За счет этой реакции в лигнине появляются группировки пирокатехина



Диарильные простые эфирные связи устойчивы к щелочной деструкции, и реакции их расщепления при варке имеют второстепенное значение.

Расщепление простых эфирных связей β -О-4 и связей α -О-4 в открытых структурах приводит к деградации лигнина с образованием продуктов, растворимых в щелочи. Расщепление простых эфирных связей только с образованием новых фенольных гидроксильных групп без деградации макромолекулы повышает гидрофильность лигнина и тем самым также способствует его растворению.

Углерод-углеродные связи между структурными единицами лигнина, по-видимому, устойчивы к щелочной деструкции. Однако под действием щелочи при повышенной температуре могут расщепляться углеродные связи в боковых пропановых цепях β - α и β - γ .

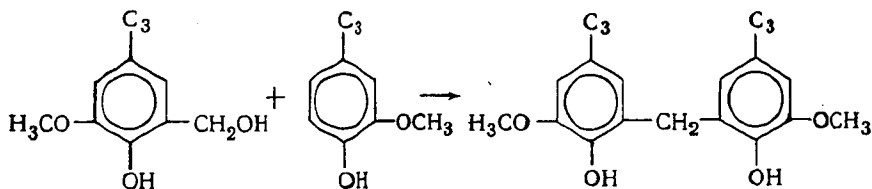
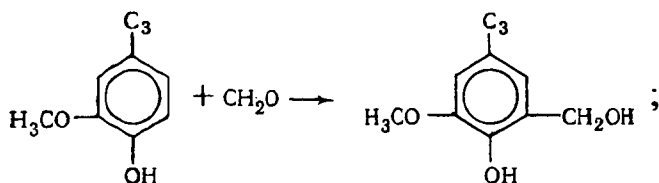
О расщеплении связей β - γ уже говорилось выше. За счет этой реакции образуется формальдегид. Расщепление связей β - α может привести к образованию ванилина.

Фрагменты лигнина, перешедшие в раствор, подвергаются дальнейшей деструкции с образованием низкомолекулярных соединений. Поэтому из черного щелока при подкислении осаждается не весь растворенный лигнин, а только часть его. Другая часть лигнина (около $1/4$) остается в растворе (водорастворимый лигнин). В продуктах разрушения лигнина находят даже димерные и мономерные соединения.

Как уже указывалось, при варке наряду с реакциями деградации, способствующими растворению лигнина, идут процессы, сопровождающиеся укрупнением молекул и образовавшихся фрагментов лигнина и тем самым препятствующие его растворению. Эти процессы связаны с образованием новых углерод-углеродных связей за счет реакций конденсации.

Образующиеся при деструкции свободные фенольные гидроксилы, с одной стороны, приводят к увеличению растворимости лигнина в щелочи и, с другой стороны, активируют группы бензилового спирта, участвующие в реакциях конденсации. Основной реакцией конденсации является конденсация за счет гидроксильной группы бензилового спирта и 5-го или 6-го положения ароматического кольца другой структурной единицы лигнина с образованием новых углерод-углеродных связей, т. е. структур дифенилметана (см. с. 196).

Однако процессы конденсации не ограничиваются только этими реакциями. Образующийся при деструкции лигнина формальдегид может реагировать с водородом в орто-положении к фенольному гидроксильной группе ароматического кольца с образованием метилольного производного. Последнее затем участвует в реакции конденсации с другой структурной единицей лигнина (по аналогии с образованием фенолформальдегидных смол) с образованием дифенилметановой структуры.



Реакции конденсации с участием 5-го положения ароматического кольца идут более интенсивно с хвойным лигнином, чем с лиственным.

При натронном способе варки в отличие от сульфатного способа активные группы бензильного спирта не защищены от конденсации, а реакции деградации лигнина за счет разрыва простых эфирных связей β -O-4 идут лишь частично. Вследствие этого при натронной варке процессы конденсации оказываются преобладающими над процессами деструкции.

Роль сульфида натрия и химические реакции серы при сульфатной варке. Вследствие сложности реакций лигнина при сульфатной варке вопрос о роли сульфида натрия является наиболее спорным.

Существующие теории по данному вопросу можно разделить на три группы. Во всех этих теориях положительное влияние сульфида натрия на процесс делигнификации объясняется меньшей интенсивностью реакций конденсации в его присутствии, однако механизм действия Na_2S рассматривается с различных позиций.

Согласно теории, предложенной шведскими и финскими исследователями (Адлер, Гирер, Энквист и др.), гидросульфид натрия (получающийся в результате гидролиза сульфида натрия) как более сильный нуклеофильный реагент по сравнению с едким натром вызывает более интенсивную деградацию лигнина за счет расщепления простых эфирных связей. Кроме того, гидросульфид натрия вступает в химическое взаимодействие с группами лигнина, способными к конденсации, и, блокируя эти группы, препятствует развитию этого процесса. Таким образом, сторонники этой теории признают существование химической связи серы с лигнином.

Д. В. Тищенко и сотрудники предложили другую теорию сульфатной варки. По их мнению, гидросульфид натрия приво-

дит к восстановительному расщеплению сконденсировавшихся группировок лигнина, т. е. теория сульфатной варки может рассматриваться как теория восстановительного действия серы на лигнин.

Однако сторонники этих двух теорий придерживаются единого мнения о природе процессов конденсации (по типу конденсации фенолоальдегидных смол).

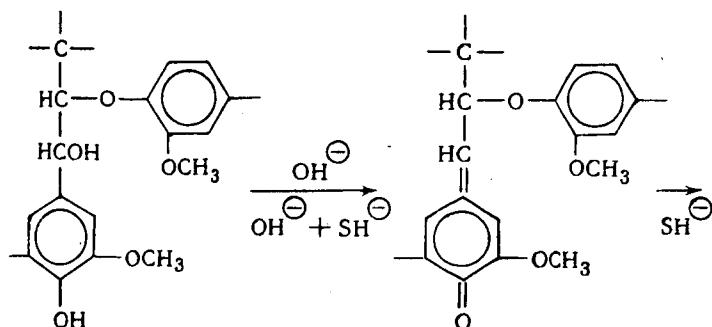
Кроме того, ряд исследователей (Клайнерт, Кратцл, В. М. Никитин, М. Я. Зарубин и др.) выдвигают иные гипотезы относительно природы процессов увеличения молекулярной массы лигнина при щелочной варке. Одни из них рассматривают процесс укрупнения макромолекул лигнина как процесс полимеризации, протекающий по ионному механизму с образованием промежуточных ненасыщенных структур. Другие считают, что такие процессы идут по радикальному механизму за счет радикалов, образующихся либо при гомолитическом расщеплении лигнина, либо из промежуточных хинонметидов. Положительное влияние серы при сульфатной варке объясняют действием ее как замедлителя радикальных процессов.

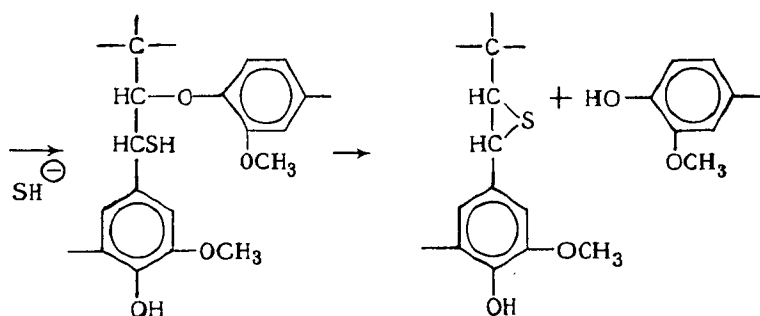
Ниже будут рассмотрены реакции лигнина при сульфатной варке с точки зрения первой, наиболее распространенной теории.

Гидросульфид натрия, присутствующий в варочном щелоке, существенно изменяет поведение фенольных структур с простой эфирной связью β -O-4. Сульфатный варочный щелок расщепляет такие структуры практически полностью, а натронный — только на $\frac{1}{3}$, т. е. в реакции расщепления β -алкиларильной простой эфирной связи при наличии свободного фенольного гидроксила NaSH оказывается более эффективным, чем NaOH.

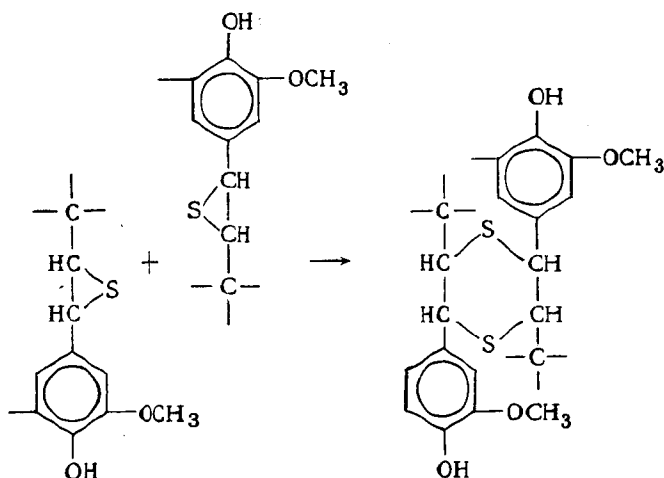
Образующийся в качестве промежуточного соединения хинонметид превращается в меркаптан (что предотвращает реакцию конденсации), который далее расщепляется с образованием эписульфида.

При этом сера может вводиться и в γ -положение боковой цепочки. Образовавшийся эписульфид может претерпевать даль-



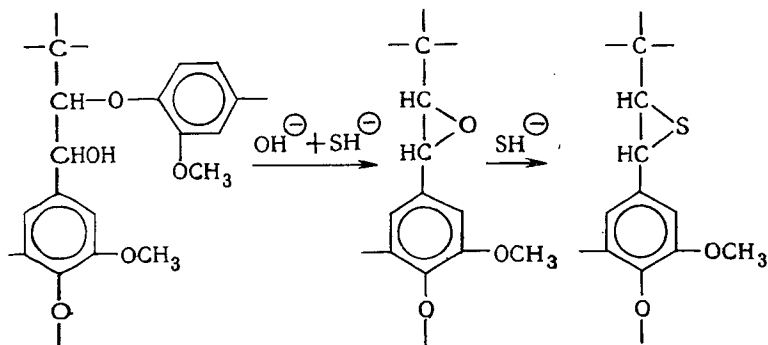


нейшие превращения: отщепление серы, перегруппировку, окислительно-восстановительные реакции. В результате получается сложная смесь продуктов. За счет димеризации двух групп эписульфида может образоваться структура дитиана.



Являются ли дитианы промежуточными или конечными продуктами реакции, еще не выяснено. Предполагают, что в начальный период варки образуется лигнин, богатый серой, по-видимому, за счет структур дитиана, которые затем разрушаются и содержание серы уменьшается. В лигнине, выделенном из сульфатного черного щелока, находят обычно 2—4% серы.

Если фенольный гидроксил замещен (группы В'), то реакция расщепления простой эфирной связи в β -положении идет только через промежуточные эпоксиды по рассмотренному выше механизму, причем в этой реакции NaOH оказывается более эффективным, чем NaSH, но группировка эписульфида защищает гидроксил бензилового спирта от конденсации.



Фенилкумарановые структуры при сульфатной варке, как и при натронной, теряют формальдегид и превращаются в стильбеновые структуры. Простые эфирные связи α -O-4 в открытых структурах и α -O- γ в структурах пинорезинола расщепляются натронным и сульфатным щелочами одинаково. Ионы гидросульфида во всех этих реакциях оказывают положительное влияние на ход процесса делигнификации, защищая группы бензилового спирта от конденсации.

Таким образом, роль серы заключается и в блокировании активных групп лигнина и в участии в реакциях расщепления простых эфирных связей.

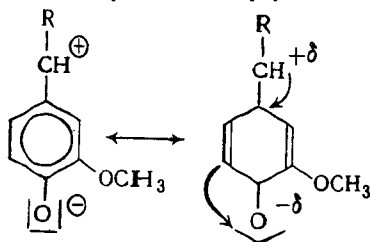
Согласно гипотезе, выдвинутой Д. В. Тищенко и сотрудниками, рассматриваемыми взаимодействием сульфида натрия с лигнином как реакцию восстановительного расщепления, высокосернистые лигнины существовать не могут. Сера, содержащаяся в сульфатном лигнине, является не органически связанной, а элементарной.

Положительный эффект при щелочной варке оказывают и другие восстановители (станнит Na, гидразин и др.). Применение восстановителей при щелочной варке (боргидрида натрия, гидразина) одновременно способствует уменьшению разрушения целлюлозы и гемицеллюлоз вследствие торможения реакции деполимеризации на редуцирующем конце благодаря восстановлению конечных альдегидных групп.

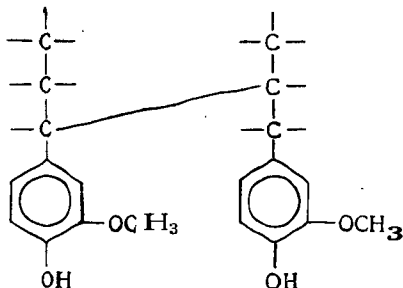
Однако высказанная Д. В. Тищенко гипотеза о механизме восстановительного расщепления серой сконденсировавшихся группировок лигнина в дальнейшем не подтвердилась при проверке ее в опытах с модельными соединениями, проведенными Гирером. Таким образом, механизм положительного влияния восстановителей на процесс щелочной варки остается невыясненным.

М. Я. Зарубин, поддерживая теорию гетеролитического расщепления простых эфирных связей в лигнине при щелочной варке, расширяет взгляд на природу процессов, ведущих к увеличению молекулярной массы лигнина. Кроме поликонденсационных процессов с образованием новых углерод-углеродных связей α -5 и α -6 в щелочной среде в лигнине могут протекать процессы полимеризации с участием боковых цепей, причем эти процессы идут также через промежуточную стадию образования хинонметиды. Последний

образуется и участвует в дальнейшем процессе полимеризации в виде мезомерных форм (цвитер-ион и поляризованная форма хинон метида):



При этом процесс их образования идет по ионному механизму, начинаясь с возникновением фенолят-аниона. В дальнейшем протекает реакция полимеризации с участием промежуточного хинон метида и фенолят-аниона с образованием углерод-углеродной связи α-β.



В. М. Никитин на основании работ, проведенных на кафедре химии древесины и целлюлозы Ленинградской лесотехнической академии им. С. М. Кирова, считает, что процесс увеличения молекулярной массы лигнина при щелочной варке имеет радикальную природу. Возникновение свободных радикалов при варке возможно в результате реакций гомолитического расщепления лигнина, но, по-видимому, в большей степени оно обусловлено окислительно-восстановительными реакциями, протекающими в древесине с лигнином и частично с полисахаридами. Возникающие радикалы вступают в реакцию рекомбинации, что и приводит к сшиванию цепей лигнина и значительному увеличению его молекулярной массы. Восстановители, амины, сернистый натрий и др. при добавке в натронный варочный щелок уменьшают содержание свободных радикалов в системе и тем самым подавляют реакции их рекомбинации.

В заключение, однако, следует заметить, что полное противопоставление различных теорий, может быть, и не вполне оправдано. Не исключена возможность, что сульфид натрия при сульфатной варке одновременно химически связывается с лигнином, участвует с ним в окислительно-восстановительных реакциях и ингибирует полимеризационные и радикальные процессы.

6.2.2. ДЕЙСТВИЕ ВАРОЧНОГО РАСТВОРА НА ПОЛИСАХАРИДЫ

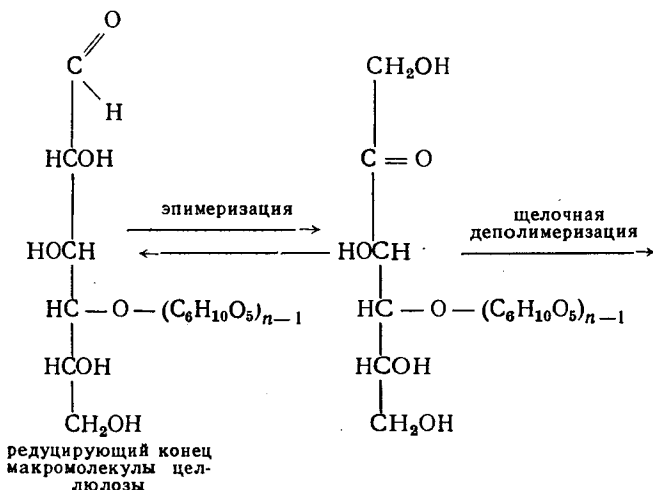
При действии щелочных варочных растворов на древесину наряду с лигнином в раствор переходят и углеводы, главным образом гемицеллюлозы. Количество перешедших в раствор угле-

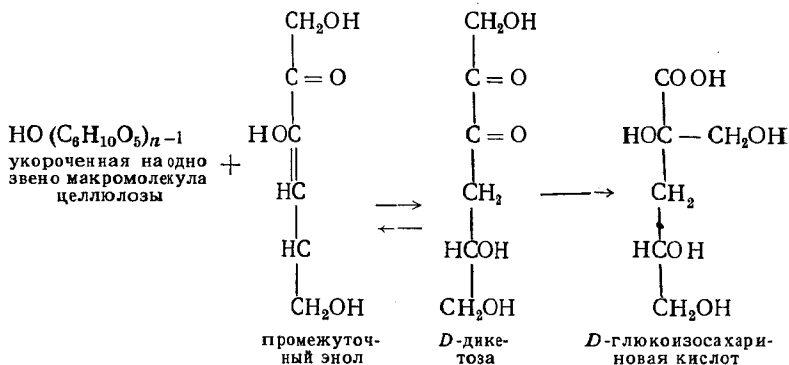
водов зависит от условий варки, которые в свою очередь определяются типом и назначением получаемой целлюлозы. Целлюлоза при высокой температуре варки также несколько разрушается. В начальный период варки разрушающее действие щелочи на целлюлозу в значительной мере ослабляется защитным действием лигнина. В конце варки растворение лигнина в щелочи замедляется и защитное действие его ослабляется. Чем выше температура варки, тем больше скорость растворения целлюлозы приближается к скорости растворения лигнина. Поэтому практически стараются вести варку при возможно более низкой температуре (160—170° С). Вследствие значительного разрушения целлюлозы щелочью при высокой температуре (около 10%) выход целлюлозы при щелочной варке всегда на 6—8% ниже, чем при сульфитной.

Гемицеллюлозы древесины при действии горячих разбавленных растворов щелочей в условиях варки деструктурируются. При этом могут происходить четыре типа реакции: 1) разрыв химических связей между гемицеллюлозами и другими компонентами клеточной стенки; 2) отщепление ацетильных групп; 3) реакция отщепления мономерного звена с редуцирующего конца молекулы; 4) щелочной гидролиз гликозидных связей. Образующиеся моносахариды претерпевают дальнейшие превращения.

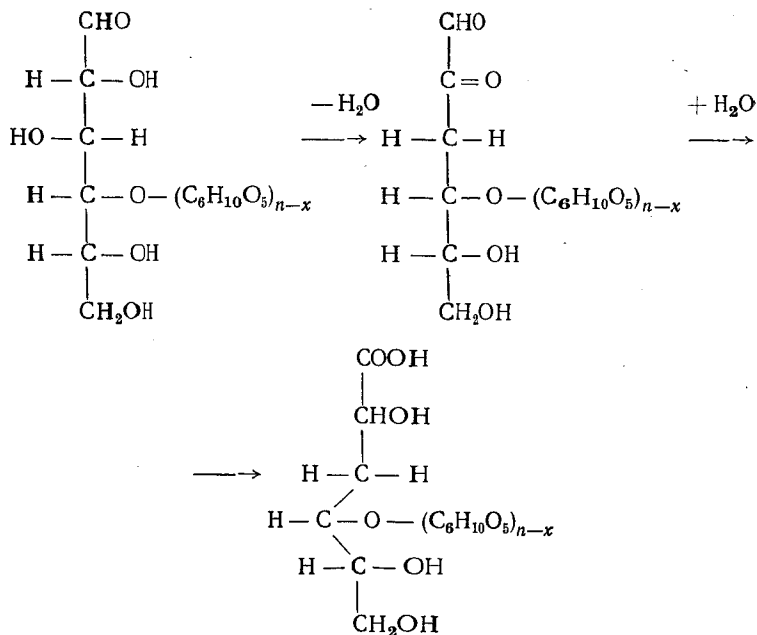
При щелочной деградации целлюлозы идут реакции последних двух типов. Преобладающей реакцией при щелочной деградации полисахаридов является постепенное отщепление мономеров (деполимеризация) с редуцирующего конца молекулы с образованием изосахариновых кислот. Образование новых редуцирующих групп в результате щелочного гидролиза способствует реакции постепенного отщепления.

Эта реакция идет по следующей схеме (на примере целлюлозы):





Сначала концевое звено эпимеризуется и остаток глюкозы переходит в остаток фруктозы, который в свою очередь, отщепляясь от макромолекулы целлюлозы, превращается через промежуточные энол и дикетозу в глюкоизосахариновую кислоту. Макромолекула целлюлозы при этом укорачивается на одно звено, и процесс отщепления с редуцирующего конца повторяется до тех пор пока не произойдет реакция стабилизации редуцирующей концевой группы вследствие ее перегруппировки в группу *D*-глюкометасахариновой кислоты:



Эта реакция конкурирует с реакцией деполимеризации, причем первая идет медленнее второй.

Восстановление редуцирующих групп (сульфидом натрия при сульфатной варке; восстановителями, добавляемыми при натронной варке) препятствует реакции деполимеризации и повышает выход целлюлозы за счет сохранения самой целлюлозы, а также гемицеллюлоз. Роль восстановителя может играть и сам лигнин. Можно использовать и другой путь — изменить соотношение скоростей реакций стабилизации и деполимеризации повышением температуры.

Образующиеся изосахариновые кислоты подвергаются дальнейшему распаду с образованием сложной смеси органических кислот. На нейтрализацию образующихся кислот, в том числе уксусной и муравьиной, расходуется значительное количество щелочи ($\frac{3}{4}$ от общего ее расхода).

Замечено, что пентозаны более устойчивы к действию щелочей, чем гексозаны. Сульфатные целлюлозы удерживают значительное количество ксилана, увеличивающего прочность целлюлозы (существует ряд теорий, объясняющих это явление: трансгликозидирование; адсорбция частично деградированного ксилана).

6.2.3. ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

Как указывалось выше, в отработанном черном щелоке содержится сложный комплекс веществ, переходящих в раствор при разрушении древесины под воздействием варочного щелока. Основным компонентом черного щелока является сульфатный щелочной лигнин. Наряду с ним в щелоке содержатся продукты разрушения полисахаридов, экстрактивные вещества и продукты их превращений. Некоторые из них находят полезное применение и их называют побочными продуктами сульфатной варки. Наиболее важными из них считаются сульфатный лигнин, о применении которого уже говорилось выше (см. с. 154), а также сульфатное мыло.

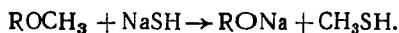
Сульфатное мыло представляет собой смесь натриевых солей смоляных и жирных кислот и продуктов их окисления. При продолжительном хранении упаренного черного щелока сульфатное мыло всплывает на поверхность, увлекая за собой смолистые нейтральные вещества. Выход мыла зависит от содержания смол и жиров в исходной древесине. При сульфатной варке смолистой сосновой древесины можно собрать свыше 50 кг мыла в расчете на 1 т целлюлозы. При варке еловой древесины его почти не собирают.

При разложении сульфатного мыла минеральной кислотой получается смола темного цвета — талловое масло. Талловое масло представляет собой смесь смоляных (45%) и жирных (41%) кислот и неомыляемых нейтральных веществ (14%). Жирные кислоты в основном состоят из олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$, пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$ и линолевой $C_{17}H_{29}COOH$ кислот.

Талловое масло применяют в производстве моющих средств, лаков и красок, флотореагентов, защитных покрытий, смазок и т. д. Смоляные кислоты, выделенные из таллового масла, используют в качестве заменителя канифоли. Из нейтральной фракции таллового масла выделяют фитостерин, используемый для получения лекарственных препаратов и в парфюмерной промышленности.

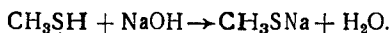
Наряду с побочными продуктами, находящимися в отработанном щелоке, при сульфатной варке образуются летучие побочные продукты, которые удаляются при сдувке. К таким продуктам относятся сульфатный скипидар, метанол и различные сернистые соединения. Сульфатный скипидар представляет собой смесь терпенов с другими летучими продуктами варки, главным образом с сернистыми соединениями.

Метанол в основном образуется из гемицеллюлоз и частично за счет отщепления метоксильных групп лигнина под действием едкого натра (см. с. 236). Метоксильные группы могут отщепляться и под действием гидросульфида натрия, причем деметилирование в этом случае идет более интенсивно. В результате образуется летучий тиоспирт — метилмеркаптан (около 1 кг на 1 т целлюлозы):

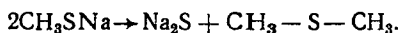


Он имеет неприятный запах (ощущаемый уже при $1/46 \cdot 10^6$ доле в 1 м³ воздуха).

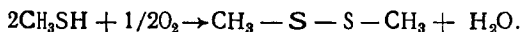
Избыточный NaOH в черном щелоке связывает метилмеркаптан с образованием нелетучего меркаптида натрия:



Из меркаптида натрия может получиться диметилсульфид (тиозфир):



В результате окисления метилмеркаптана также может образоваться и диметилдисульфид



В последнее время диметилсульфид начали получать в промышленных масштабах с целью производства (способом окисления) ценнейшего растворителя — диметилсульфоксида $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

6.3. ХИМИЯ ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

При отбелке технических целлюлоз как для бумаги, так и для химической переработки стремятся в основном повысить ее белизну, т. е. удалить или обесцветить вещества, присутствующие в качестве примесей в технической целлюлозе, обладающие хромоформными группами. Такими веществами обычно являются лигнин, смолы, а также красящие вещества, характерные для

той породы древесины, из которой получена техническая целлюлоза. Количество всех этих примесей зависит от условий получения целлюлозы. Какими бы способами ни была получена целлюлоза, она всегда содержит некоторое количество этих трудно извлекаемых веществ, вследствие особенностей их залегания в структуре волокна. Полного удаления этих веществ при варке невозможно достигнуть без разрушения целлюлозного волокна. Поэтому удаление лигнина при отбелке можно рассматривать как продолжение варочного процесса. Темный цвет целлюлозе придают также вещества, адсорбируемые из варочного щелока.

Для удаления и химического изменения темноокрашенных продуктов целлюлозу обычно подвергают обработке окислителями, а также восстановителями. При этом окрашенные вещества становятся водорастворимыми и извлекаются из целлюлозы. Однако следует заметить, что в настоящее время нет совершенных способов отбелки и пока что не найдены реагенты, избирательно окисляющие лигнин и не вызывающие разрушения целлюлозы и, следовательно, не изменяющие ее физико-химических свойств. Изменение этих свойств целлюлоз в значительной степени связано с окислительным воздействием на них белящих реагентов.

При получении целлюлозы для химической переработки отбелку комбинируют с облагораживанием целлюлозы. Облагораживание проводится с целью повышения химической чистоты целлюлозы за счет уменьшения содержания лигнина, смол, ионов металлов, нецеллюлозных полисахаридов, низкомолекулярных фракций с целью увеличения молекулярной однородности целлюлозы, а также изменения ее некоторых химических и физических свойств. Для облагораживания целлюлозу обычно обрабатывают щелочью. Получение облагороженной целлюлозы необходимо для производства искусственного волокна и других продуктов ее химической переработки, а также некоторых специальных видов бумаги.

Процесс отбелки обычно стремятся вести так, чтобы максимально сохранить прочность целлюлозы, особенно целлюлозы, предназначенной для производства бумаги. При производстве целлюлозы для химической переработки, наоборот, стараются понизить ее степень полимеризации.

В качестве отбеливающих реагентов обычно применяют окислители: хлор и его соединения (гипохлориты, двуокись хлора, хлориты, реже хлораты), перекиси водорода и натрия, восстановители (гидросульфиты натрия и цинка, а также боргидрид натрия). Для отбелки могут быть использованы также перуксусная и сульфаминовая кислоты. Чаще всего на практике применяют хлор и его соединения как наиболее дешевые реагенты. Из соединений хлора наименьшее разрушающее действие на углеводы при максимальной деструкции лигнина оказывает

двуокись хлора. Однако она недостаточно дешева, кроме того, ядовита и взрывоопасна, что ограничивает в какой-то мере ее применение. Перекиси водорода и натрия применяются в основном для отбелики древесной массы и целлюлозы высокого выхода. Для их отбелики используются и такие восстановители, как гипосульфит и гидросульфит. Что касается боргидрида натрия, то этот реагент пока не нашел применения на практике из-за высокой стоимости.

В последнее время большое значение придают кислородно-щелочному способу отбелики и облагораживания целлюлозы, разработанному на кафедре химии древесины и целлюлозы ЛТА им. С. М. Кирова. Этот способ основан на легкой окисляемости лигнина в щелочной среде кислородом. Продукты окисления лигнина легко растворяются в щелочи. При таком процессе одновременно с делигнификацией целлюлозы происходит и ее облагораживание. При этом способе отбелики исключается из технологического процесса операция хлорирования. Сточная вода после кислородно-щелочной отбелики менее загрязняет водоемы, чем вода после отбелики хлором и гипохлоритами.

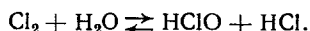
При отбелике целлюлозы в одну ступень невозможно достигнуть полного удаления лигнина без значительной деградации углеводной части. Поэтому на практике обычно используют отбелку в две или в несколько ступеней (многоступенчатая, комбинированная отбелка) с промежуточными операциями промывки или щелочной обработки. Такой способ отбелики дает возможность использовать более мягкие условия обработки целлюлозы и более рационально расходовать белящие реагенты при сохранении прочности волокон.

6.3.1. ХЛОРИРОВАНИЕ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

На начальных стадиях отбелики целлюлозы обычно применяют молекулярный хлор — кислую хлорную воду, которая действует как делигнифицирующий агент. Так как обработку этим реагентом проводят в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление, малая концентрация хлора), то он вызывает лишь незначительное разрушение углеводной части. Лигнин уже под воздействием хлора становится растворимым в щелочи и даже в воде и удаляется при последующей щелочной обработке.

Так как основной реакцией хлора в кислой среде является реакция замещения в молекулах лигнина, стадию отбелики целлюлозы, заключающуюся в обработке кислым раствором хлора, называют хлорированием. Механизм взаимодействия лигнина с хлором был рассмотрен в разделе, посвященном химическим реакциям лигнина. Здесь остановимся лишь на характерных особенностях хлорирования лигнина применительно к условиям отбелики.

При хлорировании древесной целлюлозы хлор взаимодействует с водой по реакции



В зависимости от рН среды в системе хлор — вода могут преобладать Cl_2 , HClO или ClO^- (см. с. 176). В кислой среде, в которой происходит хлорирование древесной целлюлозы, активными реагентами являются Cl_2 и HClO . Хлор участвует в реакциях замещения, а хлорноватистая кислота окисляет лигнин. Однако, по мнению большинства исследователей, доминирующей является первая реакция. Одновременно протекают и реакции, приводящие к распаду лигнина на низкомолекулярные продукты, растворимые в воде и щелочи. Наиболее быстро протекает реакция замещения, на эту стадию процесса расходуются более 50% хлора. В отличие от реакции окисления реакция замещения не зависит от температуры.

Считают, что остаточный лигнин сульфитных целлюлоз менее конденсирован и имеет более низкую молекулярную массу, поэтому он более реакционноспособен по отношению к хлорированию, чем лигнин сульфатных целлюлоз, и значительно легче удаляется при последующей щелочной обработке. Кроме того, лигнинный остаток сульфатных целлюлоз состоит из аморфных мелкодисперсных частиц и распределяется довольно равномерно по всему поперечному сечению волокна. Лигнинный остаток сульфитных целлюлоз более или менее сохраняет морфологическую структуру клеточной стенки и концентрируется в наружном и в меньшей степени во внутренних слоях волокна, что также способствует его более легкому удалению.

В процессе хлорирования при взаимодействии хлора с целлюлозой за счет реакций окисления (см. с. 310) появляются карбоксильные и карбонильные группы, что приводит к пожелтению целлюлозы. Одновременно с этими реакциями происходит гидролитическое расщепление гликозидных связей в макромолекулах полисахаридов, катализируемое кислотами, присутствующими в реакционной смеси.

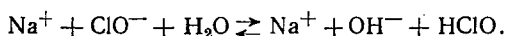
Удалить полностью лигнин однократным хлорированием не удастся, поэтому хлорирование проводят в несколько ступеней. Однако и после многоступенчатого хлорирования в целлюлозе еще остается лигнин (10—25% от первоначального количества). Полное удаление этого остаточного лигнина вместе с красящими веществами достигается при последующей обработке целлюлозы гипохлоритом или другими окислителями (двуокисью хлора, перекисью водорода и иногда хлоритами).

6.3.2. ХИМИЯ ОТБЕЛКИ ГИПОХЛОРИТОМ

На последней стадии отбелики обычно применяют щелочные растворы гипохлорита, который реагирует главным образом как окислитель и является скорее белящим, чем делигнифицирую-

щим реагентом. В зависимости от рН среды состояние равновесия водного раствора гипохлорита может быть представлено различными уравнениями. Окислительный потенциал HClO увеличивается с повышением кислотности среды, но в присутствии лигнина окисляющая способность водного раствора при низких рН невелика, так как в результате большой скорости хлорирования количество Cl_2 уменьшается и равновесие $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ сдвигается влево.

В растворах гипохлорита при рН ниже 4 присутствуют молекулярный хлор, хлорноватистая кислота и ионы гипохлорита. При рН 4 молекулярный хлор отсутствует, при рН от 4 до 6 преобладает хлорноватистая кислота, а при рН 6—8 присутствуют и HClO и ионы ClO^- . В щелочной среде существует равновесие



Окисление углеводов особенно резко выражено при рН 4—8, поэтому следует избегать проведения гипохлоритной отбелки в этих пределах рН. Даже при рН выше 10 окислительное воздействие на целлюлозу проявляется в довольно значительной степени. Карбонильные группы, появляющиеся при этом в целлюлозе, снижают устойчивость целлюлозы к щелочной деструкции. Поэтому, если после обработки гипохлоритом проводится щелочная обработка, наблюдаются значительные потери в выходе и прочности целлюлозы.

Для того чтобы свести к минимуму деструкцию углеводов при гипохлоритной отбелке, концентрацию активного хлора и температуру следует поддерживать на низком уровне, а рН — на высоком. Обычно отбелку стараются вести в умеренно щелочных растворах. В этом случае достигается максимальная белизна при минимальной деградации целлюлозы.

Одноступенчатая гипохлоритная отбелка без предварительного хлорирования снижает прочность целлюлозы. Лигнин при этом удаляется плохо, и белизна целлюлозы оказывается неустойчивой.

Взаимодействие гипохлорита с древесной целлюлозой можно условно подразделить на две конкурирующие реакции: 1) окисление лигнина и других окрашенных веществ, 2) окисление целлюлозы и гемицеллюлоз. Лигнин сравнительно быстро вступает в реакцию с гипохлоритом. Одновременно, но с меньшей скоростью происходит деструкция углеводов, причем делигнификация (первая реакция) преобладает в целлюлозах с высоким содержанием лигнина. Считают, что при действии гипохлорита на лигнин окисляются главным образом ароматические кольца со свободными фенольными гидроксилами. Это дает некоторый отбеливающий эффект, так как фенолы окрашены в щелочной среде, а после окисления окраска ослабляется.

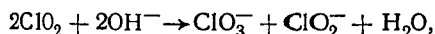
Реакции окисления целлюлозы гипохлоритом будут рассмотрены в разделе «Химия целлюлозы».

Двуокись хлора является высокоизбирательным делигнифицирующим реагентом для древесины. Подобное действие оказывают и слабокислые растворы хлорита натрия. По-видимому, здесь делигнифицирующим агентом также является ClO_2 , образующаяся из хлорита.

Двуокись хлора очень часто применяют для придания технической целлюлозе повышенной белизны, причем в большинстве случаев на последней ступени многоступенчатой отбели. Когда требуется получить менее разрушенную целлюлозу с большей белизной, двуокись хлора используют вместо гипохлорита, так как целлюлоза при этом разрушается в незначительной степени. Однако двуокись хлора с успехом может быть применена и в качестве основного отбеливающего реагента.

Разработано несколько схем отбели целлюлозы и других полуфабрикатов двуокисью хлора в различных сочетаниях с перекисью водорода, гипохлоритом, боргидридом натрия, перуксусной кислотой.

В водном растворе двуокиси хлора могут существовать ионы хлората и хлорита согласно уравнению

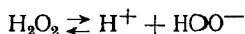


а также ионы хлорида. Соотношение этих ионов зависит от pH среды.

Двуокись хлора почти не вступает в реакцию с углеводами, за исключением избирательного окисления альдегидных групп (см. с. 313), что способствует стабилизации белизны целлюлозы. При действии двуокиси хлора в первую очередь окисляются ароматические кольца лигнина, особенно кольца со свободными фенольными гидроксилами, а не боковые цепи. При этом образуются хиноны, циклические перекиси, щавелевая и малеиновая кислоты. При действии ClO_2 происходят также медленное деметилирование лигнина, хлорирование и разрушение в результате электрофильного замещения боковых цепей.

6.3.4. ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Отбелку перекисью водорода обычно применяют для полуфабрикатов высокого выхода (с высоким содержанием лигнина), а также на стадии добели целлюлозы. Активным отбеливающим элементом является гидропероксильный ион HOO^- .



Согласно этому уравнению ионизации количество гидропероксильных ионов будет увеличиваться с повышением щелочности раствора. Однако существует предельный pH отбели

(10,5), выше которого отбеливающее действие перекиси снижается.

Являясь сильным окислителем, перекись водорода окисляет лигнин и тем самым делигнифицирует целлюлозу. Следует отметить, что отбелка перекисью водорода является поверхностной, так как H_2O_2 плохо диффундирует внутрь волокон целлюлозы.

6.3.5. КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНАЯ ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кислородная отбелка проводится в щелочной среде при температуре около $100^\circ C$ и давлении $0,5\text{—}1,5$ МПа ($5\text{—}15$ кгс/см²). При кислородно-щелочной отбелке одновременно протекают сложные химические реакции, в том числе окисление лигнина, окислительная деструкция целлюлозы и гемицеллюлоз, а также растворение гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы, т. е. собственно облагораживание.

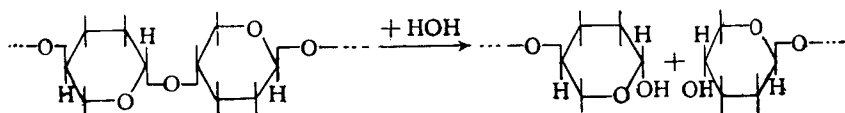
По сравнению с другими способами отбелки этот способ обладает очень ценным преимуществом — исключается загрязнение сточных вод вредными примесями. Другим преимуществом этого способа отбелки технической целлюлозы является его экономичность, так как расход кислорода сравнительно невелик, и он значительно дешевле других реагентов, обычно применяемых при отбелке.

7. ГИДРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ

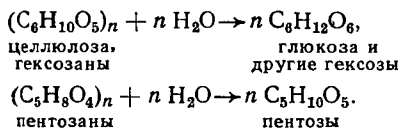
Древесина благодаря высокому содержанию углеводной части — целлюлозы и гемицеллюлозных полисахаридов — является ценным сырьем для получения моносахаридов и продуктов их переработки. Превращение полисахаридов древесины в моносахариды (осахаривание) основано на гидролитической деструкции.

7.1. ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕКТРУКЦИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ ДРЕВЕСИНЫ

Наличие в молекулах целлюлозы и гемицеллюлоз гликозидных связей делает их способными к гидролитической деструкции под действием гидролизующих агентов — водных растворов кислот. При гидролитической деструкции полисахаридов происходит разрыв гликозидных связей с присоединением по месту разрыва молекулы воды по схеме



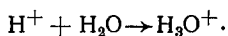
Реакции полного гидролиза полисахаридов древесины могут быть выражены следующими уравнениями:



Как уже указывалось (см. с. 81 и 118), полисахариды древесины в связи с особенностями надмолекулярной структуры можно разделить на две группы: легко- и трудногидролизуемые. К легкогидролизуемым относят полисахариды, способные гидролизоваться разбавленными кислотами при температуре около 100° С. Трудногидролизуемые полисахариды гидролизуются концентрированными минеральными кислотами при нормальной температуре. Гидролиз трудногидролизуемых полисахаридов разбавленными кислотами можно осуществить лишь при высокой температуре (160—190° С) при соответствующем давлении. К трудногидролизуемым полисахаридам относится целлюлоза и небольшая часть гемицеллюлоз (целлюлозаны), к легкогидролизуемым полисахаридам — гемицеллюлозы и небольшая часть целлюлозы (аморфная часть).

