

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

# **ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

**Часть 2. Строение и химия древесины  
и ее компонентов**

**Учебно-методическое пособие**

**Санкт-Петербург  
2011**

УДК 676.16(072)  
ББК 35.76.я7

Химия древесины и синтетических полимеров: учебно-методическое пособие. Часть 2. Строение и химия древесины и ее компонентов / Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П.Терентьева, Н.К. Удовенко; СПбГТУРП. - СПб., 2011. – 37 с.

В учебно-методическом пособии рассматриваются значение и особенности древесины как источника сырья в химической технологии, а также основные направления ее химической и химико-механической переработки, строение древесины, включая анатомическое строение древесины хвойных и лиственных пород. Уделяется внимание строению, свойствам и методам определения целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина и экстрактивных веществ. Для лучшего усвоения материала включены вопросы контрольных коллоквиумов.

Предназначено для студентов специальностей 240100, 240401, 240406, и 240501 всех форм обучения.

Рецензенты: доцент кафедры органической химии СПбГТУРП,  
канд. хим. наук Тамм Л.А.;

заведующая отделом производства пищевых белков и биотехнологии ГНУ ВНИИЖ Россельхозакадемии, канд. техн. наук  
Доморощенкова М.Л.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой комплексной химической переработки «Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров» (протокол № 6 от 31 августа 2011 г.).

Утверждено к изданию методической комиссией химико-технологического факультета «Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров» (протокол № 1 от 6 сентября 2011 г.).

Рекомендовано Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия

© ФТБОУВПО Санкт-Петербургский  
государственный технологический  
университет растительных  
полимеров, 2011

## Введение

В первой части учебно-методического пособия (Авторы: Евстигнеев Э.И. др. «Химия древесины и синтетических полимеров. Часть 1» 2010 г.) были рассмотрены вопросы строения, свойств, физической структуры и химического поведения основного компонента древесины – *целлюлозы*.

Во второй части настоящего учебно-методического пособия основное внимание уделяется изучению анатомического строения древесины и ее химическому анализу.

В разделе анатомического строения изучают макро- и микроструктуру древесины хвойных и лиственных пород, а также их диагностические признаки.

Химический анализ древесины имеет важное значение для оценки качества растительного сырья и его пригодности к дальнейшей химической переработке, поскольку разные отрасли производства предъявляют к сырью свои специфические требования.

В настоящем учебно-методическом пособии конкретным методикам анализа предшествует краткое изложение теоретических вопросов, что помогает студентам не только научиться выделять индивидуальные компоненты древесины, но и понимать суть химических превращений, происходящих в ходе выполнения лабораторной работы.

В целях контроля усвоения материала дисциплины рекомендованы четыре теоретических коллоквиума, предусматривающих самостоятельную подготовку студентов.

## 1. Строение древесины

Как правило, изучают как макроскопическое, так и микроскопическое строение древесины. При изучении макроскопического строения древесины рассматривают части ствола дерева, видимые невооруженным глазом. При изучении микроскопического строения древесины рассматриваются анатомические элементы древесины (клетки), видимые только под микроскопом.

Строение ствола дерева изучаются на 3 разрезах: *поперечном*, секущем дерево поперек ствола, *продольно-радиальном*, секущем дерево по радиусу или диаметру, *продольно-тангенциальном*, секущем дерево по хорде (рис. 1).

### 1.1.Макроскопическое строение

Невооруженным глазом на поперечном срезе ствола дерева различают следующие части: сердцевину, собственно древесину (ксилему), камбий и кору (рис.2).

**Сердцевина** – центральная часть ствола, появляющаяся при росте дерева из семени в первый год и называемая *первичной древесиной* (рыхлая первичная ткань диаметром в несколько миллиметров).

**Ксилема** – вторичная древесина (вторичная древесная ткань), которая образуется в результате деления живых клеток *камбия*, благодаря чему обеспечивается прирост ствола в толщину. Рост дерева в толщину происходит неравномерно, возобновляясь весной и прекращаясь осенью, образуя годовичные слои (годовичные кольца). В каждом годовичном кольце наблюдаются две части - ранней (весенней) и поздней (осенней) древесины.

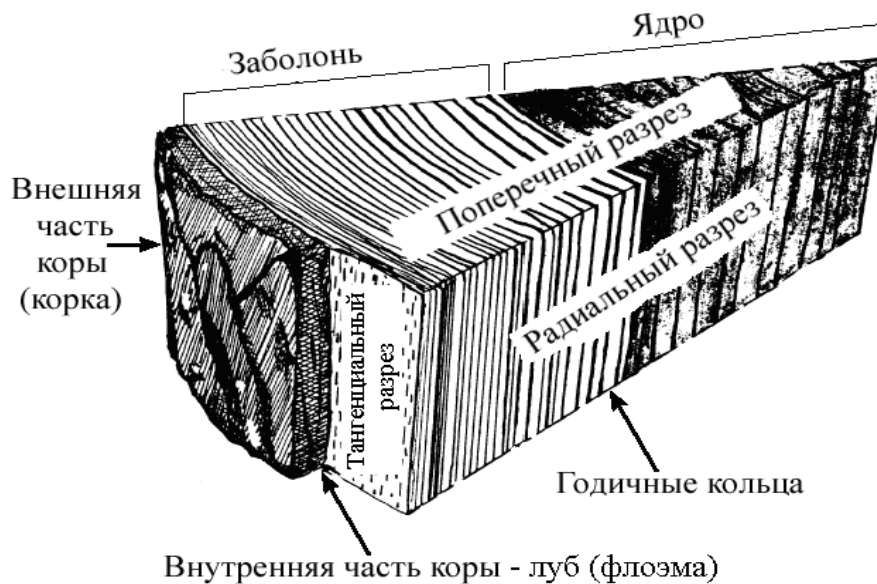
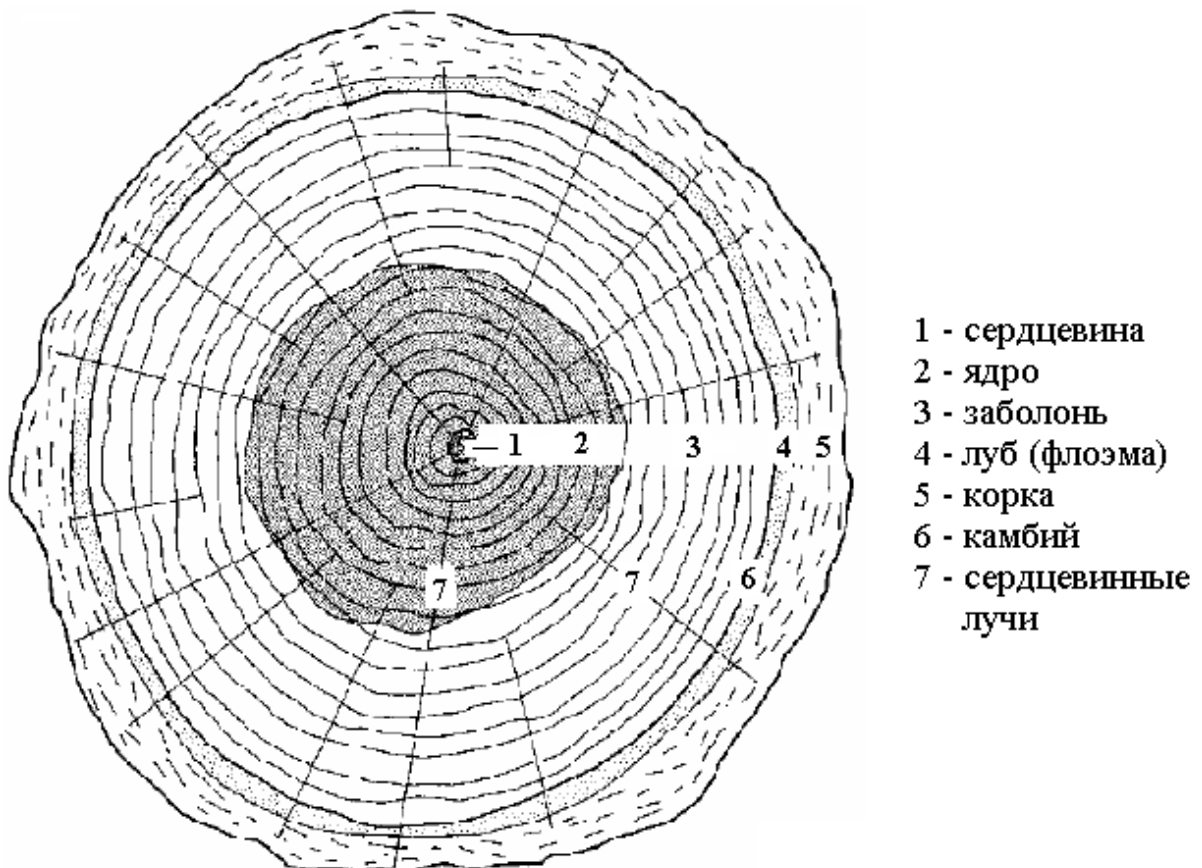