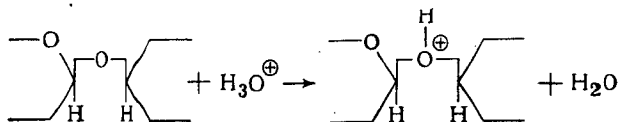
Процесс гидролиза полисахаридов до моносахаридов идет через ряд промежуточных продуктов с постепенным уменьшением степени полимеризации. В разбавленных и концентрированных кислотах гидролиз идет по разным схемам. В разбавленной кислоте гидролитическая деструкция полисахаридов древесины идет гетерогенно, чем и обуславливается влияние надмолекулярной структуры на гидролизуемость. В концентрированных кислотах (H_2SO_4 , сверхконцентрированная HCl) целлюлоза и другие полисахариды растворяются и дальнейший их гидролиз идет в гомогенной среде. Скорость гидролиза в гомогенной среде значительно выше, чем в гетерогенной, так как надмолекулярная структура уже не влияет на гидролизуемость полисахаридов.

При высокой температуре гидролиз может быть осуществлен действием только воды. Однако скорость гидролиза в этих условиях очень мала. Поэтому гидролиз проводят с применением катализаторов — кислот. Катализаторами служат ионы водорода, точнее ионы гидроксония:

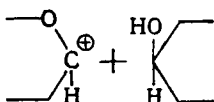


Электронный механизм действия иона гидроксония может быть представлен следующей схемой:

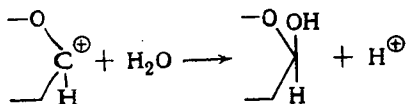
1. Протонируется глюкозидная связь:



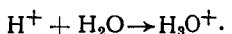
2. Ослабленная связь рвется с образованием иона карбония:



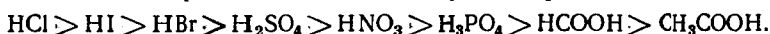
3. Карбоний присоединяет воду и отдает протон:



4. Протон с водой образует снова гидроксоний:

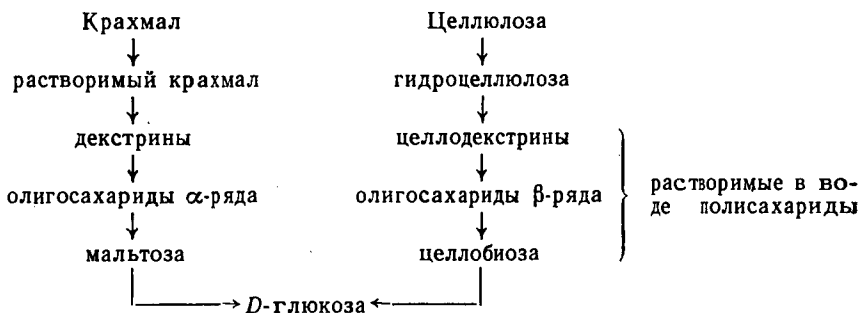


Чем больше ионов H^+ , тем быстрее идет гидролиз. Поэтому в качестве катализаторов применяют сильные кислоты (с большой степенью диссоциации). По каталитической активности кислоты можно расположить в следующий ряд:



В практике (в том числе в гидролизном производстве) обычно применяют H_2SO_4 и HCl .

В разбавленной кислоте схему гидролиза целлюлозы можно сравнить со схемой гидролиза крахмала:



Сначала целлюлоза утрачивает волокнистую структуру и превращается в гидроцеллюлозу. Эта реакция протекает быстро уже при мягких условиях гидролиза. Реакция же превращения гидроцеллюлозы в растворимые полисахариды идет медленно. Эта стадия реакции практически и определяет скорость гидролиза (трудная гидролизуемость кристаллических участков). Сначала образуются целлодекстрины (СП 50—60 и ниже — до 10—7), а затем олигосахариды (СП от 3 до 7—10). Отдельные олигосахариды (целлопентаоза $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_{26}$, целлотетраоза $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{21}$ и целлотриоза $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$) были выделены из продуктов гидролиза в чистом виде. Реакция гидролиза олигосахари-

дов в простые сахара опять протекает быстро. Предпоследний продукт гидролиза — дисахарид целлобиоза $C_{12}H_{22}O_{11}$. При гидролизе целлобиозы образуются две молекулы глюкозы.

При гидролизе древесины гидролизуются как целлюлоза, так и гемицеллюлозы. Гидролиз гемицеллюлоз протекает, как и гидролиз целлюлозы, через стадию образования растворимых полисахаридов. Но в отличие от целлюлозы (трудногидролизуемой) у легкогидролизуемых аморфных гемицеллюлоз реакция образования растворимых полисахаридов протекает очень быстро, даже быстрее, чем реакция гидролиза этих растворимых полисахаридов до простых сахаров (пентоз и гексоз).

Скорость реакции гидролиза полисахаридов резко увеличивается с повышением температуры. Варьируя концентрацию кислоты и температуру, можно обеспечить нужную скорость гидролиза.

Одновременно с гидролизом полисахаридов при действии тех же катализаторов (кислот) идет процесс разрушения моносахаридов с образованием различных продуктов распада. Продуктами распада гексоз являются оксиметилфурфурол, продукты его распада (левулиновая и муравьиная кислоты), а также гуминовые вещества, а продуктами распада пентоз — фурфурол, муравьиная кислота, гуминовые вещества. Гуминовые вещества образуются в результате конденсации оксиметилфурфурола, фурфурола и продуктов их разложения. Это высокомолекулярные соединения, состав которых точно еще не установлен.

Скорость реакции распада моносахаридов определяется теми же факторами, что и скорость реакции их образования (гидролиза): температурой, концентрацией кислоты и продолжительностью процесса. Поэтому режим гидролиза растительного сырья с целью его осахаривания подбирают таким образом, чтобы распад сахаров был наименьшим.

Гидролиз концентрированными кислотами осуществляют при обычной температуре. Он имеет некоторые особенности. В отличие от гидролиза разбавленными кислотами он идет в гомогенной среде, так как целлюлоза и другие полисахариды сначала набухают и растворяются в крепкой кислоте. Серная кислота растворяет целлюлозу при концентрации 62% и более, а соляная — при концентрации 40—41%.

Некоторые исследователи набухание и растворение полисахаридов в концентрированных кислотах объясняют образованием промежуточных соединений, которые представляют собой молекулярные (аддитивные) соединения.

Целлюлоза в концентрированных кислотах образует растворимые кислотные целлюлозы:

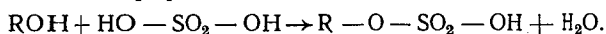
в серной кислоте $(C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot H_2SO_4)_n$;

в соляной кислоте $(C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot HCl)_n$;

в фосфорной кислоте $(C_6H_{10}O_5 \cdot 2H_2O \cdot H_3PO_4)_n$;
 в азотной кислоте $(C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O \cdot HNO_3)_n$.

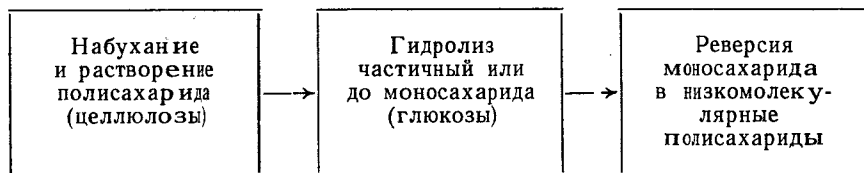
Ионы гидроксония (H_3O^+) разрывают водородные связи между гидроксилами целлюлозы, образуют с ними свои связи и придают заряд целлюлозе. Противоположно заряженные ионы (анионы кислоты) благодаря электростатическому притяжению проникают в кристаллическую решетку и вызывают внутримоллекулярное набухание и далее растворение целлюлозы. В реакционной среде должно быть определенное оптимальное количество воды. Вода необходима для ионизации кислоты, но количество воды должно быть недостаточным для разложения аддитивного соединения.

Некоторые концентрированные кислоты, например серная, способны реагировать с гидроксилами полисахаридов с образованием сложных эфиров по схеме



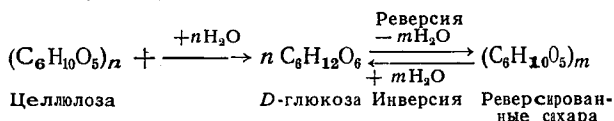
Гидролиз полисахаридов концентрированными кислотами идет в условиях, когда имеющаяся в смеси вода связывается как полисахаридами, так и кислотами. Недостаток воды приводит к тому, что основными продуктами гидролиза являются не моносахариды, а олигосахариды. Низкомолекулярные полисахариды (олигосахариды) в условиях недостатка воды образуются в результате частичного гидролиза полисахаридов и, кроме того, в результате реверсии (реакции, обратной гидролизу) моносахаридов, образующихся при более глубоком гидролизе.

Таким образом, принципиальная схема реакции гидролиза целлюлозы и других полисахаридов концентрированными кислотами может быть представлена следующим образом:



Поэтому при гидролизе концентрированными кислотами в гидролизатах всегда содержатся главным образом низкомолекулярные полисахариды (олигосахариды) — продукты частичного гидролиза и продукты реверсии. Они способны легко гидролизироваться дальше разбавленными кислотами.

Для получения моносахаридов растворы олигосахаридов в концентрированных кислотах подвергают инверсии, т. е. дополнительному гидролизу, для этого их разбавляют водой:



Распад сахаров при гидролизе полисахаридов концентрированными кислотами идет с образованием гуминовых веществ. Скорость реакции распада резко увеличивается с повышением температуры. Но, так как гидролиз концентрированными кислотами всегда проводится при низких температурах, распад сахаров не велик и поэтому выход их почти количественный. С этой точки зрения гидролиз концентрированными кислотами имеет определенное преимущество.

7.2. МЕТОДЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ГИДРОЛИЗА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО ПРОДУКТОВ

Под гидролизом растительного сырья понимают процесс превращения полисахаридов древесины или однолетних растений в простые сахара. Параллельно развивались два направления этого процесса:

- 1) гидролиз разбавленными минеральными кислотами при высоких температуре и давлении;
- 2) гидролиз концентрированными кислотами при обычных температуре и давлении.

Гидролиз водными растворами кислот (главным образом серной кислоты) концентрацией 0,2—1% осуществляется при температуре 160—190°С и избыточном давлении 1—1,5 МПа (10—15 кгс/см²) без последующей регенерации катализатора.

Гидролиз разбавленными кислотами можно осуществлять четырьмя методами: стационарным, ступенчатым, методом пульсирующей перколяции и методом непрерывной перколяции.

В настоящее время стационарный метод применяется только для гидролиза гемицеллюлоз (предгидролиз древесины перед сульфатной варкой, гидролиз сельскохозяйственных отходов).

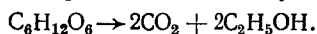
Метод ступенчатого гидролиза был предложен для снижения распада сахаров при гидролизе древесины. Дальнейшим усовершенствованием процесса гидролиза древесины разбавленными кислотами явился метод пульсирующей перколяции с подачей кислоты и отбором гидролизата порциями. В настоящее время на гидролизных заводах СССР применяется метод непрерывной перколяции: разбавленная кислота непрерывно протекает через слой измельченной древесины, а образующиеся сахара непрерывно удаляются из реакционного пространства. Гидролиз в этих условиях осуществляется с 0,5%-ной H₂SO₄ при 180—190°С. Общая продолжительность гидролиза 3 ч.

Несмотря на то, что при гидролизе растительного сырья концентрированными кислотами может быть получен почти количественный выход моносахаридов, этот способ долгое время не был осуществлен в промышленном масштабе из-за более сложной технологии, необходимости использования кислотоупорной аппаратуры, а также из-за трудностей, связанных с регенерацией кислоты и т. д.

Наиболее полно изучена в СССР и зарубежных странах технология гидролиза древесины сверхконцентрированной HCl (41%-ной). Сложной операцией в этом процессе является выделение кристаллической глюкозы из гидролизатов. Глюкоза плохо кристаллизуется в присутствии неглюкозных сахаров, солей, коллоидных веществ. Неглюкозные сахара удаляют предгидролизом сырья (0,5—0,8%-ной HCl при нагревании или 25—38%-ной HCl при обычной температуре). Другие примеси удаляют с помощью ионообменников и активированного угля.

В гидролизном производстве продукты гидролитической деградации полисахаридов — моносахариды обычно подвергают последующей биохимической и химической переработке с целью превращения их в ряд важных для народного хозяйства веществ. В виде товарной продукции выпускают кристаллическую глюкозу и в небольших количествах кристаллическую ксилозу.

Биохимическая переработка основана на сбраживании моносахаридов различными видами дрожжей и микроорганизмов с образованием различных продуктов. Гексозы (глюкоза, манноза, галактоза) сбраживаются специальными расами дрожжей (сахаромицеты и шизосахаромицеты) в этиловый спирт. Реакцию брожения можно представить следующим образом:

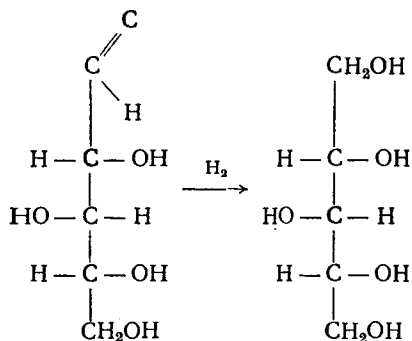


Пентозы в спирт сбраживаться не могут, но на пентозных (и гексозных) гидролизатах выращивают кормовые дрожжи.

Химическая переработка гидролизатов основана на некоторых характерных реакциях гексоз и пентоз.

Пентозы в результате реакции дегидратации превращаются в фурфурол (см. с. 121), который находит широкое применение в качестве растворителя, в производстве пластмасс, синтетических волокон и т. д. Большое значение имеют производные фурфурола, особенно продукты его гидрирования (фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирты). Из фурфурола получают фуран и терагидрофуран.

При гидрировании гексоз и пентоз получают соответствующие спирты — гекситы и пентиты. При гидрировании ксилозы получается пятиатомный спирт ксилит

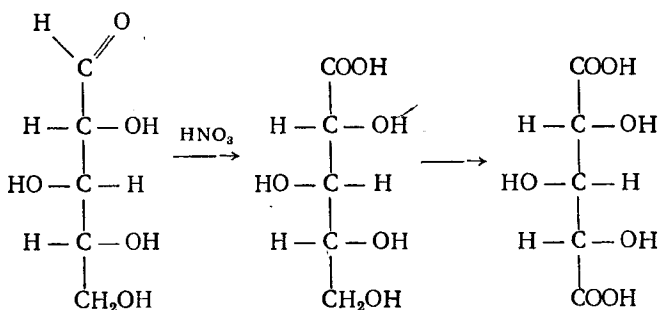


Гидрирование осуществляется водородом под давлением с Ni-катализатором при температуре 115—120° С. Ксилит применяется в основном в пищевой и фармацевтической промышленности, но может использоваться и как заменитель глицерина в различных синтезах. Особый интерес представляет применение ксилита для получения его эфиров, например нитроксилита. В последнее время ксилит начинают применять для получения пластмасс. На основе ксилита получен новый вид искусственной смолы — ксифтали (типа глифталей). Эти смолы представляют полимерные ксифталевые эфиры — эфиры ксилита и фталевой кислоты.

Если проводить гидрирование при более высокой температуре (выше 150° С), молекула ксилозы расщепляется с образованием глицерина, этиленгликоля и пропиленгликоля. Из глюкозы с помощью подобной реакции получают спирт сорбит.

При окислении гексоз и пентоз можно получить различные монокарбоновые и дикарбоновые кислоты. В настоящее время наиболее изучены вопросы применения и производства триоксиглутаровой кислоты, получающейся при окислении ксилозы.

При окислении ксилозы азотной кислотой получается сначала ксилоновая кислота, а затем триоксиглутаровая:



Триоксиглутаровая кислота может заменять лимонную кислоту в кондитерском производстве, применяется в качестве комплексообразователя в производстве редких металлов, в медицине для стабилизации крови. Кислоту можно получать и действием HNO_3 на ксилан без промежуточного выделения ксилозы.

Производство гидролизного спирта для технических целей — наиболее старое направление в гидролизной промышленности. В связи с развитием производства синтетического этилового спирта производство гидролизного спирта постепенно теряет свое значение, все большее развитие получают другие направления переработки продуктов гидролиза — гидролизно-дрожжевое, гидролизно-фурфурольное производства и производство и переработка ксилозы с получением в качестве основного продукта кристаллического ксилита.

В гидролизно-спиртовом производстве одновременно с этиловым спиртом получают углекислоту (твердую или жидкую), кормовые дрожжи, фурфурол или ксилит.

В гидролизно-дрожжевом производстве для выращивания кормовых дрожжей кроме пентозно-гексозных гидролизатов используют предгидролизаты сульфатцеллюлозного производства и отработанные сульфитные щелока.

Основным сырьем гидролизно-фурфурольного производства и производства ксилита служат сельскохозяйственные отходы с высоким содержанием пентозанов (кукурузная кочерыжка, хлопковая шелуха, подсолнечная лузга) и листовенная древесина.

Долгое время не находил рационального применения много-тоннажный отход гидролизной промышленности — гидролизный лигнин. В последние годы проведен ряд работ, показавших, что из гидролизного лигнина могут быть получены ценные продукты (об этом было сказано при рассмотрении путей использования технических лигнинов).

8. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

При нагревании древесины без доступа воздуха происходит ее разложение. Этот процесс называется сухой перегонкой, или пиролизом, древесины.

Процесс сухой перегонки является одним из наиболее старых промышленных способов химической переработки древесины, однако химизм его до сих пор не выяснен полностью. Состав и количество продуктов термического разложения зависят в основном от температуры нагревания, его продолжительности, среды, в которой проводится разложение, и от породы древесины.

Термическое разложение начинается уже при температуре несколько выше 100°C , но при такой температуре оно идет очень медленно. При температурах выше 150°C разложение становится уже довольно энергичным. Различные компоненты древесины при этом ведут себя по-разному. Замечено, что наименее устойчивы к нагреванию пентозаны, затем целлюлоза и лигнин.

При подробном исследовании процесса сухой перегонки древесины (березы) было замечено, что в первый период (примерно в течение 2 ч) процесса разложения, когда температура внутри реторты составляет $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$, разложение идет еще сравнительно слабо. Жидкий дистиллят, выделяющийся при этом, состоит главным образом из воды. В дальнейшем (в течение 1—2 ч) температура внутри реторты начинает подниматься и через некоторое время становится на $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ выше температуры снаружи реторты, что указывает на экзотермический характер протекающих реакций.

Главные реакции распада идут примерно при температуре 275—285°С и далее до 350°С. При этом выделяются большие количества CO_2 и жидкого дистиллята, содержащего уксусную кислоту, ее гомологи и метанол, а затем начинают выделяться смолы легкие и затем тяжелые.

На конечной стадии сухой перегонки — при температуре 350—400°С (до 500°С) — образуется незначительное количество жидких продуктов, главным образом выделяется тяжелая смола. Образуются также газы CO_2 , CO и углеводороды. Остаток сухой перегонки представляет собой древесный уголь.

Таким образом, продуктами сухой перегонки являются: уголь, жидкий дистиллят и газы. Жидкий дистиллят, обычно называемый жижкой, при стоянии разделяется на два слоя: верхний водный слой, называемый подсмольной водой, и смоляной слой, называемый отстойной, или осадочной смолой.

Выход продуктов пиролиза значительно колеблется в зависимости от температуры и продолжительности процесса. В среднем для обычных древесных пород получается 30—35% угля, 45—50% жидкого дистиллята и 15—20% газов. При этом выход уксусной кислоты составляет для хвойных пород 2,5—3,5%, для лиственных пород 7%, выход метанола соответственно 0,7—0,9 и 1,2% от абсолютно сухой древесины.

8.1. ПРОДУКТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

8.1.1. УГОЛЬ

Уголь — это нелетучие углеродистые продукты термического разложения, содержащие адсорбированные летучие продукты. Древесный уголь не является чистым углеродом, и состав его может значительно колебаться. С повышением конечной температуры обугливания выход угля падает, а содержание углерода в нем повышается. Выше 600°С изменения уже сравнительно незначительны. Порода древесины оказывает некоторое влияние лишь на минеральную часть угля. В процессе прокаливания угля при 900°С часть углерода (летучий углерод) выделяется в виде газов.

Древесный уголь применяется в металлургии, для получения активированного угля, сероуглерода и четыреххлористого углерода.

8.1.2. ВОДНЫЙ ДИСТИЛЛЯТ

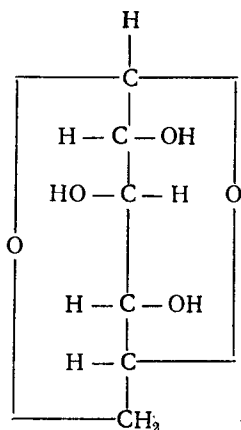
Подсмольная вода, или отстоявшаяся жижка, содержит водорастворимые продукты разложения древесины. В составе этой жижки найдены разнообразные органические соединения, в том числе различные кислоты жирного ряда (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая и др.), спирты

(главным образом метиловый), сложные эфиры (метилацетат, этилацетат и др.), кетоны (ацетон, метилэтилкетон), альдегиды (муравьиный, уксусный, фурфурол и др.). Из них практическое значение имеют уксусная кислота, метиловый спирт, метилацетат и ацетон. Другие вещества, содержащиеся в очень малых количествах, почти не используются.

В отстоявшейся жидкости содержатся также нелетучие смолистые вещества, называемые растворимой смолой. При перегонке отстоявшейся жидкости эти вещества дают смолистый остаток, поэтому их называют также кубовой смолой.

По данным Д. В. Тищенко и других исследователей, растворимая смола имеет углеводное происхождение. Она содержит главным образом вещества углеводного характера и сахара, а также продукты конденсации фенола с альдегидами и некоторые вещества отстойной смолы, которые становятся растворимыми в воде благодаря присутствию уксусной кислоты, метанола и ацетона. Состав этой растворимой смолы значительно колеблется и зависит от породы древесины.

В углеводных продуктах в растворимой газогенераторной смоле найден ангидрид глюкозы — левоглюкозан.



8.1.3. ОТСТОЙНАЯ СМОЛА

Отстойная смола состоит из летучих продуктов термического разложения древесины, не растворимых в водном дистилляте. Эти вещества при отстаивании жидкости собираются в виде смоляного слоя. Частично смола содержит и нелетучие вещества, которые в виде мельчайших капель уносятся с дистиллятом.

Древесная смола представляет сложную смесь многих органических соединений. Состав ее зависит от условий разложения и от породы древесины и полностью еще не изучен. Древесная смола при стоянии и перегонке легко изменяется, что затрудняет ее изучение.

В случае лиственной древесины смола является продуктом разложения древесины. В случае хвойной древесины в состав смолы входит и природная смола, а также продукты ее превращений. Другой особенностью хвойной смолы является отсутствие в ней производных пирогаллола, характерных для лиственных смол.

Выход смолы составляет для лиственных пород около 4—6 % от водного дистиллята, для хвойных пород — около 10—12 %. Наиболее важной составной частью древесной смолы являются фенолы. Они составляют 10—20 % от общего количества смолы. Среди них найдены фенол, пирокатехин, их гомологи и метиловые эфиры, а в лиственных смолах, кроме того, производные пирогаллола.

Переработка смолы заключается в ее разгонке. При разгонке на фракции получают: 1) кислую воду и легкие масла (температура кипения ниже 140°C ; плотность менее 1); 2) легкий креозот ($200\text{—}240^{\circ}\text{C}$); 3) тяжелый креозот ($240\text{—}300^{\circ}\text{C}$).

Легкие масла имеют ограниченное применение (как растворители и горючее для двигателей). Легкий креозот (креозотовые масла) представляет смесь фенолов и применяется для их получения. Тяжелый креозот, содержащий в основном пирокатехин и производные пирогаллола, используется для получения антиокислителей для крекинг-бензинов.

Кроме фенолов в смоле содержится до 20 % оксикислот. Они нелетучи и при перегонке смолы остаются в остатке — пеке.

8.1.4. ГАЗЫ

Газообразные продукты пиролиза древесины состоят из неконденсирующихся газов, а также из малолетучих веществ, частично увлекаемых газами.

Состав газов меняется в ходе сухой перегонки. При температуре от 150 до 280°C выделяются почти исключительно CO_2 и CO (2 : 1). В последующие периоды при температуре выше 280°C (т. е. в период экзотермической реакции) количества CO_2 и CO снижаются и появляются водород и углеводороды. При $700\text{—}900^{\circ}\text{C}$ газы примерно на $\frac{4}{5}$ состоят из водорода. Количество углеводородов достигает максимума при $380\text{—}500^{\circ}\text{C}$, а затем падает.

При обычном процессе сухой перегонки (с конечной температурой $450\text{—}500^{\circ}\text{C}$) неконденсирующиеся газы имеют примерно следующий состав (%): CO_2 43—46, CO 29—33, водород 1,9—2,3, непредельные углеводороды 2,2—3,7, метановые углеводороды 17—22.

8.2. ХИМИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Химизм термического разложения древесины исследован еще недостаточно. При низких температурах благодаря наличию воды в древесине, вероятно, протекают в основном реакции

гидролиза полисахаридов. При более высокой температуре происходят уже более сложные процессы термического разложения. Предполагают, что в первой фазе (при 250—350° С) разлагаются главным образом углеводы и выделяются летучие продукты. Во второй фазе (при 350—450° С) происходит в основном разложение лигнина и экстрактивных веществ.

Процесс термического разложения включает целый ряд изменений компонентов древесины в результате реакций изомеризации, расщепления молекул (крекинга), а также конденсации и полимеризации.

Процесс изомеризации изучен сравнительно мало. Установлены лишь некоторые реакции изомеризации смоляных кислот и терпенов. Процесс термического расщепления (крекинг) также пока изучен недостаточно. Предполагают, что термическое разложение компонентов древесины подобно разложению предельных углеводородов идет по радикальному цепному механизму. Однако экспериментально это предположение доказать очень трудно и о свободных радикалах, образующихся при пиролизе древесины, известно очень мало. Изучение этого вопроса, кроме того, значительно усложняется наличием вторичных реакций. Проведение опытов термического разложения древесины в вакууме в токе водорода позволяет несколько затормозить вторичные реакции, однако сделать окончательные выводы об этом процессе пока еще нельзя. В общем можно сказать, что процесс разложения древесины при нагревании идет в направлении превращения малоустойчивых высокомолекулярных веществ в более устойчивые вещества.

Опыты по разложению древесины перегретым паром, а также в среде углеводородов (в парах бензола, керосина, ксилола) показали, что при разложении в этих более мягких условиях увеличивается выход уксусной кислоты.

В настоящее время процесс сухой перегонки в ретортах постепенно теряет свое значение. Более широкое применение получает процесс термического разложения древесины в газогенераторах. Условия термического разложения (термолиза) древесины в газогенераторе существенно отличаются от разложения в замкнутом пространстве (в реторте) и приближаются к условиям разложения в вакууме в восстановительной среде. В газогенераторе струя газа уносит малолетучие продукты, предохраняя их от дальнейшего разложения. Кроме того, продукты разложения в момент образования восстанавливаются водородом, присутствующим в газе, с образованием более устойчивых веществ. Поэтому состав продуктов, получаемых в газогенераторе, отличается от продуктов обычной сухой перегонки.

При изучении химизма термического разложения древесины важное значение имеет изучение процесса разложения отдельных ее компонентов — целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина.

Изучение термического разложения целлюлозы, с одной стороны, имеет значение для изучения процесса термического разложения древесины в целом, а с другой стороны, во многих производственных процессах целлюлозу приходится подвергать воздействию повышенной температуры, например сушить при повышенной температуре и т. д. Поэтому важно знать, какие при этом целлюлоза может претерпевать изменения. Нагревание вызывает более или менее глубокое разложение целлюлозы — деструкцию. Глубина термической деструкции зависит от температуры, продолжительности нагрева, а также от степени полимеризации (СП) целлюлозы, наличия в ней примесей и от состава окружающей среды. В присутствии воды или воздуха термическая деструкция сопровождается гидролитическим или окислительным распадом.

Деструкция целлюлозы сопровождается уменьшением вязкости ее растворов и содержания высокомолекулярных фракций и увеличением растворимости и медного числа. Особенно сильный распад целлюлозы происходит в присутствии воздуха и влаги. В условиях, исключающих гидролитическое и окислительное расщепление, СП целлюлозы снижается в результате чисто термической деструкции.

На термоустойчивость целлюлозы влияет СП: снижается с уменьшением СП. Примеси в целлюлозе также влияют на ее термоустойчивость.

При умеренном нагреве (120—180°С) изменяется цвет целлюлозы, снижается ее прочность, увеличиваются растворимость и медное число, уменьшаются вязкость растворов целлюлозы и содержание в ней альфа-целлюлозы.

При более высокой температуре (230—240°С) происходят химические реакции, приводящие к изменению элементного состава целлюлозы. Наблюдается отщепление воды и, как показывает ИК-спектроскопия, значительно увеличивается содержание карбоксильных групп.

После нагревания в течение 10 ч при 185—284°С целлюлоза, как показывает рентгенограмма, сохраняет кристаллическую структуру. После нагревания целлюлозы при 300°С получается рентгенограмма аморфной структуры.

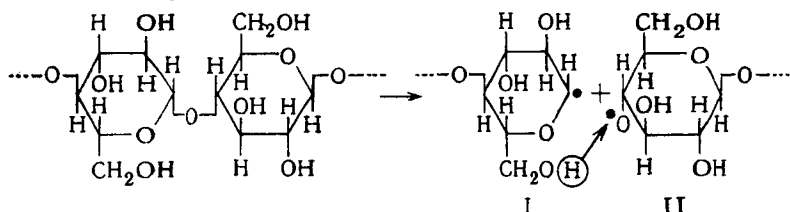
При нагревании до 275°С и выше происходит интенсивный распад целлюлозы с выделением тепла, газообразных и жидких продуктов. К 400—450°С выделение жидких продуктов заканчивается и образуется целлюлозный уголь, выход которого составляет 35—40%. Уголь, получающийся из целлюлозы, сначала сохраняет волокнистую структуру, при 400—500°С появляется графитовая структура.

Жидкие продукты распада целлюлозы содержат уксусную кислоту, ацетон, муравьиную кислоту, формальдегид, фурфурол,

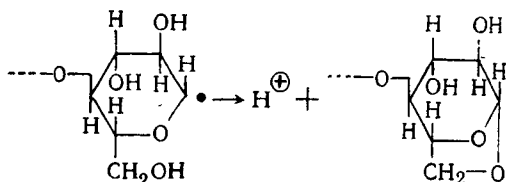
метил- и оксиметилфурфурол, метилэтилкетон и др. Выход уксусной кислоты из целлюлозы примерно в 2—5 раз меньше, чем из древесины, а смолы — примерно в 2 раза ниже. Следует подчеркнуть, что в продуктах термического разложения целлюлозы отсутствует метанол. Интересно, что в смоле, образующейся при разложении целлюлозы, содержатся в небольшом количестве фенолы. По-видимому, они образуются в результате превращения алифатических соединений в ароматические.

Продукты термического разложения целлюлозы в вакууме сильно отличаются от продуктов разложения при атмосферном давлении. Основным продуктом вакуум-термического разложения целлюлозы является β -D-левоглюкозан (перегоняющийся при 200—300° C). Его выход составляет 30—40 %. В определенных условиях целлюлоза может дать до 55—60 % левоглюкозана, тогда как глюкоза дает лишь 6 %. Это говорит о том, что глюкоза не является промежуточным продуктом при образовании левоглюкозана.

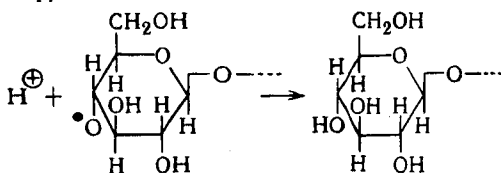
Эти эксперименты позволили сделать следующие предположения о механизме термолиза целлюлозы. Реакция термической деструкции целлюлозы, как и других полимеров, идет по радикальному механизму. Сначала происходит разрыв макромолекул целлюлозы по глюкозидным связям 1—4 с образованием фрагментов — радикалов с СП около 200.



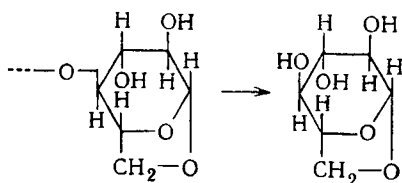
Концевое звено радикала *I* превращается в звено левоглюкозана в результате отрыва протона от первичной спиртовой группы.



Свободный радикал *II* присоединяет протон и превращается в стабильный фрагмент.



Во второй стадии процесса происходит деполимеризация с отщеплением молекулы левоглюкозана.



Интересно отметить, что целлюлоза с более плотной упаковкой макромолекул (хлопковая) дает значительно больше левоглюкозана (до 60%), чем гидратцеллюлоза (2—5%). Причина влияния физической структуры целлюлозы на ход реакций термической деструкции и выход левоглюкозана еще не установлена. Предполагают, что чем меньше плотность упаковки, тем более интенсивно протекают побочные реакции.

Полученный при вакуум-термическом разложении целлюлозы левоглюкозан при дальнейшем термическом разложении при атмосферном давлении дает продукты, сходные с продуктами разложения целлюлозы в этих же условиях. Вероятно, левоглюкозан является промежуточным продуктом термического разложения целлюлозы при атмосферном давлении.

8.2.2. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЛИГНИНА

Исследования процесса сухой перегонки лигнина показали, что лигнин более устойчив к термолизу, чем целлюлоза. Экзотермический распад лигнина происходит при более высокой температуре (350—450° С). Повышенная термоустойчивость лигнина обусловлена его ароматическим строением.

При сухой перегонке лигнина получается в 1,5 раза больше угля, более чем в 2 раза больше смолы и меньше водного дистиллята, чем при сухой перегонке целлюлозы.

В водном дистилляте главным образом содержатся метиловый спирт, уксусная кислота и ацетон, причем уксусной кислоты получается в несколько раз меньше, чем при сухой перегонке древесины. Выход метанола составляет всего лишь 0,7—0,9%, т. е. не более 7—10% от содержащихся ОСН₃-групп. В случае лиственного лигнина выход метанола и уксусной кислоты выше, чем из хвойного лигнина.

Осадочная смола является в основном продуктом термического разложения лигнина, а полисахариды служат источником образования растворимой смолы. В составе смолы, получаемой из лигнина, найден ряд фенольных соединений с общим выходом 56—57%: фенол, гваякол, диметоксифенол, их гомологи и др. Некоторые из них сохраняют боковую цепь из трех атомов углерода в *n*-положении к фенольному гидроксилу.

Установлено, что при температуре 400—450° С и до 900° С в основном происходит разрыв связей С—С. Реакция деметоксилирования при пиролизе (в отличие от гидролиза) практически не идет. Она может наблюдаться лишь как побочная реакция гидролитического расщепления в присутствии паров воды.

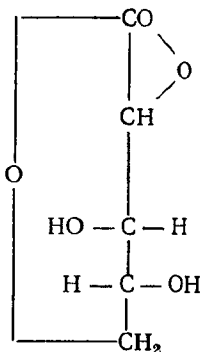
Газы, получающиеся из лигнина, характеризуются высоким содержанием СО (до 50%) и метана (до 38%) и малым количеством СО₂ (около 10%).

Изучение механизма реакции показывает, что пиролиз лигнина можно рассматривать как гомолитическое расщепление, которое должно идти с образованием свободных радикалов. Основная реакция в небольшой степени сопровождается гидролитическим расщеплением под действием воды, которая может образоваться при реакции дегидратации на более ранних стадиях нагревания.

8.2.3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ

При сухой перегонке древесины гемицеллюлозы являются, по-видимому, главным источником образования уксусной кислоты. Однако термическое разложение чистых гемицеллюлоз изучено еще недостаточно, что объясняется трудностью их выделения в чистом виде. Можно отметить, что пиролиз гемицеллюлоз при атмосферном давлении имеет сходство с пиролизом целлюлозы. Однако гемицеллюлозы менее устойчивы, чем целлюлоза, и их экзотермический распад начинается примерно при температуре 220° С.

Изучение вакуумной перегонки ксилана показывает, что из него получают летучие кислоты с обычным выходом, наблюдается повышенный выход фурфурола и высокий выход ангидрида ксилозы — ксилозана.



Более низкая термостойкость гемицеллюлоз объясняется их меньшей плотностью упаковки по сравнению с целлюлозой. Это свойство гемицеллюлоз используют при получении так называемой бурой древесины пиролизом древесины в среде

керосина. Бурая древесина сохраняет лигнин и целлюлозу и может быть использована для получения глюкозы способом гидролиза, а также для варки целлюлозы.

Изучение процессов термического разложения отдельных компонентов древесины (целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз) показало, что основные продукты перегонки — уголь, водный дистиллят, смола и газы — образуются из всех составных частей древесины. Уголь и смола в наибольших количествах получаются из лигнина, а в наименьших — при разложении целлюлозы. Уксусная кислота получается при термическом разложении всех компонентов древесины. Однако ее выход из древесины значительно больше арифметической суммы выходов из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз. Это объясняется тем, что основным источником уксусной кислоты являются ацетильные группы, связанные главным образом с пентозанами, легко отщепляющиеся и теряющиеся при выделении гемицеллюлоз.

Различие в выходах метанола из древесины и лигнина объясняется тем, что метанол образуется главным образом за счет OSn_3 -групп гемицеллюлоз, связанных менее прочно, чем метоксильные группы лигнина.

Фенолы, содержащиеся в смоле, образуются в основном из лигнина. Поэтому смола хвойных пород содержит только фенолы пирокатехинового ряда, а смола лиственных пород, кроме того, и производные пирогаллола.

ХИМИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ АНАЛИЗ

Технические целлюлозы в отличие от природной (химическое строение и физическая структура природной целлюлозы были рассмотрены во II части книги) довольно значительно изменены и содержат различные примеси, которые влияют на процессы химической переработки и качество получающихся продуктов.

Наиболее чистую и высококачественную целлюлозу, применяемую для химической переработки, получают из хлопкового линтера, т. е. коротких (несколько миллиметров) волокон, остающихся на семенах после съема хлопкового волокна. Для очистки хлопковый линтер сначала варят с 2—3 %-ным раствором едкого натра под давлением 0,3—0,5 МПа (3—5 кг/см²) в течение 3—4 ч, затем отбеливают разбавленным раствором NaClO, после чего подвергают кислотке и промывке.

Для химической переработки кроме хлопковой целлюлозы широко применяют и древесную целлюлозу, главным образом сульфитную, а также предгидролизную сульфатную. Целлюлоза для химической переработки обязательно подвергается отбелке (хлором, гипохлоритами, двуокисью хлора) и облагораживанию (удалению низкомолекулярных фракций и примесей гемицеллюлоз с помощью растворов щелочи).

Требования к показателям качества технических целлюлоз различного назначения регламентируются государственными стандартами (ГОСТ).

Целлюлоза, предназначенная для химической переработки, должна иметь высокое содержание альфа-целлюлозы и небольшое содержание примесей (гемицеллюлоз, лигнина, смол, золы). Вязкость растворов целлюлозы должна быть в определенных пределах. Кроме того, целлюлоза должна обладать высокими молекулярной однородностью и реакционной способностью.

Целлюлоза для производства бумаги должна иметь высокие показатели механической прочности и белизны.