Рис. 1. Три разреза ствола



- 1 - сердцевина
- 2 - ядро
- 3 - заболонь
- 4 - луб (флоэма)
- 5 - корка
- 6 - камбий
- 7 - сердцевинные лучи

**Кора** – наружная часть ствола дерева, состоящая из двух частей:

- а) внутренняя часть – луб (флоэма);
- б) наружная часть – корка (пробка).

**Луб** (флоэма) образуется, как и ксилема, за счет деления клеток камбия. По строению представляет собой ситовидные трубки. Функционируют один вегетационный период. Луб выполняет проводящую функцию (нисходящий ток), то есть проводит продукты реакции фотосинтеза, протекающей в кроне, к ксилеме и корням, затем клетки луба отмирают и переходят в кору.

**Корка (пробка)** выполняет защитную функцию от перепада температур и механических повреждений.

## 1.2. Микроскопическое строение древесины

Микроскопическое исследование древесины показывает, что она состоит из плотно соединенных между собой разных по форме и размерам клеток. Различают два основных типа клеток: паренхимные и прозенхимные. *Паренхимные*, в основном, живые клетки примерно одинакового размера по всем направлениям (от 0,01 до 0,1 мм), в большинстве случаев имеют тонкие клеточные стенки и большую внутреннюю полость. Паренхимные клетки находятся в сердцевинных лучах, сердцевине, смоляных ходах.

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

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

Для микроскопического изучения строения древесины пользуются тремя срезами в трех взаимно перпендикулярных плоскостях: *поперечным* и двух продольных – *радиальным* (в плоскости радиуса, под прямым углом к границам годовых слоев) и *тангенциальным*, параллельным касательной окружности дерева. Так как в микроскопическом строении древесины хвойных и лиственных пород имеются различия, изучать их срезы следует отдельно.

### 1.2.1. Исследование срезов древесины хвойных пород

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

*Трахеиды* – прозенхимные клетки, имеющие форму сильно вытянутых в длину лентовидных волокон с утолщенными одревесневшими стенками и косо срезанными концами. Длина трахеид обычно составляет 1,5 - 5 мм при ширине 0,02 – 0,04 мм. Различают трахеиды весеннего (ранние) и осеннего (поздние) периода образования. *Ранние трахеиды* имеют широкие полости и тонкие стенки с многочисленными порами, выполняют проводящую функцию.

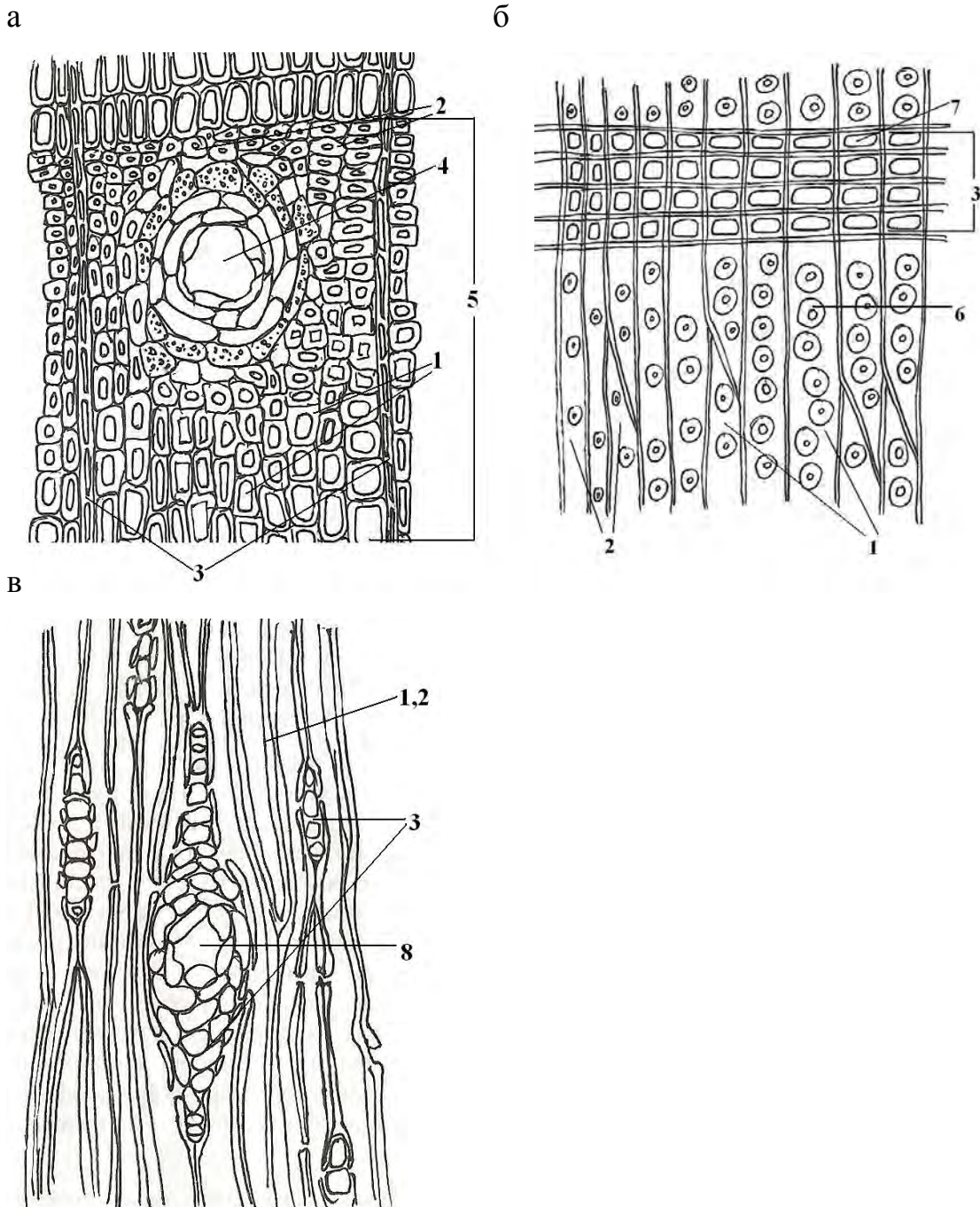


Рис.3. Микроскопическое строение древесины сосны:

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



*Поздние трахеиды* - имеют узкие полости и толстые стенки. Они длиннее ранних, имеют меньшее число пор и выполняют механическую функцию. Вторым анатомическим элементом древесины хвойных пород являются *сердцевинные лучи*, которые образованы паренхимными клетками. Сердцевинные лучи служат для распределения органических веществ по стволу для хранения запасных питательных веществ, и, следовательно, выполняют запасающую функцию. В древесине хвойных пород (сосна, ель, лиственница) имеются *смоляные ходы* – вертикальные и горизонтальные. Они представляют собой заполненные смолой межклеточные каналы, выстланные по периферии паренхимными клетками.

Далее следует рассмотреть срезы древесины сосны, ели и лиственницы (в качестве примера приведены срезы сосны, рис.3).

**Поперечный срез.** На поперечном срезе (рис.3, а) хорошо видны тонкостенные ранние и толстостенные поздние трахеиды. Они расположены правильными рядами и имеют форму, близкую к прямоугольнику. Четко обозначена граница годичного слоя - граница между поздними трахеидами предыдущего года и ранними трахеидами следующего. Сердцевинные лучи у хвойных пород узкие, как правило, однорядные, пересекают годичные слои по радиусу. Среди трахеид наблюдаются вертикальные смоляные ходы в виде округлых каналов, окруженных живыми клетками эпителия.

**Радиальный срез.** На радиальном срезе (рис.3, б) хорошо заметны годичные слои, включающие ранние трахеиды с широкими полостями и поздние трахеиды с узкими полостями. Следует найти заостренные концы трахеид и оценить их длину. На радиальных стенках ранних трахеид находятся окаймленные поры. Наличие пор на стенках трахеид облегчает водообмен между соседними элементами. Поры – это утолщенные участки клеточной стенки. Пору не является свободным отверстием, так как в ней имеется тонкая мембрана, образованная первичной стенкой и межклеточным веществом. Поре в оболочке одной клетки соответствует пора соседней клетки, то есть образуется пара пор. На рис.4 представлены три типа пор, встречающихся на стенках клеток древесины. Различают *простые, окаймленные и полуокаймленные* поры (пары пор). *Простые* поры образуются в стенках двух смежных паренхимных клеток. *Окаймленные* поры образуются в стенках смежных прозенхимных клеток (трахеид). У окаймленной поры мембрана имеет в центре утолщение – торус, играющий роль клапана, который может перекрывать пору. *Полуокаймленные* поры возникают в стенках между паразенхимной клеткой сердцевидного луча и прозенхимной клеткой трахеиды, образуя так называемое *поле перекреста*. Сердцевинные лучи, наблюдаемые на радиальном срезе, проходят перпендикулярно трахеидам и включают в себя несколько слоев паренхимных клеток (высота сердцевинного луча).

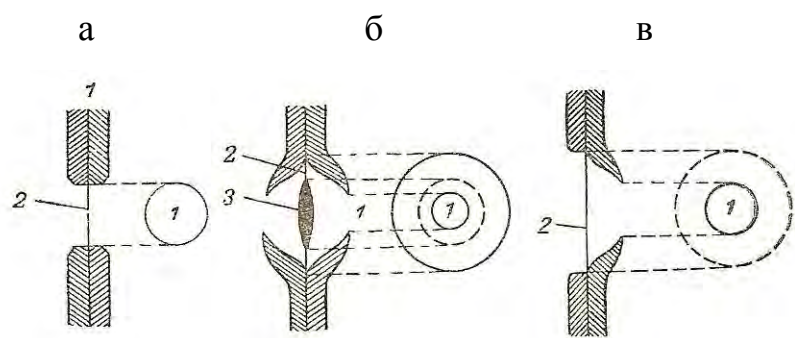


Рис.4. Типы пор в стенках клеток:

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

Особое внимание необходимо обратить на *поле перекреста*. Характер и число пор на поле перекреста имеют основное диагностическое значение. На радиальном срезе сосны (рис.3, б) можно наблюдать в поле перекреста по одной крупной полуокаймленной поре, называемой *оконцевой порой*. Наличие оконцевых пор является диагностическим признаком только для сосны.

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

**Тангенциальный срез.** На тангенциальном срезе (рис. 3,в) годичных слоев не видно, так как срез проходит только в какой-то одной части годичного слоя – в ранней или поздней древесине. Сердцевинные лучи, разрезанные поперек, имеют вид полосок. На этом срезе луча следует подсчитать число клеток по высоте (слоиность) и по ширине (рядность). Большинство лучей однорядные, многослойные (от 2 до 15 слоев). Встречаются широкие сердцевинные лучи (двух- или многорядные) с горизонтальными смоляными ходами. Канал смоляного хода выстлан эпителиальными клетками и окружен паренхимными клетками сердцевинных лучей.

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



## 1.2.2. Исследование срезов древесины лиственных пород

Древесина лиственных пород по сравнению с древесиной хвойных имеет наиболее сложное строение. Основные анатомические элементы древесины лиственных пород образованы, как и древесина хвойных пород, прозенхимными и паренхимными клетками. Механическую функцию выполняют прозенхимные клетки – *волокна либриформа*. Их объем в древесине приблизительно 60 – 70 %. Волокна либриформа представляют собой сильно вытянутые по длине клетки с заостренными концами и толстыми одревесневшими стенками. Длина волокон в два раза меньше трахеид хвойных пород и колеблется от 0,3 до 2,6 мм. Поры на стенках немногочисленные, узкие, щелевидные.

Водопроводящие ткани состоят из сосудов и занимают от объема древесины 20 -30 %. *Сосуды* (прозенхимные клетки) представляют собой тонкостенные трубки длиной около 2 см, а в отдельных породах до 10 см и более. Сосуды, в свою очередь, состоят из коротких, широких клеток – *члеников сосудов*. Их длина может быть от 0,2 до 1,3 мм, а диаметр колеблется в пределах 0,2 – 0,4 мм. На концах члеников сосуда имеется *перфорация*, образованная вследствие растворения перегородок между клетками сосуда. Если при этом в перегородке образуется одно большое округлое отверстие, то такая перфорация называется *простой*. Если же после растворения перегородки в ней остается ряд полос, между которыми расположены щелевидные отверстия, то такая перфорация называется *сложной* (лестничной).