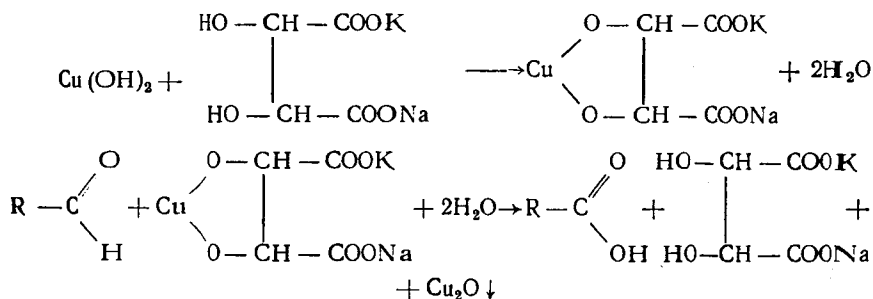
При анализе технических целлюлоз определяют степень их чистоты, степень деструкции, механические показатели, белизну и др. Для выяснения степени чистоты целлюлозы обычно определяют содержание в ней примесей: золы, смолистых веществ, пентозанов и остаточного лигнина. Содержание смолистых примесей определяют экстракцией их органическими растворителями (чаще дихлорэтаном). Содержание пентозанов определяют примерно такими же методами, которые используются при анализе древесины. Общее содержание золы определяют методом сжигания, а состав — химическим или спектральным анализом. Содержание остаточного лигнина характеризует степень провара технических целлюлоз. По степени провара различают жесткие (содержат много остаточного лигнина) и мягкие (содержат мало остаточного лигнина) целлюлозы. Содержание лигнина определяют либо прямыми методами — путем его выделения (как при определении лигнина в древесине), либо косвенными методами — по расходу различных окислителей (Cl_2 , KMnO_4 и др.) на его окисление. Так определяют степень провара целлюлозы по перманганатному числу (перманганатное число) и степень провара целлюлозы по хлорному числу (хлорное число) целлюлозы. В настоящее время наиболее точным методом, особенно для жестких целлюлоз, считают метод определения степени делигнификации целлюлозы по перманганатному числу (по расходу 0,1 н. раствора перманганата калия на 1 г абс. сухой целлюлозы); полученные данные можно непосредственно пересчитать на содержание остаточного лигнина.

Исследуют также химические и физико-химические свойства целлюлозы, определяемые ее химическим строением, молекулярной массой, степенью деструкции, молекулярной неоднородностью и надмолекулярной структурой.

При исследовании химического строения определяют содержание карбоксильных и карбонильных групп (см. с. 319).

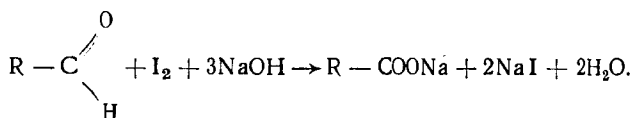
Для характеристики степени деструкции целлюлозы, а также наличия примесей гемицеллюлоз определяют содержание фракций альфа- бета- и гамма-целлюлозы, о чем подробно будет сказано ниже. Степень деструкции целлюлозы характеризует также ее редуцирующая способность. В природной целлюлозе наличие редуцирующих (альдегидных) групп из-за их очень малого количества показать не удается. В технических целлюлозах эти группы всегда есть. Они появляются в результате гидролитического и окислительного распада целлюлозы и гемицеллюлоз. Для определения редуцирующей способности пользуются жидкостью Фелинга (щелочным раствором гидроксида меди и виннокислого калия-натрия — сегнетовой соли).

Определяют так называемое медное число целлюлозы. Медным числом целлюлозы называют количество граммов меди, осажденной в виде закиси меди Cu_2O при кипячении целлюлозы с фелинговой жидкостью (в пересчете на 100 г абс. сухой целлюлозы). Реакция идет следующим образом:



Препараты тщательно, но осторожно очищенной хлопковой целлюлозы имеют очень низкие медные числа (0,13—0,17), обычный хлопок 0,25—0,30, древесная беленая целлюлоза до 2,0—3,0, а иногда и выше. К повышению медных чисел целлюлозы приводит гидролиз в условиях варки и неизбежное окисление при отбелке.

В некоторых случаях определяют иодное число. Его определение основано на окислении альдегидных групп иодом в щелочной среде. Считают, что иод в этих условиях окисляет только альдегидные группы, не затрагивая спиртовых. Реакция идет по схеме



Иодным числом целлюлозы называют число миллилитров 0,1 н. раствора иода, расходуемого на окисление 1 г абс. сухой целлюлозы.

Более точную характеристику степени деструкции целлюлозы дает определение вязкости ее растворов и степени полимеризации по вязкости.

Методы определения степени полимеризации (молекулярной массы) ВМС подробно рассматриваются в первой части книги (см. с. 54). Однако методы определения молекулярной массы целлюлозы имеют некоторые особенности. Прежде всего следует подчеркнуть те трудности, с которыми сталкиваются при определении молекулярной массы целлюлозы.

Во-первых, очень трудно выделить природную целлюлозу из растительных тканей и очистить ее от примесей без того, чтобы не вызвать деструкции и, следовательно, снижения молекулярной массы. Во-вторых, целлюлоза растворима лишь в немногих растворителях, большая часть которых вызывает де-

струкцию целлюлозы и коррозию оборудования, применяющегося для физико-химических методов определения.

Можно облегчить подбор растворителя, если перевести целлюлозу в более легко растворимые производные, например в сложные эфиры. Однако реакцию получения производных следует проводить таким образом, чтобы не происходила деструкция цепей целлюлозы.

При определении молекулярной массы раствор должен быть истинным, т. е. диспергирование целлюлозы должно быть полное, до молекул. Это оказывается возможным лишь при очень малых концентрациях, что требует повышения точности измерений.

Кроме того, при определении молекулярной массы каким-либо методом сталкиваются с трудностями, свойственными только этому методу. Например, осмометрический метод не удастся применить к природной целлюлозе, так как ее растворители будут растворять обычные полупроницаемые мембраны. Из-за длительности определения целлюлоза претерпевает значительную деструкцию. Пока этот метод применяется лишь для производных целлюлозы. Проще использовать производные целлюлозы и для определения молекулярной массы методом светорассеяния, так как растворы природной целлюлозы часто оказываются окрашенными. При использовании ультрацентрифуги растворители целлюлозы могут вызвать коррозию кювет. Из-за длительности эксперимента происходит деструкция целлюлозы. Поэтому проще пользоваться производными целлюлозы.

При вискозиметрическом методе возникают трудности не только с подбором растворителя, но и при определении нужных констант и из-за необходимости внесения различных поправок.

Для химической переработки целлюлозы, в частности для получения вискозного волокна, наиболее пригодна целлюлоза, имеющая однородный молекулярный состав. Молекулярная масса целлюлозы, применяемой для вискозного производства, может быть не очень высокой, однако нежелательно, чтобы в состав целлюлозы входили фракции с малой молекулярной массой, растворимые в щелочи, используемой при мерсеризации, и фракции с очень большой молекулярной массой, повышающей вязкость растворов и вызывающей вследствие этого затруднения на некоторых стадиях производства.

Для характеристики молекулярной неоднородности образцы целлюлозы фракционируют различными методами с построением кривых распределения по молекулярной массе (см. с. 68). Так, при определении молекулярной неоднородности целлюлозы методом ступенчатого осаждения чаще всего для фракционирования используют раствор нитрата целлюлозы в ацетоне или целлюлозы в кадоксене, а в случае метода ступенчатого растворения обычно применяют фосфорную кислоту различных концентраций.

Для характеристики надмолекулярной структуры определяют степень набухания целлюлозы в растворах едкого натра

различных концентраций или (в особых случаях) используют специальные методы изучения надмолекулярной структуры (метод рентгенографии и др.)¹.

2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Как уже отмечалось, техническая целлюлоза используется для производства бумаги и картона и, кроме того, как наиболее доступный природный полимер подвергается химической переработке.

Химическая переработка целлюлозы позволяет переводить ее в растворимое состояние и получать из нее вещества с совершенно новыми свойствами, например волокна и пленки из производных целлюлозы и из регенерированной целлюлозы, этролы (термопластичные формовочные материалы на основе эфиров целлюлозы), бездымный порох, растворимые в воде продукты, обладающие клеящими и загущающими свойствами, и др.

В связи с значительным увеличением производства разнообразных синтетических полимерных материалов наметились новые направления в использовании химических превращений целлюлозы в целях устранения некоторых ее отрицательных свойств и создания новых искусственных материалов, сохраняющих ценные свойства природного полимера и приобретающих новые. Для этого применяются различные методы структурной и химической модификации целлюлозы, например получение привитых сополимеров целлюлозы с различными синтетическими полимерами.

Химические свойства целлюлозы определяются строением ее молекулы как полисахарида, состоящего из звеньев глюкозы. Для целлюлозы характерны все особенности химического поведения, свойственные ВМС (см. с. 71).

Для целлюлозы как высокомолекулярного соединения можно выделить четыре основных типа реакций: 1) деструкции, 2) функциональных групп; 3) сшивания цепей; 4) внутримолекулярных перегруппировок. На практике очень часто одновременно протекают реакции нескольких типов. В химии целлюлозы имеют значение главным образом реакции первых двух типов.

При реакциях деструкции происходит разрыв глюкозидных связей в цепных макромолекулах целлюлозы с понижением ее степени полимеризации, а в некоторых случаях и разрыв углеродных связей. Деструкция может протекать под физиче-

¹ Методы анализа целлюлозы подробно рассматриваются в книге Практические работы по химии древесины и целлюлозы. Под ред. В. М. Никитина. М., «Лесная промышленность», 1965. Авт.: А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким и др.

ским воздействием (физическая деструкция) и под действием химических агентов (химическая деструкция).

Примером физической деструкции является сравнительно легкая термическая деструкция целлюлозы и ее эфиров. Поэтому, с одной стороны, большое значение приобретает термостойкость изделий из целлюлозы и ее производных. С другой стороны, на реакции термической деструкции целлюлозы (и других компонентов древесины) основан пиролиз древесины — одно из направлений химической переработки древесины.

При интенсивном механическом измельчении, например при размоле целлюлозы в производстве бумаги, целлюлоза может претерпевать механическую деструкцию. Предполагают, что при механической деструкции целлюлозы возможен разрыв не только глюкозидных связей, но и углеродных.

Большое значение для эксплуатации различных изделий из целлюлозы и ее производных имеет фотохимическая деструкция, т. е. процесс деструкции под действием света, особенно ультрафиолетового излучения. Под влиянием ионизирующих излучений целлюлоза претерпевает радиационную деструкцию.

Из процессов химической деструкции наиболее важны окислительная и гидролитическая деструкции. Окислительная деструкция целлюлозы происходит под действием различных окислителей, в том числе кислорода воздуха. Целлюлоза как гетероцепной полимер с ацетальными связями особенно легко подвергается окислительной деструкции. Окислительная деструкция идет одновременно с окислением спиртовых гидроксильных групп целлюлозы, т. е. с реакциями функциональных групп.

Гидролиз — это деструкция под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей, сопровождающаяся присоединением воды по месту разрыва связи. Ацетальные связи в гетероцепных полимерах наиболее чувствительны к гидролизу. Глюкозидные связи целлюлозы и ее производных, следовательно, легко поддаются гидролизу. Реакция гидролитической деструкции нежелательна в процессе варки целлюлозы и дальнейшей ее переработки. Но эта реакция целлюлозы лежит в основе промышленного гидролиза древесины. Возможна также деструкция целлюлозы под действием органических кислот — ацидолиз. Так, процесс получения ацетатов целлюлозы может сопровождаться нежелательной реакцией ацетолиза. Реакцию деструкции целлюлозы под действием спиртов, в частности этанолиз, иногда применяют для исследования надмолекулярной структуры целлюлозы. Реакции окисления и гидролиза целлюлозы будут подробнее рассмотрены ниже (см. с. 305 и 310).

Важное практическое применение имеют реакции функциональных групп целлюлозы (полимераналогичные превращения). В результате таких превращений, протекающих

с участием спиртовых гидроксильных групп, получают новые искусственные полимеры с ценными свойствами — различные сложные и простые эфиры целлюлозы.

Производные целлюлозы можно разделить на три основных класса: молекулярные (аддитивные) соединения, продукты замещения и продукты окисления. Следует при этом заметить, что механизм многих реакций целлюлозы окончательно еще не изучен, и поэтому не выяснено, какими соединениями являются получающиеся продукты — аддитивными соединениями или продуктами замещения. Например, большинство исследователей продукты взаимодействия целлюлозы со щелочами (щелочную целлюлозу) относят к аддитивным соединениям, а некоторые исследователи рассматривают их как продукты замещения (подробнее об этом будет сказано ниже).

Продукты замещения образуются при химической реакции между гидроксилами целлюлозы и реагентами с заменой водорода на соответствующую группу, например $-\text{NO}_2$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и др. Эти группы связываются с кислородом гидроксила ковалентной связью. К продуктам замещения относятся сложные и простые эфиры целлюлозы, имеющие большое промышленное значение.

Продукты окисления целлюлозы обычно деструктивированы. Долгое время они не имели практического применения. В настоящее время целлюлоза, окисленная NO_2 , используется в медицине как кровоостанавливающее средство, в текстильной промышленности.

Введение в целлюлозные макромолекулы новых реакционно-способных групп позволяет синтезировать новые производные целлюлозы, например привитые полимеры.

Продукты замещения целлюлозы (а также и аддитивные соединения) характеризуются по степени замещения. Степенью замещения (СЗ) называют число прореагировавших гидроксильных групп, приходящееся в среднем на один глюкозный остаток. У производных целлюлозы СЗ может составлять от 0 до 3. Число прореагировавших гидроксильных групп, приходящееся в среднем на 100 глюкозных остатков, называют величиной γ ($\gamma = \text{СЗ} \cdot 100$).

Свойства эфиров целлюлозы меняются с изменением степени замещения. В зависимости от назначения можно получать производные с различной степенью замещения, а следовательно, и с различными свойствами. При образовании продуктов замещения различные гидроксильные группы целлюлозы проявляют разную реакционную способность. Они значительно различаются по кислотности в зависимости от положения в глюкозном звене. Наибольшую кислотность имеют вторичные гидроксилы у 2-го атома углерода, поэтому они оказываются наиболее реакционноспособными при проведении реакции в щелочной среде. При реакциях этерификации, проводимых в кислой среде, как

правило, большей реакционной способностью обладают первичные гидроксилы у 6-го атома углерода.

Химические свойства целлюлозы зависят не только от ее химического строения и длины макромолекул, но также и от надмолекулярной структуры.

Химические реакции целлюлозы можно разделить на гомогенные и гетерогенные. В гомогенных реакциях (например, гидролиз в концентрированной серной кислоте, окисление в медно-аммиачном растворе и т. д.) целлюлоза сначала переходит в раствор, а затем реагирует. В результате гомогенных реакций получаются продукты более однородные по химическому составу и свойствам, чем при гетерогенных реакциях. Реакции целлюлозы могут начинаться и заканчиваться в гомогенной среде (к ним относятся вышеприведенные примеры) или начинаться в гетерогенной среде и заканчиваться в гомогенной среде (например, гомогенное ацетилирование целлюлозы). Для начальной стадии реакций этого типа характерны все особенности гетерогенных реакций целлюлозы.

Большинство реакций целлюлозы протекает в гетерогенной среде. Характер гетерогенных реакций целлюлозы в большой мере зависит от структуры целлюлозного волокна. О характере гетерогенных реакций можно судить по рентгенограммам. Различают три типа гетерогенных реакций целлюлозы.

1. Мицеллярно-поверхностные реакции, которые протекают в аморфных участках волокна и на поверхности кристаллических участков (мицелл). При реакциях этого типа возможно довольно значительное изменение химического состава целлюлозы (реагирует до 25—30% гидроксильных групп), не сопровождающееся изменением рентгенограммы.

2. Мицеллярно-гетерогенные реакции, первая стадия которых протекает на поверхности кристаллических участков и в аморфной части целлюлозы и не вызывает изменения рентгенограммы. Во второй стадии реагент проникает внутрь кристаллических участков и нарушает их структуру, в результате изменяется рентгенограмма (когда реагирует 35—50% гидроксильных групп); чем больше плотность упаковки целлюлозы, тем большая степень замещения необходима.

3. Молекулярные, или пермутационные, реакции, характеризующиеся быстрым проникновением реагента внутрь кристаллических участков с резким изменением рентгенограммы. При этом в целом течение реакции оказывается таким же, как и в случае гомогенной реакции. Поэтому реакции этого типа называют квазигомогенными. В действительности же они проходят на границе между твердой и жидкой фазой, т. е. являются гетерогенными.

Раньше все реакции этерификации целлюлозы относили к мицеллярно-гетерогенным, так как не полностью замещенные продукты реакции (эфир)

всегда оказывались неоднородными, и на основании этого делали вывод о неоднородности замещения в мицеллах. Позднее было установлено, что и при пермутоидных реакциях целлюлозы должна наблюдаться неоднородность замещения, т. е. наличие звеньев глюкозы с разной степенью замещения. Поэтому степень замещения производных целлюлозы всегда является средней величиной.

Реакции, которые протекают в аморфных участках целлюлозы или начинаются в аморфных участках и заканчиваются в кристаллических, протекают по типу топохимических реакций, т. е. их скорость больше скорости диффузии реагентов. При пермутоидных реакциях, наоборот, скорость диффузии реагентов больше скорости реакции.

Следует, однако, заметить, что иногда из-за отсутствия точных границ между типами реакций слишком сложно установить, к какому типу относится исследуемая реакция целлюлозы. Так, при реакции получения нитратов целлюлозы тип реакции зависит от количества добавляемой в реакционную смесь серной кислоты и от ее концентрации. Если применять чистую азотную кислоту без добавки серной, то при недостаточно высокой ее концентрации (70—80%) она плохо диффундирует в глубь целлюлозного волокна и реакция является поверхностной. По мере добавления к азотной кислоте серной кислоты, способствующей набуханию целлюлозы, реакция становится сначала зональной, а затем и пермутоидной.

Для увеличения однородности производных целлюлозы, получаемых при топохимических реакциях, необходимо уменьшить разницу между скоростью химической реакции и скоростью диффузии реагентов. В практике обычно повышают скорость диффузии предварительным набуханием целлюлозы, например в кислотах или в щелочах. Можно также проводить так называемое и н к л ю д и р о в а н и е целлюлозы — замачивание в воде с последующим вытеснением воды органическим растворителем (см. также с. 303). К повышению скорости диффузии реагентов приводит также предварительное получение низкозамещенных эфиров целлюлозы (см. с. 354).

2.1. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

При одних и тех же показателях, характеризующих содержание в технической целлюлозе чистой целлюлозы и различных примесей, образцы целлюлозы при одинаковой средней СП и полидисперсности могут значительно различаться по ряду технологических свойств: 1) по скорости диффузии реагентов внутрь волокна при процессах этерификации; 2) по однородности этерифицированного продукта; 3) по растворимости получающихся эфиров целлюлозы с одинаковыми СЗ и СП; 4) по скорости фильтрации прядильных растворов при формовании волокна. Поэтому для характеристики качества целлюлозы, ис-

пользуемой для химической переработки (этерификации и в том числе для получения вискозы), широко применяется показатель ее реакционной способности.

Чаще всего под реакционной способностью понимают способность целлюлозы переходить в раствор и фильтруемость прядильных растворов. Однако это понятие не охватывает всех важных для химической переработки свойств целлюлозы. Правильнее рассматривать реакционную способность целлюлозы конкретно для того или иного процесса (например, реакционную способность при ацетилировании, реакционную способность при ксантогенировании и т. д.). Так как характеристика целлюлозы должна включать и скорость процесса этерификации и качество получающихся продуктов, целесообразно вместо одного термина применять два—реакционная способность и реакционная пригодность. Реакционная способность (химическая реакционная способность) характеризует скорость процесса этерификации. Целлюлоза для химической переработки должна иметь высокую реакционную способность и быть однородной по этому показателю. Реакционная пригодность характеризует возможность получения из целлюлозы тех или иных производных с определенными свойствами, способных перерабатываться в изделия высокого качества.

Реакционная способность целлюлозы тесно связана с надмолекулярной структурой—плотностью упаковки, или доступностью макромолекул целлюлозы. На качестве производных целлюлозы в первую очередь сказывается общая ее доступность, характеризующая относительное содержание легко реагирующей фракции и фракции, трудно реагирующей или вообще не реагирующей. Различают три вида доступности целлюлозы (три стадии проникновения реагента в волокно): 1) реагирует только поверхность целлюлозного волокна (диаметром около 0,001 см); 2) для реакции доступна поверхность отдельных микрофибрилл (диаметром около $1 \cdot 10^{-6}$ см); 3) для реакции доступны отдельные макромолекулы целлюлозы.

Однако различные виды доступности, как и различные типы реакций, нельзя четко разграничить. В каждом отдельном случае скорость гетерогенной реакции будет обуславливаться рядом факторов, связанных с неоднородностью целлюлозы. Неоднородность целлюлозы, влияющая на ее реакционную способность, характеризуется следующими показателями: 1) микронеоднородностью—неоднородностью по размеру макромолекул, т. е. по степени полимеризации; 2) макронеоднородностью—неоднородностью по длине волокон; 3) структурной неоднородностью—неоднородностью надмолекулярной структуры; 4) морфологической неоднородностью, которая определяется источником получения целлюлозы, условиями произрастания растительного материала и условиями выделения целлюлозы, наличием по-

вреждений в поверхностных слоях волокон. Все эти показатели оказывают значительное влияние на реакционную способность целлюлозы. Так, содержание низкомолекулярных фракций ухудшает качество волокна, а наличие высокомолекулярных фракций — растворимость эфиров, фильтруемость вискозы.

Короткие волокна (мелочь или нуль-волокно) затрудняют мерсеризацию и ксантогенирование. В мелочи содержится основная масса примесей, сопутствующих технической целлюлозе. Поэтому эта фракция имеет очень низкую реакционную способность.

Структурная неоднородность, возникающая как следствие предварительных обработок, может по-разному влиять на реакционную способность целлюлозы — либо увеличивать ее, либо понижать. Так, регенерированная целлюлоза иногда оказывается менее реакционноспособной. Такое же влияние на реакционную способность целлюлозы оказывает холодное облагораживание.

Морфологическая неоднородность существенным образом влияет на растворимость и набухание целлюлозы и ее эфиров и на скорость диффузии реагентов внутрь волокна. Однако до сих пор морфологическая неоднородность не является вполне определенным, четким понятием и не разработаны методы, точно ее характеризующие. Морфологическая неоднородность целлюлозы включает: неоднородность в результате неравномерности провара, влияющую на растворимость эфиров целлюлозы; неоднородность, обусловленную месторасположением целлюлозы в древесине; неоднородность, обусловленную различиями анатомических элементов хвойной и лиственной древесины.

В зависимости от назначения целлюлозы, идущей на химическую переработку, к ней могут предъявляться различные требования. Например, вискозная целлюлоза должна иметь высокую молекулярную однородность при сравнительно низкой средней степени полимеризации (не должно содержаться фракций с $СП > 1200 \div 1400$). Важное значение придается отсутствию мелочи. Необходимо также разрушение первичной стенки и прочных связей между макромолекулами.

3. ДЕЙСТВИЕ ЩЕЛОЧЕЙ И ДРУГИХ ОСНОВАНИЙ НА ЦЕЛЛЮЛОЗУ

3.1. ЩЕЛОЧНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

Наличие в макромолекуле целлюлозы спиртовых гидроксильных групп обуславливает возможность взаимодействия ее со щелочами и другими основаниями. Обработка целлюлозных волокон растворами щелочей является одной из старейших и важнейших промышленных реакций целлюлозы. В настоящее время она применяется в текстильной промышленности, а также в про-

изготовлении вискозного волокна, пленки и простых эфиров целлюлозы.

Впервые Мерсер в 1844 г. показал, что хлопковая целлюлоза при погружении ее в растворы NaOH довольно высокой концентрации (16—18%) при комнатной температуре определенным образом изменяется. Волокна укорачиваются на 15—25% и сильно набухают в поперечном направлении. Диаметр волокна увеличивается на 60—70%. После обработки при растяжении, отмывки щелочи и сушки в растянутом состоянии ткань приобретает блеск, повышенную прочность на разрыв и способность лучше окрашиваться красителями. В честь Мерсера процесс обработки хлопчатобумажных тканей и других целлюлозных материалов концентрированными растворами щелочей (12—18% NaOH) стали называть мерсеризацией. Целлюлозу, обработанную щелочью, называют щелочной целлюлозой, или алкалицеллюлозой.

Более подробные исследования показали, что при действии концентрированных растворов щелочи на целлюлозу с ней происходит ряд изменений, которые можно подразделить на три типа: 1) структурные; 2) физико-химические; 3) химические.

Структурные изменения приводят к изменению кристаллической решетки. После отмывки щелочи водой наблюдается образование кристаллической решетки гидратцеллюлозы (целлюлозы II). Кроме того, изменяется степень кристалличности целлюлозы, а также возможны и конформационные превращения глюкопиранозных звеньев.

Физико-химические процессы приводят к интенсивному набуханию волокна с частичным разрушением межмолекулярных водородных связей, а также к частичному растворению целлюлозы — ее низкомолекулярных фракций и примесей гемицеллюлоз.

Химические реакции приводят к образованию нового химического соединения — щелочной целлюлозы. Частично происходит деструкция целлюлозы, которой способствует окисление за счет кислорода воздуха, т. е. происходит окислительно-гидролитическая деструкция целлюлозы.

3.1.1. СОСТАВ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Несмотря на многочисленные исследования природы щелочной целлюлозы, ее состав и механизм химического взаимодействия целлюлозы со щелочью окончательно не выяснены. Это один из сложных вопросов в химии целлюлозы.

Остановимся на некоторых исследованиях по определению количества связываемой целлюлозой щелочи.

Для исследования взаимодействия целлюлозы со щелочью Фивег встряхивал хлопковую целлюлозу с растворами NaOH различной концентрации и определял количество связанной ще-

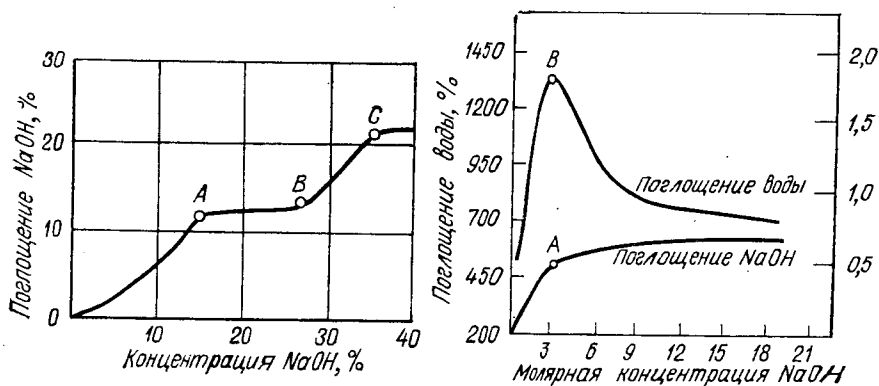


Рис. 31. Кривая взаимодействия хлопковой целлюлозы с NaOH (кривая Фивега)

Рис. 32. Кривые взаимодействия регенерированной целлюлозы с водным раствором NaOH (кривые Нила)

лочи титрованием ее остатка. На экспериментальной кривой (рис. 31) можно выделить два горизонтальных участка: первый участок AB при концентрации NaOH в растворе 16—24%, а второй, начинающийся в точке C, — 35%.

Поглощение NaOH на участке AB (примерно 13%) соответствует соединению $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ с $\gamma=50$ (теоретически требуется 12,34% NaOH). Образование этого соединения в точке A соответствует максимальному набуханию целлюлозного волокна (для древесной целлюлозы оно наблюдается примерно при 12%-ной концентрации NaOH). Второй участок (поглощение NaOH около 24%) соответствует другому соединению $(C_6H_{10}O_5) \cdot NaOH$ с $\gamma=100$.

Однако опыты Фивега подверглись критике. В более поздних исследованиях существование четкого второго перегиба не подтвердилось. Фивег не учитывал большого набухания волокна в щелочи с поглощением значительных количеств воды. Оказалось, что концентрация NaOH в пропитывающем набухшую целлюлозу растворе меньше, чем в окружающем волокно свободном растворе NaOH. Поэтому определение количества связанного NaOH титрованием свободного раствора не является правильным.

Нил исследовал состав щелочной целлюлозы. Тонкие пленки целлофана погружались в растворы NaOH различной концентрации при постоянной температуре. Набухшие пленки вынимались, обсушивались фильтровальной бумагой и взвешивались. Масса набухшей пленки складывается из массы целлюлозы, связанного NaOH и поглощенной воды.

Количество связанного NaOH было определено титрованием кислотой помещенных в воду пленок. В результате этих опытов

Нил получил кривые (рис. 32), отличающиеся от кривой Фивега отсутствием площадок.

Количество щелочи, связанной целлюлозой, непрерывно повышается с увеличением концентрации NaOH в растворе. Кривая поглощения NaOH имеет только одну точку перегиба (А) примерно при 9%-ной концентрации NaOH (в опытах Нила использовался целлофан, т. е. регенерированная целлюлоза), а кривая набухания имеет максимум в точке В. В зависимости от плотности упаковки целлюлозы максимум набухания, соответствующий изменению рентгенограммы, наблюдается при разных концентрациях щелочи. Обычно максимальное набухание древесной целлюлозы наблюдается примерно при 10—12%-ной концентрации NaOH. При дальнейшем увеличении концентрации щелочи количество воды, поглощаемой целлюлозой, уменьшается, в то время как количество щелочи, связываемой целлюлозой, продолжает расти.

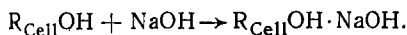
Различные исследователи, применяя разные методы исследования, получали разные результаты. Однако можно сказать, что большинство из них в настоящее время придерживаются такой точки зрения, что при обработке целлюлозы растворами NaOH концентрацией 12—18% образуется щелочная целлюлоза состава $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ ($\gamma=50$), а при концентрации NaOH более 21% — щелочная целлюлоза состава $(C_6H_{10}O_5) \cdot NaOH$ ($\gamma=100$). Однако следует отметить, что некоторые исследователи (Роговин и др.) считают, что в процессе мерсеризации растворами NaOH концентрацией 12—18% образуется щелочная целлюлоза, для которой γ превышает 100—120 и может достигать 200.

Роговин указывает, что значение $\gamma=50$ противоречит рентгенографическим данным. При образовании щелочной целлюлозы наблюдается изменение рентгенограммы, следовательно, должно в этом случае прореагировать больше 35—50% гидроксильных групп. Значение $\gamma=50$ соответствует только 20% прореагировавших гидроксильных групп. Роговин подчеркивает, что щелочная целлюлоза может иметь различный состав в зависимости от условий ее получения и природы исходной целлюлозы.

Однако следует отметить, что образование щелочной целлюлозы связано не только с реакцией гидроксильных групп, а вообще с изменением кристаллической решетки.

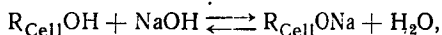
3.1.2. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СО ЩЕЛОЧЬЮ

Существует две теории о механизме химического взаимодействия целлюлозы со щелочью. По первой теории, которой придерживаются большинство исследователей, молекулы щелочи присоединяются к гидроксильным группам целлюлозы с образованием аддитивных или молекулярных соединений по схеме

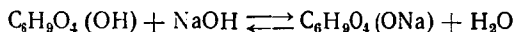


Молекулярными, или аддитивными, соединениями называют продукты, которые образуются в результате взаимодействия в стехиометрических соотношениях двух или более компонентов за счет межмолекулярных связей, в частности водородных. В соответствии с этой теорией целлюлоза образует со щелочью соединения $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ и $(C_6H_{10}O_5) \cdot NaOH$. Подобные соединения известны для других многоатомных спиртов (глицерина, маннита, простых сахаров).

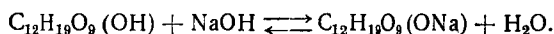
По второй теории целлюлоза образует со щелочью алкоголяты по обратимой реакции



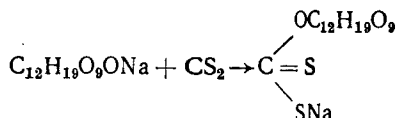
т. е.



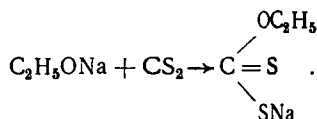
и



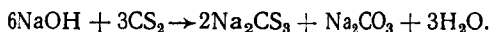
Сторонники этой теории считают, что только образованием алкоголята можно объяснить некоторые реакции щелочной целлюлозы, например реакцию ксантогенирования



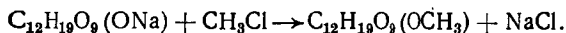
Подобная реакция известна и для алкоголятов простых спиртов:



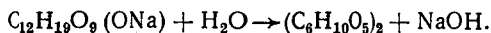
Свободный едкий натр должен реагировать иначе:



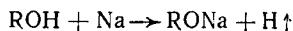
При действии на щелочную целлюлозу галоидалкилов она подобно алкоголятам спиртов образует простые эфиры:



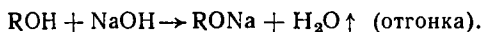
При отмывке щелочи водой происходит гидролиз алкоголята:



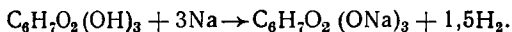
Однако сторонники первой теории считают, что образование алкоголятов целлюлозы при действии на целлюлозу водных растворов щелочей мало вероятно. Этому противоречат известные из органической химии данные об условиях образования алкоголятов простых спиртов. Алкоголяты простых спиртов образуются при действии щелочных металлов на спирты:



или же при действии твердого NaOH на абсолютный спирт с немедленной отгонкой воды:



Реакцию получения алкоголятов удалось осуществить и для целлюлозы при действии на нее металлического натрия в жидком аммиаке NH_3 :

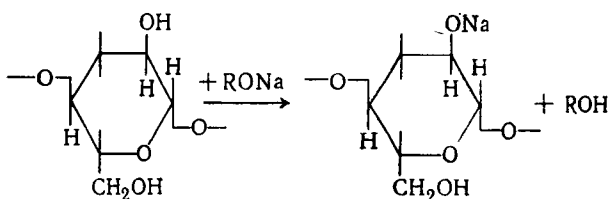


Получается алкогольат целлюлозы с $\gamma = 300$.

Сторонники первой теории утверждают, что образование ксантогената целлюлозы не требует обязательного образования щелочной целлюлозы. Ксантогенат целлюлозы и простые эфиры могут быть получены и в присутствии разбавленных растворов щелочи, при действии которых щелочная целлюлоза не образуется.

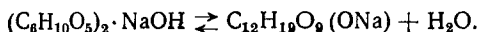
Однако, как считает Роговин, противопоставление двух точек зрения на механизм взаимодействия целлюлозы со щелочью является неправильным. Известно, что гидроксил у 2-го атома углерода как гидроксил гликольной группировки, находящийся в α -положении к глюкозидной связи, проявляет большую кислотность, чем гидроксильные группы простых спиртов. Поэтому маловероятное для простых спиртов образование алкоголятов при взаимодействии с водными растворами щелочей в случае целлюлозы может произойти при взаимодействии концентрированного раствора NaOH с OH-группой у 2-го атома углерода.

Возможность образования алкоголята гидроксилом у второго атома углерода подтверждена экспериментально путем осуществления обменной реакции целлюлозы с алкоголятами низкомолекулярных спиртов (метилового, бутилового, изоамилового) с получением алкоголятов целлюлозы с $\gamma = 170 \div 220$.



Остальные гидроксилы менее кислые, они могут реагировать с образованием молекулярных соединений. Таким образом, при действии на целлюлозу концентрированного водного раствора щелочи может иметь место как образование молекулярного соединения, так и алкоголята. Но, к сожалению, пока еще не удается определить экспериментально точное количество прореагировавших OH-групп.

Возможно также, что алкогольатное соединение находится в равновесии с молекулярным:



Интересно отметить, что при разложении тринатрийалкоголята целлюлозы водой получается продукт с рентгенограммой гидратцеллюлозы, но по физико-химическим и химическим свойствам не отличающийся от природной целлюлозы. Это объясняется отсутствием набухания целлюлозы при получении алкоголята в этих условиях. При действии на такой алкогольат сероуглерода получается ксантогенат целлюлозы, не растворимый в щелочи.

3.1.3. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ СТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ

Для изучения природы щелочной целлюлозы многие исследователи применяли метод рентгенографии. Так, Сиссон и Санер (1940 г.) изучали рентгенографически процесс мерсеризации хлопковой целлюлозы щелочью разных концентраций. После мерсеризации и отмывки щелочи водой получались рентгенограммы трех типов: неизменной природной целлюлозы (целлюлозы I), гидратцеллюлозы (целлюлозы II), т. е. полностью мерсеризованной целлюлозы, и частично мерсеризованной целлюлозы. Эти исследователи определили зависимость состояния целлюлозы от условий мерсеризации (концентрации NaOH и температуры) и выразили ее в виде диаграммы (рис. 33).

В определенных пределах концентрации NaOH и температуры рентгенограмма оставалась без изменения. При более высоких концентрациях щелочи на рентгенограмму исходной целлюлозы накладывалась рентгенограмма гидратцеллюлозы (область частично мерсеризованной целлюлозы). И в определенных условиях получалась только рентгенограмма гидратцеллюлозы (область полностью мерсеризованной целлюлозы).

Рентгенографический метод позволяет более точно, чем химический, определить ту минимальную концентрацию NaOH, при которой наступает образование химического соединения — щелочной целлюлозы, а также учесть влияние рода целлюлозного материала и температуры. Чем меньше плотность упаковки целлюлозы и ниже температура, тем меньше концентрация щелочи, при которой образуется химическое соединение и изменяется рентгенограмма — вместо рентгенограммы исходной целлюлозы появляется рентгенограмма нового соединения — щелочной целлюлозы.

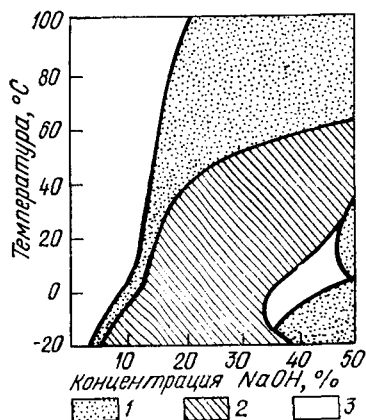


Рис. 33. Зависимость состояния целлюлозы от условий мерсеризации (концентрации NaOH и температуры) по Сиссону и Санеру):

1 — частично мерсеризованная целлюлоза; 2 — полностью мерсеризованная целлюлоза; 3 — природная целлюлоза

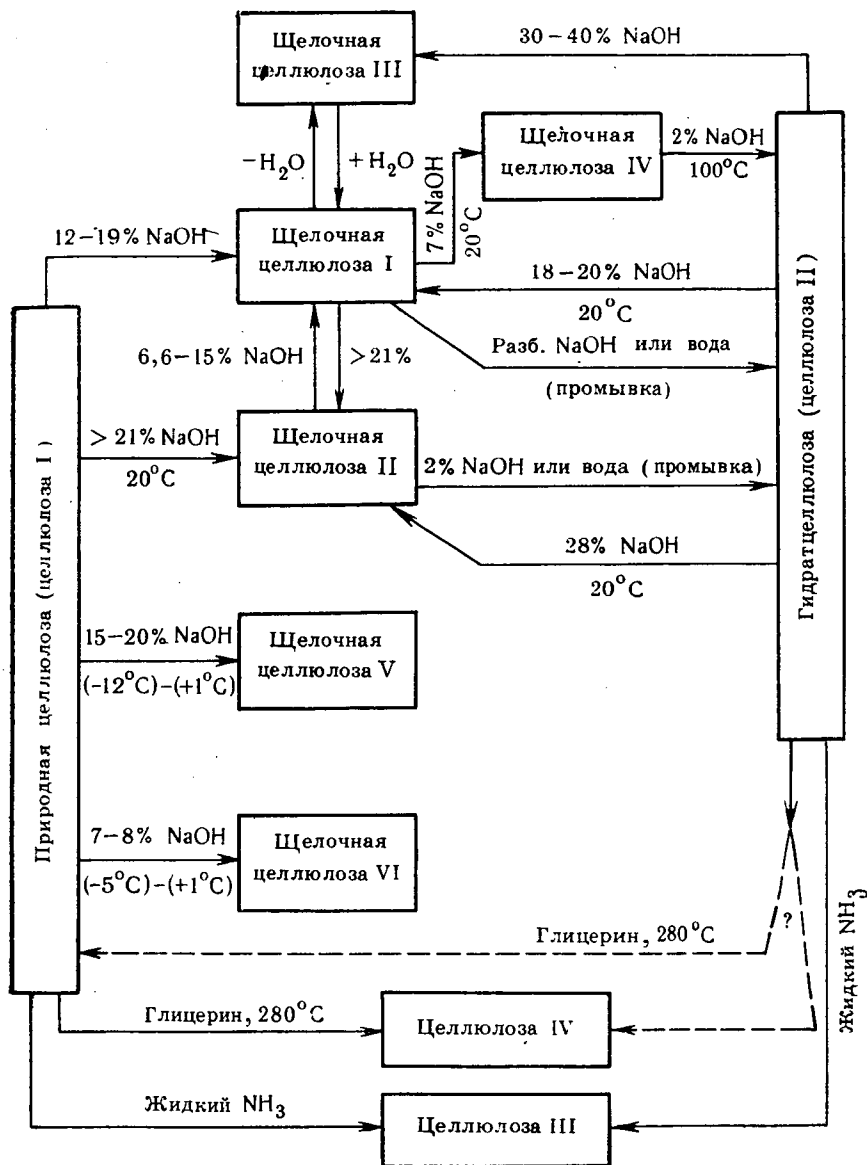


Рис. 34. Схема образования различных модификаций щелочной целлюлозы

Как показывают рентгенографические исследования, щелочная целлюлоза существует в виде нескольких кристаллических модификаций в зависимости от концентрации щелочи и температуры. Эти модификации отличаются по рентгенограммам, а некоторые и по количеству связанной щелочи. Условия получения различных модификаций щелочной целлюлозы приведены в виде схемы на рис. 34.



Рис. 35. Зависимость состояния целлюлозы от концентрации NaOH и температуры (по Собуэ, Киссигу и Гессу)

На этой схеме приведены и условия образования кристаллических модификаций самой целлюлозы.

При концентрации NaOH менее 8—9% реакция целлюлозы со щелочью происходит только на поверхности кристаллических участков и рентгенограмма природной целлюлозы не меняется. При концентрации NaOH в пределах 12—19% получается только рентгенограмма щелочной целлюлозы I. На основании данных рентгеноструктурного анализа для щелочной целлюлозы I установлены следующие параметры элементарной кристаллической ячейки*: $a=12,8 \cdot 10^{-8}$ см (12,8 Å); $b=10,3 \cdot 10^{-8}$ см (10,3 Å); $c=13,2 \cdot 10^{-8}$ см (13,2 Å) и $\beta=40^\circ$. При концентрации щелочи выше 21% появляется новая рентгенограмма щелочной целлюлозы II с параметрами ячейки: $a=9,9 \cdot 10^{-8}$ см (9,9 Å); $b=10,3 \cdot 10^{-8}$ см (10,3 Å); $c=17,3 \cdot 10^{-8}$ см (17,3 Å). При концентрации щелочи 19—21% наблюдаются одновременно рентгенограммы щелочных целлюлоз I и II. Область сильного набухания совпадает с областью существования щелочной целлюлозы I, имеющей состав $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$.

При высушивании щелочной целлюлозы I образуется новая модификация — щелочная целлюлоза III. Состав щелочных целлюлоз I и III один и тот же, но только щелочная целлюлоза I содержит связанную воду, а щелочная целлюлоза III — безводная. При отмывке щелочи водой из щелочных целлюлоз I и III получается гидратцеллюлоза. Кристаллическая структура целлюлозы при этих превращениях изменяется не очень резко. Наблюдаются постепенные переходы в пределах изменения концентрации NaOH в несколько процентов. Кроме того, эти переходы зависят от рода растительного сырья и способа получения из него целлюлозы. Например, щелочная целлюлоза I образуется из древесной целлюлозы при меньшей концентрации щелочи, чем из хлопковой. При постепенном снижении концентрации щелочи в растворе ниже 7% из щелочной целлюлозы I образуется щелочная целлюлоза IV. Если природную целлюлозу обрабатывать 15—25%-ной NaOH при температуре от -12 до $+1^\circ\text{C}$, то образуется щелочная целлюлоза V. При обработке природной целлюлозы 7—8%-ной NaOH при температуре от -5 до $+1^\circ\text{C}$ образуется щелочная целлюлоза VI.

Условия получения кристаллических модификаций щелочной целлюлозы, по данным разных авторов, несколько различаются, и подробно эти модифи-

* По данным Мейера и Миша; другие авторы приводят несколько иные параметры ячеек.

кации еще достаточно не изучены. Собуэ, Киссиг и Гесс суммировали данные различных исследований и представили их в виде диаграммы (рис. 35).

При всех переходах кристаллических структур важное значение имеет набухание целлюлозы в щелочи. Это подтверждается, например, тем, что щелочную целлюлозу не удастся получить при обработке безводными растворами NaOH, например раствором NaOH в метаноле.

Максимальное набухание наблюдается обычно при тех концентрациях щелочи, при которых происходит появление рентгенограммы щелочной целлюлозы.

3.1.4. ОБРАЗОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ГИДРООКИСЯМИ РАЗЛИЧНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Целлюлоза в растворах других щелочей ведет себя так же, как и в растворе NaOH, но минимальные процентные концентрации растворов щелочей, при которых образуется щелочная целлюлоза (появляется новая рентгенограмма), зависят от молекулярной массы гидроокиси. Как правило, рентгенограмма щелочной целлюлозы появляется при действии на природную целлюлозу растворов щелочей эквимолекулярных концентраций (3,5—4,5 моля/л). Ниже приведены концентрации гидроокисей, необходимые для образования щелочной целлюлозы из хлопка (%): LiOH 9—10; NaOH 15—16; KOH 24—26; RbOH 38; CsOH 43. При этом образуются химические соединения определенного состава: $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot LiOH$; $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$; $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot KOH$; $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot RbOH$ и $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot CsOH$.

Максимальное набухание целлюлозы наблюдается также при эквимолекулярных концентрациях щелочи.

3.2. НАБУХАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

Химические процессы, происходящие при действии щелочей на целлюлозу, тесно связаны с набуханием, приводящим к изменению ее физической структуры. При набухании большую роль играет надмолекулярная структура целлюлозного волокна — наличие в нем кристаллических и аморфных участков. Такая гетерогенная структура приводит к набуханию двух типов: межмицеллярному (межкристаллитному) и внутримицеллярному (внутрикристаллитному) набуханию.

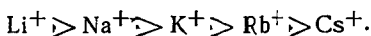
При набухании целлюлозы в растворах NaOH с концентрацией ниже 12% рентгенограмма не меняется. Это говорит о проникновении щелочи только в малоупорядоченные (аморфные) участки. Растворы NaOH с концентрацией выше 12% способны проникать внутрь кристаллических участков, т. е. могут вызывать внутримицеллярное набухание, в результате чего происходят определенные изменения в кристаллической решетке, отражаемые рентгенограммами. Важную роль играет также температура обработки, ее снижение усиливает набухание. Су-

щественное влияние на набухание оказывает природа целлюлозы, а именно степень ее ориентации и кристалличности (плотность упаковки). Хлопковая целлюлоза значительно меньше набухает, чем регенерированная (гидратцеллюлоза), а древесная целлюлоза занимает промежуточное положение. Таким образом, чем меньше плотность упаковки, тем меньше концентрация щелочи, при которой происходит максимальное набухание. При этом процесс набухания зависит также от состояния поверхности целлюлозного волокна. Следует однако заметить, что до настоящего времени еще не достаточно выяснено влияние условий варки, отбели и облагораживания древесной целлюлозы на ее способность к набуханию в щелочи, несмотря на их большое практическое значение.

Как уже говорилось, максимально набухает целлюлоза при тех концентрациях щелочи, при которых образуется щелочная целлюлоза — появляется рентгенограмма этой целлюлозы. При набухании в щелочи (т. е. при мерсеризации) без натяжения волокно в продольном направлении сокращается. Как показывают рентгенограммы, степень ориентации при этом уменьшается. При натяжении степень ориентации может быть сохранена или даже увеличена. Это используют для повышения прочности мерсеризованных хлопчатобумажных тканей.

Существуют различные теории, объясняющие набухание целлюлозы, но все они страдают относительностью и не отражают всесторонне это сложное явление.

Согласно гидратационной теории причиной сильного набухания целлюлозы в растворах электролитов, и в том числе щелочей, служит избирательная адсорбция целлюлозой одного из ионов электролита, который несет с собой водную оболочку. Поверхность целлюлозы, притягивая к себе гидратированные ионы, сама обогащается водой. С точки зрения этой теории различная степень набухания целлюлозы в растворах различных гидроокисей объясняется разной степенью гидратации их ионов. По степени гидратации катионы щелочных металлов можно расположить в следующий ряд:



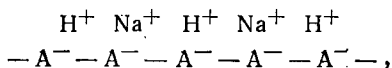
В очень концентрированных растворах щелочей степень набухания целлюлозы уменьшается. Это можно объяснить понижением степени гидратации ионов щелочных металлов.

Максимальное набухание целлюлозы происходит при той концентрации щелочи, при которой гидратная оболочка ионов наибольшая. Введение в щелочной раствор различных солей уменьшает набухание целлюлозы вследствие снижения степени гидратации ионов. Как и должно следовать из гидратационной теории, набухание сопровождается выделением тепла.

Большое значение имеет наличие в растворе определенного количества воды. Вода должна присутствовать в таком количе-

стве, чтобы ее было достаточно для ионизации щелочи, но недостаточно для того, чтобы помешать образованию аддитивных соединений целлюлозы со щелочью. Ионы OH^- разрывают водородные связи между гидроксильными группами целлюлозы и образуют с ними свои собственные водородные связи, в результате чего вынужденная поверхность целлюлозы заряжается отрицательно. Противоположно заряженные ионы щелочных металлов, окруженные гидратной оболочкой, благодаря электростатическому притяжению проникают в кристаллическую решетку и вызывают набухание.

Согласно теории осмотического набухания целлюлозу рассматривают как слабую одноосновную кислоту вследствие слабокислых свойств ее гидроксильных групп. Эта кислота поглощает из раствора щелочи катион Na^+ и образует соль:



где А — отрицательно заряженная единица целлюлозы, соответствующая кислотному атому водорода.

В разбавленном растворе NaOH , в котором находится соединение целлюлоза · NaOH , устанавливается определенное динамическое равновесие между катионами Na^+ , H^+ и недиссоциированными OH^- группами, подчиняющееся термодинамическому уравнению Денна для мембранного равновесия.

При мембранном равновесии в растворе электролита, находящемся по обе стороны полупроницаемой мембраны, под влиянием иона, не способного проникать через полупроницаемую мембрану, возникает неравномерное распределение этого электролита. Если в двух ячейках, разделенных полупроницаемой перегородкой, находятся растворы электролитов, то их концентрации обычно выравниваются. При наличии ионов, не способных проникать через перегородку, выравнивание не достигается. При набухании в щелочи целлюлоза играет роль полупроницаемой перегородки, а целлюлозный анион при этом является ионом, не проникающим через перегородку. Поэтому катионы Na^+ диффундируют в целлюлозу, так как непроницающие анионы привлекают через перегородку катионы и отталкивают анионы OH^- . В результате неравномерного распределения ионов возникает осмос, т. е. происходит проникновение воды через полупроницаемую перегородку, и целлюлоза набухает.

Однако необходимо подчеркнуть, что ни одна из указанных теорий, отдельно взятая, не объясняет полностью явления набухания. В настоящее время считают, что набухание состоит из двух стадий:

1. Гидратации, т. е. фиксации целлюлозой гидратированных ионов натрия, сопровождающейся выделением тепла и почти не изменяющей объема целлюлозного волокна; это приводит к установлению равновесия Доннана;

2. Собственно набухания (или осмотического набухания), не сопровождающегося выделением тепла, но связанного с поглощением большого количества воды.

В заключение следует заметить, что вопрос механизма набухания целлюлозы в щелочи является чрезвычайно сложным, кроме явлений гидратации и осмотического набухания на этот процесс влияет еще ряд неучтенных факторов. Поэтому механизм набухания еще нельзя считать окончательно выясненным.

Для характеристики степени набухания целлюлозного материала определяют набухание по массе, объемное набухание, линейное расширение, высоту поднятия жидкости в листе, а также плотность листа.

3.3. РАСТВОРЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЩЕЛОЧИ

При действии растворов щелочей на целлюлозу может происходить не только ограниченное, но частично и неограниченное набухание, т. е. растворение целлюлозы в щелочи. Растворимость целлюлозы в щелочи зависит от степени полимеризации целлюлозы. С уменьшением степени полимеризации растворимость в щелочи повышается. На растворимость целлюлозы оказывает влияние также характер целлюлозного материала, его доступность (плотность упаковки и морфологическая структура). Максимальная растворимость хлопковой целлюлозы при обычной температуре наблюдается при концентрации щелочи около 12%, древесной целлюлозы — около 10% (рис. 36).

С понижением температуры растворимость целлюлозы в щелочи повышается и требуется меньшая ее концентрация. Понижая температуру щелочного раствора, можно осуществить фракционирование целлюлозы. Особенно повышается растворимость целлюлозы после ее замораживания в щелочи.

Растворимость целлюлозы зависит и от природы щелочи. Растворяющаяся способность LiOH несколько выше, чем NaOH , KOH , наоборот, ниже. Значительно повышают растворимость целлюлозы в щелочи некоторые добавки, например цинкат натрия, гидроокись бериллия. Однако причины этого явления еще не выяснены.

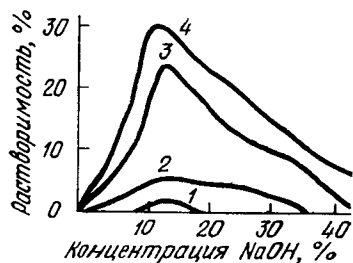


Рис. 36. Растворимость в водных растворах NaOH различных целлюлоз:

1 — хлопковой; 2 — перебеленной хлопковой; 3 — сульфитной; 4 — регенерированной

При характеристике качества древесной целлюлозы, в частности целлюлозы для производства искусственного волокна, определяют устойчивость целлюлозы к растворяющемуся действию щелочей. Процесс мерсеризации при производстве вискозного волокна сопровождается растворением низкомолекулярных фракций целлюлозы и сопутствующих ей гемицеллюлоз. В зависимости от содержания этих компонентов в технической целлюлозе меняется выход вискозного волокна. Поэтому очень важно знать процентное содержание в целлюлозе фракций, переходящих в раствор мерсеризационной щелочи.

Показателем, определяющим пригодность целлюлозы для производства вискозного волокна, является содержание альфа-целлюлозы.

Альфа-целлюлозой условно называют часть целлюлозы, не растворимую 17,5%-ной NaOH при 20°С. Она не является индивидуальным химическим соединением. Это чисто техническое понятие, позволяющее судить о пригодности целлюлозы для тех или иных промышленных целей, характеризующее степень деструкции (т. е. степень разрушения) технической целлюлозы. Считают, что в 17,5%-ной щелочи не растворяются молекулы целлюлозы большой длины, наиболее длинные молекулы маннана и ксилана, совместно ориентированные с целлюлозой гемицеллюлозы и некоторая часть остаточного лигнина.

В раствор переходит низкомолекулярная фракция целлюлозы, а также гемицеллюлозы (с СП ниже 200). В промышленности искусственного волокна часто всю растворимую в щелочи часть технической целлюлозы называют гемицеллюлозой, что не совсем правильно.

Фракцию, переходящую в щелочной раствор, но способную высаживаться при подкислении уксусной кислотой, называют бета-целлюлозой, а фракцию, остающуюся в растворе, — гамма-целлюлозой. Последнюю определяют по разности.

Бета-целлюлоза представляет собой главным образом низкомолекулярную разрушенную целлюлозу. В древесине она, по видимому, не содержится, а образуется во время варки и отбели. Во фракции бета-целлюлозы также содержатся и полисахариды негликозного характера.

Гамма-целлюлоза — это низкомолекулярная фракция гемицеллюлоз с примесью продуктов распада целлюлозы.

Подразделяя целлюлозу на эти фракции, следует помнить, что это подразделение чисто условное. Состав фракций альфа-, бета- и гамма-целлюлоз в большой мере зависит от породы древесины, расположения гемицеллюлоз в клеточных стенках, способа получения целлюлозы и т. д.

В настоящее время большинство исследователей пришло к выводу, что показатель альфа-целлюлозы не отражает достаточно полно устойчивость целлюлозы к действию щелочи при

мерсеризации, так как условия проведения мерсеризации отличаются от условий определения альфа-целлюлозы. При определении альфа-целлюлозы образец целлюлозы обрабатывают 17,5%-ной NaOH, а затем отмывают от щелочи. При отмывке концентрация щелочи постепенно снижается и в определенный момент может достичь 10—12%, т. е. такой концентрации, при которой наблюдается максимальная растворимость целлюлозы. Поэтому в настоящее время в большинстве стран определяют устойчивость целлюлозы к растворяющему действию щелочей, главным образом 10- и 18%-ной NaOH, т. е. таких растворов, которые позволяют определить максимальную растворимость и растворимость в щелочи при мерсеризации. Полагают, что в раствор 18%-ной NaOH переходит гамма-целлюлоза, а в раствор 10%-ной NaOH — бета- и гамма-целлюлозы. Альфа-целлюлоза устойчива к щелочи любой концентрации.

Все эти показатели имеют важное значение для вискозного производства. Растворимость целлюлозы в 18%-ной NaOH характеризует потери при мерсеризации, т. е. выход вискозного волокна. Содержание же фракции бета-целлюлозы характеризует качество волокна.

3.4. СОЕДИНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АММИАКОМ И ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Целлюлоза не дает соединений с гидроокисью аммония (водным раствором аммиака). Безводный аммиак и его органические производные вступают в химическое взаимодействие с целлюлозой.

Жидкий аммиак при температуре $-20 \div -35^\circ \text{C}$ образует аммиачную целлюлозу — молекулярное соединение с аммиаком. Найдены две кристаллические модификации аммиачной целлюлозы — I и II, образующиеся при различной температуре. При отмывке связанного аммиака образуется модификация целлюлозы III.

Алкиламины также образуют молекулярные соединения с целлюлозой, вызывая при этом ее набухание и изменение кристаллической решетки. Известны молекулярные соединения целлюлозы с низшими аминами первичными (метил-, этил- и пропиламино), вторичными и третичными (диэтил- и триэтиламино), диаминами (этилендиамином, гексаметилендиамином) и некоторыми полиаминами.

Органические продукты замещения гидроокиси аммония, являющиеся в отличие от NH_4OH сильными основаниями, также взаимодействуют с целлюлозой, причем в этих основаниях целлюлоза не только набухает, но и растворяется. Из таких оснований можно назвать гидроокись тетраметиламмония $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\text{OH})$, гидроокись фенилтриметиламмония $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5](\text{OH})$, гидроокись тетрабензиламмония $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4](\text{OH})$, а также некоторые другие органические основания, например гидроокись триметилсульфония $[(\text{CH}_3)_3\text{S}](\text{OH})$. В случае органических оснований, как и при действии щелочей, чем ниже температура, тем меньше может быть концентрация основания, при которой наступает набухание целлюлозы.

Четвертичные аммониевые основания, особенно гидроокись триэтилбензиламмония $[N(C_2H_5)_3C_6H_5CH_2](OH)$ применяют для определения вязкости целлюлозы (подобные растворители известны в США под названием три-тонов).

3.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С МЕДНОАММИАЧНЫМ РАСТВОРОМ И ДРУГИМИ КОМПЛЕКСНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Еще в 1857 г. Швейцер обнаружил способность медноаммиачного раствора растворять целлюлозу. Он установил, что из этого раствора целлюлозу можно осаждать действием кислот, щелочей, некоторых солей, спирта и др. Позднее было установлено, что в медноаммиачном растворе (реактиве Швейцера) присутствует комплексное медноаммиачное основание (куприааммингидрат, или тетраамминмедьгидроксид) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, содержащее комплексный катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

В насыщенном гидроокисью меди концентрированном растворе аммиака (20—25%) на 1 моль $Cu(OH)_2$ приходится около 70 молей NH_3 . Комплексное соединение аммиака с гидроокисью меди (а также с гидроокисями других металлов) может иметь различный состав $[Cu(NH_3)_n](OH)_2$. Максимальное значение $n=4$, и купритетрааммингидрат $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ является наиболее вероятным, но не единственным соединением, образующимся при взаимодействии гидроокиси меди и аммиака.

Растворы целлюлозы в медноаммиачном реактиве (куоксаме) имеют большое практическое значение. Их применяют для определения вязкости технических целлюлоз, а также для определения СП. При этом следует иметь в виду, что растворы целлюлозы в медноаммиачном реактиве очень чувствительны к окислению кислородом воздуха и поэтому необходимы меры предосторожности для защиты от окисления.

В технике растворение целлюлозы в медноаммиачном растворе применяют в производстве одного из видов искусственного волокна — медноаммиачного (примерно с 1900 г.).

Медноаммиачное волокно получают по следующей технологической схеме. Целлюлозу в виде рыхлой массы смешивают с гидроокисью меди в присутствии концентрированного водного раствора аммиака. Образуется вязкий прядильный раствор. Этот раствор фильтруют и после удаления воздуха производят «прядение» — формование волокна.

Формование волокна осуществляют мокрым способом, обычно двухваннным. Сначала осаждают волокно, а затем его обрабатывают во второй ванне 2—3%-ным раствором H_2SO_4 . Образуется медноаммиачное волокно, представляющее собой гидратцеллюлозу. Его промывают и сушат.

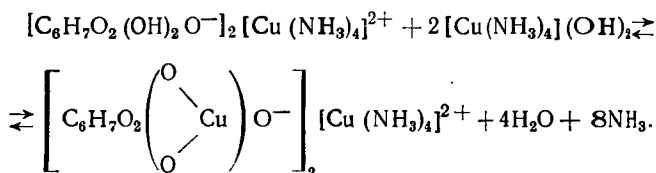
Механизм взаимодействия целлюлозы с медноаммиачным раствором и другими комплексными основаниями, как и с гидроокисями щелочных металлов, выяснен недостаточно. Некото-

рые исследователи предполагают, что медноаммиачное основание взаимодействует с целлюлозой за счет адсорбции и растворение является чисто физическим процессом. Большинство же исследователей считают, что при растворении происходит химическое взаимодействие целлюлозы с комплексным основанием. Однако взгляды на характер этого взаимодействия расходятся. По мнению ряда исследователей, целлюлоза реагирует с медноаммиачным и другими комплексными основаниями с образованием алкоголятных соединений.

Это взаимодействие идет в две стадии. На первой стадии водород в гидроксильных группах замещается комплексным катионом:



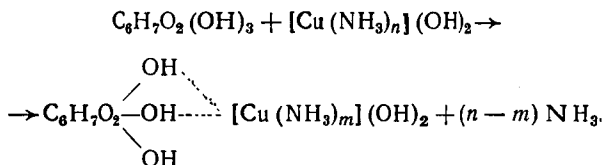
Во второй стадии реакция идет несколько иначе:



Предполагается, что даже при большом избытке меди не вся целлюлоза реагирует по второй реакции. Часть ее остается в растворе в виде продукта $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{O}^-]_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$, т. е. степень замещения γ практически не достигает 300. Количество же алкогольного соединения $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}_2\text{Cu})\text{O}^-]_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$, образующегося по второй реакции, повышается (в соответствии с законом действующих масс) с увеличением избытка меди в растворе.

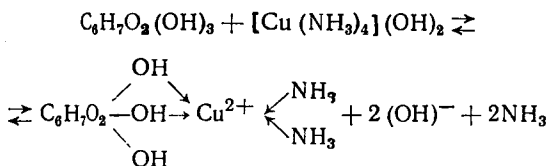
Этот механизм реакции, предложенный Гессом, встречает ряд возражений других исследователей. Большинство исследователей считают, что образование алкогольного соединения, как и при взаимодействии со щелочами, маловероятно. Можно допустить лишь образование алкоголята комплексного катиона за счет более кислого гидроксила у второго атома углеорода.

Существует также точка зрения на продукт взаимодействия целлюлозы с медноаммиачным раствором и другими комплексными основаниями, как на молекулярное соединение:

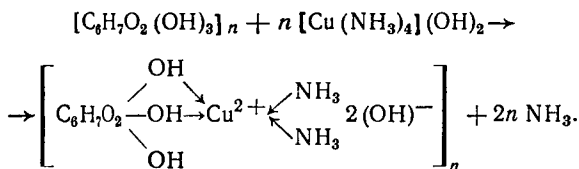


Однако в последнее время исследователи стали склоняться

к выводу, что скорее идет образование комплексного соединения в результате частичного вытеснения целлюлозой молекул NH_3 из координационной сферы меди по схеме



или



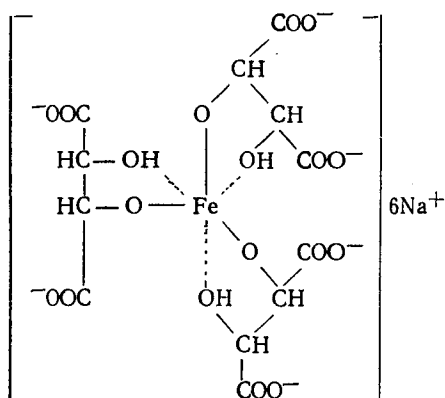
Наиболее вероятно, что реагируют гидроксильные группы у 2-го и 3-го атомов углерода элементарного звена целлюлозы и, возможно, частично первичные гидроксилы у 6-го атома. Реакция обратима. Число прореагировавших OH -групп зависит от концентрации медноаммиачного раствора. При действии разбавленных минеральных кислот происходит быстрое разрушение медноаммиачного комплекса с целлюлозой (см. ниже с. 300). При этом целлюлоза регенерируется из раствора. Этот метод регенерации используется при получении медноаммиачного волокна.

Кроме медноаммиачного раствора целлюлозу растворяет ряд других комплексных оснований. Из них наибольшее применение получил раствор гидрата окиси меди в этилендиаминах — к у п р и э т и л е н д и а м и н (куоксен) $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$, обозначаемый сокращенно $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ или Cuен .

Растворы целлюлозы в куприэтилендиаминах широко применяют для определения вязкости целлюлозы и СП. Эти растворы более устойчивы к кислороду воздуха, чем медноаммиачные.

Дают прозрачные растворы и мало разрушают целлюлозу такие растворители, как цинкоксен (гидроокись цинк-этилендиамина) $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, кадоксен $[\text{Cd}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, ниоксен $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, ниоксам $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, кооксен $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, а также щелочной раствор железовиннонатриевого комплекса (ЖВНК) $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3\text{Fe}]\text{Na}_6$. Из них наибольшее применение для определения СП целлюлозы получили кадоксен и ЖВНК. Раствор целлюлозы в кадоксене устойчив к окислению кислородом воздуха и бесцветен, что позволяет использовать его при исследовании растворов

целлюлозы оптическими методами. ЖВНК, по Джайме, имеет следующее строение:



ЖВНК при растворении целлюлозы, по-видимому, образует комплекс с ее гидроокислами у 2-го и 3-го атомов углерода. ЖВНК обладает высокой растворяющей способностью. Раствор целлюлозы в ЖВНК устойчив к действию воздуха.

4. РАСТВОРЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Кроме комплексных оснований целлюлоза способна набухать и в определенных условиях растворяться в концентрированных растворах некоторых солей.

Способность целлюлозы набухать в концентрированном растворе хлористого цинка была обнаружена уже давно. Еще в 1859 г. в Англии был выдан патент на получение этим способом водо- и жиронепроницаемой бумаги, подобной пергаментной бумаге. В настоящее время обработку концентрированным раствором хлористого цинка применяют для получения фибры.

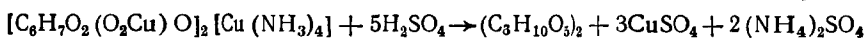
Листы непроклеенной бумаги из чистой целлюлозы пропитывают горячим концентрированным раствором ZnCl_2 (72%-ным при 70—80° С) и накатывают в несколько слоев на обогреваемые паром барабаны большого диаметра. По достижении желаемой толщины накатанные листы подвергают умеренному давлению между горячими барабанами. Слой фибры затем разрезают и расправляют в пластины, которые вымачивают в воде в течение очень длительного времени для удаления ZnCl_2 . Мокрую фибру сушат при 40—60° С, прессуют и каландрируют гладкими вальцами для придания ей полированной поверхности. Фибра легко поддается обработке и находит широкое применение, например в электротехнике, радиотехнике и т. д.

Целлюлоза способна также постепенно набухать в горячих концентрированных растворах AlCl_3 , SnCl_4 , KI , BaI_2 , $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ и др. При определенных для каждой соли условиях (концентра-

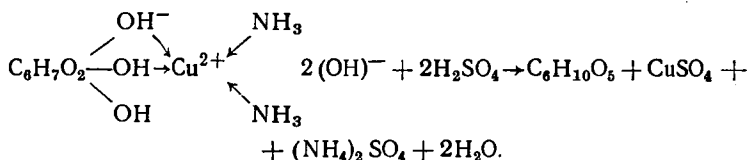
мому, не образуются, так как рентгенограмма целлюлозы не изменяется (только $\text{Li}(\text{CNS})$ вызывает изменение рентгенограммы).

5. ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗА

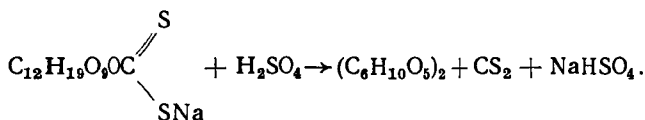
Гидратцеллюлоза — это структурная модификация целлюлозы. Она представляет собой набухшую, но химически не измененную целлюлозу. Иногда ее называют регенерированной целлюлозой. Получают ее четырьмя способами: 1) растворением целлюлозы с последующим осаждением (регенерацией) ее из раствора; 2) регенерацией целлюлозы из ее производных (сложных эфиров); 3) набуханием целлюлозы в полярных жидкостях; 4) механическим размолотом. Например, при подкислении медноаммиачного раствора целлюлозы гидратцеллюлоза выпадает в виде хлопьев:



или же



Для осаждения целлюлозы из медноаммиачного раствора можно использовать также соли, щелочи, метиловый спирт и другие осадители. Для осаждения гидратцеллюлозы можно использовать растворы целлюлозы в горячих концентрированных растворах солей $\text{Ca}(\text{CNS})_2$, KI , ZnCl_2 и др. Можно осаждать гидратцеллюлозу из раствора целлюлозы в фосфорной кислоте, приготовленного при низкой температуре, из вязкого раствора (т. е. разложением ксантогената целлюлозы):



На этом основано получение вязкого волокна.

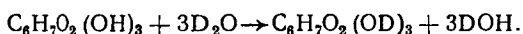
Второй путь — регенерация целлюлозы из ее производных, например, при осторожном омылении ацетата целлюлозы:



Третий путь получения гидратцеллюлозы — это набухание целлюлозы в полярных жидкостях. Например, при мерсеризации целлюлозы (обработка 17—25%-ным NaOH) с последующей отмывкой щелочи получается гидратцеллюлоза, сохраняющая волокнистую структуру. При понижении температуры обработки концентрацию NaOH можно понизить.

Целлюлоза хорошо набухает в концентрированных кислотах, например в 52%-ной H_2SO_4 , однако набухание сопровождается деструкцией. Фосфорная кислота концентрацией более 70% при пониженной температуре вызывает достаточное набухание и незначительную деструкцию целлюлозы.

Следует заметить, что в воде происходит только межмицеллярное набухание целлюлозы и гидратцеллюлоза не образуется. В тяжелой воде происходит обменная реакция водорода на дейтерий



Набухание неглубокое и гидратцеллюлоза тоже не образуется.

Гидратцеллюлоза отличается от природной целлюлозы строением кристаллической решетки, т. е. представляет собой кристаллическую модификацию целлюлозы. Гидратцеллюлоза и природная целлюлоза дают разные рентгенограммы. Кристаллическую модификацию природной целлюлозы называют целлюлозой I, а модификацию гидратцеллюлозы — целлюлозой II (см. с. 108).

Изменение положения цепей и перераспределение водородных связей приводит к некоторому нарушению ориентации в кристаллитах и увеличению содержания аморфной части. Одновременно с изменениями в кристаллической части происходит также общее разрыхление структуры целлюлозы вследствие увеличения межмицеллярных пространств.

Все эти изменения приводят к изменению свойств гидратцеллюлозы по сравнению с природной целлюлозой.

Интересно отметить, что возможен обратный переход от кристаллической структуры гидратцеллюлозы к кристаллической структуре природной целлюлозы. Если нагреть гидратцеллюлозу в высококипящей полярной жидкости (глицерине, гликоле) до температуры выше 140°C , то рентгенограмма показывает переход от целлюлозы II к целлюлозе I или, возможно, к целлюлозе IV. Какая модификация в действительности образуется, пока еще окончательно не выяснено из-за большого сходства кристаллических решеток (а следовательно, и рентгенограмм) целлюлоз I и IV. Переход этот происходит постепенно, но при 280°C устойчивой формой оказывается целлюлоза I (или IV), о чем говорит полное изменение рентгенограммы (см. схему на рис. 34).

Эти исследования имеют не только теоретическое, но и практическое значение. Оказывается, что если проводить прядение вискозного волокна не при комнатной температуре, а при 60°C , то получается волокно, у которого вследствие частичного перехода гидратцеллюлозы в целлюлозу I (IV) наблюдаются одновременно две рентгенограммы — целлюлозы I (или IV) и гидратцеллюлозы (целлюлозы II).

В случае прядения при низкой температуре наблюдается рентгенограмма только гидратцеллюлозы. При регенерировании целлюлозы из щелочной целлюлозы разложением ее кипящей водой также часть целлюлозы получается в структурной форме природной целлюлозы или близкой к ней целлюлозы IV.

Однако следует подчеркнуть, что другие изменения, кроме изменения рентгенограммы, которые имеют место при образовании гидратцеллюлозы (разрыв водородных связей, разрушение морфологической структуры волокна и т. д.), не являются обратимыми. Структурный переход гидратцеллюлозы в целлюлозу I (или IV), т. е. изменение рентгенограммы, не сопровождается изменением других свойств, характерных для гидратцеллюлозы (способность окрашиваться, гигроскопичность, повышенная способность к гидролизу). Эти свойства не восстанавливаются. Препараты, полученные после нагревания гидратцеллюлозы, значительно отличаются от природной целлюлозы по физико-химическим свойствам. Высокая температура вызывает постепенную деструкцию целлюлозы, вследствие чего снижаются ее механические свойства, и даже частичное обугливание.

Исследования гидратцеллюлозы имеют большое значение в связи с производством гидратцеллюлозных волокон (медно-аммиачного и вискозного). Гидратцеллюлоза имеет небольшую прочность во влажном состоянии. Поэтому исследования в основном направлены на повышение ее прочности.

Набухшая гидратцеллюлоза проявляет большую химическую и физико-химическую активность по сравнению с природной целлюлозой. Она обладает повышенной гигроскопичностью, лучше окрашивается и требует меньше красящего вещества, что имеет большое значение для производства искусственного волокна. Существует прямая зависимость между гигроскопичностью целлюлозы и адсорбирующей способностью по отношению к красителям. Мерсеризованное хлопковое волокно после отмычки щелочи обладает большей способностью к окраске, чем немерсеризованное. Мерсеризация придает волокну характерный блеск.

Гидратцеллюлоза обладает более легкой растворимостью в типичных для целлюлозы растворителях, а также повышенной реакционной способностью к гидролизу, к реакциям этерификации и т. д.

Большая реакционная способность гидратцеллюлозы по сравнению с природной целлюлозой объясняется главным образом значительно развитой ее внутренней поверхностью. Однако необходимо отметить, что препараты гидратцеллюлозы в зависимости от условий получения могут значительно различаться по растворимости и реакционной способности. С этой точки зрения препараты гидратцеллюлозы, полученные из природной целлюлозы, можно разделить на две группы: 1) препараты, полученные без нарушения морфологической структуры волокна; 2) препараты, полученные с разрушением морфологической структуры волокна (переосажденная гидратцеллюлоза). У переосажденной гидратцеллюлозы особенно высока растворимость, способность сорбировать влагу и реакционная способность в некоторых реакциях, в частности при гидролизе.

Гидратцеллюлоза обладает небольшой редуцирующей способностью и имеет малое медное число. Но благодаря повышенной способности к гидролизу из нее уже после 15-минутного кипячения с 5%-ной H_2SO_4 образуются продукты с большой восстанавливающей способностью по отношению к фелинговой жидкости, в результате чего медное число резко возрастает. Медное число, определенное после гидролиза гидратцеллюлозы, называется числом гидролиза. При помощи числа гидролиза можно косвенно охарактеризовать степень набухания целлюлозы, так как оба эти показателя растут параллельно. Разность между гидролизным и медным числами указывает на возрастание редуцирующей способности гидратцеллюлозы после гидролиза.

Реакционная способность гидратцеллюлозы зависит от условий сушки. Осторожно высушенная гидратцеллюлоза по сравнению с природной целлюлозой более гигроскопична и более активна в химическом отношении. При более интенсивной сушке гидратцеллюлоза уплотняется, иногда дает плотный роговидный продукт, который можно истереть в порошок.

Исследования показали, что волокна, пленки и хлопья гидратцеллюлозы при температуре около $100^\circ C$ и выше уплотняются, что уменьшает их реакционную способность. Поэтому рекомендуется сушить гидратцеллюлозу при температуре не выше $60^\circ C$. Лучше всего сушить ее в вакууме при низкой температуре.

Если высушить гидратцеллюлозу при температуре $105^\circ C$, то она уплотняется настолько, что последующее вымачивание в холодной воде не возвращает ее в исходное состояние. Предполагают, что здесь играет роль взаимное насыщение водородных связей, происходящее при удалении воды и приводящее к сближению цепей целлюлозы за счет взаимодействия освободившихся гидроксильных групп. Это ведет к понижению реакционной способности.

Реакционная способность может быть повышена инклюдированием.

В целлюлозе между кристаллическими участками имеются ультрамикроскопические пространства. Во влажном состоянии они заполнены водой. При сушке вода удаляется и цепи смыкаются. Но можно, не производя сушки, вытеснить воду, например спиртом, а спирт — пиридином. Таким образом, вода заменяется другой средой, в которой затем проводится реакция. Этот процесс и называют инклюдированием. Благодаря такой обработке не происходит уплотнения цепей и целлюлоза остается реакционной способной. Инклюдирование находит применение в лабораторной практике для повышения реакционной способности целлюлозы при получении ее эфиров.

Инклюдирование происходит при обработке влажных целлюлозных препаратов как полярными, так и неполярными жидкостями. Эти реагенты не удаляются из волокна даже при нагревании до $100^\circ C$ в глубоком вакууме. Количество реагента, удерживаемого волокном, не зависит ни от химической природы реагента (его полярности), ни от степени полимеризации целлюлозы и составляет в среднем 1 моль на 6—8 элементарных звеньев глюкозы для гидратцеллюлозы и 1 моль на 12—15 звеньев для природной целлюлозы.

Предполагают, что основной причиной повышения реакционной способности инклюдированной целлюлозы является невозможность (по стерическим причинам) при высушивании удаления органических жидкостей, продиффундировавших внутрь набухшего волокна. Образуются «соединения включения» — клатраты. Из-за наличия молекул органического вещества — расстояния между макромолекулами целлюлозы увеличиваются, что затрудняет образование водородных связей при высушивании.

Набухшую гидратированную целлюлозу можно получить, если целлюлозу подвергать массному размолу в роллах в течение длительного времени (75—150 ч). Такой размол приводит к большой гидратации целлюлозной слизи. Если из 4%-ной суспензии такой слизистой целлюлозы осторожно удалить воду при температуре не выше 40° С в вакууме, получается твердая роговидная масса плотностью 1,4—1,5 г/см³, называемая целлулитом. Он легко поддается обработке и может применяться, например, для изготовления прокладок и т. д.

Так как степень набухания целлюлозной слизи в зависимости от продолжительности размола бывает различной, в числах гидролиза целлюлозы наблюдаются некоторые колебания. Получение гидратцеллюлозы способом размола целлюлозных волокон представляет особый интерес, так как он показывает возможность перехода природной целлюлозы в гидратцеллюлозу без химических обработок. При интенсивном размолу целлюлозы рентгенограмма кристаллической структуры исчезает и появляется рентгенограмма аморфной целлюлозы.

При обработке размолотой целлюлозы горячей водой (70° С) происходит упорядочение цепных молекул и снова появляется рентгенограмма, но уже не природной целлюлозы, а гидратцеллюлозы. При более интенсивном размолу целлюлозы, например в коллоидной мельнице, структура волокна полностью разрушается и рентгенограмма целлюлозного волокна исчезает необратимо.

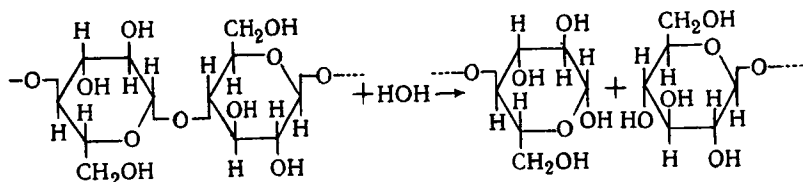
При изучении процесса механического размола было также замечено, что вязкость медноаммиачных растворов целлюлозы, превращенной в слизь, меньше, чем исходной целлюлозы. Это указывает на деструкцию целлюлозы. С увеличением продолжительности механического размола несколько возрастает медное число целлюлозы. Это также говорит о побочных химических изменениях, вероятно, гидролитическом и окислительном расщеплении целлюлозы. После очень длительного размола из слизистой массы удастся извлечь некоторое количество продуктов, сильно восстанавливающих фелингову жидкость. После особо длительной обработки часть целлюлозы приобретает способность растворяться в водном едком натре. При механическом размолу происходит не только разрыв глюкозидных связей, но и разрыв углерод-углеродных связей в звеньях.