Паренхимные клетки образуют сердцевинные лучи, которые выполняют запасующую функцию. Они развиты значительно сильнее, чем в хвойных породах.

Для изучения лиственной породы древесины под микроскопом рассматриваются срезы древесины осины, березы и дуба (в качестве примера приведены срезы березы, рис. 5).

**Поперечный срез.** Рассматривая поперечный срез (рис. 5 а), следует, прежде всего, определить границу годичного слоя по двум-трем рядам сплюснутых в тангенциальном направлении волокон либриформа. Основную часть годичного слоя представляют собой волокна либриформа. В поперечном разрезе – это мелкоклеточная ткань.

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

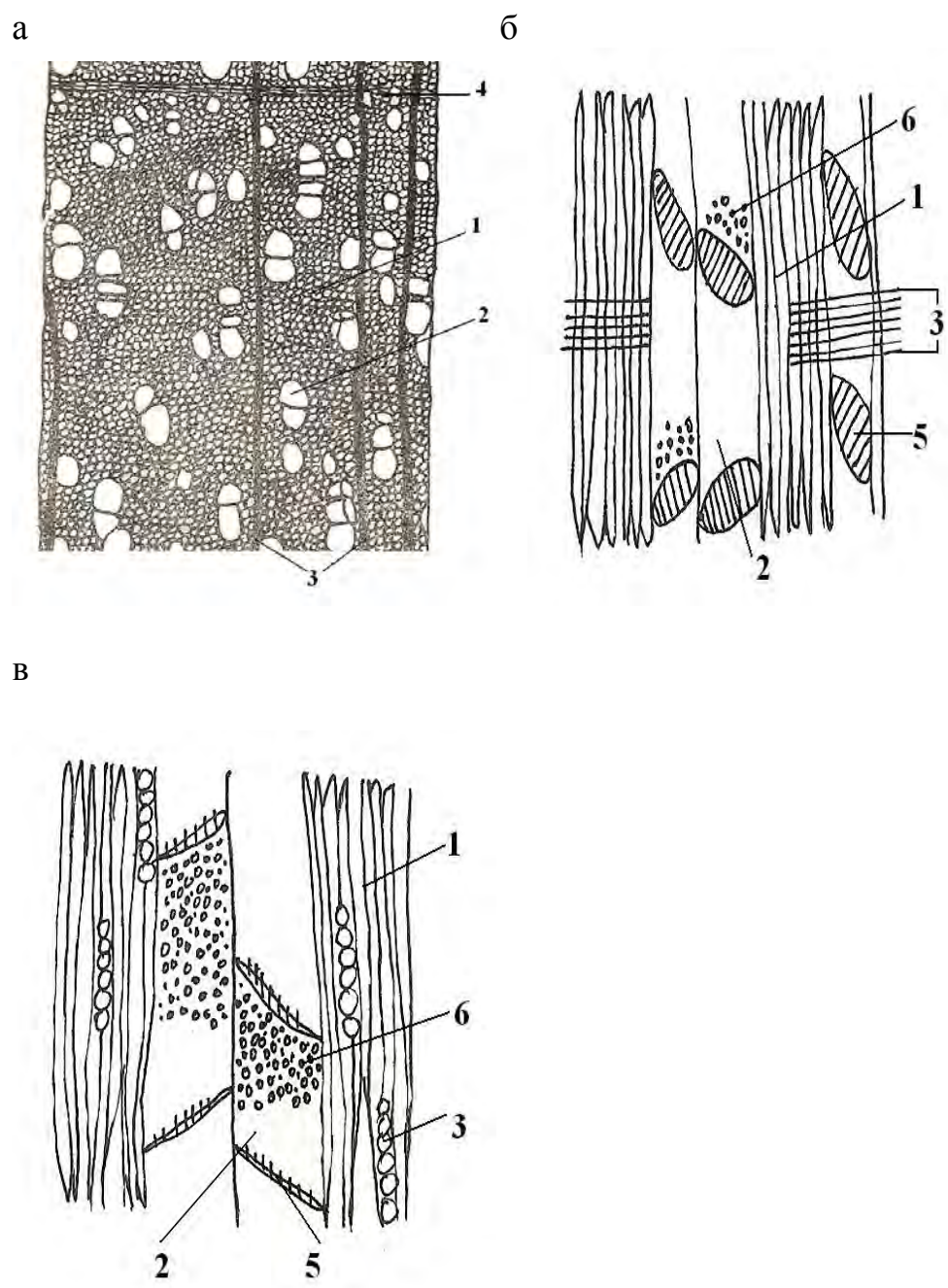


Рис. 5. Микроскопическое строение древесины березы  
*а* - поперечный срез; *б* - радиальный срез; *в* – тангенциальный срез; *1* – волокна либриформа; *2* – сосуд (членик сосуда); *3* – сердцевинные лучи; *4* – граница годичного слоя; *5* – лестничная перфорация; *6* – окаймленные поры.

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

**Радиальный срез.** На данном срезе (рис. 5, б), как и на поперечном, хорошо видна граница годичного слоя в виде двух-трех рядов сплюснутых клеток либриформа. Волокна либриформа представлены длинными клетками с заостренными концами.

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

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

На радиальном срезе дуба следует найти в крупных сосудах обрывки тилл. *Тилла* – вырост протопласта паренхимной клетки, проникший через пару пор в полость смежного сосуда.

**Тангенциальный срез.** На этом срезе (рис.5, в) граница годичного слоя не наблюдается. Волокна либриформа видны, как и на радиальном срезе, в виде узких толстостенных клеток с заостренными концами. У сосудов необходимо найти остатки лестничной перфорации для березы, для осины – остатки простой перфорации. Также на стенках сосудов хорошо просматриваются многочисленные окаймленные поры. Основным диагностическим признаком на тангенциальном срезе является не тип перфорации в сосуде, а размер окаймленных пор на стенках сосудов. Так, у березы наблюдаются мелкие, сомкнутые окаймленные поры, а у осины – округленные окаймленные поры. Серцевинные лучи представлены вертикальной – цепочкой клеток.

Высота их различна и может быть очень большой, ширина же невелика.

### 1.3. Микроскопическое исследование древесных целлюлозных волокон

Микроскопическое исследование древесных целлюлозных волокон позволяет изучить вид волокнистых полуфабрикатов, особенности их структуры и размеры волокон. Для идентификации технических целлюлоз, полученных из древесины хвойных и лиственных пород, следует применять гистохимический метод, основанный на получении специфической окраски целлюлозных волокон. Одним из наиболее распространенных реактивов для качественной идентификации является раствор *хлор-цинк-иод*. Образцы технической целлюлозы обрабатываются реагентом и при получении синевато-фиолетовой окраски, волокна рассматриваются при помощи микроскопа. Изучая целлюлозные волокна, следует определить по диагностическим признакам, к каким древесным породам принадлежат данные волокна.