Исследование размола целлюлозы в условиях, исключающих побочные процессы окислительной и гидролитической деструкции (размол в вакууме при очень низкой температуре), показывает, что при размоле идет механическая деструкция с образованием свободных радикалов. Это позволяет использовать размол целлюлозы для инициирования процессов синтеза блок-сополимеров и привитых сополимеров целлюлозы.

Замечено, что при размоле, как и при гидролизе целлюлозы в разбавленной кислоте, достигается определенная предельная СП. По-видимому, при размоле устанавливается равновесие между реакциями механической деструкции и реакциями рекомбинации макрорадикалов.

6. ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕКТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. ГИДРОЦЕЛЛЮЛОЗА

При гидролитической деструкции целлюлозы в результате воздействия гидролизующих агентов — водных растворов кислот происходит разрыв глюкозидных связей и понижение степени полимеризации целлюлозы по схеме



В месте разрыва глюкозидной связи 1-4 у одного звена образуется свободный глюкозидный гидроксил, т. е. альдегидная группа (у 1-го атома С), а у другого звена — спиртовой гидроксил (у 4-го атома С).

Кинетику гидролитической деструкции можно проследить по увеличению редуцирующей способности реакционной смеси или по уменьшению средней СП целлюлозы.

Гидролиз, как уже говорилось (с. 253), может быть гомогенным или гетерогенным, в зависимости от того, растворяется или не растворяется целлюлоза в реакционной смеси. Гидролиз концентрированными кислотами (например H_2SO_4 , H_3PO_4 , сверхконцентрированной HCl), являющимися растворителями целлюлозы, идет в гомогенной среде. В разбавленных кислотах (H_2SO_4 , HCl) целлюлоза не растворяется и гидролитическая деструкция идет в гетерогенной среде. Скорость процесса гидролиза в гомогенной среде значительно выше, чем в гетерогенной.

При добавлении воды в свежеприготовленный раствор целлюлозы в серной кислоте высаживается регенерированная целлюлоза (ее называют амилондом), свойства которой еще мало изучены, но установлено, что она имеет рентгенограмму гидратцеллюлозы — целлюлозы II.

При гетерогенном гидролизе скорость гидролиза целлюлозы не постоянна. Сначала наблюдается быстрая реакция (СП падает быстро), а в дальнейшем гидролиз резко замедляется. Быстрая реакция приводит к достижению так называемой предельной СП. Существует две теории, объясняющие это явление.

По первой наиболее обоснованной теории различная гидролизуемость целлюлозы объясняется особенностями надмолекулярной структуры целлюлозы — наличием в структуре целлюлозы аморфных и кристаллических участков, обладающих различной доступностью по отношению к разбавленным кислотам. Быстрая начальная реакция гидролиза соответствует гидролизу аморфных участков, в которые кислота проникает легче. Масовая доля такой легкогидролизуемой части целлюлозы обычно составляет около 10—12%. В результате разрушения этой части целлюлоза распадается на отдельные участки плотной упаковки — кристаллиты. Рентгенографическое исследование препаратов частично гидролизованной целлюлозы показало, что строение ее кристаллической решетки такое же, как и у природной целлюлозы, но рентгенограммы более четкие. Эти трудногидролизуемые остатки неоднородны по степени полимеризации. Их СП зависит от вида исходной целлюлозы (ее СП).

Гетерогенный гидролиз, как и этанолиз (см. с. 309), используют для определения в целлюлозных материалах соотношения между аморфной и кристаллической частями и предельной СП. Так как при частичном гидролизе аморфная часть не только растворяется, но и частично превращается в кристаллическую (рекристаллизация), данные определения содержания аморфной части получаются не совсем точные.

По второй теории быструю начальную гидролизуемость целлюлозы объясняют наличием в молекуле целлюлозы слабых связей. Эти связи легче разрушаются кислотами, чем обычная β -глюкозидная связь. Распределены они более или менее равномерно, что и приводит к распаду целлюлозы на отдельные фрагменты, соответствующие предельной СП. Однако данные о таких связях в литературе довольно противоречивы, поэтому эта теория считается менее обоснованной.

Большую достоверность первой теории подтверждают, например, нижеприведенные факты. Гидролизуемость целлюлозы значительно увеличивается после ее мерсеризации. При набухании в щелочи происходит разрыв водородных связей и разрыхление структуры, что облегчает диффузию гидролизующего агента в целлюлозу. Особенно увеличивается гидролизуемость целлюлозы после ее замораживания в щелочи. Изучение кинетики гидролиза в гомогенной среде ставит под сомнение наличие «слабых» связей. Однако следует иметь в виду, что появление в цепи целлюлозы карбоксильных и карбонильных групп делает более чувствительными к гидролизу соседние глюкозидные связи. Этим, по-видимому, и объясняется более высокая скорость

гидролиза препаратов окисленной целлюлозы, а также древесной целлюлозы по сравнению с хлопковой (примерно в 2 раза). При этом существенную роль играет положение карбонильных и карбоксильных групп в элементарном звене глюкозы.

Некоторые исследователи высказывают предположение о том, что конформационные превращения могут привести к образованию «напряженных» связей, которые легче гидролизуются. Такие изменения возможны главным образом в регенерированной целлюлозе.

Следует заметить, что и в гомогенной среде наблюдаются некоторые различия в скорости гидролиза на отдельных его стадиях. Это объясняют наличием водородных связей между макромолекулами целлюлозы в ее концентрированных растворах, что подтверждается существованием зависимости скорости гидролиза от концентрации целлюлозы в растворе кислоты.

При сравнительно мягком гидролитическом действии гидролиз целлюлозы не идет до конца, а останавливается на первой его стадии (см. с. 254), на образовании гидроцеллюлозы.

Гидроцеллюлоза — это не индивидуальное вещество, а смесь природной целлюлозы и продуктов начальных стадий ее гидролиза.

Термин «гидроцеллюлоза» был предложен еще Жираром в 1875 г. для обозначения порошкообразных продуктов, получающихся при кислотном гидролизе целлюлозы. В настоящее время гидроцеллюлозу определяют как группу макромолекулярных веществ, образующихся при гидролизе целлюлозы кислотой, причем любой член этой группы является гидроцеллюлозой.

Препараты гидроцеллюлозы получают в определенных условиях продолжительного воздействия на целлюлозу разбавленных минеральных кислот при обычной температуре или в условиях более кратковременной обработки при нагревании. Для всех препаратов гидроцеллюлозы характерен ряд общих свойств. Эти препараты частично или полностью теряют волокнистую структуру. Поскольку при гидролизе целлюлозы редуцирующая способность получаемых продуктов гидролиза увеличивается, то препараты гидроцеллюлозы по сравнению с исходными обладают повышенными медными (5—7 и выше) и иодными числами. По мере гидролиза уменьшается СП и падает вязкость растворов целлюлозы. Одновременно с уменьшением СП уменьшается и механическая прочность волокна. Поэтому образование гидроцеллюлозы в различных технологических процессах получения или переработки целлюлозы всегда является нежелательным и вредным процессом. Например, при варке целлюлозы в кислой среде (сульфитный способ) всегда образуется незначительное количество гидроцеллюлозы, которая входит во фракции β - и γ -целлюлозы. Наличие таких фракций целлюлозы особенно нежелательно в производстве вискозной целлюлозы, при котором стремятся получить целлюлозу с пониженной вязко-

стью, но с сохранением волокнистой структуры и механической прочности. Если в процессе получения целлюлозы сульфитным способом гидролиз пойдет слишком глубоко, то сильно понижается механическая прочность волокна.

По мере углубления гидролиза возрастает растворимость гидроцеллюлозы в 8—10%-ной NaOH. Увеличение растворимости препаратов гидроцеллюлозы в щелочи связано с уменьшением степени полимеризации. Установлено, что та часть гидроцеллюлозы, которая растворяется в щелочи, является наиболее разрушенной и представляет собой продукты распада целлюлозы. Именно эта часть гидроцеллюлозы и обуславливает высокую редуцирующую способность гидроцеллюлозы. При отмывке продуктов распада (целлодекстринов, олигосахаридов, целлобиозы) горячей щелочью редуцирующая способность гидроцеллюлозы понижается. Но все же гидроцеллюлоза, освобожденная такой обработкой от низкомолекулярных продуктов распада, обычно содержит более короткие цепи, чем природная целлюлоза.

Гидроцеллюлоза при одной и той же степени полимеризации может иметь различную растворимость в щелочи в зависимости от способа гидролиза и применяемой кислоты. Повышение растворимости препаратов гидроцеллюлозы объясняется не только снижением степени полимеризации, но также разрушением морфологической структуры волокна, уменьшением степени ориентации. Можно получить препараты гидроцеллюлозы, растворяющиеся полностью в щелочи, но СП их почти такая же, как у исходной целлюлозы. Такую гидроцеллюлозу часто называют целлюлозой А. На растворимость в щелочи частично влияет наличие в гидроцеллюлозе свободных альдегидных групп, которые в результате внутримолекулярных перегруппировок и окисления кислородом воздуха в щелочной среде могут превращаться в карбоксильные группы, что дополнительно повышает растворимость целлюлозы в щелочи.

В процессе гидролиза происходит изменение гигроскопичности препаратов целлюлозы. В начальной стадии наблюдается значительное понижение гигроскопичности (на 20—30%) вследствие повышения степени кристалличности целлюлозы в результате удаления аморфной части (за счет гидролиза и рекристаллизации). Затем по мере гидролиза кристаллической целлюлозы гигроскопичность гидроцеллюлозы постепенно увеличивается.

Существует много различных способов получения гидроцеллюлозы, например способ Жирара — длительное прогревание с 1—3%-ной серной кислотой, способ Кневенагеля и Буша — обработка газообразным HCl при 0° С, способ Карера и Лизера — обработка 84%-ной H₃PO₄ при 0—35° С, способ Лизера — обработка 46,5%-ной HCl при —5° С, способ Гесса — обработка хлористым ацетилем с последующим омылением ацетата и др.

Препараты гидроцеллюлозы получают для изучения надмолекулярной структуры целлюлозы. Для этой цели пользуются, например, обработкой целлюлозы постоянно кипящей HCl концентрацией примерно 20%.

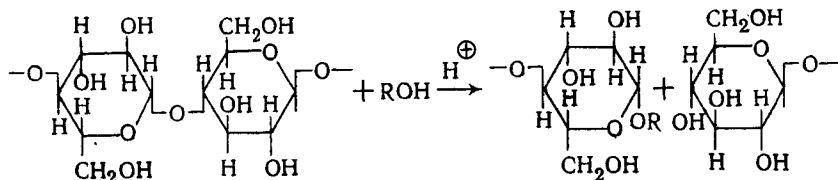
Получение гидроцеллюлозы на практике осуществляется при изготовлении пергамента. При погружении целлюлозы на 10—20 с в 78%-ную H₂SO₄ при обычной температуре волокна целлюлозы набухают, сокращаясь в длину, и становятся прозрачными. Если таким способом обработать непроклеенную бумагу, а затем быстро промыть ее водой и высушить, то поверхность бумаги покрывается плотным водонепроницаемым роговидным слоем. Этот слой уже не имеет волокнистой структуры и представляет целлюлозу, склеенную продуктами начального гидролиза (целлодекстринами). Высушенная пергаментная бумага набухает с большим трудом, полупрозрачна и имеет высокую прочность на разрыв.

В последнее время начинает применяться так называемая микрокристаллическая целлюлоза, которую получают способом гидролиза 2,5 н. HCl при 105° С до предельного значения СП с последующим измельчением в порошок. Такая целлюлоза вырабатывается в промышленных масштабах (например, под названием аверин и авицел в США, геветен в ГДР). Порошкообразная целлюлоза хорошо набухает в воде с образованием студня. Ее используют в качестве наполнителя в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. В перспективе микрокристаллическую целлюлозу можно будет использовать для получения различных эфиров с пониженной, но более однородной степенью полимеризации.

6.1. АЛКОГОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Деструкция целлюлозы под действием кислот может идти не только в водной среде, но и в среде органических растворителей, например спиртов. Процесс алкоголиза целлюлозы подобен процессу гидролиза, только при алкоголизе с кислотным катализатором в среде таких низших спиртов, как этанол и метанол, реакция протекает с большей в 4—5 раз скоростью, чем реакция гидролиза.

По месту разрыва гликозидной связи присоединяется молекула спирта с образованием соответствующего глюкозида.



Реакцию этанолиза, как и гетерогенный кислотный гидролиз, используют для определения содержания аморфной фракции в целлюлозе.

7. ОКИСЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. ОКСИЦЕЛЛЮЛОЗА

7.1. ОКИСЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Окисление целлюлозы — одна из важнейших ее реакций, представляющая большой теоретический и практический интерес. Реакции окисления имеют место при отбелке и облагораживании целлюлозы, при получении медноаммиачного волокна, при предсозревании щелочной целлюлозы в производстве вискозного волокна и простых эфиров целлюлозы, а также в ряде производств целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности.

В процессе окисления в макромолекулу целлюлозы вводятся новые функциональные группы, главным образом карбонильные и карбоксильные, в результате чего целлюлоза приобретает ряд новых свойств, одни из которых являются нежелательными, а другие, наоборот, могут представлять практический и научный интерес.

Целлюлоза очень чувствительна к действию окислителей из-за наличия в каждом элементарном звене трех спиртовых гидроксильных групп. Поэтому практически любой образец выделенной из растительных тканей целлюлозы содержит в небольшом количестве карбонильные и карбоксильные группы. У древесной целлюлозы содержание этих групп выше, чем у хлопковой.

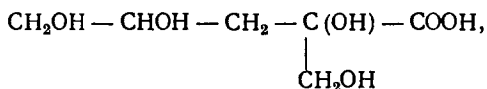
В большинстве случаев процесс окисления гидроксильных групп сопровождается одновременным снижением СП целлюлозы за счет деструкции. Однако известен ряд методов получения окисленной целлюлозы, при которых деструкции не происходит. В соответствии с этим у целлюлозы, как и у других ВМС, различают чисто окислительные реакции функциональных групп и окислительно-гидролитические реакции (окислительная деструкция). Степень окислительной деструкции целлюлозы зависит от природы окислителей и условий окисления. Окислительная деструкция обычно является нежелательной реакцией, однако в некоторых случаях ее проводят преднамеренно. Например, окисление целлюлозы молекулярным кислородом в присутствии щелочи лежит в основе процесса предсозревания щелочной целлюлозы и служит средством регулирования степени полимеризации целлюлозы в вискозном волокне.

Окисление целлюлозы может проводиться в гомогенной и гетерогенной средах. Окисление в гомогенной среде протекает, например, в медноаммиачном растворе целлюлозы под действием кислорода. В большинстве случаев окисление целлюлозы идет гетерогенно. Ход такого окисления зависит от надмолекулярной структуры целлюлозы (плотности упаковки) и морфологического строения волокна. Реакция окисления начинается с поверхности, затем происходит и внутри волокна, при этом постепенно разрушаются его концентрические слои. Сначала

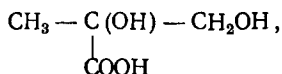
окисляется аморфная часть целлюлозы, а затем уже плотно упакованные кристаллические участки. В результате окисления механическая прочность волокна постепенно понижается, оно становится ломким. Продукты начального окисления еще сохраняют волокнистую структуру, но после глубокого окисления целлюлоза может даже растираться в порошок.

В процессе окисления продукты начального окисления целлюлозы удерживаются на ее поверхности, такая целлюлоза называется оксигеллюлозой, которая представляет смесь природной целлюлозы с продуктами окисления.

Процесс окисления целлюлозных молекул протекает в несколько стадий. В начальной стадии происходит частичное окисление спиртовых групп целлюлозы, а затем происходит деструкция цепных молекул. При более интенсивном окислении образуются низкомолекулярные моно- и дикарбоновые оксикислоты. Например, из растворимых в воде продуктов глубокого окисления целлюлозы были выделены глюкуроновая кислота и другие оксикислоты, например изосахариновая



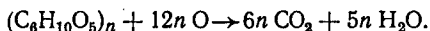
диоксимасляная



а также щавелевая

(COOH)₂.

При полном окислении целлюлозы образуются углекислый газ и вода:

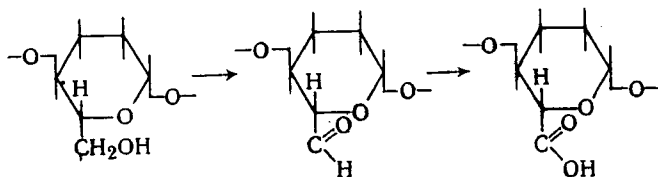


Вследствие сложного характера процесса окисления продукты окисления целлюлозы всегда химически и физически неоднородны.

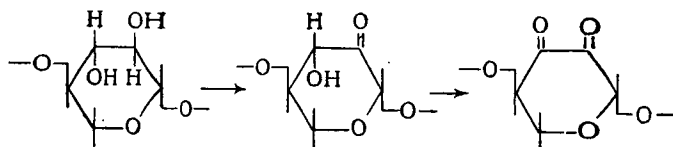
7.1.1. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Направления реакций окисления целлюлозы многообразны, поэтому и получаемые в результате окисления продукты различны по строению и свойствам. Теоретически можно наметить множество направлений окислительных реакций; основные из них следующие:

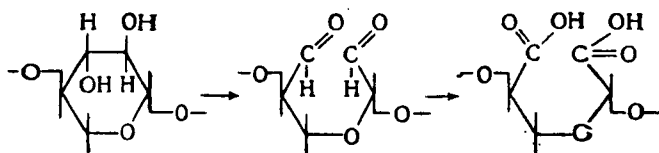
1) окисление первичной спиртовой группы у 6-го атома С с образованием сначала альдегидной и далее карбоксильной групп:



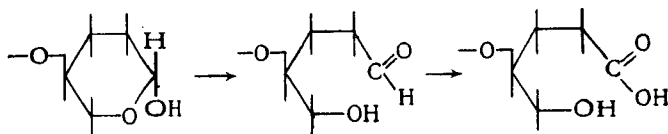
2) окисление вторичных спиртовых групп у 2-го и 3-го атомов С без разрыва кольца с образованием одной или двух кетонных групп:



3) одновременное окисление вторичных спиртовых групп у 2-го и 3-го атомов С с разрывом пиранозного кольца и образованием двух альдегидных групп; при дальнейшем их окислении образуются две карбоксильные группы:



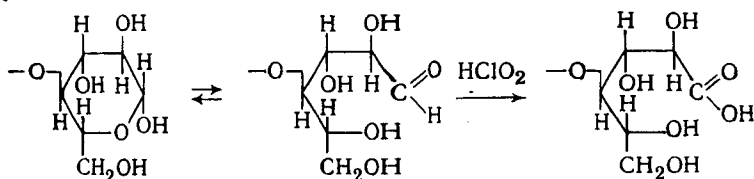
4) окисление альдегидной группы у первого углеродного атома концевой звена цепи. При обычном окислении это направление реакции имеет второстепенное значение, но заметно проявляется в сильноокислой среде, когда одновременно идет гидролитическое расщепление.



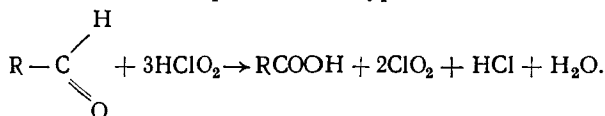
Только немногие из изученных окислителей обладают более или менее специфическим воздействием (см. ниже). В большинстве случаев окисление идет сразу в нескольких направлениях и сопровождается деструкцией целлюлозы. Характер окисления зависит от природы окислителя и pH среды. В кислой и нейтральной средах образуются, как правило, оксигеолулозы с преобладанием карбонильных групп. Их называют оксигеолулозами восстановительного типа. При окислении в щелочной среде получают окисленные геолулозы кислотного типа с высоким содержанием карбоксильных групп. Из многочисленных окислителей геолулозы наибольший интерес представляют специфические окислители, обладающие более или менее избирательным действием, окислительные агенты, применяемые для отбеливания геолулозы, а также кислород, с действием которого приходится сталкиваться во многих промышленных процессах.

Известны три реакции избирательного окисления целлюлозы: 1) окисление альдегидных групп; 2) окисление первичных спиртовых гидроксидов; 3) окисление вторичных спиртовых гидроксидов с разрывом связи C_2-C_3 .

1. Реакция избирательного окисления альдегидных групп и окисление целлюлозы гипохлоритом. Хлористая кислота $HClO_2$, ее соли — хлориты и двуокись хлора ClO_2 , будучи очень мягкими окислителями, окисляют главным образом концевые альдегидные группы в карбоксильные. Гидроксильные группы при этом мало затрагиваются. В результате такого окисления получается глюконовокислая оксиглюкоза



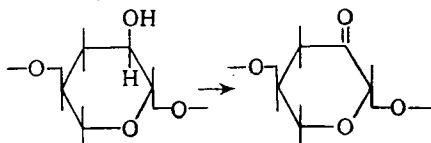
Эту реакцию можно представить уравнением



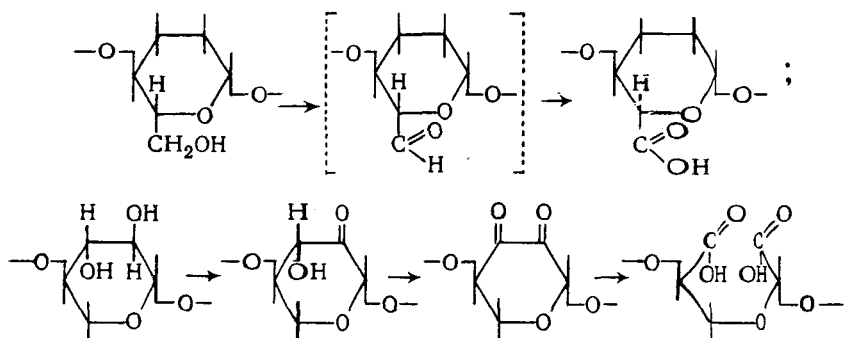
В отличие от хлористой кислоты хлорноватистая кислота $HClO$ действует на целлюлозу не избирательно. Эта реакция имеет большое практическое значение, так как соли $HClO$ — гипохлориты являются основными реагентами, используемыми для отбеливания целлюлозы (см. с. 249). Как уже говорилось, характер и скорость реакций окисления целлюлозы гипохлоритами определяются pH среды. В среде близкой к нейтральной (pH 6—8) в растворе находятся и $HClO$ и ионы ClO^- . Скорость окисления в этих условиях наибольшая, а получающаяся оксиглюкоза обладает как кислотными, так и восстанавливающими свойствами. Наиболее мягко гипохлориты действуют в щелочной среде. В кислой и нейтральной средах, кроме окисления концевых альдегидных групп, протекают две реакции:

1) окисление первичных спиртовых гидроксильных групп у 6-го атома С до альдегидных групп и в незначительной степени — до карбоксильных групп (см. выше).

2. Образование α -окискетона за счет окисления вторичного спиртового гидроксидов у 2-го атома С:

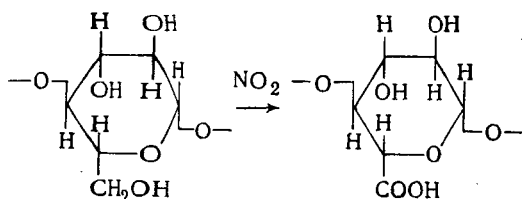


В щелочной среде окисление начинается с тех же реакций образования альдегидной группы у 6-го С и α -кетона, но в щелочной среде окисление обязательно продолжается дальше до образования COOH -групп:

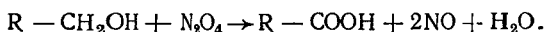


При отбелке гипохлоритами стремятся проводить процесс так, чтобы свести к минимуму окислительную деструкцию (см. с. 250). Однако даже в таких условиях в некоторой степени происходит деструкция целлюлозы — снижаются ее вязкость и механические свойства. Этих недостатков лишены более мягкие отбеливающие реагенты — двуокись хлора и хлорит натрия. При обработке двуокисью хлора вязкость растворов целлюлозы и ее механические свойства почти не снижаются. Аналогично двуокиси хлора действуют на целлюлозу соли хлористой кислоты — хлориты.

2. Окисление первичных спиртовых гидроксильных групп. Второй тип оксицеллюлозы получается при действии на целлюлозу двуокиси азота. Последняя также является более или менее специфическим реагентом, способным окислять первичные гидроксильные группы до карбоксильных:



Продукт реакции носит название монокарбоксилцеллюлозы. Окисление может осуществляться действием на целлюлозу газообразной двуокиси азота NO_2 , жидкого азотноватого ангидрида N_2O_4 или его раствора в CCl_4 . Реакция окисления идет по уравнению



Степень окисления зависит от продолжительности реакции, температуры и количества NO_2 . При полном окислении всех первичных спиртовых групп содержание COOH -групп в окисленной целлюлозе составляет примерно 25%. На практике получают оксигеллюлозы с меньшим содержанием COOH -групп. Эти продукты окисления по строению близки к полиглюкуроновой кислоте и поэтому по свойствам они напоминают пектиновые вещества. В настоящее время их применяют в текстильной и других отраслях промышленности, а также в медицине как кровоостанавливающее средство.

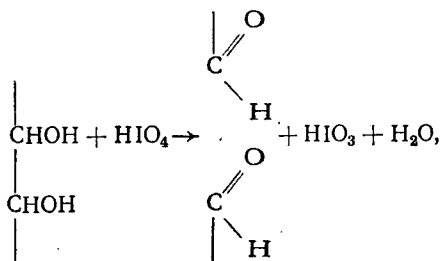
Оксигеллюлоза, полученная при окислении целлюлозы двуокисью азота, при содержании свыше 13% COOH -групп (т. е. при окислении более половины первичных спиртовых групп) способна полностью растворяться в разбавленной щелочи (2%-ной NaOH), аммиаке и соде.

Присутствие COOH -групп у 6-го атома С (даже в очень небольшом количестве) резко снижает устойчивость целлюлозы к действию щелочей и даже воды при повышенной температуре по сравнению с природной целлюлозой, которая очень медленно реагирует со щелочами. Например, хлопчатобумажная ткань, содержащая 2—3% COOH -групп у 6-го атома С, после кипячения с водой полностью рассыпается в порошок. Следует заметить, что введение такого же количества карбоксилов у 2-го и 3-го атомов С с получением дикарбоксилцеллюлозы (см. ниже) почти не влияет на прочность целлюлозных тканей.

Необходимо указать, что медноаммиачный способ определения СП не пригоден для целлюлозы, окисленной двуокисью азота, даже при содержании COOH -групп около 2,5%, так как в процессе определения вязкости будет происходить деструкция.

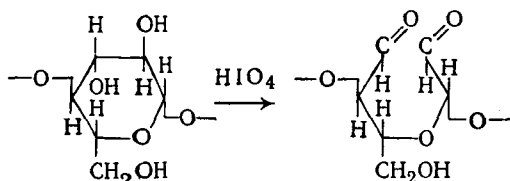
Следует также отметить, что при окислении целлюлозы двуокисью азота окисление первичных спиртовых групп всегда сопровождается окислением вторичных спиртовых групп.

3. Окисление вторичных спиртовых гидроксидов с разрывом связи C_2-C_3 . Иодная кислота HIO_4 является специфическим окислителем, действующим на гликолевую группировку ($-\text{CHOH}-\text{CHOH}-$), окисление которой идет по схеме



т. е. иодная кислота является специфическим окислителем для вторичных гидроксидов целлюлозы.

В результате подобной реакции при окислении целлюлозы иодной кислотой (периодатами в кислой среде) получается периодатная оксицеллюлоза, или диальдегидцеллюлоза:

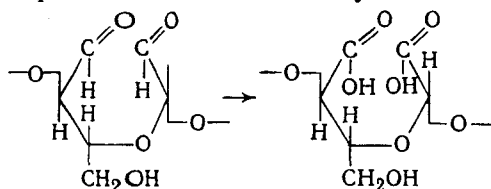


Однако, как показали спектроскопические и химические исследования, иодная кислота окисляет частично и первичные гидроксилы у 6-го углеродного атома.

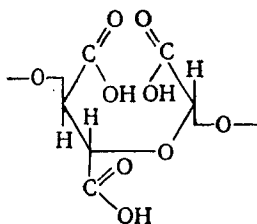
Считают, что окисление иодной кислотой не влияет на длину цепей, т. е. не расщепляет глюкозидных связей. Однако поскольку вторичные гидроксилы (у 2-го и 3-го атомов С) находятся в *транс*-положении, то окисление иодной кислотой идет очень медленно и постепенно. Поэтому здесь, хотя и в небольшой степени, но имеют место побочные реакции с образованием низкомолекулярных продуктов: НСООН , $\text{СН}_2\text{О}$, СО_2 и др., вследствие чего расход кислорода при окислении HIO_4 всегда несколько превышает теоретически рассчитанное количество, необходимое для образования диальдегидцеллюлозы.

Наличие в периодатной оксицеллюлозе многочисленных альдегидных групп делает ее очень неустойчивой к действию щелочей. Даже после сравнительно мягкой щелочной обработки вязкость медноаммиачного раствора и прочность волокна заметно снижаются.

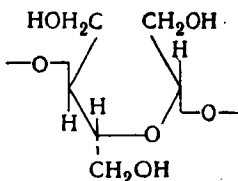
Диальдегидцеллюлоза при действии на нее хлорита натрия и двуокиси хлора, окисляющих альдегидные группы, превращается в дикарбоксилцеллюлозу.



При последовательном окислении целлюлозы периодатом, хлоритом и двуокисью азота получается трикарбоксилцеллюлоза, содержащая до 50,8% COOH -групп



При восстановлении диальдегидцеллюлозы боргидридом натрия NaBH_4 альдегидные группы восстанавливаются до спиртовых. Полученный препарат иногда называют диалкогольцеллюлозой. Она содержит в элементарном звене три первичные спиртовые группы:



Такую обработку используют иногда для борьбы с пожелтением (реверсией белизны) блененой целлюлозы.

Наличие в макромолекуле целлюлозы новых функциональных групп (например, альдегидных) дает возможность осуществлять новые химические превращения. Открываются перспективы для синтеза новых производных целлюлозы (так называемой модификации целлюлозы).

Приведенные три метода окисления спиртовых групп целлюлозы исчерпывают известные в настоящее время возможности избирательного окисления целлюлозы. Все остальные окислители приводят к реакциям окисления, идущим сразу в нескольких направлениях.

7.1.3. ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ

Процесс окисления целлюлозы кислородом лучше всего идет в щелочной среде. Он может быть гомогенным и гетерогенным.

Гомогенным процессом является, например, окисление целлюлозы кислородом воздуха в медноаммиачном растворе. Целлюлоза, растворенная в медноаммиачном растворе, очень легко подвергается окислению. Поэтому при определении медноаммиачной вязкости необходимо тщательно удалять воздух.

После дополнительного гидролиза кислотой продуктов окисления в растворе были обнаружены глюконовая, щавелевая, муравьиная, уксусная кислоты, формальдегид и другие продукты. Из всех растворимых в воде продуктов окисления глюконовая кислота составляла 25—29%.

Гетерогенное окисление целлюлозы кислородом в щелочной среде происходит в ряде промышленных процессов. Например, целлюлоза может легко подвергаться окислению при высокой температуре в условиях сульфатной или щелочной варки, если из котла плохо удален воздух. Гетерогенное окисление происходит и в вискозном производстве при предсозревании щелочной целлюлозы (см. ниже с. 327).

Окисление целлюлозы кислородом происходит при облагораживании целлюлозы растворами щелочи (см. с. 247), а также при кислородно-щелочной отбелке.

Интенсивное окисление целлюлозы в присутствии щелочи кислородом воздуха при нагревании приводит к образованию щавелевой кислоты. Например, щавелевая кислота образуется при сплавлении древесных опилок с едким натром.

Особенно активно действует на целлюлозу озонированный кислород. В результате такого воздействия получают препараты высокоокисленной целлюлозы, по свойствам напоминающие перекиси. При обработке такой «перекиси целлюлозы» водой выделяется H_2O_2 ; перекись целлюлозы вытесняет I_2 из растворов KI и т. д.

Окисление целлюлозы кислородом, по-видимому, идет с образованием свободных радикалов. Реакцию катализируют металлы — переносчики кислорода (кобальт, железо, марганец), тормозят этот процесс серебро и органические антиоксиданты.

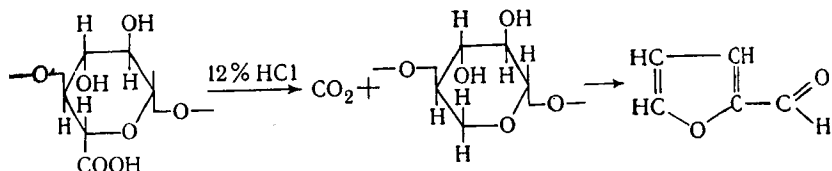
7.2. ОКСИЦЕЛЛЮЛОЗА

Оксицеллюлоза — это смесь исходной целлюлозы и продуктов ее начального окисления. От исходной целлюлозы она отличается повышенным содержанием кислорода вследствие большого количества карбонильных и карбоксильных групп.

Оксицеллюлозы в зависимости от метода и глубины их окисления значительно отличаются по свойствам. Как уже говорилось, оксицеллюлозы можно подразделить на оксицеллюлозы восстановительного и кислотного типов. Всем препаратам оксицеллюлозы присущи следующие общие свойства:

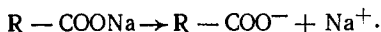
1. Частичная или полная потеря волокнистой структуры.
2. Большая редуцирующая способность, особенно у оксицеллюлоз восстановительного типа (медные числа могут достигать в зависимости от глубины окисления и рода окислителя 5—10 и более). Медное число повышается вследствие окисления спиртовых гидроксильных групп в альдегидные, а также за счет гидролитического расщепления цепей.
3. Кислый характер. Все препараты оксицеллюлозы при титровании NaOH с фенолфталеином расходуют для нейтрализации некоторое количество щелочи (так как имеют карбоксильные группы). Кислотность оксицеллюлоз выражают в виде так называемого кислотного числа (число миллилитров 0,01 н. NaOH , необходимого для нейтрализации 1 г оксицеллюлозы). Кислотные числа могут быть самыми различными в зависимости от способа и условий получения оксицеллюлозы.
4. Катионообменные свойства. Оксицеллюлозы способны из растворов солей удерживать катионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и др. Поэтому при промывке целлюлозной массы после отбелки недостаточно очищенной водой может повышаться зольность целлюлозы.

5. Способность к реакции декарбоксилирования. При обработке 12—18%-ной HCl оксицеллюлозы в небольших количествах отщепляют CO_2 за счет декарбоксилирования COOH -групп у 6-го атома С и выделяют некоторое количество фурфурола:



С этим явлением необходимо считаться при определении содержания пентозанов в беленых целлюлозах.

6. Повышенная растворимость в 8—10%-ной NaOH, увеличивающаяся с понижением температуры. Получающийся раствор имеет желтый цвет (присутствие альдегидных соединений). Повышенная растворимость оксицеллюлоз в 8—10%-ной NaOH объясняется теми же причинами, что и в случае гидроцеллюлозы, т. е. нарушением морфологической структуры, снижением степени полимеризации, а также наличием карбоксильных групп. Карбоксильные группы образуют с NaOH соли, которые могут диссоциировать по схеме



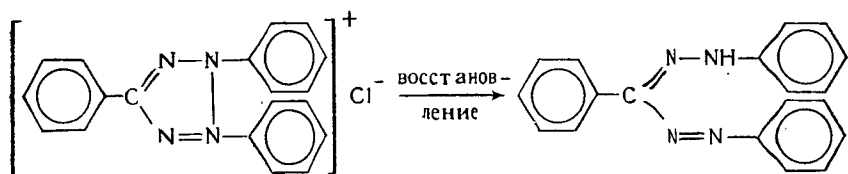
При этом на внутренней поверхности целлюлозы образуются одноименные заряды, которые, притягивая диполи воды, способствуют растворению оксигеллюлозы в разбавленном растворе NaOH.

7.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ И КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЦЕЛЛЮЛОЗАХ И ОКСИЦЕЛЛЮЛОЗАХ

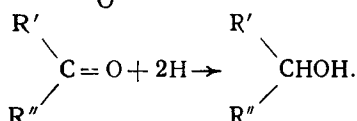
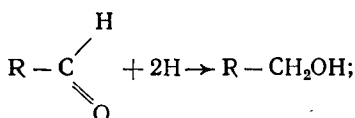
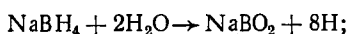
Карбонильные группы в оксидцеллюлозах могут быть альдегидными и кетонными. Свойства их различны — альдегидные группы обладают восстановительной способностью, а кетонные нет. Одни методы анализа позволяют определять в основном только альдегидные группы, другие — общее содержание карбонильных групп. Однако используемые реакции часто не позволяют выявить различия между карбонильными группами, особенно при малом их содержании, и до сих пор не найдено удовлетворительного метода определения таких групп. Поэтому к получающимся результатам необходимо относиться критически.

Альдегидные группы обычно определяют по их восстанавливающей способности, для чего применяют методы определения медного и иодного чисел. Однако эти методы не считаются достаточно точными.

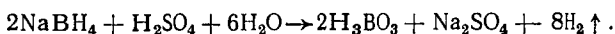
Очень простой и быстрый колориметрический метод определения восстанавливающих карбонильных групп был предложен Саболксом. Метод основан на восстановлении хлористого 2,3,5-трифенилтетразолия (ТТЗ) с образованием красного красителя формазана:



Общее количество карбонильных групп определяют восстановлением в щелочной среде боргидридом натрия NaBH_4 . Альдегидные группы восстанавливаются в первичные спиртовые, кетонные — во вторичные спиртовые:

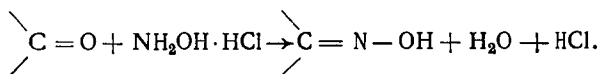


Избыток реагента разрушают серной кислотой и по количеству выделившегося H_2 рассчитывают содержание карбонильных групп:



Определению мешают лактонные группы, которые также восстанавливаются боргидридом.

Для определения общего содержания карбонильных групп используют реакцию конденсации, например с солянокислым гидроксиламином:



По количеству выделившейся HCl рассчитывают содержание карбонильных групп. Однако этот метод не считается достаточно точным.

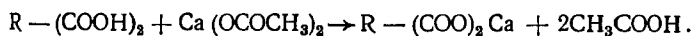
Разработано много методов определения карбоксильных групп. Все их можно подразделить на три группы: 1) методы декарбоксилирования; 2) ионного обмена и 3) спектроскопические.

Методы декарбоксилирования основаны на определении CO_2 , отщепляющегося при нагревании с разбавленной HCl . Эти методы аналогичны методам определения урановых кислот, но они позволяют определять лишь COOH -группы у 6-го атома С.

Методы ионного обмена основаны на катионообменных свойствах оксицеллюлоз. Эти методы можно в свою очередь подразделить на три группы.

1. Алкалометрические методы, основанные на титровании (прямом или обратном) оксицеллюлоз щелочью (например, метод определения карбоксильных групп с бикарбонатом Na по Вильсон). Эти методы наиболее просты, но дают удовлетворительные результаты лишь для оксицеллюлоз, не содержащих карбонильных групп.

2. Методы, основанные на обменной реакции с солями слабых кислот. Из них наиболее распространен кальций-ацетатный метод, основанный на обменной реакции



Действуют на целлюлозу избытком ацетата кальция и определяют выделившуюся уксусную кислоту или избыток ацетата кальция.

Однако следует иметь в виду, что реакция с ацетатом кальция проходит нацело не для всех типов оксицеллюлоз, так как карбоксильные группы у 6-го, 2-го и 3-го атомов С отличаются по кислотности друг от друга.

3. Методы, основанные на адсорбции основных красителей. Обычно используют метиленовую синь и колориметрический способ анализа.

Спектроскопические методы определения COOH -групп основаны на определении ИК-поглощения. Методы эти еще недостаточно разработаны.

Сравнение различных методов определения карбонильных и карбоксильных групп показывает, что результаты, получаемые различными методами, значительно расходятся. Одной из основных причин этого расхождения является недостаточная устойчивость оксицеллюлозы, особенно в щелочной среде. Оксицеллюлоза в ходе анализа может претерпевать дальнейшую деструкцию. Поэтому разработка точных количественных физических методов анализа и в первую очередь ИК-спектроскопии представляет значительный интерес.

7.4. ДЕСТРУКЦИЯ ОКИСЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ

Этот вид деструкции имеет очень большое значение для практики. За исключением деструкции целлюлозы под действием щелочи и кислорода, протекающей при предсозревании

щелочной целлюлозы, в большинстве случаев деструкция является нежелательной реакцией.

Деструкция природной целлюлозы под действием щелочи происходит, например, при щелочных способах варки (см. с. 242). При облагораживании древесных целлюлоз горячим раствором щелочи может теряться до 20% исходной альфа-целлюлозы, что связано с ее деструкцией и превращением в растворимые фракции бета- и гамма-целлюлозы. Деструкции подвергаются и текстильные изделия при соприкосновении со щелочными моющими средствами.

Способность целлюлозы к щелочной деструкции связана с присутствием в ней карбонильных групп. Считают, что деструкция под действием щелочи заключается в последовательном отщеплении звеньев с конца молекулярной цепи, так как карбонильная (альдегидная) группа ослабляет соседнюю глюкозидную связь. Однако природная целлюлоза деструктируется при действии щелочи медленно, так как число карбоксильных групп в ней по сравнению с числом глюкозидных связей очень мало. Гидроцеллюлоза, у которой за счет кислотного гидролиза число карбонильных групп повышается, деструктируется быстрее, но природа продуктов деструкции остается такой же, как и в случае исходной целлюлозы. Механизм реакции щелочной деструкции рассмотрен ранее (с. 243).

Щелочная деструкция окисленных целлюлоз представляет собой более сложный случай деструкции и зависит от типа оксигидроцеллюлозы. Показано, что в случае диальдегидцеллюлозы деструкция пропорциональна степени окисления и проходит почти полностью до образования простых кислот. В этом случае карбонильные (альдегидные) группы есть в каждом звене, поэтому разрываются практически все глюкозидные связи. Можно предполагать, что в случае частично окисленных целлюлоз сначала щелочь действует на окисленное элементарное звено, что приводит к расщеплению молекулярной цепи, а затем идет ступенчатая деструкция расщепленных молекул, пока не произойдет стабилизация.

7.5. ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ДЕКТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

При длительном воздействии света на целлюлозу в атмосфере кислорода происходит значительная деструкция целлюлозы окислительного характера. Она приводит к потере прочности, росту восстановительной способности и далее к выделению CO_2 . Этот процесс называют фотоокислительной деструкцией. Значительно сильнее, чем лучи видимой части спектра, действуют ультрафиолетовые лучи, особенно с длиной волны 290—390 нм. УФ-облучение разрушает целлюлозу даже в отсутствие кислорода (фотохимическая деструкция), но при совместном действии кислорода и облучении деструкция идет

интенсивнее. Влага также способствует разрушению целлюлозы.

Получающийся в результате облучения продукт называют фотоцеллюлозой. Она содержит характерные для оксидцеллюлозы карбонильные и карбоксильные группы.

Разрушение целлюлозы под действием света в присутствии кислорода и влаги имеет важное значение для практики. В результате такого процесса, сопровождаемого гидролитическими и окислительными реакциями, происходит, например, разрушение лаковых покрытий из эфиров целлюлозы, понижается прочность хлопковых тканей и т. д. Так, хлопчатобумажные ткани в результате комбинированного действия света, влаги в воздухе (так называемой светопогоды) при обычной температуре за три месяца снижают прочность на 40—50%. Вязкость целлюлозы при этом падает в 60—80 раз. Одновременно повышается иодное число (с 0,8 до 12,9). При очень интенсивном облучении хлопковой ткани ультрафиолетовыми лучами в присутствии влажного воздуха в течение 4 ч происходит значительное понижение СП (с 2000 до 1000—1200) и содержания альфа-целлюлозы (с 99 до 75—80%).

Механизм фотохимической деструкции целлюлозы до конца еще не выяснен. В настоящее время считают, что фотохимическая деструкция целлюлозы протекает по свободнорадикальному механизму, при этом необходимо различать два процесса — прямой фотолиз и фотосенсибилизированный процесс. При прямом фотолизе деструкция инициируется непосредственно световой энергией — в результате поглощения УФ-излучения. Если длина волны УФ-излучения не превышает 340 нм, энергия его оказывается достаточной для разрыва C—C и C—O связей в макромолекуле. Свет с длиной волны выше 340 нм не может непосредственно вызывать деструкцию, но она может быть инициирована в присутствии сенсибилизаторов — некоторых красителей, например цинковых и титановых белил (ZnO и TiO₂), кубовых красителей и др. Механизм действия сенсибилизаторов пока исследован недостаточно.

В заключение следует заметить, что снижение молекулярной массы и потеря прочности целлюлозы происходят и под влиянием ионизирующих излучений, например электронов высоких энергий, гамма-лучей, нейтронов (радиационная деструкция, протекающая также с участием свободных радикалов).

8. ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ДЕКТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ферментативная деструкция целлюлозы происходит под действием целлюлолитических ферментов — целлюлаз. Такие ферменты вырабатываются определенными видами грибов, бактерий, простейших насекомых и др.

Целлюлаза представляет собой комплекс ферментов, действующих одновременно и последовательно и имеющих различную ферментативную актив-

ность. В его состав входят ферменты, необходимые для разрушения кристаллических участков целлюлозы и делающие их доступными воздействию других ферментов, разрушающих цепи целлюлозы до свободных сахаров. Предполагают, что ферменты первой группы (их строение пока еще не выяснено) разрывают водородные связи в целлюлозе и образуют с ее макромолекулами новые водородные связи. После этого начинается действие двух других ферментов — *эндо-β-глюконазы*, вызывающей статистическую деструкцию, и *экзо-β-глюконазы*, вызывающей деполимеризацию. При действии *эндо-глюконазы* образуются целлотриоза и целлобиоза, которые оказываются устойчивыми к действию этого фермента. *Экзо-глюконаза* отщепляет концевые звенья макромолекул (сравнительно коротких) с нередуцирующего конца. Окончательный гидролиз целлобиозы и целлотриозы (а также других олигосахаридов и целлодекстринов с низкой СП, но с меньшей скоростью) до глюкозы происходит под действием β-глюкозидазы.

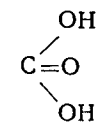
Под влиянием ферментов резко изменяются свойства целлюлозных материалов. Увеличивается набухание целлюлозы в растворах щелочей. В стенках целлюлозных волокон и волокон древесины появляются трещины, что ведет к потере прочности. Снижается СП целлюлозы, в результате чего повышается ее растворимость в 10%-ном растворе NaOH. Однако механизм и кинетика ферментативной деструкции изучены еще недостаточно.

Ферментативная деструкция в отличие от химической более специфична и протекает в более мягких условиях. Благодаря этому она может найти применение для выделения и анализа полисахаридов. Исследования ферментативной деструкции необходимы для разработки способов повышения устойчивости целлюлозы к воздействию микроорганизмов и грибов, а также для разработки способа превращения целлюлозных отходов в глюкозу.

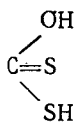
9. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

9.1. КСАНТОГЕНАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛУЧЕНИЕ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

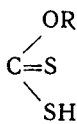
При действии на щелочную целлюлозу сероуглерода происходит процесс этерификации, в результате чего образуется ксантогенат целлюлозы. Ксантогенатами называют соли ксантогеновых кислот, которые являются сложными кислыми эфирами дитиоугольной кислоты:



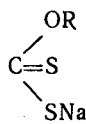
угольная кислота



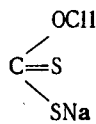
дитио-угольная кислота



ксанто-геновые кислоты



ксанто-геноаты натрия

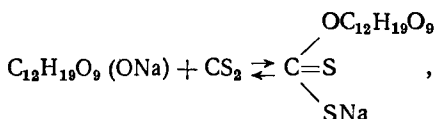


ксанто-генат целлюлозы

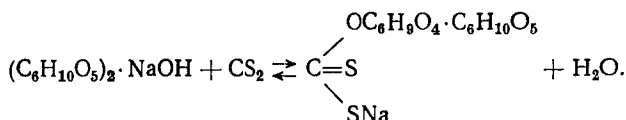
В свободном виде ксантогеновые кислоты неустойчивы, поэтому практическое применение имеют только соли этих кислот — ксантогенаты. Ксантогенат целлюлозы — это натриевая

соль целлюлозоксантогеновой кислоты (сложного кислого эфира целлюлозы и дитиоугольной кислоты).

Образование ксантогената целлюлозы при действии сероуглерода на щелочную целлюлозу с точки зрения алкогоятной теории строения щелочной целлюлозы можно представить следующим образом:

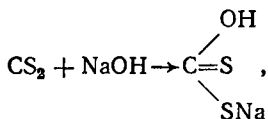


а с точки зрения теории строения щелочной целлюлозы как молекулярного соединения

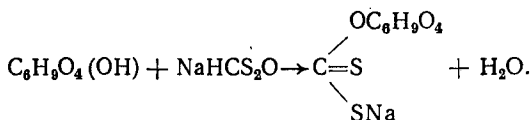


Реакция образования ксантогената обратима. Под действием избытка NaOH , имеющегося в щелочной целлюлозе, может происходить обратный процесс частичного омыления образовавшегося ксантогената целлюлозы.

В качестве промежуточного продукта при реакции ксантогенирования, по-видимому, образуется кислая соль дитиоугольной кислоты ($\text{NaHC}_2\text{S}_2\text{O}$):



которая реагирует с целлюлозой и образует ксантогенат целлюлозы:



Ксантогенат целлюлозы — полупродукт, из которого получают вискозное волокно и вискозную пленку (целлофан). Он растворим в разбавленной щелочи (4—6%-ной NaOH). Полученный раствор называют вискозой (вискозным раствором). Из этого раствора и производят формование волокна или пленки.

В качестве сырья для производства вискозного волокна обычно применяют древесную облагороженную целлюлозу с высоким содержанием альфа-целлюлозы (не менее 89%, а для кордного волокна 90—95%), с малой зольностью, сравнительно небольшой вязкостью (СП 800—1000) и по возможности более однородную по молекулярной массе.

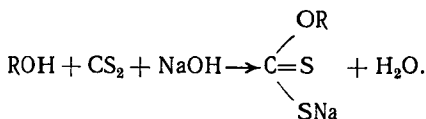
В настоящее время вискозное волокно производят главным образом периодическим и в меньшем объеме непрерывным способом. Технологический процесс включает следующие основные стадии: 1) подготовку целлюлозы к мерсеризации, заключающуюся в кондиционировании по влажности; 2) получение щелочной целлюлозы (мерсеризацию); 3) измельчение щелочной целлюлозы; 4) предсозревание щелочной целлюлозы; 5) ксантогенирование (сульфидирование); 6) растворение ксантогената целлюлозы; 7) созревание вискозного раствора; 8) фильтрование и удаление воздуха из раствора вискозы; 9) формование волокна (прядение) или пленки. Ниже будут рассмотрены отдельные стадии процесса получения вискозного волокна более подробно.

9.1.1. МЕРСЕРИЗАЦИЯ

Формование (прядение) вискозного волокна производят из раствора ксантогената в щелочи. Растворимый ксантогенат образуется только из целлюлозы, обработанной концентрированным раствором NaOH (концентрация не менее 16%). Ксантогент, полученный из целлюлозы, мерсеризованной растворами других щелочей, например KOH и LiOH, не растворяется в разбавленной щелочи. Причина этого явления еще не выяснена.

Набухание целлюлозы в щелочи, происходящее при мерсеризации, способствует равномерной диффузии внутрь волокна O_2 при предсозревании и CS_2 при ксантогенировании. Кроме того, при мерсеризации низкомолекулярные фракции целлюлозы и примеси гемицеллюлоз растворяются и при последующем отжиге щелочной целлюлозы вымываются.

На вопрос о том, является ли предварительное образование химического соединения — щелочной целлюлозы необходимым для получения ксантогената целлюлозы, существуют различные точки зрения. Некоторые исследователи утверждают, что образование щелочной целлюлозы является обязательным. Однако ряд исследователей (З. А. Роговин и др.) считают, что образование щелочной целлюлозы для получения ксантогенатов целлюлозы не является обязательным. Эту точку зрения они обосновывают известной в органической химии реакцией образования ксантогенатов простых спиртов:



Кроме того, ксантогенаты целлюлозы можно получить из немерсеризованной целлюлозы, но у которой водородные связи уже разорваны, в присутствии 4%-ной NaOH, а также при этерификации целлюлозы CS_2 в присутствии органического осно-

вания (пиридина). Реакция ксантогенирования идет и после обработки целлюлозы 8%-ной NaOH, но полученный ксантогенат не растворяется полностью в щелочи.

Для получения полностью растворимого ксантогената целлюлозы необходимо лишь получение продукта, в котором разорвано значительное количество водородных связей между молекулами, что и достигается мерсеризацией целлюлозы в 16—18%-ной NaOH.

Наличие щелочи во время обработки сероуглеродом не является обязательным для осуществления реакции ксантогенирования, щелочь нужна для образования соли ксантогеновой кислоты.

9.1.2. ИЗМЕНЕНИЯ В ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ВО ВРЕМЯ ПРЕДСОЗРЕВАНИЯ

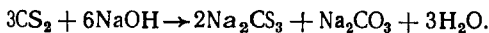
Щелочная целлюлоза подвергается измельчению до рыхлой массы. Эта операция проводится для ускорения диффузии кислорода и сероуглерода при последующих процессах предсозревания и ксантогенирования. При интенсивном механическом воздействии и контакте с воздухом происходит механическая и главным образом окислительная деструкция целлюлозы, в результате чего уменьшается ее молекулярная масса.

Предсозревание заключается в более или менее длительном выдерживании измельченной щелочной целлюлозы в контакте с воздухом. При этом происходит дополнительная окислительная деструкция целлюлозы для понижения средней молекулярной массы и ее выравнивания, что необходимо для регулирования вязкости вискозного прядильного раствора. Вискозная сульфитная целлюлоза имеет СП 800—1000. При такой высокой СП невозможно получить хорошо фильтрующуюся вискозу, так как вязкость ее будет слишком велика. Поэтому для получения прядильного раствора необходимой вязкости искусственно снижают среднюю СП. С этой целью и проводится предсозревание щелочной целлюлозы. СП частично снижается еще до предсозревания в процессе мерсеризации (до 750—900) и при измельчении целлюлозы, особенно периодическом (до 700).

При предсозревании под влиянием кислорода воздуха щелочная целлюлоза медленно окисляется и происходит ее дополнительная деструкция. Для текстильных волокон СП снижают до 450—550. В случае получения высокопрочных волокон (для корда) деструкцию целлюлозы при предсозревании значительно уменьшают. В результате процесса предсозревания увеличивается молекулярная однородность целлюлозы. Перед предсозреванием целлюлоза отжимается для облегчения диффузии в нее воздуха. Процесс окислительной деструкции должен быть вовремя прерван для получения продукта с необходимой вязкостью.

В зависимости от условий реакции и количества сероуглерода могут быть получены продукты любой степени этерификации (вплоть до $\gamma=300$). В производстве вязкого волокна получение высокоэтерифицированных продуктов не требуется. Ограничиваются получением ксантогената с $\gamma=50\div 60$, т. е. с минимальной степенью этерификации, обеспечивающей растворение ксантогената и сохранение вязкого раствора после созревания. При получении такого продукта расход CS_2 составляет примерно 30—35% от массы целлюлозы. Теоретически для образования ксантогената с $\gamma=50$ требуется 23,4% CS_2 от массы целлюлозы. Фактически расходуется большее количество CS_2 , так как часть его идет на побочные реакции с NaOH , в результате чего образуются тиокарбонаты.

Состав побочных продуктов меняется в зависимости от условий проведения реакции ксантогенирования. Чем больше щелочи в щелочной целлюлозе, выше температура и больше продолжительность ксантогенирования, тем больше образуется побочных продуктов. Основным побочным продуктом является тритиокарбонат натрия, который придает ксантогенату яркую оранжевую окраску:



Сам ксантогенат целлюлозы имеет лишь слабо-желтую окраску.

В обычных условиях проведения процесса ксантогенирования на образование побочных продуктов расходуется 25—30% общего количества CS_2 .

Для определения степени этерификации ксантогената пользуются различными методами, позволяющими определять содержание в нем S и Na. Например, действуют на ксантогенат иодом



ДИКСАНТОГЕНИД

Реакционная способность первичных и вторичных гидроксильных групп целлюлозы в реакции ксантогенирования различная. Как уже говорилось (с. 276), при ксантогенировании целлюлозы, как и при других реакциях этерификации в щелочной среде, большей реакционной способностью обладают вторичные гидроксильные группы у второго атома углерода. Так, при $\gamma=100$ примерно 80% групп —CSSNa находятся у вторичных гидроксильных групп. Чем ниже температура, тем выше избирательность этой реакции.

При реакции ксантогенирования происходит дополнительная деструкция целлюлозы за счет окисления воздухом. Однако на этой стадии процесса молекулярная масса целлюлозы снижается незначительно (СП после ксантогенирования 350—400);

некоторое снижение СП происходит и в процессе созревания вискозы. Обычно у готового текстильного волокна $СП = 350 \div 375$, а у высокопрочного корда 450—500 и выше. Дальнейшее снижение СП недопустимо, так как это приводит к значительной потере прочности.

На графике (рис. 37) показан характер изменения вязкости целлюлозы (регенерированной) в процессе получения вискозного раствора.

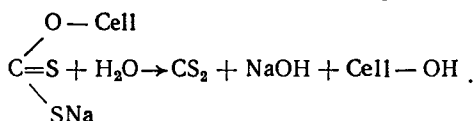
9.1.4. РАСТВОРЕНИЕ КСАНТОГЕНАТА И СОЗРЕВАНИЕ ВИСКОЗЫ

Ксантогенат целлюлозы затем растворяют в щелочи такой концентрации, чтобы в полученном растворе (вискозе) содержание целлюлозы составляло 6,5—9,0% (в зависимости от вида волокна), а содержание NaOH 5,5—7,5%. Этот состав вискозы еще не является оптимальным. Для нахождения оптимального состава (с точки зрения экономики), необходимо стремиться к повышению концентрации целлюлозы и понижению содержания щелочи. Однако выбор оптимального состава вискозы обуславливается и технологическими факторами.

Полученную вискозу далее подвергают созреванию. Это специфический процесс, представляющий собой комплекс химических и физико-химических изменений, в результате которых изменяются состав и свойства вязкого раствора.

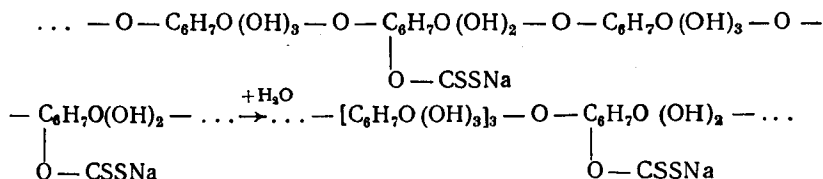
Химические процессы при созревании вискозы сводятся в основном к постепенному частичному гидролизу ксантогената (омылению) под действием воды.

Реакцию полного гидролиза можно выразить уравнением



гидратцеллюлоза

При созревании гидролиз идет лишь частично, что приводит к снижению средней степени замещения. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



Скорость гидролиза ксантогената зависит от концентрации NaOH и целлюлозы в растворе и от температуры. Сероуглерод, выделяющийся при частичном омылении ксантогената, реаги-

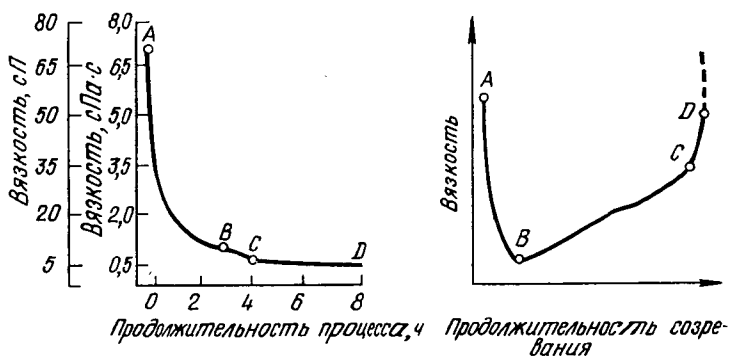


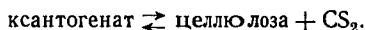
Рис. 37. Изменение вязкости целлюлозы в течение процесса получения вискозного раствора (по данным Хейзера и Шустера):

AB — в период предсозревания щелочной целлюлозы; BC — в период ксантогенирования; CD — в период созревания вискозы

Рис. 38. Характер кривой изменения вязкости вискозного раствора в процессе созревания (на примере хлопковой целлюлозы)

рует с NaOH с образованием тиокарбонатов и других сернистых соединений.

Кроме этих процессов при созревании происходит перераспределение ксантогенатных групп в целлюлозе. Возможно, что в процессе созревания устанавливается динамическое равновесие:



В результате перераспределения ксантогенатных групп увеличивается химическая однородность ксантогената.

Изменение химического состава вискозы (отщепление солеобразных групп —CSSNa) приводит к изменению ее физико-химических свойств: понижению растворимости в NaOH, постепенному увеличению вязкости и понижению стойкости к действию коагулянтов (электролитов).

Получена кривая изменения вязкости концентрированного раствора ксантогената (рис. 38). В начале процесса созревания вязкость концентрированных прядильных растворов понижается (участок AB), что, по-видимому, объясняется частичной десольватацией растворенных частиц (в результате уменьшения степени замещения) и постепенным уменьшением структурирования раствора (степени ассоциации). Затем происходит дальнейшее уменьшение степени этерификации и дальнейшая десольватация, но вязкость, наоборот, начинает увеличиваться (участок BC) вследствие агрегации молекул и структурирования раствора. На практике начинают прядение в тот момент, когда γ достигает 30—35. Как видно из рисунка, в определенный момент кривая круто поднимается вверх (участок CD) вследствие приближения начала самопроизвольной коагуляции

в точке *D* с образованием геля. Форма кривой и значение и положение минимума не зависят от продолжительности созревания, но зависят от вида целлюлозы и соотношения целлюлозы и NaOH в растворе.

Контроль вязкости при созревании вискозы обязателен. Кроме того, проводится химический анализ вискозы (определяются содержание целлюлозы и степень замещения) и определяется ее зрелость (градус созревания), т. е. устойчивость к действию электролитов.

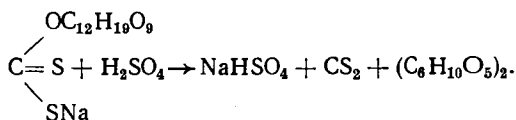
В разбавленных растворах ксантогената, где среднее расстояние между макромолекулами больше, чем сфера действия межмолекулярных сил, вероятность агрегации очень невелика и вязкость растворов понижается в течение всего периода созревания.

9.1.5. ФОРМОВАНИЕ (ПРЯДЕНИЕ) ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

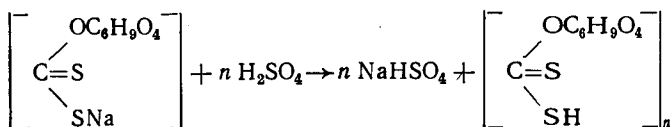
Раствор вискозы после созревания несколько раз фильтруют, а затем вакуумируют для удаления воздуха. Из созревшего, тщательно отфильтрованного и обезвоздушенного раствора формируют волокно. Для этого раствор продавливают через фильеры (нитеобразователи) с отверстиями диаметром около 0,03 мм в осадительную ванну (применяют главным образом однованный и двухванный способы формования).

При формировании волокна протекают следующие процессы: 1) нейтрализация содержащейся в растворе NaOH и осаждение в виде нитей ксантогената; 2) дегидратирование полученных нитей, снижение их степени набухания; 3) омыление ксантогената целлюлозы и регенерирование целлюлозы (образование гидратцеллюлозы). При этом нити вытягивают для придания необходимой прочности и эластичности волокну.

При однованном способе формования осадительная ванна содержит два основных компонента: кислоту для омыления ксантогената и соль для регулирования процесса коагуляции. Обычно применяют серную кислоту. Кислота полностью разлагает ксантогенат и превращает его в гидратцеллюлозу по схеме

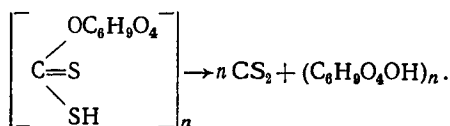


Процесс омыления идет через стадию целлюлозоксантогеновой кислоты:



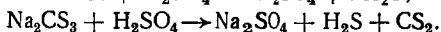
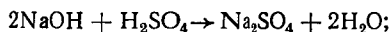
Эта реакция протекает практически мгновенно.

Во второй стадии происходит омыление целлюлозоксантогеновой кислоты:



Скорость этой реакции зависит от температуры и концентрации H_2SO_4 . Она протекает сравнительно быстро.

Наряду с омылением ксантогената нейтрализуется также свободный NaOH и разлагаются побочные продукты в растворе (третиокарбонат натрия и др.):



При этом выделяются газы CS_2 , H_2S и др.

В отсутствии солей, т. е. при действии только одной кислоты, процесс формования протекает слишком быстро и неравномерно, с различной скоростью во внешних и внутренних слоях волокна. Волокно получается с неоднородной структурой и низкими механическими свойствами, так как при формовании не удается его достаточно вытянуть (этому препятствует гидрат-целлюлозная пленка на поверхности волокна).

Для равномерного проведения процесса формования и получения волокна с более высокими показателями качества омыление должно происходить с одинаковой скоростью по всему сечению волокна. С этой целью в состав осадительной ванны вводится второй компонент — соль $[\text{Na}_2\text{SO}_4$, частично $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{MgSO}_4]$. Соль снижает степень набухания свежесформованного волокна (снижает его степень гидратации). Чем меньше степень набухания волокна, тем плотнее будет волокно и равномернее его структура. При одинаковой концентрации кислоты степень набухания волокна тем меньше, чем больше содержание солей в ванне. При этом Na_2SO_4 обладает более высокой дегидратирующей способностью, чем $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

В случае действия одной H_2SO_4 поперечное сечение нитей оказывается круглым, что нежелательно. На поверхности нити образуется как бы «чехол» из регенерированной целлюлозы, окружающей нескоагулировавшее «ядро» из полужидкой вискозы. Выделяющиеся газы (CS_2 , H_2S) при его разложении нарушают поверхность волокна.

При добавлении солей подавляется диссоциация H_2SO_4 , разложение ксантогената замедляется, нити становятся «морщинистыми» и более однородными по сечению, благодаря чему повышаются механические свойства и мягкость волокна. Особенно благоприятно на повышение мягкости волокна действует добавка небольших количеств ZnSO_4 . При этом образуется более медленно разлагающийся ксантогенат цинка.

В зависимости от сорта вырабатываемого волокна и предъявляемых к нему требований существует много различных рецептов ванн, например: 10—10,5% H_2SO_4 , 19—22% Na_2SO_4 , частично $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 1,2—1,5% ZnSO_4 .

В последнее время начинают применять некоторые новые способы замедления процесса омыления, например вводят в вискозу или осадительную ванну так называемые модификаторы, различные поверхностно-активные вещества.

На формирование волокна кроме состава ванны влияют и другие факторы: температура (обычно 45—50° С), длина пути нити в ванне, скорость циркуляции ванны, состав и свойства вискозы. Одним из главных факторов, влияющим на качество волокна, является вытягивание нитей. В волокне, сформованном без вытягивания, сохраняется беспорядочное, неориентированное расположение макромолекул целлюлозы. Такое волокно обладает низкой прочностью, особенно во влажном состоянии. При вытягивании происходит упорядочение агрегатов макромолекул относительно оси волокна и в результате повышаются его механические свойства. Влияние вытягивания на качество волокна можно проследить рентгенографически. При прядении волокна без достаточного вытягивания рентгенограмма волокнистой структуры неотчетлива. При сильном вытягивании появляется резко выраженная волокнистая структура. Повышается степень кристалличности волокна.

Повышенная прочность кордной нити по сравнению с текстильной нитью достигается значительным вытягиванием нити при повышенной температуре (90—95° С) и введением в осадительную ванну до 6—8% ZnSO_4 .

Свойства вискозного волокна зависят от исходного целлюлозного сырья и условий всех стадий производственного процесса. По составу вискозное волокно представляет собой гидратцеллюлозу, поэтому оно сравнительно неустойчиво к действию кислот и разбавленных щелочей в присутствии кислорода воздуха, но вполне устойчиво к действию органических растворителей. Значительным недостатком текстильного вискозного волокна является небольшая прочность в мокром состоянии.

В зависимости от назначения вискозные волокна выпускают в виде филаментных нитей или штапельного волокна. Филаментные нити состоят из большого числа одиночных тонких длинных волокон. Они подразделяются на текстильные и технические (кордное волокно). Штапельное волокно представляет собой короткие отрезки одиночных тонких волокон (штапельки).

Свойства вискозного волокна можно изменять в сравнительно широких пределах, применяя ряд дополнительных обработок с целью, например, понижения сминаемости, сообщения водоотталкивающих свойств, повышения теплоизоляционных свойств и др.

В последнее время разработаны методы получения упрочненной текстильной нити высоких номеров (т. е. более тонких нитей) и высококачественных кордных нитей, которые имеют не только высокую прочность на разрыв,

но и высокую эластичность, а вследствие этого большую усталостную прочность и малую потерю прочности при крутке.

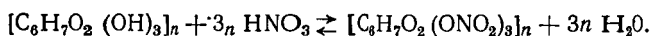
Разработаны также методы получения новых видов штапельного волокна. Получают так называемое полинозное волокно — высокопрочное высокомолекулярное штапельное волокно, приближающееся по структуре и свойствам к хлопковому. Это волокно значительно меньше теряет прочность в мокром состоянии. Получают также извитое штапельное волокно, которое проявляет лучшую сцепляемость с другими волокнами в смесях, и штапельное волокно, окрашенное в массе.

Кроме волокна из вискозного раствора получают гидратцеллюлозную пленку — целлофан. Для ее формования применяют фильеру в виде горизонтальной щели. Из вискозы получают также искусственную губку, колбасную упаковку, искусственную кожу и др.

9.2. НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Нитраты целлюлозы, или азотнокислые эфиры целлюлозы, часто называют нитроцеллюлозой. Это название неправильно, так как эти продукты являются сложными эфирами целлюлозы и азотной кислоты, а не нитросоединениями. Поэтому термин «нитроцеллюлоза» следует рассматривать как чисто технический, хотя им пользуются широко в литературе.

Реакцию нитрования целлюлозы с азотной кислотой можно представить следующим образом:



Эта реакция обратима. Устанавливается равновесие между целлюлозой (как спиртом), азотной кислотой, сложным эфиром и водой. Содержание воды в реакционной смеси является основным условием, определяющим состояние конечного равновесия.

Азотная кислота этерифицирует целлюлозу слишком медленно и не дает высокозамещенных стойких азотнокислых эфиров, а при концентрации ниже 75% HNO_3 вообще уже не этерифицирует целлюлозу. Поэтому этерификация одной HNO_3 нецелесообразна из-за большого ее расхода.

Нитрование обычно проводят в присутствии водоотнимающих средств, в качестве которых в промышленности применяют серную кислоту, а в лабораторной практике также уксусный или фосфорный ангидрид (в смеси с уксусной или фосфорной кислотой). Нитрование целлюлозы тройными смесями $HNO_3-H_2SO_4-H_2O$ является основной промышленного способа производства нитратов целлюлозы.

Теоретически содержание азота в тринитрате целлюлозы составляет 14,14%. В динитрате целлюлозы содержится 11,1% N, в мононитрате 6,8% N. Практически при нитровании смесями

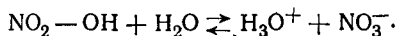
$\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ получить тринитрат не удастся. Наивысшая достигаемая степень нитрования составляет примерно 13,8% азота.

Степень замещения нитрата целлюлозы при нитровании такой тройной смесью зависит главным образом от содержания воды в смеси. Чем выше процент воды в смеси, тем ниже окажется процент азота в конечном продукте, причем, как показали многочисленные исследования, степень замещения полученного нитрата целлюлозы, а следовательно, и его свойства зависят не от начального состава смеси, а от состава смеси в конце нитрования. Конечный состав смеси зависит в свою очередь от выделения воды при реакции, а также от влажности целлюлозы, степени поглощения влаги из воздуха и т. д.

Для уменьшения влияния фактора разбавления смеси процесс ведется при большом избытке нитрующей смеси. Соотношение между массой целлюлозы и массой нитрующей смеси называют модулем ванны. Обычно применяют модуль около 1:50.

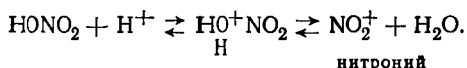
Влияние состава нитрующих смесей на содержание азота в нитрате целлюлозы изучалось с помощью диаграмм тройных смесей. Эти диаграммы показывают, что нитроцеллюлозы с одним и тем же процентом N (и с одной и той же вязкостью), могут быть получены при различном соотношении HNO_3 и H_2SO_4 , но при одном и том же содержании воды в смеси. Однако, как показывают диаграммы, для технического нитрования пригодными могут быть не любые смеси. В некоторых смесях может наблюдаться растворение и деструкция целлюлозы или слишком сильное ее набухание.

Серная кислота, входящая в состав нитрующей смеси, связывая выделяющуюся воду при реакции, сдвигает ее равновесие вправо. Иначе говоря, H_2SO_4 регулирует количество свободной воды в смеси. Так как теплота гидратации серной кислоты более высокая, чем азотной (для моногидрата примерно в 5 раз), в смеси должны присутствовать гидраты серной кислоты, а не азотной. По-видимому, это способствует переходу азотной кислоты в безводную псевдоформу $\text{NO}_2\text{—OH}$, которая и участвует в реакции этерификации целлюлозы. Вода, наоборот, способствует переходу HNO_3 в гидратированную ионную форму:

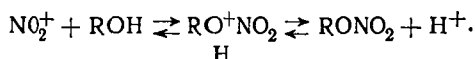


При содержании воды в смеси около 12% и меньше получают нитраты с содержанием азота 13,5—13,8%, причем при достаточном количестве HNO_3 содержание азота не зависит от состава смеси. Это объясняется, по-видимому, тем, что в этой зоне вся HNO_3 присутствует в негидратированной форме, а H_2SO_4 более или менее гидратирована.

Механизм нитрования можно представить следующим образом. Сначала происходит протонирование азотной кислоты с образованием иона нитрония:



Затем осуществляется электрофильная атака ионом нитрония кислорода OH-группы целлюлозы с отщеплением протона и образованием нитрата



Если в нитрующей смеси содержится мало воды и HNO_3 и много H_2SO_4 , в этой зоне идет деструкция целлюлозы, а не нитрование. При более высоком содержании воды (более 12%) ионы нитрония отсутствуют, вода распределяется между HNO_3 и H_2SO_4 и с увеличением процента воды, т. е. с увеличением степени гидратации HNO_3 степень замещения падает.

Скорость реакции нитрования зависит от соотношения в смеси между азотной и серной кислотами. Увеличение содержания H_2SO_4 с параллельным уменьшением содержания HNO_3 сверх определенного предела понижает скорость реакции и приводит к деструкции целлюлозы. При слишком высоком содержании H_2SO_4 целлюлоза растворяется в нитрующей смеси и далее гидролизует. Однако необходимо поддерживать в смеси такое количество серной кислоты, при котором достигается хорошее набухание целлюлозы, облегчающее доступ HNO_3 внутрь волокна и тем самым повышающее скорость процесса. Реакция становится пермутонидной. Поэтому подбирают оптимальное соотношение азотной и серной кислот, учитывая при этом также меньшую стоимость H_2SO_4 . Обычно в практике используют отношение HNO_3 к H_2SO_4 около 1:3.

При получении нитратов целлюлозы происходят побочные реакции: окислительная и гидролитическая деструкция, а также образуются частично замещенные сернокислые эфиры (сульфаты) целлюлозы:



Образование смешанных сернокислых и азотнокислых эфиров объясняет невозможность практически достичь теоретического содержания азота, соответствующего тринитрату целлюлозы. Присутствие сернокислых эфиров (очень нестойких) уменьшает устойчивость (стабильность) нитратов целлюлозы. Нитраты целлюлозы уже при умеренных температурах самопроизвольно разлагаются. Скорость разложения быстро растет с повышением температуры и резко возрастает в присутствии примесей кислот, щелочей и др. Разложение нитратов целлюлозы — самоускоряющийся процесс, который, особенно в присутствии влаги и кислорода, может закончиться вспышкой и взрывом.

вом. Это вызывает необходимость стабилизации полученного нитрата целлюлозы, который для этого промывают горячей водой, разбавленными кислотами, 0,2—1%-ным раствором соды и т. д. Сернокислые эфиры при этом гидролизуются (омыляются).

Повышение температуры увеличивает скорость процесса нитрования, не влияя на состояние равновесия. Однако при этом возрастают и скорости побочных процессов — окислительной и гидролитической деструкции. Так, при температуре 15—20°С распад азотной кислоты происходит в очень слабой степени и реакции окисления почти не идут. При температуре выше 40°С происходят бурный распад азотной кислоты с выделением окислов азота и сильная окислительная деструкция целлюлозы. Увеличение температуры способствует и гидролитической деструкции целлюлозы, особенно при одновременном повышении содержания воды в кислотной смеси. Вода повышает степень ионизации и, следовательно, гидролизующее действие кислот, особенно H_2SO_4 .

Влияние продолжительности реакции на процесс подобно влиянию температуры. Так как реакция нитрования идет быстро, процесс осуществляют обычно в течение 30 мин—1 ч. Дальнейшее увеличение продолжительности способствует гидролитической деструкции целлюлозы.

Вследствие отрицательного влияния H_2SO_4 на процесс нитрования (образование сульфатов, гидролитическая деструкция) в некоторых случаях ее заменяют другими водоотнимающими агентами. В лабораторной практике обычно применяют смесь азотной, фосфорной кислот и фосфорного ангидрида или азотной, уксусной кислот и уксусного ангидрида. В этих случаях нитрование протекает почти в безводной среде, оно идет более полно (получаются тринитраты почти с теоретическим содержанием азота) и практически отсутствует деструкция целлюлозы. Нитраты, полученные таким способом, используются для определения СП целлюлозы и ее фракционирования.

При нитровании с применением H_2SO_4 иногда используют разбавители — инертные органические растворители, например хлорированные углеводороды. Можно также проводить нитрование азотной кислотой в присутствии ее солей. Иногда вместо азотной кислоты применяют другие нитрующие агенты, например ангидрид азотной кислоты.

Технический процесс получения нитратов целлюлозы состоит из следующих операций: измельчения и сушки целлюлозы; нитрования смесью кислот (состав смеси подбирается в зависимости от назначения конечного продукта); удаления отработанной смеси центрифугированием; стабилизации; регулирования вязкости конечного продукта (снижением СП способом гидролиза); вытеснения воды этиловым спиртом.

Нитраты целлюлозы хранят в увлажненном спиртом состоянии.

В настоящее время проводятся исследования, направленные на разработку непрерывного процесса нитрования и поиск новых дешевых источников сырья.

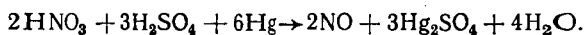
Древесная целлюлоза содержит примеси (лигнин и гемицеллюлозы), которые отрицательно влияют на качество продукта. Нитрат целлюлозы получается неоднородным и нестойким. Азотнокислые эфиры из хлопковой целлюлозы получаются более стойкими и имеют большую вязкость, чем эфиры из древесной сульфитной целлюлозы.

Сульфитную целлюлозу, предназначенную для переработки на нитраты целлюлозы, следует белить осторожно, чтобы не снизить значительно вязкость. После отбелики обязательно необходимо облагораживание. Облагороженная целлюлоза содержит не менее 95% альфа-целлюлозы.

При производстве нитратов целлюлозы выполняют ряд анализов. Определяют процентное содержание азота (способом Лунге). По процентному содержанию азота [N] рассчитывают степень замещения СЗ.

$$СЗ = \frac{3,6[N]}{(31,1 - [N])}.$$

Анализ основан на омылении нитрата целлюлозы серной кислотой в присутствии ртути, восстанавливающей образующуюся азотную кислоту до окиси азота, объем которой измеряют.



Определяют стойкость нитрата целлюлозы при различной температуре, вязкость и СП, температуру вспышки и растворимость в различных растворителях.

9.2.1. СВОЙСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Различают следующие основные виды технических нитратов целлюлозы, которые в зависимости от СЗ и СП находят различное практическое применение: коллоксилин (10,7—12,5% N), пироколлодий (12,6±0,1% N), пироксилин № 2 (12,2—12,5% N), пироксилин № 1 (13,0—13,5% N).