**Приготовление препаратов окрашенных волокон.** Из исследуемой технической целлюлозы берут небольшое количество волокон, помещают на предметное стекло и увлажняют дистиллированной водой, нанося из капельницы одну-две капли. При помощи препаровальных игл целлюлозные волокна тщательно разделяют и равномерно распределяют на предметном стекле. После этого целлюлозные волокна осушают фильтровальной бумагой и на слегка влажные волокна наносят две-три капли раствора хлор-цинк –иод. Волокна хорошо перемешивают и накрывают покровным стеклом. Покровное стекло прикладывают к предметному стеклу под острым углом так, чтобы оно касалось края капли жидкости и после этого его осторожно опускают, избегая образования пузырьков воздуха между стеклами. Капли жидкости, выступающие по краям покровного стекла, удаляют слегка смоченной фильтровальной бумагой, подводя ее к одному краю покровного стекла.

Препарат сразу же рассматривают под микроскопом, получив достаточно резкое изображение волокон.

## 2. Влажность древесины

Древесина представляет собой гетерокапиллярную систему. В ней существуют капиллярные пространства различных размеров. Пористая структура древесины имеет большое значение для взаимодействия ее с водой и для протекания варочных процессов.

Капиллярные пространства древесины подразделяют на две группы: капиллярные пространства **первого порядка** (к ним относятся межклеточные пространства, полости клеток и поры в стенках клеток) и капиллярные пространства **второго порядка** (пространства между фибриллами, между микрофибриллами и внутри микрофибрилл). Размеры тех и других капиллярных пространств значительно колеблются и меняются с возрастом дерева, содержанием влаги и т.д.

Существование капиллярных пространств делает возможным набухание древесных и целлюлозных волокон.

Разделяют 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 выраженное в процентах. **Влагосодержание** (абсолютная влажность) – это содержание влаги в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине. **Абсолютно сухой древесиной** условно принято считать древесину, высушенную до постоянной массы при температуре  $103 \pm 2$  °С (такая древесина всегда содержит небольшое количество влаги). На практике по влагосодержанию различают следующие виды древесины:

- **свежесрубленная древесина** – древесина с абсолютной влажностью в среднем 50-100 % в зависимости от времени рубки, а также породы

древесины и условий произрастания;

- *воздушно – сухая древесины* – древесина, высушенная на воздухе до равновесного состояния ее влажности с относительной влажностью воздуха и обычно составляет 15-20 %;

- *мокрая древесина* – древесина, получающаяся при длительном нахождении в воде, с абсолютной влажностью выше 100 % (до 200 % и более).

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

Древесина обладает также способностью поглощать влагу из воздуха за счет гидрофильности её компонентов. Это ее свойство называется – *гигроскопичностью*.

## 2.1. Определение влажности древесных опилок ускоренным методом

При химическом анализе древесины используют только воздушно-сухие опилки, которые содержат определенное количество гигроскопической влаги, зависящее от влажности окружающего воздуха.

Для определения влажности древесины в виде опилок используют ускоренный метод высушивания. Потерю массы образца определяют сушкой в приборе с лампой инфракрасного излучения при температуре 125-135 °С.

Для проведения анализа предварительно взвешивают, пустую чашку. Затем в чашке берут навеску опилок массой около 2 г и устанавливают ее на столике прибора. Навеску высушивают под лампой в течение 7 мин. После отключения таймера, чашку помещают для охлаждения в эксикатор на 5-7 мин и взвешивают. Повторные сушки проводят в течение 2-3 мин до получения постоянной массы.

Относительную влажность опилок в % вычисляют по формуле:

$$W_{\text{отн}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100$$

где:  $m$  – масса пустой чашки, г;

$m_1$  – масса чашки с навеской до высушивания, г;

$m_2$  – масса чашки с навеской после высушивания, г.

Затем рассчитывают коэффициент сухости ( $K_{\text{сух}}$ ), показывающий относительное содержание в пробе древесины абсолютно-сухого материала.

Коэффициент сухости древесных опилок рассчитывают по формуле:

$$K_{\text{сух}} = \frac{100 - W}{100}$$

### 3. Определение содержания целлюлозы в древесине

Для определения целлюлозы в древесине и в другом растительном сырье используют свойства целлюлозы, отличающие ее от других компонентов древесины. Так, в отличие от экстрактивных веществ целлюлоза не растворяется в воде и органических растворителях. В отличие от лигнина, она сравнительно устойчива к действию окислителей и гидролизуется под действием кислот, а в отличие от гемицеллюлоз - не растворяется в водных растворах щелочей и труднее гидролизуется.

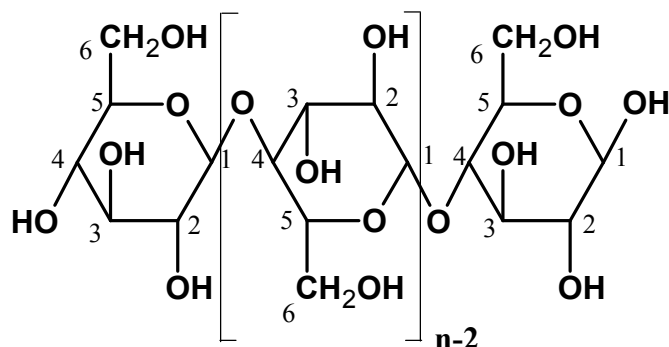


Рис.6. Формула целлюлозы

В настоящее время используют три способа определения целлюлозы:

- прямой способ, основанный на количественном выделении непосредственно из растительных тканей;
- определение целлюлозы через холоцеллюлозу;
- косвенный способ, основанный на расчете содержания целлюлозы по выходу D- глюкозы при полном гидролизе древесины.

При прямом способе из древесины удаляют экстрактивные вещества, лигнин (делигнификация) и большую или меньшую часть гемицеллюлоз. Прямые методы, вследствие относительной простоты анализа до сих пор находят широкое применение. Из прямых методов определения целлюлозы чаще всего применяют хлорный (метод Кресса и Бивена) и азотно-спиртовой (метод Кюршнера). Азотно-спиртовой метод по сравнению с хлорным получил более широкое распространение, так как он более прост. Метод лишен неудобств работы с токсичным хлором и выполняется быстрее, так как не требует предварительного экстрагирования органическими растворителями.

*Азотно-спиртовой метод*, или метод Кюршнера, основан на обработке древесины спиртовым (этанольным) раствором азотной кислоты. Лигнин нитруется и частично окисляется. Продукты нитрования и окисления растворяются в спирте. Гемицеллюлозы гидролизуются (примерно на 65 – 75 %). Окислительная деструкция целлюлозы под действием азотной кислоты в спиртовой среде по сравнению с водной уменьшается.

Однако СП целлюлозы понижается в результате этанолиза и целлюлоза



частично аморфизируется. Экстрактивные вещества удаляются этанолом в ходе обработки за счет их растворения в спирте.

Выход выделенного препарата, называемого *целлюлозой Кюршнера*, ниже, чем выход целлюлозы Кросса и Бивена. Однако при внесении всех поправок (на остаточные лигнин, золу и гемицеллюлозы) результаты обоих методов оказываются примерно одинаковы.

### 3.1. Определение содержания целлюлозы в древесных опилках азотно-спиртовым методом

Навеску воздушно-сухих опилок (около 0,5 г) помещают в коническую колбу на 150 см<sup>3</sup>, приливают 13 см<sup>3</sup> свежеприготовленной смеси азотной

кислоты и спирта (1 : 4 по объему) и кипятят с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 часа, избегая бурного кипения. После кипячения дают опилкам осесть, а жидкость сливают. Опилки заливают новой порцией смеси азотной кислоты и спирта (13 см<sup>3</sup>) и снова кипятят в течение 50 мин.

По окончании обработки содержимое колбы фильтруют через предварительно взвешенный бумажный фильтр с «синей полосой». Целлюлозу на фильтре промывают 5 см<sup>3</sup> азотноспиртовой смеси, затем горячей водой до нейтральной реакции (по метилоранжу), после чего сушат вместе с фильтром в сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание целлюлозы в процентах от абсолютно сухой древесины вычисляют по формуле:

$$\text{Ц} = \frac{(m_2 - m_1)}{m \cdot K_{\text{сух}}} \cdot 100$$

где:

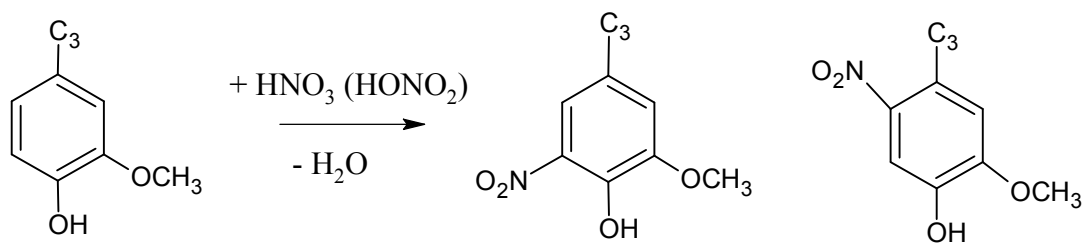
- $m$  – масса воздушно сухой навески древесины, г;
- $m_1$  – масса абсолютно сухого фильтра, г;
- $m_2$  – масса фильтра с целлюлозой после высушивания, г;
- $K_{\text{сух}}$  – коэффициент сухости.

Пояснение к лабораторной работе:

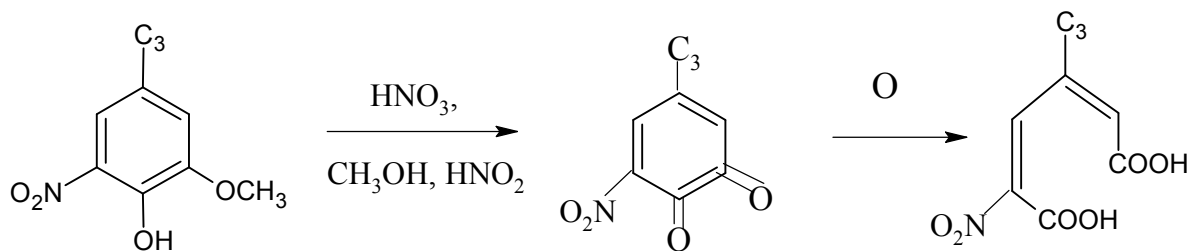
При обработке древесины спиртовым (этанольным) раствором азотной кислоты:

- 1) лигнин нитруется и частично окисляется. Продукты нитрования и окисления растворяются в спирте.

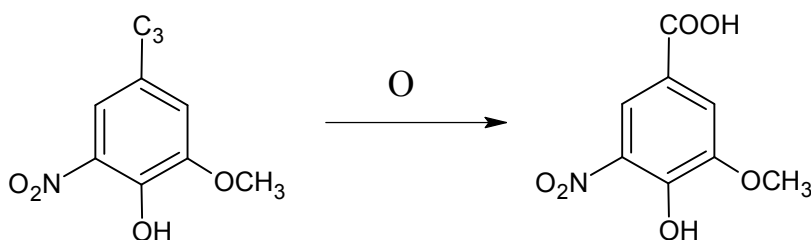
а



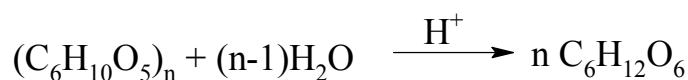
б



в

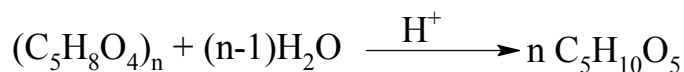


2. Гемицеллюлозы гидролизуются (примерно на 65 – 75 %)



Гексозаны:  
маннаны,  
галактаны

Гексозы: манноза,  
галактоза, частично  
глюкоза



Пентозаны:  
ксиланы,  
арабинаны

Пентозы:  
ксилоза,  
арабиноза

3. Экстрактивные вещества растворяются в спирте, поэтому предварительно экстрагирования древесины не требуется.

#### 4. Полисахариды древесины

В углеводной части древесины главным образом содержатся полисахариды различного строения и в небольшом количестве полиурониды. Основная часть полисахаридов относится к структурным компонентам, то есть входящим в состав клеточной стенки. Остальные – водорастворимые полисахариды и полиурониды – относятся к экстрактивным веществам.

Структурные полисахариды, не извлекаемые из древесины нейтральными растворителями (в том числе водой), называют *холоцеллюлозой*.

Сложный состав полисахаридов и разнообразие свойств затрудняют их классификацию. На рис. 7 представлен вариант классификации, которая учитывает их растворимость и химическое строение.

В химии древесины используют условное деление нецеллюлозных полисахаридов на пентозаны, гексозаны и полиуронаны.

У пентозанов макромолекулы состоят в основном из остатков пентоз, их условная формула  $(C_5H_8O_4)_n$ . У гексозанов основой макромолекулы являются остатки гексоз, их условная формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Полиуронаны имеют в своем составе уроновые кислоты.