Нитраты целлюлозы, содержащие 9—11% N, растворяются в этиловом спирте, нитраты с содержанием до 13% — в смеси этилового спирта и эфира. Все нитраты целлюлозы растворяются в ацетоне. Нитраты целлюлозы любой степени замещения не растворяются в воде и неполярных растворителях (например бензоле).

Коллокс или н применяют для производства этрола, целлулоида и лаков. Коллоксилин целлулоидных марок имеет СП 400—600, а лаковых марок — 150—300. Коллоксилин не устойчив к действию кислот и щелочей. Разбавленные минеральные кислоты вызывают медленную денитрацию коллоксилина. Концентрированная серная кислота растворяет коллоксилин. Коллоксилин растворяется в кетонах (ацетон), сложных эфирах (этилацетат, бутилацетат и др.), фурфуроле, диоксане и уксусной кислоте; устойчив к действию ароматических и алифатических углеводов и масел. Из высококипящих

растворителей, применяемых в качестве пластификаторов, коллоксилин растворяется в камфаре, эфирах фталевой кислоты и др. Этрольные и целлюлозный коллоксилины с содержанием азота 10,9—11,2% растворяются в спирто-камфарных смесях. Коллоксилин с содержанием азота 11,2—12,5%, предназначенный для изготовления нитролаков, нитроэмалей и нитромастиков, растворяется в смеси растворителей.

Фракционный состав нитратов целлюлозы влияет на их стабильность, механические свойства пленок и т. п. Основным их недостатком является горючесть и легкая воспламеняемость.

Целлулонд представляет собой пластическую массу, состоящую из коллоксилина, пластификатора (камфары), добавок (например, фосфорнокислого натрия), пигментов и красителей. По существу это твердый раствор нитрата целлюлозы в камфаре. Широко применяется для изготовления галантерейных изделий, игрушек, для отделки музыкальных инструментов, изготовления оправ для очков и др.

Этрол представляет собой термопластичный материал, получаемый на основе пластифицированного нитрата целлюлозы с минеральными и органическими наполнителями. Из него изготавливают рулевые колеса, рычаги переключения передач, приборные щитки, детали холодильников, электроизоляционные детали изделий ширпотреба.

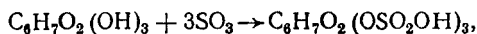
Пироксилин (СП 1000—2000) применяется для производства взрывчатых веществ и порохов. Различают три вида порохов, получаемых на основе нитратов целлюлозы: пироксилиновые (температура горения около 2500° С), баллиститные и кордитные. Два последних вида называют также нитроглицериновыми (температура горения около 3500° С).

При получении порохов применяют желатинирующие добавки (смесь этилового спирта и диэтилового эфира, нитроглицерин и другие органические растворители), стабилизаторы (например, дефениламин), флегматизаторы (камфара). Для изготовления баллиститных порохов применяют коллоксилин с высоким содержанием азота (11,5—12,2%). Пороха для ракетных двигателей часто называют твердыми ракетными топливами.

9.3. СЕРНОКИСЛЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Концентрированная H_2SO_4 (72%-ная и выше) быстро растворяет целлюлозу на холоду, образуя прозрачные растворы. При стоянии растворы чернеют в результате обугливания целлюлозы. К такому же явлению приводит и повышение температуры. Если целлюлозу из раствора в серной кислоте высадить сразу же после растворения, то целлюлоза оказывается гидролизованной, но почти не содержащей связанной серы.

Для получения сернокислых эфиров концентрацию серной кислоты уменьшают до 62—70%. При растворении целлюлозы в серной кислоте при комнатной температуре образуется кислый сернокислый эфир целлюлозы $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OSO}_2\text{OH})_2$ со степенью замещения γ не более 200. Однако этот продукт сильно разрушен. Трисульфат целлюлозы $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OSO}_2\text{OH})_3$ был получен при действии на сухую целлюлозу паров SO_3 :



а также при этерификации целлюлозы хлорсульфоновой кислотой (хлорангидридом серной кислоты ClSO_3H) в присутствии пиридина.

Получение сернокислых эфиров целлюлозы в промышленности в гомогенной среде не осуществлено, хотя эти эфиры интересны тем, что они растворяются в воде и могут найти применение.

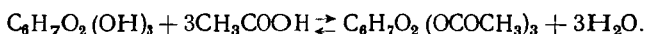
Можно получить трисульфозфиры также и в гетерогенной среде, например этерификацией целлюлозы раствором концентрированной серной кислоты (94—96%) в алифатическом спирте (изобутиловом). В безводной среде гидролитическая деструкция ослабляется. Продукт реакции сохраняет волокнистую структуру, но имеет сравнительно невысокую степень замещения (γ около 50). Этот продукт полностью растворяется в воде с образованием вязких растворов. Соли сернокислых эфиров целлюлозы также растворяются в воде и в разбавленных щелочах.

Сульфаты целлюлозы как побочные продукты образуются при нитровании и ацелировании целлюлозы в присутствии серной кислоты.

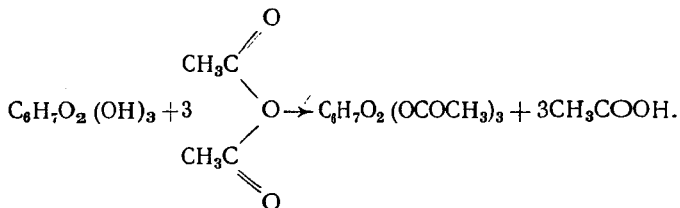
10. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

10.1. АЦЕТАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ацетаты целлюлозы (ацетилцеллюлоза) — это сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты. Образование эфиров целлюлозы с уксусной кислотой теоретически можно представить уравнением

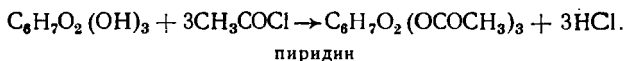


Однако в отличие от низкомолекулярных спиртов для целлюлозы эту реакцию практически осуществить не удастся. Даже ледяная уксусная кислота слабо ацетирует целлюлозу. Предполагают, что ацелированию уксусной кислотой препятствует взаимодействие между гидроксильными группами целлюлозы и главным образом водородные связи. Поэтому для ацелирования целлюлозы применяют более активно действующий уксусный ангидрид:



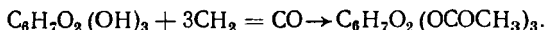
Реакция ацелирования ангидридом уксусной кислоты необратима (в отличие от реакции нитрации целлюлозы азотной кислотой), поэтому при ацелировании целлюлозы всегда получается полностью замещенный эфир — триацетат целлюлозы.

Можно также ацетилировать целлюлозу хлористым ацетил-ом в присутствии пиридина:



Пиридин необходим для связывания выделяющейся HCl. В промышленности этот способ не применяют из-за сильной де-струкции целлюлозы. Кроме того, эта реакция идет очень мед-ленно.

Более перспективным является метод ацетилирования ке-тенон:



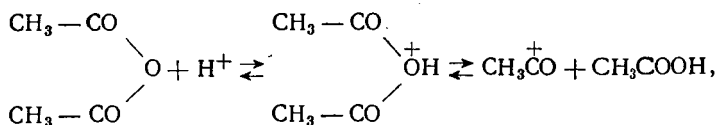
Однако в промышленности этот метод еще не применяется (чему препятствует большой расход реагента из-за протекания побочной реакции полимеризации кетена). В настоящее время в качестве ацетилирующего агента применяется уксусный ан-гидрид.

Перед ацетилированием, для того чтобы реакция проходила полно и быстро, целлюлозу активируют — подвергают спе-циальной обработке. При активации нарушаются водород-ные связи между макромолекулами целлюлозы. Активирую-щими агентами служат вещества, вызывающие набухание цел-люлозы. Хорошим агентом для набухания является вода, но активация водой приводит к дополнительному расходу уксус-ного ангидрида. Поэтому для активации применяют ледяную уксусную кислоту. Если для активации применяют воду, то ее затем вытесняют ледяной уксусной кислотой.

Для ускорения реакции ацетилирования даже активирован-ной целлюлозы применяют катализаторы. В качестве ка-тализаторов можно использовать минеральные кислоты и их производные, органические кислоты, основания, соли, галонды и их производные, смеси некоторых веществ.

Механизм действия катализаторов выяснен еще недоста-точно. В практике обычно применяют катализаторы кислотного характера, механизм действия которых, по-видимому, подчиня-ется общим законам кислотного катализа процессов этерифи-кации.

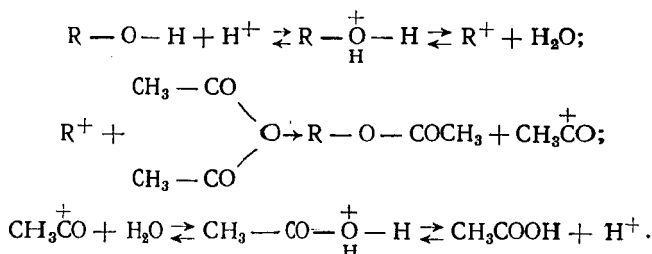
Сначала происходит протонирование уксусного ангидрида



а затем — электрофильная атака ионом ацетила кислорода OH-группы цел-люлозы с отщеплением протона и образованием ацетата:



Однако по мнению некоторых исследователей, сначала протонируется гидроксильная группа целлюлозы, после чего образующийся карбокатион взаимодействует с уксусным ангидридом:



В производстве в качестве катализаторов, ускоряющих реакцию ацетилирования и позволяющих проводить ее при более низкой температуре, применяют обычно сильные кислоты H_2SO_4 или $HClO_4$. Катализатором может служить и $ZnCl_2$, но его применяют лишь в лабораторной практике. $ZnCl_2$ образует с уксусной кислотой комплексное соединение



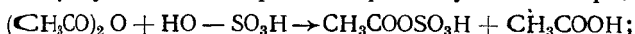
также являющееся сильной кислотой. Поэтому его действие подобно действию сильных минеральных кислот H_2SO_4 и $HClO_4$.

Хлористый цинк по сравнению с H_2SO_4 и $HClO_4$ является менее активным катализатором, поэтому при ацетилировании с $ZnCl_2$ приходится применять сравнительно большое его количество (80—100% от массы целлюлозы). В присутствии $ZnCl_2$ побочные процессы деструкции целлюлозы идут менее интенсивно, чем в присутствии кислот, поэтому ацетилирование с $ZnCl_2$ можно проводить при более высокой температуре (50—70° С).

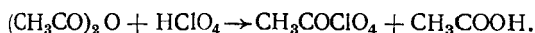
Наиболее активным катализатором является хлорная кислота (даже при низкой температуре). Хлорная кислота в отличие от H_2SO_4 не образует с целлюлозой эфиров, поэтому ацетилцеллюлоза, полученная с $HClO_4$, не требует стабилизации. Однако хлорную кислоту применяют лишь при гетерогенном способе ацетилирования. При гомогенном ацетилировании в ледяной уксусной кислоте приходится применять серную кислоту, так как образование смешанных эфиров целлюлозы — сульфоацетатов препятствует застудневанию образующихся растворов ацетилцеллюлозы.

Серная и хлорная кислоты как катализаторы оказывают на целлюлозу специфическое воздействие. По-видимому, они способствуют набуханию целлюлозы и делают ее более доступной для проникновения уксусного ангидрида. Возможно, катализаторы вызывают легкий поверхностный гидролиз волокон целлюлозы, что также способствует их набуханию. Все применяемые катализаторы имеют кислую реакцию: H_2SO_4 и $HClO_4$ — сильные кислоты.

Считают, что при ацетилировании серная и хлорная кислоты образуют с уксусным ангидридом промежуточные продукты:

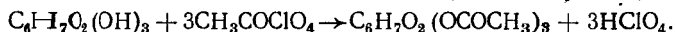
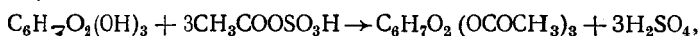


ацетилсерная
кислота

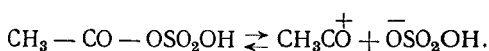


ацетилперхлорат

Во второй стадии эти промежуточные продукты реагируют с целлюлозой:



Промежуточное соединение — ацетилсерная кислота диссоциирует по схеме



Образующийся ион ацетила атакует гидроксильные группы целлюлозы. Возможно, таким же образом ведет себя и ацетилперхлорат, но экспериментальные данные пока еще не получены.

Выделяющиеся H_2SO_4 или HClO_4 снова реагируют с уксусным ангидридом и т. д. Часть серной кислоты, однако, расходуется на побочную реакцию образования сернокислых эфиров целлюлозы. Предполагают также, что механизм действия H_2SO_4 как катализатора заключается в образовании сначала сульфатов целлюлозы, которые затем подвергаются переэтерификации с образованием сульфоацетатов целлюлозы. Вероятнее всего, что механизм действия кислот как катализаторов меняется в зависимости от состава ацетилирующей смеси. Первый механизм справедлив для ацетилирования в метиленхлориде CH_2Cl_2 , а второй — в уксусной кислоте CH_3COOH .

Таким образом, роль H_2SO_4 в процессе ацетилирования существенно отличается от ее роли в процессе нитрования. В процессе нитрования она является только водоотнимающим средством; катализатор в этом процессе не нужен. При ацетилировании же катализатор необходим.

Ацетилирующая смесь, применяемая для ацетилирования целлюлозы, всегда содержит три компонента: 1) ацетилирующий агент (уксусный ангидрид), 2) катализатор (H_2SO_4 или HClO_4) и 3) растворитель или разбавитель. В том случае, когда ацетилирующая смесь содержит растворитель, растворяющий ацетилцеллюлозу, ацетилирование целлюлозы заканчивается в гомогенной среде. Такой метод ацетилирования называется гомогенным. При гомогенном ацетилировании в качестве растворителя применяют ледяную уксусную кислоту или хлорированные углеводороды, главным образом метиленхлорид.

Если в состав смеси входит разбавитель, не растворяющий ацетилцеллюлозу, ацетилирование начинается и заканчивается

в гетерогенной среде. Такой метод ацетилирования называется гетерогенным. В качестве разбавителей при гетерогенном ацетилировании применяют бензол, толуол, четыреххлористый углерод.

Растворители и разбавители, увеличивая модуль ванны, умеряют подъем температуры в начале процесса (особенно CH_2Cl_2 с низкой температурой кипения, $42,5^\circ\text{C}$).

Ацетилирование следует проводить при низкой температуре. Повышенная температура (выше 40°C) способствует гидролитической деструкции целлюлозы, которая усиливается и при введении в смесь большого количества H_2SO_4 . Одновременно с ацетилированием идет гидролиз (ацетоллиз), вследствие чего образуется не ацетилцеллюлоза, а ацетилированные продукты гидролиза.

Так как реакция ацетилирования необратима, в качестве продукта реакции при исчерпывающем ацетилировании, как уже говорилось, получается триацетат целлюлозы, называемый первичным ацетатом. Он содержит 62,5% связанной уксусной кислоты ($\gamma=300$), растворим в ледяной уксусной и муравьиной кислотах, метиленхлориде, хлороформе, дихлорэтане, пиридине, но не растворим в ацетоне и этилацетате — широко применяющихся в промышленности растворителях.

Для получения растворимого в ацетоне продукта (вторичного ацетата) проводят частичное омыление триацетата. Вторичный ацетат содержит 54—56% связанной уксусной кислоты ($\gamma \approx 250$).

В производстве ацетилцеллюлозы в качестве сырья долгое время применялась хлопковая целлюлоза, подвергнутая предварительно для химической очистки щелочной обработке и отбелке. Сравнительно недавно стали применять и высокооблагороженную древесную целлюлозу (сульфитную или предгидролизную сульфатную).

Целлюлоза для ацетилирования должна иметь высокую химическую чистоту и высокую и равномерную реакционную способность. Примеси снижают скорость ацетилирования и увеличивают мутность и окраску растворов ацетилцеллюлозы.

10.1.1. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ГОМОГЕННЫМ СПОСОБОМ

При таком способе ацетилирования сначала проводят активацию целлюлозы. Для этого обычно применяют ледяную уксусную кислоту, к которой иногда добавляют катализатор — серную кислоту.

Модуль активации для ацетилирования в метиленхлориде составляет 1:0,4, для ацетилирования в уксусной кислоте 1:1—1:2. Продолжительность активации при комнатной температуре 1 сутки, при 90°C 30 мин.

Активированную целлюлозу подвергают ацетилированию. Для этого требуется тройное количество по отношению к цел-

люлозе (по массе) уксусного ангидрида и 2,5—5-кратное количество растворителя для обеспечения необходимого модуля ванны. В качестве растворителя используют ледяную уксусную кислоту или хлорированные углеводороды — метиленхлорид и дихлорэтан. Применение уксусной кислоты имеет ряд недостатков. Наличие в уксусной кислоте небольших количеств воды увеличивает расход уксусного ангидрида. Кроме того, уксусная кислота имеет сравнительно высокую стоимость. Недостатком хлорированных углеводородов является их высокая токсичность (особенно дихлорэтана).

При ацетилировании в уксусной кислоте катализатор (серную кислоту) добавляют в количестве 7—14% от массы целлюлозы, а при ацетилировании в метиленхлориде — около 1% от массы целлюлозы. Получающиеся растворы (сиропы) триацетата в уксусной кислоте имеют тенденцию к застудневанию. Сульфозфиры, нарушая стереорегулярность триацетата, препятствуют застудневанию, однако их образование вызывает необходимость стабилизации ацетилцеллюлозы.

Хлорную кислоту в качестве катализатора при ацетилировании в уксусной кислоте из-за сильного застудневания получающихся растворов ацетата не применяют.

Сиропы с метиленхлоридом более устойчивы, менее склонны к застудневанию, поэтому в качестве катализатора при ацетилировании в метиленхлориде можно использовать как H_2SO_4 , так и HClO_4 .

При ацетилировании в уксусной кислоте жидкостный модуль составляет обычно около 8 при соотношении уксусного ангидрида и уксусной кислоты в ацетилирующей смеси 1:1. Ацетилирующую смесь предварительно охлаждают до 10—20°С и далее при ацетилировании поддерживают температуру в пределах 35—50°С. Продолжительность процесса 5—7 ч.

В результате ацетилирования образуется концентрированный раствор ацетилцеллюлозы в ацетилирующей смеси — сироп. Из последнего можно осадить либо триацетат (первичный ацетат), либо после омыления вторичный ацетат. Для омыления первичного ацетата в сироп вводят некоторое количество воды добавлением омыляющей смеси, состоящей из серной кислоты и 50%-ной уксусной кислоты.

В среде уксусной кислоты ацетилирование можно вести как периодическим, так и непрерывным методами. В последнем случае нужна более тщательная активация целлюлозы.

При получении ацетилцеллюлозы периодическим способом в настоящее время в качестве растворителя обычно применяют метиленхлорид. Перед осаждением ацетата требуется дополнительная операция — отгонка метиленхлорида.

10.1.2. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ

Когда прибавляемый при ацетилировании разбавитель не растворяет ацетилцеллюлозу, реакция этерификации начинается и заканчивается в гетерогенной среде. В этом случае продукт ацетилирования сохраняет форму волокна.

При ацетилировании целлюлозы в присутствии бензола или других разбавителей, не растворяющих ацетилцеллюлозу, в качестве катализатора применяют хлорную кислоту. Продукт ацетилирования является триацетатом, содержащим 62,5% связанной уксусной кислоты.

Ацетилирование проводят после предварительного набухания целлюлозы в смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой или в 95—97%-ной CH_3COOH (при модуле 1:13 и температуре 45—50°С в течение 1 ч). Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида (60%), бензола (20%) и ледяной уксусной кислоты (20%). Модуль 1:10. Катализатор HClO_4 добавляют в количестве 1—2% от массы целлюлозы. Смесь предварительно охлаждают до минус 18—25°С. В процессе реакции (она продолжается 6 ч) температура поднимается до 26—30°С. Полученный продукт промывают бензолом и водой. Получающийся триацетат имеет сравнительно высокую молекулярную массу.

10.1.3. СВОЙСТВА АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Ацетаты целлюлозы не являются легковоспламенимыми, пленки из них более прозрачны и светостойки, чем из азотнокислых эфиров. В настоящее время промышленность выпускает несколько марок ацетатов; главные из них: вторичный ацетат целлюлозы для производства ацетатного волокна и для производства пластмасс (этролов); частично омыленный триацетат для производства триацетатного волокна и для производства кинофотопленки; триацетат, полученный гетерогенным методом ацетилирования.

Ацетаты, полученные гомогенным методом ацетилирования, представляют собой белые хлопья. Триацетат, полученный гетерогенным методом ацетилирования, сохраняет форму исходного волокна.

Вторичный ацетат обычно содержит 54—56% связанной CH_3COOH (этрольные марки 52—54%); частично омыленный триацетат для волокон 60—61,5%; ацетат для кинофотопленки 59,5—60,5%, гетерогенный триацетат 62,5%. СП промышленных ацетатов ниже, чем у исходной целлюлозы (от 250 до 550). Наиболее высокомолекулярным является гетерогенный триацетат. Он имеет хорошие электроизоляционные свойства и применяется в кабельной промышленности.

Растворимость ацетатов зависит от степени замещения. Для вторичных ацетатов в качестве растворителя обычно используют ацетон (с различными добавками) и ацетоно-водные смеси,

Триацетат растворим в ледяной уксусной кислоте и метиленхлориде, а также и в других хлорированных углеводородах (дихлорэтано, хлороформе).

Из вторичных ацетатов получают этролы — формовочные материалы для получения пластмассовых изделий. В качестве пластификаторов применяют диметилфталат, трифенилфосфат и др. Ацетилцеллюлозные этролы широко применяют в автостроении (рулевые колеса, щитки для приборов и т. п.). Частично омыленный триацетат (а иногда и вторичный ацетат) применяют для изготовления негорючей кино- и фотопленки. Ацетатную пленку получают сухим способом формования. Раствор триацетата фильтруют и удаляют из него воздух, а затем с помощью щелевой фильеры наносят тонким слоем на движущуюся полированную металлическую ленту, при этом растворитель испаряется. Досушивают пленку горячим воздухом.

Ацетаты целлюлозы используют для производства негорючих лаков, однако эти лаки имеют ряд недостатков (быстро стареют, несовместимы с некоторыми синтетическими смолами, обладают недостаточно высокой адгезией).

Вторичный ацетат и частично омыленный триацетат широко используются в производстве искусственных волокон. При сухом способе прядения ацетоновый раствор ацетилцеллюлозы продавливают через фильеры в воздушную шахту, где растворитель быстро испаряется. При формовании триацетатного волокна в качестве растворителя используют метиленхлорид в смеси со спиртом. При мокром способе прядения раствор триацетата в метиленхлориде продавливают в ванну с метанолом.

По сравнению с ацетатным волокном из вторичного ацетата триацетатное волокно обладает рядом существенных преимуществ. Увеличивается выход ацетатного волокна на 10—15%, улучшается его качество (термостойкость, эластичность, несминаемость, устойчивость к действию различных реагентов) и снижается стоимость. Упрощается технология производства, так как отпадает процесс омыления.

Гетерогенный триацетат применяют для получения кинофотопленки, а также триацетатного волокна.

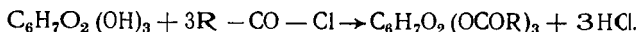
Триацетатное волокно перерабатывают в текстильные изделия как в чистом виде, так и в смеси с другими химическими и натуральными волокнами (шерстью, нейлоном, вискозным волокном и др.). В последнее время стали ацетилировать вискозное волокно (получают волокно «алон»).

Для сообщения гетерогенному триацетату свойства растворимости в ацетоне (с целью использования его в лаковой промышленности и в промышленности пластмасс) его подвергают слабому гидролизу с частичным деацетилированием в гетерогенной среде. При этом содержание связанной уксусной кис-

лоты снижается незначительно (до 59—60%) и сохраняется волокнистая структура, но благодаря снижению СП триацетат становится растворимым в ацетоне.

10.2. ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Сложные эфиры целлюлозы и высших жирных кислот (с C_3 и выше) получают при действии на целлюлозу ангидридов соответствующих кислот или хлорангидридов в присутствии пиридина. Реакция идет в среде органических растворителей в присутствии катализаторов по схеме



Свойства этих эфиров целлюлозы изменяются в зависимости от длины введенного радикала кислоты. По мере увеличения длины радикала R увеличиваются растворимость в малополярных растворителях и водостойкость, понижаются температура плавления, гигроскопичность, СП и механическая прочность.

Из таких эфиров практическое значение имеют только пропанонокислый эфир целлюлозы (пропионат) и маслянокислый (бутират).

Пропионат используется в промышленности пластмасс. Он растворим в ацетоне, бензоле, бутилацетате, этилацетате и в других растворителях. Бутират целлюлозы обладает подобными свойствами.

10.3. СМЕШАННЫЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Введение в молекулу целлюлозы различных кислотных радикалов позволяет получить эфиры с лучшими показателями, чем при этерификации какой-либо одной кислотой. Получению смешанных сложных эфиров целлюлозы уделяется большое внимание. Некоторые из них благодаря ряду ценных свойств получили практическое применение. Из сложных эфиров получают пленки хорошего качества, они обладают лучшей растворимостью, меньшей гигроскопичностью и т. д.

Из смешанных сложных эфиров наибольшее значение имеют ацетобутираты (смешанные эфиры целлюлозы и уксусной и масляной кислот). Ацетобутираты целлюлозы получают этерификацией целлюлозы смесью уксусного и масляного ангидридов в присутствии катализатора — смеси серной и хлорной кислот. Реакцию проводят в среде метиленхлорида. По окончании реакции получаемый эфир омыляют с одновременной отгонкой метиленхлорида. По достижении определенного содержания свободных гидроксильных групп раствор фильтруют и выливают для осаждения в разбавленную уксусную кислоту.

Свойства ацетобутиратов определяются содержанием связанных масляной и уксусной кислот и степенью полимеризации. Изменяя соотношения уксусного и масляного ангидридов, а также условия реакции, получают эфиры и изделия из них различных марок. Ацетобутираты применяют для производства

пластмасс (этролов), пленок и лаков. Эти эфиры хорошо растворяются в ацетоне, метилацетате, метиленхлориде, бензоле и в некоторых других растворителях.

В промышленности получают также ацетопропионаты действием на активированную хлопковую целлюлозу пропионового ангидрида и уксусной кислоты в присутствии смешанного катализатора — серной и хлорной кислот в среде растворителя — метиленхлорида. Эти эфиры термопластичны и применяются для изготовления этролов.

Большой интерес представляют смешанные эфиры целлюлозы с уксусной и фталевой кислотами — ацетофталааты. Можно получить ацетофталааты, растворимые не только в органических растворителях, но и в воде. Получают их действием фталевого ангидрида на частично омыленную ацетилцеллюлозу.

11. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Простые эфиры целлюлозы в настоящее время приобрели большое практическое значение. К достоинствам ряда простых эфиров целлюлозы относятся устойчивость к действию химических реагентов, малая горючесть, водостойкость, термостойкость, светостойкость и др. Некоторые простые эфиры растворяются не только в тех или иных органических растворителях, но и в воде или разбавленной щелочи, что также имеет большое значение для их практического применения. Наибольшее применение в технике получили этил-, карбоксиметил-, метил- и оксиэтилцеллюлоза.

Простые эфиры получают в основном двумя способами:

1. Действие на целлюлозу в присутствии щелочи диалкилсульфатов. Например, действием на целлюлозу диметилсульфата в присутствии NaOH можно получить метилцеллюлозу:

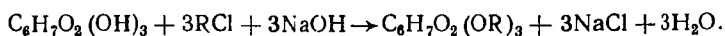
$$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3 + 3(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}.$$

Реакция идет при комнатной температуре. С диэтилсульфатом реакция идет при нагревании до 60—80°С.

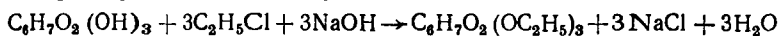
Степень замещения продукта зависит от условий проведения реакции. Получение трехзамещенных эфиров требует повторных обработок большим избытком диалкилсульфата и щелочи. О степени замещения судят по содержанию в эфире метоксильных или этоксильных групп.

Этим способом могут быть получены только метил- и этилцеллюлозы. Другие алкилсульфаты в настоящее время не применяются.

2. Действие на целлюлозу в присутствии щелочи галондалкилов. Реакция получения простых эфиров целлюлозы при этом способе идет по схеме



Например, реакция получения этилцеллюлозы



идет при нагревании до 100—130°С (в автоклаве под давлением) в течение 6—9 ч. Требуется большой избыток хлористого этила и щелочи.

Как при первом, так и при втором способе имеют место побочные реакции, например



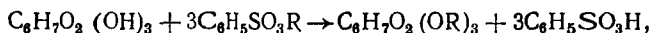
Побочные реакции приводят к повышенному расходу реагентов.

Так как диалкилсульфаты очень ядовиты, для получения простых эфиров применяют главным образом второй способ.

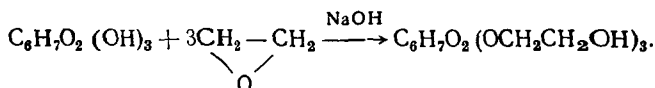
В отличие от реакции получения сложных эфиров целлюлозы реакция образования простых эфиров необратима. Степень этерификации здесь зависит от количества этерифицирующего реагента и доступности для реагента отдельных молекул целлюлозы, т. е. от степени ее набухания. Катализаторов для процесса получения простых эфиров целлюлозы пока не найдено.

В реакциях получения простых эфиров в щелочной среде наиболее реакционноспособным у целлюлозы оказывается более кислый гидроксил у второго атома углерода. Исключением является реакция получения карбоксиметилцеллюлозы, при которой наиболее реакционноспособным оказывается гидроксил у шестого атома углерода.

Кроме указанных основных способов получения простых эфиров целлюлозы применяют иногда и некоторые другие, например алкилирование целлюлозы эфирами ароматических сульфокислот (бензол-, толуол- и нафталинсульфокислот) обычно в присутствии органических оснований:



алкилирование целлюлозы трех- или четырехчленными гетероциклическими соединениями, например окисью этилена.



Применяют и другие реакции органической химии. Некоторые из них будут приведены при рассмотрении отдельных простых эфиров целлюлозы.

11.1. МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА

Теоретически монометилцеллюлоза содержит 17,61, диметилцеллюлоза 32,6, а триметилцеллюлоза 45,58% OCN_3 -групп, при многократном метилировании хлопка диметилсульфатом в при-

сутствии 17%-ного NaOH можно получить волокнистую метилцеллюлозу с 44,6% ОСН₃-групп. Этот продукт не растворяется в медноаммиачном растворе и органических растворителях. В отличие от триметилцеллюлозы неполностью замещенная метилцеллюлоза благодаря свободным гидроксильным группам растворяется в воде.

В промышленности метилцеллюлозу получают способом метилирования целлюлозы хлористым метилом. Она имеет волокнистое или гранулированное строение, содержит 24—34% ОСН₃-групп, растворяется в холодной воде. Водные растворы метилцеллюлозы при нагревании желатинируются, а при охлаждении снова возвращаются в прежнее состояние.

Такая метилцеллюлоза растворяется в бензиловом спирте, пиридине, муравьиной, молочной и ледяной уксусной кислотах, но не растворяется в горячей воде. Применяют ее для изготовления различных клеев (для кожи, обоев, слоистых материалов и др.), в качестве упаковочной растворимой пленки для гранулированных удобрений, основы при обрызгивании и опылении растений, связующего в бетонах, стабилизатора кремов для бритья и шампуней, загустителя в печатных пастах, стабилизатора мороженого, для покрытия таблеток, пилюль.

11.2. ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА

Этилцеллюлозу получают действием на целлюлозу хлористого этила C₂H₅Cl в присутствии щелочи. Реакция идет очень интенсивно и после одной обработки получается высокоэтилированный продукт. Триэтилцеллюлоза содержит теоретически 54,87% ОС₂H₅-групп.

Техническая этилцеллюлоза представляет собой белый или слегка желтоватый порошок или пористые чешуйки и содержит 44—50% ОС₂H₅-групп. В зависимости от степени замещения и степени деградации свойства этилцеллюлозы могут быть различными. От степени замещения и числа оставшихся свободных полярных гидроксильных групп зависит растворимость этилцеллюлозы в растворителях.

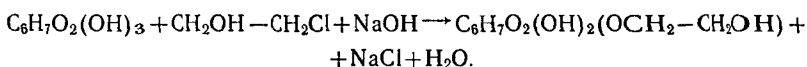
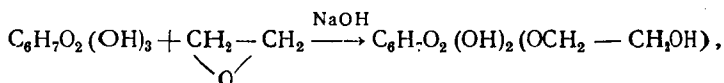
Этилцеллюлоза с СЗ 0,5—1,0 растворяется в 4—8%-ном NaOH, с СЗ 1,0—1,5 (25—30% ОС₂H₅-групп) — в воде; с СЗ 1,5—2,0 (30—47% ОС₂H₅-групп) — в пиридине, спирте. При большем содержании ОС₂H₅-групп этилцеллюлоза в спирте не растворяется. В хлороформе и бензоле растворяется этилцеллюлоза с содержанием ОС₂H₅-групп 42% и выше (СЗ 2,5—2,75).

Из всех простых эфиров целлюлозы этилцеллюлоза получила наиболее широкое применение. Она представляет собой термопластичный полимер, хорошо совмещается с различными смолами, пластификаторами, способна сохранять эти свойства при низких температурах. Она используется для изготовления пластмасс, различных покрытий, специальных лаков и эмалей.

Пластмассы на основе этилцеллюлозы применяются для изготовления корпусов радиоприемников, автомобильных деталей и др. Этилцеллюлозу используют в производстве упаковочной пленки, искусственной кожи, защитных типографских покрытий, лаков и клеев для отделки мебели. Она входит в состав формовочных порошков, используется в качестве пленкообразователя в фармакологии.

11.3. ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА

Оксиэтилцеллюлозу получают действием на целлюлозу окиси этилена или этиленхлоргидрина в присутствии щелочей или органических оснований:



Этот эфир содержит в алкильном остатке гидроксильные группы.

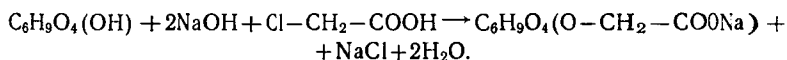
Практическое значение имеют оксиэтилцеллюлозы со степенью замещения 0,3—0,4 и 1,5—2,5. Первая из них растворяется в щелочи, а вторая — в воде. В последние годы увеличился выпуск водорастворимой высокозамещенной оксиэтилцеллюлозы (СЗ 2,3—3).

Щелочерастворимая оксиэтилцеллюлоза представляет собой порошкообразное или волокнистое вещество. Она применяется в качестве добавки к вязким растворам для улучшения окрашиваемости волокна, а также в качестве шликты, повышающей прочность текстильных нитей, добавки к бумажной массе для повышения прочности бумаги в мокром состоянии и т. д.

Водорастворимая оксиэтилцеллюлоза — белое или слегка желтоватое порошкообразное вещество. Она получила значительно большее применение в качестве загустителя латексных красок, носителя пигмента в красящих пастах, связующего для прклейки бумаги, а также в косметике и фармакологии и др.

11.4. КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА

При действии на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислоты получается простой эфир целлюлозы, содержащий COOH -группу — карбоксиметилцеллюлоза. Реакция идет по схеме



Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) представляет собой простой кислый эфир целлюлозы и гликолевой кислоты, поэтому этот эфир иногда называют целлюлозогликолевой кислотой. Можно получить различные продукты, в том числе и трехзамещенные. КМЦ — твердое белое вещество с остатками волокнистой структуры или белый весьма гигроскопичный порошок. Степень замещения технического продукта составляет от 0,5 до 1,2, СП от 300 до 2000.

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) растворяется в воде и дает вязкие растворы. Эти растворы обладают клейкостью, хорошими пленкообразующими свойствами, свойствами защитных коллоидов и др. По сравнению с такими природными водорастворимыми полимерами, как крахмал, желатин, КМЦ биологически более устойчива.

Крупным потребителем Na-КМЦ является производство синтетических моющих средств. Небольшая ее добавка (0,3—1%) к рецептурам моющих средств повышает их эффективность. В текстильной промышленности она применяется как шликта, в типографской промышленности — как загуститель печатных паст, в бумажной промышленности — как заменитель канифоли при проклейке бумаги, а также как клеящая основа паст для обоев, в нефтяной промышленности — для получения бурильных растворов. Широкое применение Na-КМЦ нашла в парфюмерной промышленности при изготовлении кремов, зубных паст и т. д.

В заключение следует заметить, что вопросы получения различных эфиров целлюлозы имеют большое значение в общей проблеме модификации целлюлозы с целью улучшения свойств целлюлозы и устранения присущих природной целлюлозе недостатков.

12. НИЗКОЗАМЕЩЕННЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Производные целлюлозы, полученные при различных процессах ее химической переработки, должны обладать способностью к растворению (из растворов можно осаждать нити или пленки). Для получения растворимых производных целлюлозы — ее сложных и простых эфиров требуется большой расход реагентов. Поэтому проводились исследования, направленные на повышение растворимости целлюлозы и ее реакционной способности с одновременным снижением расхода реагентов.

Одним из способов повышения набухания и растворимости в щелочи является замораживание целлюлозы (до -15°C) с последующим оттаиванием в щелочном растворе. После замораживания и оттаивания увеличивается гигроскопичность целлюлозы.

Другим способом повышения набухания и растворимости целлюлозы в щелочи является слабая этерификация целлюлозного волокна. Установлено, что при слабой обработке щелочной целлюлозы окисью этилена или $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ с введением 7—8% групп $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ или $-\text{OCH}_3$ получают про-

дукты с повышенной гигроскопичностью и реакционной способностью к гидролизу, ацетилированию и т. д. При увеличении степени этерификации сверх определенного предела реакционная способность, наоборот, начинает падать. Эти явления, по-видимому, объясняются тем, что введение вместо водорода небольшого количества объемистых радикалов ($-\text{OCH}_3$ или $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) разрыхляет ориентированные участки целлюлозы. Такое разрыхление происходит с разрывом водородных связей и освобождением гидроксильных групп.

Совмещение указанных двух способов увеличения реакционной способности целлюлозы, т. е. замораживания целлюлозы в щелочах и ее слабой этерификации, позволяет получать растворы целлюлозы, из которых можно осажда́ть пленки или нити целлюлозы.

Различные низкозамещенные эфиры целлюлозы обладают общим свойством — растворимостью в разбавленном растворе едкого натра при низких температурах. Поэтому их объединяют в одну группу. Из таких эфиров получены и изучены ксантогенаты, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, нитраты и др.

При получении слабоксантогенированных волокон можно снизить расход CS_2 до 10—12% от массы целлюлозы. Низкозамещенные ксантогенаты содержат 1 группу $-\text{CSSNa}$ на 15 звеньев целлюлозы (и более). Они растворяются в щелочи после замораживания. Эти растворы могут использоваться для формования искусственного волокна.

Низкозамещенная метилцеллюлоза ($\gamma=9\div 10$) растворима в 4—6%-ном NaOH при замораживании до -15°C с последующим оттаиванием. Пленки, полученные из этих растворов, имеют хорошие механические свойства.

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы с очень низкой степенью замещения ($\gamma=2\div 4$) также растворяется в 4—6%-ном NaOH при низкой температуре. Это указывает на возможный путь снижения расхода монохлоруксусной кислоты при получении карбоксиметилцеллюлозы.

Из низкозамещенной карбоксиметилцеллюлозы можно получать прочные пленки. Ее добавка в бумажную массу повышает механическую прочность бумаги.

При нитрации целлюлозы кислотными смесями, содержащими большое количество воды, получаются низкозамещенные волокнистые нитраты целлюлозы. Эти эфиры содержат всего лишь 0,5—2,0% N. Они хорошо растворяются в 4—6%-ном NaOH при замораживании до -15°C с последующим оттаиванием.

При степени замещения γ более 50 (2—9% N) нитраты теряли способность растворяться в щелочи, но еще и не растворялись в органических растворителях. Из раствора низкозамещенных нитратов целлюлозы в щелочи получают прочные пленки благодаря высокой СП низкозамещенных эфиров.

13. МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза как природный полимер обладает рядом ценных для практического применения свойств: хорошо поглощает влагу, легко перерабатывается в текстильное волокно, имеет сравнительно высокие механические показатели и др. Однако целлюлозе и присущи определенные недостатки, ограничиваю-

щие ее применение. К таким недостаткам относятся горючесть, низкая устойчивость к действию микроорганизмов (гниению), малая устойчивость к действию света, тепла, атмосферных воздействий. По сравнению с синтетическими полимерами целлюлоза менее устойчива к истиранию.

Для устранения свойственных природной целлюлозе недостатков и придания новых ценных свойств ее подвергают модификации двумя методами: изменением надмолекулярной структуры (структурная модификация) и с помощью разнообразных химических превращений (химическая модификация). Следует подчеркнуть, что структурная модификация, улучшая механические свойства целлюлозных волокон и пленок, не позволяет придать им новые свойства. Последнее может быть достигнуто лишь при химической модификации.

При химической модификации используют реакции этерификации целлюлозы с получением сложных и простых эфиров, введение в элементарные звенья новых функциональных групп, реакции сшивания цепей, получение привитых сополимеров. Реакции этерификации подробно рассмотрены выше. Для модификации свойств целлюлозы применяют, например, методы частичного ацетилирования и цианоэтилирования. Модифицированное хлопковое волокно приобретает повышенные термостойкость, химическую стойкость и устойчивость к действию микроорганизмов. Введением в макромолекулу целлюлозы различных заместителей с кислотными или основными свойствами (например, карбоксиметилцеллюлоза, монокарбоксиметилцеллюлоза и др.) получают ионообменную целлюлозу, которую используют для очистки и хроматографического разделения разнообразных белков, для разделения ионов металлов и т. п.

Для модификации целлюлозы кроме реакций этерификации можно использовать и другие реакции ее гидроксильных групп, но пока такие реакции осуществлены лишь в лабораторных условиях и получаемые производные представляют лишь научный интерес (работы З. И. Роговина с сотрудниками и др.).

В настоящее время для применения в промышленной практике наиболее перспективными методами модификации целлюлозы считается метод сшивания цепей и метод получения привитых сополимеров. Реакция сшивания цепей приводит к повышению несминаемости и уменьшению усадочности целлюлозных тканей. Для образования поперечных химических связей между цепями целлюлозы применяют обработку ее различными бифункциональными реагентами.

Наибольший интерес представляет метод получения привитых сополимеров. В последние 15—20 лет усиленно проводились исследования в этой области, и в настоящее время разработана технология, позволяющая осуществлять направленное изменение свойств целлюлозы методом привитой сополимеризации. Прививка к целлюлозным материалам синтетических полиме-

ров улучшает такие свойства, как прочность на разрыв, устойчивость к действию микроорганизмов и кислот, прочность в мокром состоянии, устойчивость к истиранию, окрашиваемость, адгезионные свойства и др. Введением бактерицидных и фунгицидных соединений целлюлозным материалам придается биологическая активность.

Для получения привитых сополимеров целлюлозы в принципе могут быть использованы оба метода, применяемые для синтеза полимеров — полимеризация (цепная и ступенчатая) и поликонденсация, но наиболее перспективным считается метод радикальной цепной полимеризации с использованием химического инициирования. Молекула целлюлозы превращается в макрорадикал, инициирующий рост цепи прививаемого полимера. В привитом сополимере сочетаются ценные свойства исходной целлюлозы со специфическими свойствами синтетического полимера и появляются новые.

В различных лабораториях многих стран осуществлена прививка ряда непредельных соединений (акрилонитрила, акрилатов, стирола, изопрена, хлоропрена и др.). Промышленное значение получил метод прививки полиакрилонитрила к вискозному штапельному волокну (волокно мтилон в СССР).

Кроме модификации целлюлозных волокон в тканях проводятся исследования по модификации целлюлозы в бумаге (получение гидрофобной, бактерицидной и ионообменной бумаги) и модификации древесины в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы.— М.-Л., 1962.— 711 с.
2. Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений.— М., 1973.— 400 с.
3. Химия древесины/Под ред. Б. Л. Браунинга.— Пер. с англ.— М., 1967.— 416 с.
4. Практические работы по химии древесины и целлюлозы.— М., 1965.— 412 с. Авт.: Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Э., Коссович Н. Л., Емельянова И. З.
5. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Физика и химия высокомолекулярных соединений и химия древесины и целлюлозы.— Ч. 1.— Л., 1973.— 188 с.; то же, ч. 2.— Л., 1974.— 176 с.; то же, ч. 3.— Л., 1975.— 108 с.
6. Роговин З. А. Химия целлюлозы.— М., 1972.— 520 с.
7. Целлюлоза и ее производные (В 2 томах)/под ред. И. Байклза и Л. Сегала.— Пер. с англ.— М., 1974.— 1010 с.
8. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз.— М., 1972.— 440 с.
9. Никитин В. М. Лигнины.— М., 1961.— 316 с.
10. Лигнины (структура, свойства и реакции)/Под ред. К. Б. Сарканена и К. Х. Людвига.— Пер. с англ.— М., 1975.— 630 с.
11. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина.— М., 1976.— 368 с.
12. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина.— М., 1972.— 214 с.
13. Тагер А. А. Физико-химия полимеров.— М., 1968.— 536 с.
14. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров.— М., 1971.— 616 с.
15. Стренихеев А. А., Деревницкая В. А., Слонимский Г. Л. Основы химии высокомолекулярных соединений.— М., 1967.— 515 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абетиновая кислота 211
 Агрегатные состояния 31 и сл.
 Алкалицеллюлоза — см. щелочная целлюлоза
 Альфа-целлюлоза 271, 293
 Аммиачная целлюлоза 294
 Аморфное состояние 32, 34 и сл.
 Аморфно-кристаллические полимеры 37
 Аморфные полимеры 34
 Анатомическое строение древесины 81 и сл.
 Арабинан 91, 120, 126
 Арабиногалактан 118, 130, 131 и сл.
 Арабиноглюкуроноксилан 91, 118, 124
 Арахидоновая кислота 213
 Ацетаты целлюлозы 340 и сл.
 Ацетатное волокно 347
 Ацетильные группы гемицеллюлоз 125, 128, 228
 Бегеновая кислота 213
 Бета-целлюлоза 271, 293
 Биополимеры 10
 Биосинтез лигнина 195 и сл.
 Блоксополимеры 12
 Борнеол 210
 Борнилацетат 210
 Бурая древесина 268
 Ванилин 146 153, 183
 Ванилиновая кислота 183
 Вератровая кислота 185
 Вискозиметрический метод 58, 61 и сл.
 Влагосодержание древесины 111
 Влажность древесины 110 и сл.
 Внутрикристаллитное набухание 50
 Внутримиецеллярное набухание 50 — — целлюлозы 289
 Водорастворимые полисахариды 117
 Водородные связи 29 и сл.
 — — в лигнине 149
 — — в целлюлозе 100, 115
 Высокомолекулярные соединения (ВМС) — см. также полимеры 8 и сл.
 — — вязкость растворов 61 и сл.
 — — водородные связи 29 и сл.
 — — гибкость молекул 25 и сл.
 — — деградация 75
 — — деструкция 75 и сл.
 — — биологическая 78
 — — физическая 76
 — — химическая 77
 — — дробное поведение 71
 — — классификация 10
 — — макромолекулярные реакции 74
 — — межмолекулярное взаимодействие 29 и сл.
 — — механизм растворения 48 и сл.
 — — молекулярная масса 9, 52 и сл.
 — — молекулярная неоднородность 9, 67 и сл.
 — — набухание 48
 — — неорганические 11
 — — общие свойства 9
 — — органические 11
 — — получение 16
 — — растворимость 44
 — — физическая структура 25 и сл.
 — — фракционирование 68 и сл.
 — — химические превращения 25, 71 и сл.
 — — элементоорганические 11
 Вязкость растворов ВМС 61—67
 Галактаны 127, 130 и сл.
 Галактоглобулин 128
 Галактоманнан 118
 D-Галактуроновая кислота 135
 Гамма-целлюлоза 271, 293
 Гексозаны 81, 82, 118, 127 и сл.
 — — определение 127
 Гель-фильтрация 69
 Гемицеллюлозы 80, 90, 117 и сл.
 — — в клеточной стенке 90
 — — выделение 141
 — — гидролитическая деструкция 252 и сл.
 — — классификация и номенклатура 117 и сл.
 — — легко- и трудногидролизуемые 81, 118
 — — образование 145
 — — целлюлозаны 119
 Гетерогенные реакции 72
 — — целлюлозы 277
 Гетерополимеры — см. сополимеры
 Гетероцепные полимеры 11
 Гибкость макромолекул 25 и сл., 36
 Гигроскопичность древесины 111
 Гидратцеллюлоза 281, 300 и сл.
 Гидроксильные группы в лигнине 158 и сл.
 Гидролизный лигнин 150, 154, 260
 Гидролизуемые танины 214
 Гидролитическая деструкция 78
 — — лигнина 190 и сл.
 — — под действием органических реагентов 79
 — — полисахаридов 252 и сл.
 — — целлюлозы 305 и сл.
 Гидроллигнин 194
 Гидроокиси щелочных металлов, действие на целлюлозу 283
 Гидротропный лигнин 152
 Гидроцеллюлоза 254, 307
 Глюканы 135

- Глюконзосахариновая кислота 214
 Глюкоманнан 91, 118, 128
 Глюкуроноксилан 118, 124
 D-Глюкуроновая кислота 135
 Гомогенные реакции 72
 Гомополимеризация 17
 Гомополимеры 11
 Гraftсополимеры 13
 Гумми — см. камеди
 Давление набухания 112
 Дегидродивератровая кислота 186
 Дегидродикониферилловый спирт 199, 204
 Деградация 75
 Деполимеризация 75
 Депсиды 214
 Деструкция 75 и сл.
 — биологическая 78
 — физическая 76
 — химическая 77
 — целлюлозы 274 и сл.
 Диальдегидцеллюлоза 316
 Дигидроэвгенол 188
 Дикарбоксилцеллюлоза 316
 Дилигнолы 197
 Динамическая вязкость 62
 Диметилсульфоксид 246
 Дипентен 209
 Древесина
 — анатомическое строение 83 и сл.
 — бурая 268
 — взаимодействие с водой 110 и сл.
 — гетерокапиллярная структура 110, 111
 — гигроскопичность 111
 — гидролиз 252 и сл.
 — заболонь 89
 — клетки 84
 — лигнификация 88, 147, 197
 — морфологическое строение 89
 — набухание в воде 111, 112
 — одревеснение 88, 147, 197
 — плотность 116
 — сорбционная способность 114
 — тепловое расширение 116
 — теплоемкость 117
 — теплопроводность 116
 — теплота сгорания 117
 — термическое разложение 260 и сл.
 — физико-химические свойства 110 и сл.
 — физические свойства 116
 — химический состав 80 и сл.
 — электропроводность 117
 — ядровая 85
 Дубильные вещества — см. танины
 Дульцит 134
 Железосиннонатовый комплекс 297
 Живица 208, 211
 Жижка 261, 262
 Жирные кислоты 206, 208, 213, 245
 Заболонная древесина 89
 Зола
 — древесины 81
 — целлюлозы 271
 Изогемининовая кислота 185
 Изодекстропимаровая кислота — см. изопимаровая кислота
 Изолигнаны 170, 187
 Инактивация лигнина 219
 Ингибиторы полимеризации 20
 Инициаторы полимеризации 20
 Инфракрасная спектроскопия 31, 100, 156, 321
 Ионная полимеризация 21
 Искусственные полимеры 10, 16
 Искусственный лигнин 198
 Кадоксен 297
 Камеди 136, 206
 Камфара 209
 Камфен 209
 Канифоль 208, 212
 Карбоксильные группы в лигнине 162 и сл.
 — — в целлюлозе 271, 319 и сл.
 Карбоксиметилцеллюлоза 352
 Карбонильные группы в лигнине 165
 — — в целлюлозе 271, 319 и сл.
 Карбоцепные полимеры 11
 Δ³-Карен 209
 Катехин 215
 Кетоны Гибберта 193
 Кислотные лигнины 150
 Кислотные целлюлозы 255
 Китайский танин 214
 Классификация ВМС 10
 Клетки древесины 84
 Клеточная стенка, тонкое строение 89 и сл.
 Коллоидные растворы ВМС 48
 Коллоксиллин 338
 Конденсация лигнина 194, 225, 237
 Конденсированные танины 214, 216
 Комплексные основания, действие на целлюлозу 295
 Кониферилловый альдегид 150
 Кониферилловый спирт 197, 198, 203, 205
 β-Кониферилловый эфир гваяцилглицерина 203
 Кониферин 198
 Конфигурация молекул 15, 27
 Конформации 26, 28
 — целлюлозы 98 и сл.
 Концентрированные растворы ВМС 67
 Кора 83
 Корилагин 215
 Коричная кислота 201, 202, 205
 Кормовые дрожжи 258

Кофейная кислота 201, 202, 205
 Креозот 263
 Кривые распределения по молекулярной массе 70
 Криоскопический метод 56
 Кристаллизация полимеров 36, 38
 Кристаллиты — см. также мицеллы 35, 37
 Кристаллические полимеры 35 и сл.
 Кристаллическое состояние 32
 — — полимеров 35 и сл.
 — — целлюлозы 101
 Ксантогенаты целлюлозы 324 и сл.
 Ксиланы 120, 124 и сл.
 Ксилема 83
 Ксилит 258
 Ксилозан 268
 Ксиловая кислота 259
 Ксифтали 259
 л-кумаровая кислота 201, 202, 205
 л-кумаровый спирт 197, 202, 205
 Куприэтилендиамин 297
 Лауриновая кислота 213
 Левоглюкозан 262, 266
 Левопимаровая кислота 211
 Левулан 127, 134
 Легкие масла 263
 Легкогидролизуемые гемицеллюлозы 81, 118
 Легкогидролизуемые полисахариды 81, 253
 Летучие масла 206, 207 и сл.
 Лифриформ 87
 Лигнин 81, 88, 90, 94, 145 и сл.
 — ароматическая природа 101
 — биосинтез 195 и сл.
 — в клеточной стенке 90
 — гваяцилпропановые единицы 146
 — дегидрополимеризат 199
 — конденсированные единицы 168
 — медноаммиачный 151
 — методы выделения и определения 150 и сл.
 — метоксильные группы 157
 — механического размола 152
 — молекулярная масса 155
 — нативный 152
 — натронный 153
 — оксифенилпропановые единицы 146
 — периодатный 151
 — плотность 155
 — простые эфирные связи 166 и сл.
 — — реакции 174 и сл.
 — — ацидолиз 191
 — — гидрирование 194
 — — гидролитическая деструкция 190 и сл.
 — — гидрогенолиз 194
 — — — при сульфитной варке 224
 — — действие азотной кислоты 178

и сл.
 — — — диазосоединений 182
 — — — едкого натра 233 и сл.
 — — — сернистого натрия 238 и сл.
 — — — фенолов 181
 — — — хлора 176 и сл.
 — — деструкция органическими растворителями 191
 — — конденсации 194
 — — — при сульфитной варке 225
 — — при щелочных варках 237
 — — озонирование 184
 — — окисление 183 и сл.
 — — разложение металлическим натрием 187 и сл.
 — — сплавление со щелочью 185 и сл.
 — — сульфирование 219 и сл.
 — — сшивание цепей 194
 — — хлорирование 176 и сл., 248
 — сернокислотный 150
 — связь с углеводами 147 и сл.
 — сингилпропановые единицы 146
 — солянокислотный 150
 — сорбционная способность 114
 — спектры УФ и ИК 156
 — сточных вод 154
 — строение 156 и сл.
 — структурные единицы 145 и сл.
 — сульфатный 153, 145
 — сульфорирующие группы 221
 — схемы строения 171 и сл.
 — термическая деструкция 267
 — тиогликолевокислотный 152
 — типы связей в макромолекулах 166 и сл.
 — — углерод-углеродные связи 168 и сл.
 — — уксуснокислотный 151
 — фенилкумарановые структуры 169, 185, 189, 193, 223, 236
 — фенилпропановые единицы 145
 — ферментный 152
 — функциональные группы 157 и сл.
 — цветные реакции 148 и сл.
 — щелочной 153, 245
 — элементный состав 156
 — эмпирические формулы 156
 — этиленовые двойные связи 165
 Лигнификация — см. одревеснение
 Лигносальфонаты 220, 225
 Лигносальфоновые кислоты 153
 Лигноуглеводные комплексы 153
 Линейные полимеры 12
 Линолевая кислота 213, 245
 Линоленовая кислота 213
 Луб 83
 Макромолекула 8
 Макромолекулярные реакции 75
 Маннаны 127, 128 и сл.
 D-Маннуроновая кислота 136
 Медноаммиачное волокно 295

- Медноаммиачный лигнин 151
 Медноаммиачный реактив 295
 Межклеточное вещество 90
 Межкристаллитное набухание 50
 Межмицеллярное набухание 50
 — целлюлозы 289
 Молекулярное взаимодействие 29
 и сл.
 — — в целлюлозе 100
 Мерсеризация 281 и сл., 300, 326
 Механическая деструкция 76
 — — целлюлозы 275
 Микрофибриллы целлюлозы 92 и сл.
 Минеральные вещества древесины 81
 Мристиновая кислота 213
 Мицеллярная теория 37
 — — строения целлюлозы 101 и сл.
 Мицеллы — см. также кристаллиты 37
 — — целлюлозы 101 и сл.
 Модификация целлюлозы 317, 354
 и сл.
 Молекулярная масса ВМС 52 и сл.
 Морфологическое строение древесины 89
 Набухание
 — древесины 111, 112
 — полимеров 49
 — целлюлозы 112, 289 и сл.
 Надмолекулярная структура 33
 — — полимеров 33 и сл.
 — — физические методы изучения 41
 — — целлюлозы 101 и сл.
 Нативные лигнины 152
 Натронный лигнин 153
 Нецеллюлозные полисахариды 80,
 117 и сл.
 Низкозамещенные эфиры целлюлозы
 Нитраты целлюлозы 334 и сл.
 Облагораживание целлюлозы 247
 Одревеснение 88, 147, 197
 Окислительная деструкция 77
 — — целлюлозы 275, 311
 — — оксикониферилловый спирт 198
 Оксиметилфурфурол 121
 Оксицеллюлоза 311, 312, 318 и сл.
 — деструкция щелочами 321
 Оксэтилцеллюлоза 351
 Олигосахариды 254
 Ориентированное состояние полимеров 39
 Осмометрический метод 57
 Паренхимные клетки 84
 Пектиновые вещества 90, 136, 137
 и сл.
 — — в клеточной стенке 90
 Пентагаллоилглюкоза 214
 Пентозаны 81, 82, 118, 120 и сл.
 Периодатный лигнин 151
 Пермутонидные реакции 73, 277
 Пинены 209, 210
 Пинорезинол 170, 199, 204, 223, 236
 Пирогаллол 146
 Пирокатехин 146
 Пироксиллин 339
 Пиролиз древесины — см. термическое разложение древесины
 Полидисперсность 9, 67
 Поликонденсация 22 и сл.
 Полимераналогичные превращения 16, 25, 75
 Полимергомологи 9
 Полимеризация 16 и сл.
 Полимеры 8 и сл.
 — агрегатные состояния 33
 — аморфно-кристаллические 37
 — аморфные 34
 — гетероцепные 11
 — глобулярные 35
 — искусственные 10, 16
 — карбоцепные 11
 — кристаллизация 36, 38
 — кристаллические 35
 — линейные 12
 — — форма макромолекул 25
 — набухание 50
 — надмолекулярная структура 33
 и сл.
 — неполярные 15
 — ориентированное состояние 39
 — полиморфизм 39
 — полукристаллические 37
 — полярные 15
 — привитые 13
 — природные 10, 16
 — пространственные 14
 — разветвленные 13
 — растворы 44 и сл.
 — регулярность 14
 — сетчатые 14
 — синтетические 10, 16
 — степень кристалличности 38
 — степень ориентации 40
 — стереорегулярные 14, 22
 — сшитые 14
 — трехмерные 14
 — фазовые состояния 33
 — фибриллярные 12, 35, 39
 — фибриллы 35, 37
 — химическая неоднородность 9
 Полиэлектrolиты 16, 66
 Полярные полимеры 15
 Привитые полимеры 13
 Природные полимеры 10, 16
 Прозенхимные клетки 84
 Пространственная структура макромолекул 12
 Пространственные полимеры 14
 Протопектин 137
 Радиационная деструкция 77
 — — целлюлозы 275

- Радикальная полимеризация 19
 Разветвленные полимеры 13
 Растворы высокомолекулярных соединений 44 и сл.
 — вязкость 61 и сл.
 — диффузия 58
 — коллоидные 48
 — концентрированные 67
 — механизм растворения 48
 — особенности 47
 — природа 45
 Реакции ВМС 71 и сл.
 — деградации 75 и сл.
 — деструкции 75 и сл.
 — макромолекулярные 74
 — передачи цепей 20
 — пермитоидные 73, 277
 — сшивания цепей 79
 — топохимические 73, 278
 — функциональных групп 74
 — элементарных звеньев 74
 Реверсия моносахаридов 256
 Регенерированная целлюлоза — см гидроцеллюлоза
 Регулярность полимеров 14, 36
 Регулярные сополимеры 12
 Рентгеноструктурный метод 41 и сл.
 Светорассеяние (в растворах ВМС) 60
 Седогептулоза 200, 201
 Сердцевина 83
 Серноокислотный лигнин 150
 Сетчатые полимеры 14
 Силы Ван-дер-Ваальса 29
 Синаповая кислота 201, 202, 205
 Синаповый спирт 197, 202, 205
 Синтетические полимеры 10, 16
 Сиреневый альдегид 146, 183
 β -Ситостерин 183
 Скипидар 208, 246
 Слизевая кислота 130
 Смешанные сложные эфиры целлюлозы 348
 Смола (смолы) 206, 207 и сл., 262
 — отстойная 262
 — растворимая 262
 Смоляные кислоты 206, 208, 211 и сл., 245
 Смоляные ходы 85
 Солянокислотный лигнин 150
 Сополимеризация 17
 Сополимеры 11
 — регулярные 12
 — статистические 12
 Сорбционная способность древесины и ее компонентов 114
 Сосуды (в древесине) 88
 Спиртолигнины 151
 Срединная пластинка 90
 Средние значения молекулярной массы 52 и сл.
 Статистические сополимеры 12
 Стеариновая кислота 213
 Стеклообразное состояние 33
 Степень замещения производных целлюлозы 275
 Степень кристалличности
 — полимеров 38
 — целлюлозы 105
 Степень ориентации
 — полимеров 40
 — целлюлозы 105
 Степень полидисперсности 53
 Степень полимеризации 9, 52 и сл.
 — целлюлозы 98
 Степень химического превращения 71
 Стереорегулярность полимеров 14
 Стерины — см. фитостерины
 Структурная вязкость 67
 Ступенчатая полимеризация 18
 Сульфатная варка
 — побочные продукты 245
 — роль сульфида натрия 238 и сл.
 — химические реакции лигнина 232 и сл.
 — — полисахаридов 242 и сл.
 Сульфатное мыло 245
 Сульфатный лигнин 153, 245
 Сульфатный скипидар 246
 Сульфитная варка 217 и сл.
 — побочные реакции 228
 — химические реакции лигнина 219 и сл.
 — — полисахаридов 228
 Талловое масло 245
 Танины 214
 Танинды 206, 213 и сл.
 Твердая лигносульфоновая кислота 220, 224
 Теории строения целлюлозы 101 и сл.
 Термическая деструкция 76
 — гемицеллюлоз 268
 — лигнина 267
 — целлюлозы 265 и сл.
 Термическое разложение древесины 260 и сл.
 Термодинамические методы определения молекулярной массы 56 и сл.
 Терпены 206, 208 и сл.
 Техническая целлюлоза 270 и сл.
 Технические лигнины 153
 Тиогликолевокислотный лигнин 152
 Ткани древесины 84
 Топохимические реакции 73
 — целлюлозы 278
 Трахеиды 84
 Трехмерные полимеры 14
 Трудногидролизуемые гемицеллюлозы 81, 118

- Трудногидролизуемые полисахариды 81, 253
 Турбидиметрическое титрование 68
 Углеводная часть древесины 80
 — — — фотосинтез 142 и сл.
 Уголь 261
 Удельная вязкость 63
 Уксуснокислотный лигнин 151
 Уровневые кислоты в древесине 135 и сл.
 — — — определение 136
 Фазовые состояния 31 и сл.
 — — — полимеров 33
 Фенилпировиноградная кислота 201, 202, 205
 Феноллигнин 151, 181
 Ферментные лигнины 152
 Феруловая кислота 184, 201, 202, 205
 Фибриллы 35, 37
 — целлюлозы — см. также микро-
 фибриллы 92
 Физическая деструкция 76
 Физические методы изучения струк-
 туры полимеров 41 и сл.
 Фитостерины 206, 212
 Флоэма 83
 Фотосинтез углеводов 142 и сл.
 Фотохимическая деструкция 77
 — — целлюлозы 322
 Фракционирование 68 и сл.
 Фруктан — см. левулан
 Фруктоманнан 128
 Функциональные группы лигнина 157 и сл.
 Фурфурол 221, 258, 268
 Характеристическая вязкость 65
 Химическая деструкция 77
 Химическая неоднородность полиме-
 ров 9
 Химические методы определения мо-
 лекулярной массы 55
 Химический состав древесины 80
 Химия варки целлюлозы
 — — — сульфитной 217 и сл.
 — — — щелочной 229 и сл.
 Химия отбелки целлюлозы 246 и сл.
 Холоцеллюлоза 80, 139 и сл.
 — методы выделения 139
 Целлобиоза 255
 Целлодекстрины 254
 Целлофан 325
 Целлулоид 339
 Целлюлоза 80, 95 и сл., 140, 216 и
 сл., 246 и сл., 252 и сл., 264 и сл.,
 270 и сл.
 — алкоголяты 284 и сл.
 — аммиачная 294
 — ацетаты 240 и сл.
 — в клеточной стенке 91
 — водородные связи 100, 115
 — выделение и определение 140
 — доступность 105, 279
 — инклюдирование 278, 303
 — конформационные превращения 98
 и сл.
 — кристаллические модификации 108
 — ксантогенаты 324 и сл.
 — макронеоднородность 279
 — медное число 272
 — межмолекулярное взаимодействие
 100
 — мерсеризация 281 и сл., 300, 326
 — макронеоднородность 279
 — модификация 317, 354 и сл.
 — молекулярная масса 98, 272
 — молекулярная неоднородность 98,
 273
 — молекулярные соединения 276, 283,
 296
 — морфологическая неоднородность
 279
 — набухание
 — — в воде 112
 — — в щелочах 281, 289 и сл.
 — надмолекулярная структура 101 и
 сл.
 — нитраты 334 и сл.
 — облагораживание 247
 — образование 145
 — определение молекулярной массы
 272
 — ориентированное строение 102
 — отбелка 246 и сл.
 — растворение
 — — в комплексных основаниях 295
 и сл.
 — — в концентрированных кислотах
 255, 305
 — — в концентрированных солевых
 растворах 298 и сл.
 — — в щелочах 281, 292 и сл.
 — растворимость 45, 272
 — реакции 274 и сл.
 — — алкоголиз 309
 — — ацетилование 340
 — — гидролиз 252 и сл., 275, 305 и
 сл.
 — — действие щелочей 280 и сл.
 — — деструкции 275
 — — ксантогенирование 328
 — — нитрование 334 и сл.
 — — окисление 275, 310 и сл.
 — — окислительная деструкция 275,
 311
 — — полимераналогичные превраще-
 ния 275
 — — получение простых эфиров 349
 и сл.
 — — получение сложных эфиров 324
 и сл., 340 и сл.

- с комплексными основаниями 295 и сл.
- с медноаммиачным раствором 295 и сл.
- термическая деструкция 265, 275
- ферментативная деструкция 323
- фотохимическая деструкция 322
- реакционная способность 278 и сл.
- регенерированная — см. Гидрат-целлюлоза
- редуцирующая способность 271
- «слабые связи» 98, 306
- соединения с аминами 294
- с аммиаком 294
- с органическими основаниями 294
- сорбционная способность 114
- степень замещения 275
- степень кристалличности 105
- степень ориентации 105
- степень полимеризации 98
- стереорегулярность 98
- структурная неоднородность 279
- теория аморфного строения 109
- теория кристаллического строения 101
- техническая 270 и сл.
- анализ 270 и сл.
- получение 270
- азотно-щелочной способ варки 178
- сульфитные способы варки 217
- хлорно-щелочной способ варки 176
- щелочные способы варки 229
- форма макромолекул 98 и сл.
- химическое строение 95
- щелочная 280 и сл.
- элементарная кристаллическая ячейка 106 и сл.

Целлюлоза А 308

Целлюлозы I, II, III, IV и X 108, 287 и сл.

Целлюлоза II 108, 281, 287 и сл.

Целлюлоза III 108, 287 и сл.

Целлюлоза IV 108, 287 и сл., 301

Целлюлоза X 108

Целлюлозаны 119, 253

Цепная полимеризация 18

n-Цимол 211, 229

Черная варка 219

Число гидролиза 305

Шикимовая кислота 200, 205

Щелочная целлюлоза 280 и сл., 326, 327

Щелочной лигнин 153, 245

Эбулиоскопический метод 56

Экстрактивные вещества 80, 206 и сл.

— выделение и определение 207

Электронная микроскопия 41, 91

Элементарная кристаллическая ячейка 35

— — — целлюлозы 106 и сл.

Элементарные фибриллы 103

Элюстеариновая кислота 213

Эллаготаниды 214

Энергия когезии 31

Этаноллигнин 151

Этилцеллюлоза 351

Этролы 339, 347

Эфиры целлюлозы

— низкозамещенные 353

— простые 349 и сл.

— карбоксиметилцеллюлоза — 352

— — — метилцеллюлоза 350

— — — оксиэтилцеллюлоза 352

— — — этилцеллюлоза 351

— — — сложные 324 и сл.

— — — ацетаты 340 и сл.

— — — высших жирных кислот 348

— — — нитраты 334 и сл.

— — — ксантогенаты 324 и сл.

— — — смешанные 348

— — — сульфаты 339

Ядровая древесина 89

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Часть I

Основы физики и химии высокомолекулярных соединений

1. Общие понятия о строении и свойствах высокомолекулярных соединений	8
1.1. Общие понятия о высокомолекулярных соединениях и их свойствах	8
1.2. Классификация высокомолекулярных соединений	10
1.3. Пространственная структура макромолекул	12
1.4. Регулярность и нерегулярность полимеров. Стереорегулярность и стереонерегулярность	14
1.5. Полярные и неполярные полимеры	15
2. Получение высокомолекулярных соединений	16
2.1. Полимеризация	16
2.1.1. Ступенчатая полимеризация	18
2.1.2. Цепная полимеризация	18
2.2. Поликонденсация	22
2.3. Синтез новых полимерных соединений на основе химических превращений полимеров	25
3. Физическая структура высокомолекулярных соединений	25
3.1. Форма макромолекул линейных полимеров. Гибкость макромолекул	25
3.2. Межмолекулярное взаимодействие. Водородные связи	29
3.3. Понятие об агрегатных и фазовых состояниях вещества	31
3.4. Надмолекулярная структура полимеров	33
3.4.1. Аморфное состояние полимеров	34
3.4.2. Кристаллическое состояние полимеров	35
3.5. Физические методы изучения структуры полимеров	41
3.5.1. Электронная микроскопия	41
3.5.2. Рентгеноструктурный метод исследования надмолекулярной структуры	41
4. Растворы высокомолекулярных соединений	44
4.1. Растворимость ВМС	44
4.2. Природа растворов ВМС	45
4.3. Взаимодействия в растворах ВМС	46
4.4. Особенности растворов ВМС	47
4.5. Коллоидные растворы ВМС	48
4.6. Механизм растворения ВМС	48
4.6.1. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров	50
4.6.2. Термодинамика самопроизвольного растворения полимеров	50

5. Определение молекулярной массы (степени полимеризации) высокомолекулярных соединений	52
5.1. Средние значения молекулярной массы	52
5.2. Методы определения молекулярной массы ВМС	54
5.2.1. Химические методы	55
5.2.2. Термодинамические методы	56
5.2.3. Молекулярно-кинетические методы	58
5.2.4. Оптический метод (метод светорассеяния)	60
5.2.5. Вязкость разбавленных растворов ВМС и определение молекулярной массы вискозиметрическим методом	61
5.2.6. Вязкость концентрированных растворов	67
6. Определение молекулярной неоднородности высокомолекулярных соединений	67
7. Химические превращения высокомолекулярных соединений	71
7.1. Особенности химических реакций ВМС	71
7.2. Основные типы химических реакций ВМС	74
7.2.1. Полимераналогичные превращения	74
7.2.2. Реакции деструкции	75
7.2.3. Реакции сшивания цепей	79

Часть II

Химия древесины

1. Состав, строение и свойства древесины	80
1.1. Краткие сведения о химическом составе древесины	80
1.2. Анатомическое строение древесины и строение клеточных стенок	83
1.2.1. Анатомическое строение хвойной и лиственной древесины	84
1.2.2. Рост древесины и процесс одревеснения	88
1.2.3. Тонкое строение клеточных стенок (морфологическое строение)	89
1.3. Строение целлюлозных фибрилл	95
1.3.1. Химическое строение целлюлозы	95
1.3.2. Форма и конформационные превращения макромолекул целлюлозы	98
1.3.3. Межмолекулярное взаимодействие и водородные связи в целлюлозе	100
1.3.4. Строение целлюлозных микрофибрилл (надмолекулярная структура целлюлозы)	101
1.4. Физико-химические и физические свойства древесины	110
1.4.1. Гетерокапиллярная структура древесины и клеточных стенок и особенности набухания целлюлозного волокна	110
1.4.2. Влажность древесины и ее взаимодействие с водой	110
1.4.3. Физические свойства древесины	116
2. Химия гемицеллюлоз и других нецеллюлозных полисахаридов	117
2.1. Общие понятия, классификация и номенклатура	117
2.2. Пентозаны	120
2.2.1. Определение содержания пентозанов в древесине	120
2.2.2. Ксиланы	124
2.2.3. Арабинан	126
2.3. Гексозаны	127
2.3.1. Маннаны	128
2.3.2. Галактаны	130
2.3.3. Арабиногалактан	131

2.3.4. Левулан	134
2.3.5. Глюканы	135
2.4. Уроновые кислоты в древесине	135
2.5. Пектиновые вещества	137
3. Холоцеллюлоза и методы разделения углеводных компонентов	139
3.1. Холоцеллюлоза и методы ее выделения	139
3.2. Выделение и определение целлюлозы	140
3.3. Выделение гемицеллюлоз	141
3.4. Фотосинтез углеводов в растениях	142
4. Химия лигнина	145
4.1. Понятие о лигнине и его структурных единицах	145
4.2. Лигнификация клеточных стенок и связь лигнина с углеводами	147
4.3. Методы качественного определения лигнина	149
4.4. Методы выделения лигнина	150
4.4.1. Выделение лигнина методом растворения углеводов	150
4.4.2. Выделение лигнина методом его растворения и последующего осаждения	151
4.4.3. Получение технических лигнинов и их применение	153
4.5. Физические и физико-химические свойства лигнина	154
4.6. Химическое строение лигнина	156
4.6.1. Элементный состав и эмпирические формулы	156
4.6.2. Ароматическая природа лигнина	157
4.6.3. Функциональные группы лигнина	157
4.6.4. Основные типы связей и структур в макромолекулах лигнина	166
4.7. Некоторые химические реакции лигнина	174
4.7.1. Действие хлора на лигнин	176
4.7.2. Действие на лигнин азотной кислоты	178
4.7.3. Действие на лигнин фенолов	181
4.7.4. Реакции с диазосоединениями	182
4.7.5. Окисление лигнина	183
4.7.6. Сплавление лигнина со щелочью по Фрейденбергу	185
4.7.7. Разложение лигнина металлическим натрием в жидком аммиа- ке	187
4.7.8. Гидролитическая деструкция лигнина	190
4.7.9. Реакции сшивания цепей (реакции конденсации)	194
4.8. Биосинтез лигнина	195
5. Экстрактивные вещества древесины	206
5.1. Смола и летучие масла	207
5.2. Терпены и родственные им соединения	208
5.2.1. Монотерпены	209
5.3. Смоляные кислоты	211
5.4. Стерины	212
5.5. Жирные кислоты	213
5.6. Таниды	213
6. Химизм процессов, протекающих при получении технической целлюлозы	216
6.1. Химия сульфитной варки	217
6.1.1. Химические реакции лигнина при сульфитной варке	219
6.1.2. Поведение полисахаридов при сульфитной варке	228
6.1.3. Побочные реакции при сульфитной варке	229
6.2. Химия щелочной варки	229

6.2.1. Химические реакции лигнина при натронной и сульфитной варках	232
6.2.2. Действие варочного раствора на полисахариды	242
6.2.3. Побочные продукты сульфатной варки	245
6.3. Химия отбелки целлюлозы	246
6.3.1. Хлорирование древесной целлюлозы	248
6.3.2. Химия отбелки гипохлоритом	249
6.3.3. Химизм отбелки двуокисью хлора	251
6.3.4. Отбелка целлюлозы перекисью водорода	251
6.3.5. Кислородно-щелочная отбелка целлюлозы	252
7. Гидролиз древесины	252
7.1. Гидролитическая деструкция полисахаридов древесины	252
7.2. Методы промышленного гидролиза и использование его продуктов	257
8. Термическое разложение древесины	260
8.1. Продукты термического разложения древесины	261
8.1.1. Уголь	261
8.1.2. Водный дистиллят	261
8.1.3. Отстойная смола	262
8.1.4. Газы	263
8.2. Химизм термического разложения древесины	263
8.2.1. Термическое разложение целлюлозы	265
8.2.2. Термическое разложение лигнина	267
8.2.3. Термическое разложение гемицеллюлоз	268

Часть III

Химия целлюлозы

1. Технические целлюлозы и их анализ	270
2. Химические реакции целлюлозы	274
2.1. Реакционная способность целлюлозы	278
3. Действие щелочей и других оснований на целлюлозу	280
3.1. Щелочная целлюлоза	280
3.1.1. Состав щелочной целлюлозы	281
3.1.2. Механизм химического взаимодействия целлюлозы со щелочью	283
3.1.3. Рентгенографические исследования щелочной целлюлозы и ее структурные модификации	286
3.1.4. Образование щелочной целлюлозы с гидроокисями различных щелочных металлов	289
3.2. Набухание целлюлозы в растворах щелочей	289
3.3. Растворение целлюлозы в щелочи	292
3.4. Соединения целлюлозы с аммиаком и органическими основаниями	294
3.5. Взаимодействие целлюлозы с медноаммиачным раствором и другими комплексными основаниями	295
4. Растворение целлюлозы в концентрированных солевых растворах	298
5. Гидратцеллюлоза	300
6. Гидролитическая деструкция целлюлозы. Гидроцеллюлоза	305
6.1. Алкоголиз целлюлозы	309
7. Окисление целлюлозы. Оксицеллюлоза	310
7.1. Окисление целлюлозы	310
7.1.1. Основные направления окислительных реакций	311

7.1.2. Реакции избирательного окисления целлюлозы и действие некоторых окислителей, применяющихся при отбелке целлюлозы	313
7.1.3. Окисление кислородом	317
7.2. Оксигеллюлоза	318
7.3. Определение карбонильных и карбоксильных групп в целлюлозах и оксигеллюлозах	319
7.4. Деструкция окисленной целлюлозы под действием щелочей	321
7.5. Фотохимическая деструкция целлюлозы	322
8. Ферментативная деструкция целлюлозы	323
9. Сложные эфиры целлюлозы и минеральных кислот	324
9.1. Ксантогенаты целлюлозы и получение вязкого волокна	324
9.1.1. Мерсеризация	326
9.1.2. Изменения в щелочной целлюлозе во время предсозревания	327
9.1.3. Процесс ксантогенирования и свойства ксантогенатов целлюлозы	328
9.1.4. Растворение ксантогената и созревание вискозы	329
9.1.5. Формование (прядение) вискозного волокна	331
9.2. Нитраты целлюлозы	334
9.2.1. Свойства нитратов целлюлозы и их применение	338
9.3. Сернокислые эфиры целлюлозы	339
10. Сложные эфиры целлюлозы и органических кислот	340
10.1. Ацетаты целлюлозы	340
10.1.1. Ацетилирование гомогенным способом	344
10.1.2. Ацетилирование в гетерогенной среде	346
10.1.3. Свойства ацетатов целлюлозы и их применение	346
10.2. Эфиры целлюлозы и высших жирных кислот	348
10.3. Смешанные сложные эфиры целлюлозы	348
11. Простые эфиры целлюлозы	349
11.1. Метилцеллюлоза	350
11.2. Этилцеллюлоза	351
11.3. Оксипропилцеллюлоза	352
11.4. Карбоксиметилцеллюлоза	352
12. Низкозамещенные эфиры целлюлозы	353
13. Модификация целлюлозы	354
Список литературы	356
Предметный указатель	357