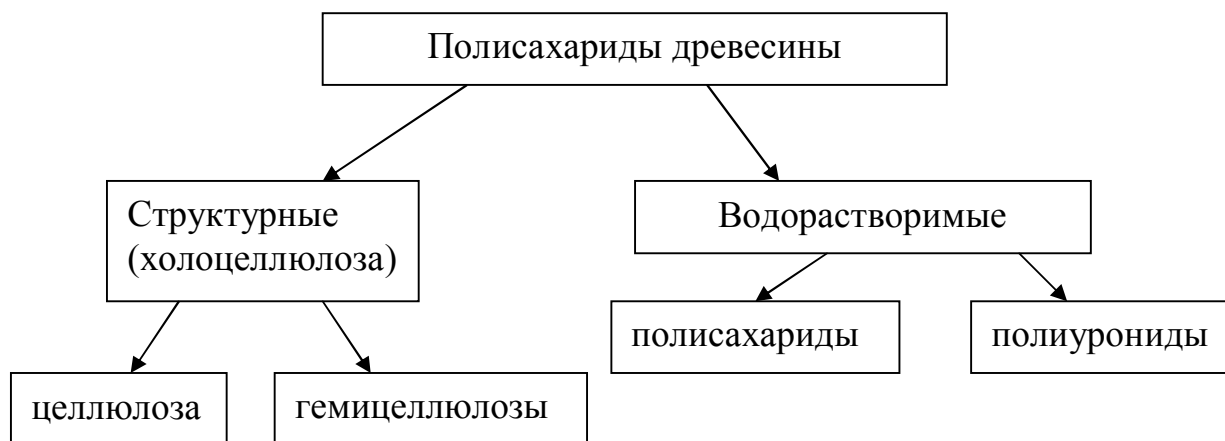


Рис. 7. Классификация полисахаридов древесины

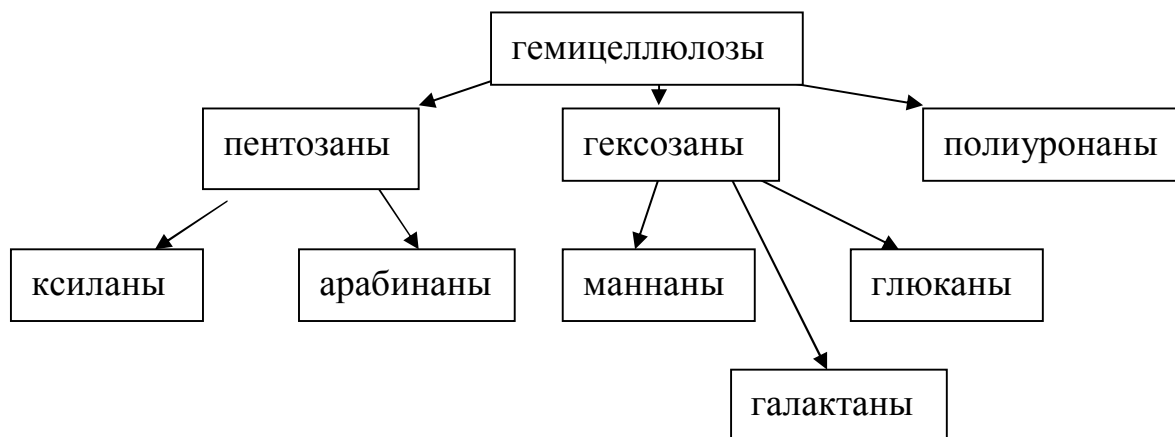


Рис. 8. Классификация нецеллюлозных полисахаридов

#### 4.1. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды древесины

Наличие в макромолекулах полисахаридов гликозидных связей делает их способными к гидролитической деструкции, так как при гидролизе происходит разрыв этих связей. В месте разрыва образуются новые концевые звенья – редуцирующие и нередуцирующие.

По скорости процесса гидролиза в кислой среде полисахариды древесины делятся на легко- и трудногидролизуемые. К легкогидролизуемым относятся полисахариды, способные гидролизироваться разбавленными кислотами (например, 2-5 %-й соляной кислотой) при температуре около 100 °С. К трудногидролизуемым относятся полисахариды, способные гидролизироваться концентрированными минеральными кислотами (70-80 %-й серной кислотой или 40-42 %-й соляной кислотой) при комнатной температуре (рис. 9).

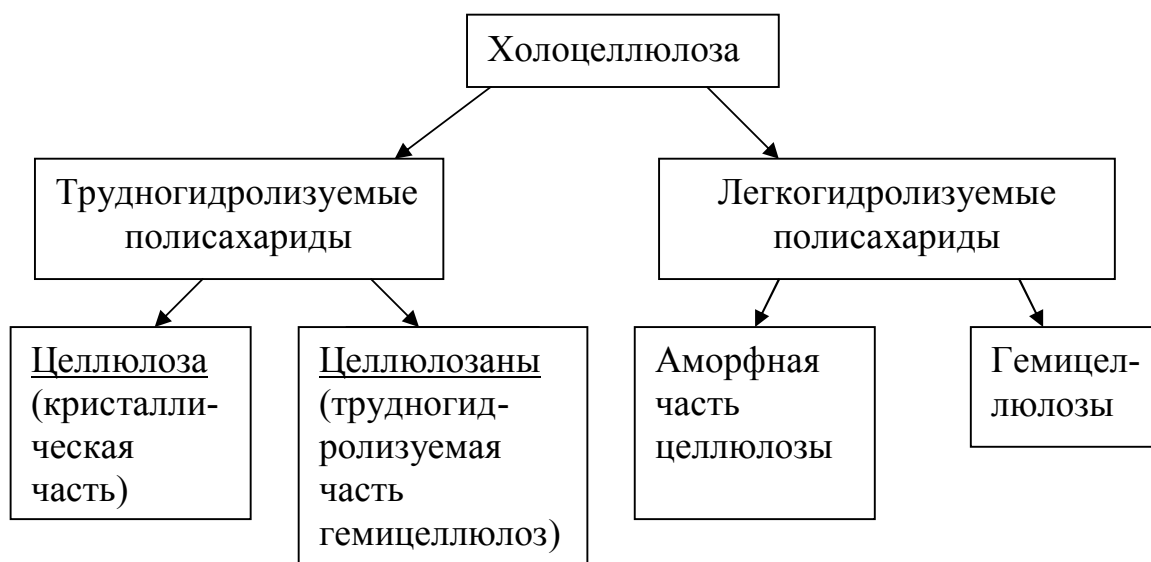
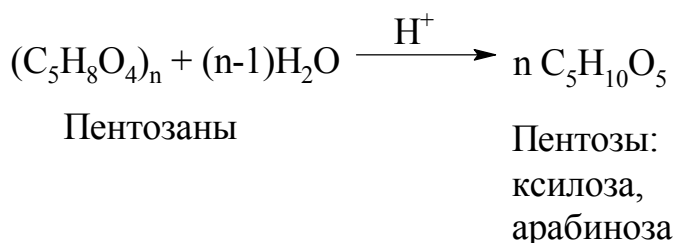
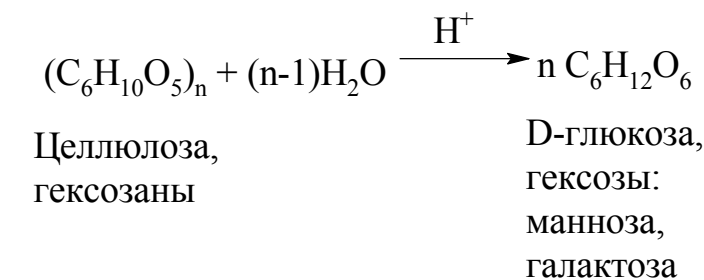


Рис. 9. Состав холоцеллюлозы

Гидролиз трудногидролизуемых полисахаридов разбавленными кислотами можно осуществлять лишь при высоких температурах (160 - 190 °С).

Если рассматривать всю углеводную часть древесины, то к легкогидролизуемым компонентам будут относиться также водорастворимые полисахариды и полиурониды.

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



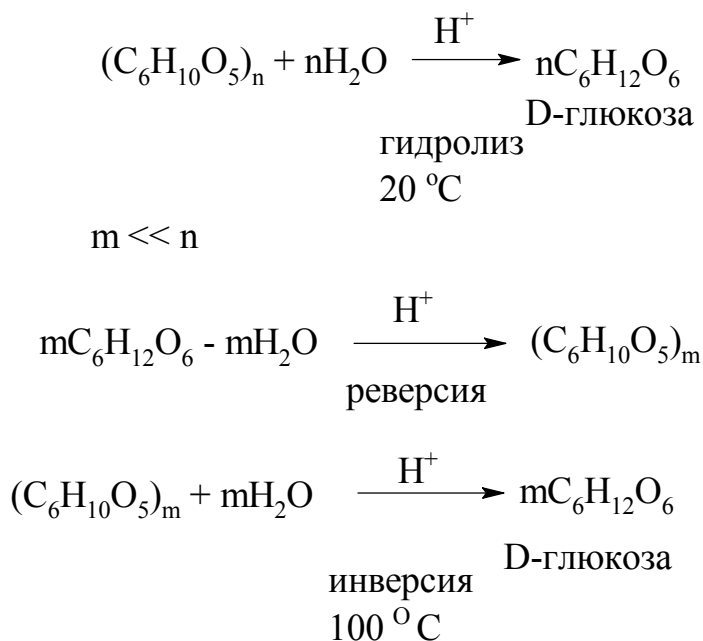
Процесс гидролиза полисахаридов до моносахаридов идет через ряд промежуточных продуктов с постепенным уменьшением степени полимеризации. В разбавленных и концентрированных кислотах гидролиз идет по разным схемам и требует разных условий.

**В разбавленной кислоте** гидролиз начинается гетерогенно и для него необходима температура около 100 °С. В этих условиях гидролизуются гемицеллюлозы (за исключением целлюлозанов), другие нецеллюлозные полисахариды, в том числе крахмал, полиуронины и др., а также аморфная часть целлюлозы. На стадии гетерогенного гидролиза (первая стадия) реакция протекает довольно быстро и сопровождается резким снижением СП полисахаридов с превращением их в промежуточные продукты: декстрины (СП – 50-70) и олигосахариды (СП – 5-20), которые переходят в раствор. Вторая стадия – гомогенный гидролиз декстринов и олигосахаридов до моносахаридов – протекает значительно медленней. В результате в растворе одновременно присутствуют промежуточные продукты гидролиза: декстрины, олигосахариды и моносахариды.

Особенности процесса гидролиза полисахаридов разбавленными минеральными кислотами является то, что его можно остановить на любой стадии и выделить промежуточные продукты, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности (в фармакологии, в химической и др.).

**В концентрированной кислоте** гидролиз протекает при температуре 20 – 30 °С. Концентрированной кислотой условно считают такую кислоту, которая способна растворять целлюлозу. На практике обычно используют 70-80%-ю серную кислоту и 40-42%-ю соляную кислоту. Концентрированная кислота сначала вызывает набухание древесины, а затем растворение полисахаридов.

Стадии гидролиза можно представить следующим образом:



В первую очередь растворяются и гидролизуются гемицеллюлозы, а затем уже целлюлоза с *целлюлозанами* (часть гемицеллюлоз, которая находится в кристаллических участках целлюлозы). При этом существует начальная гетерогенная фаза гидролитической деструкции, а основной гидролиз происходит в гомогенной фазе. Скорость реакции высокая, остановить ее практически невозможно и, следовательно, выделить какие-либо промежуточные продукты также не представляется возможным.

Другая особенность гидролиза полисахаридов в концентрированных кислотах обусловлена недостатком воды в реакционной смеси. Недостаток воды приводит к тому, что основными продуктами гидролиза будут не моносахариды, а олигосахариды. Олигосахариды в условиях недостатка воды образуются двумя способами – в результате частичного (идущего не до конца) *гидролиза* полисахаридов и в результате *реверсии* (реакции обратной гидролизу) моносахаридов (см. реакции).

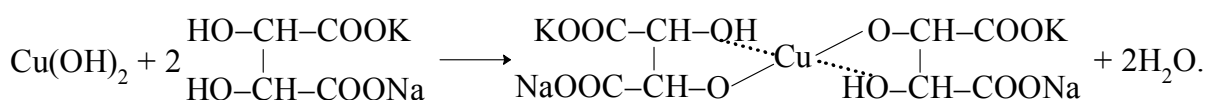
Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в древесине и другом растительном сырье основано на реакциях их полного гидролиза до моносахаридов с последующим нахождением общего количества образовавшихся моносахаридов по редуцирующей (восстанавливающей) способности.

В гидролизатах легкогидролизуемых полисахаридов состав моносахаридов (редуцирующих веществ, РВ) разнообразен: глюкоза, манноза, галактоза, ксилоза, арабиноза, рамноза, глюкуроновая и галактуроновая кислоты, продукты распада моносахаридов.

Все вещества имеют различную редуцирующую способность. Учесть эти различия при расчете результатов анализа практически невозможно. Поэтому принято концентрацию редуцирующих веществ в гидролизатах определять чаще всего в пересчете на глюкозу.

Для определения общего выхода РВ пользуются методом Бертрана, основанном на реакции окисления сахаров медно-щелочным раствором, в результате которой двухвалентная медь  $\text{Cu}^{2+}$  переходит в одновалентную медь  $\text{Cu}^+$  и выпадает в осадок в виде  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

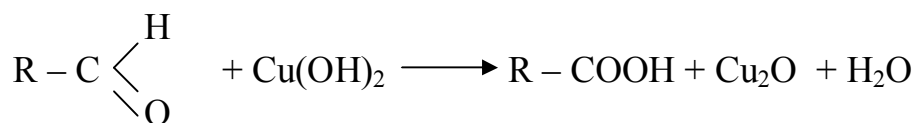
В качестве медно-щелочного раствора используют реактив Фелинга, который получают смешиванием растворов сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  и щелочного раствора сегнетовой соли (калий, натрий – виннокислый) в результате чего получают растворимый комплекс, содержащий  $\text{Cu}^{2+}$ .



Сегнетова соль



Упрощенно окисление сахаров (альдоз) реактивом Фелинга можно представить схемой:

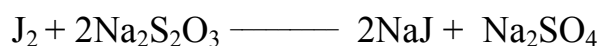


моносахариды (РВ)

В действительности же окисление редуцирующих сахаров медно-щелочным раствором представляет не одну определенную реакцию, а множество реакций, происходящих одновременно. Таким образом, здесь фактически невозможно написать точное уравнение реакции. Поэтому, для пересчета массы восстановленной меди в массу сахаров пользуются эмпирическими таблицами.

Количество восстановленной меди определяют методами прямого или обратного титрования.

Наиболее точный и простой метод обратного титрования был разработан Макэном и Шоорлем. Этот метод основан на йодометрическом определении избытка реактива Фелинга (то есть двухвалентной  $\text{Cu}^{2+}$ ) или ( $\text{Cu}^{2+}\text{O}$ ).



## 4.2. Определение легкогидролизуемых полисахаридов древесины

### Методика анализа:

#### 1. Гидролиз древесины.

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 100 см<sup>3</sup> 4 %-ой соляной кислоты и кипятят (слабое кипение) с обратным холодильником на электрической плитке в течение 2 часов. По окончании гидролиза раствор фильтруют через бумажный фильтр. Остаток на фильтре промывают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Фильтрат и промывные воды переносят в мерный цилиндр и доводят объем гидролизата до 250 см<sup>3</sup> дистиллированной водой.

#### 2. Определение массовой доли редуцирующих веществ (моносахаридов).

Массовая доля моносахаридов (редуцирующих веществ РВ) определяется по их концентрации в гидролизате. В данной работе концентрация РВ в гидролизате устанавливается по методу Макэна и Шоорля.

В мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup> отбирают пробу гидролизата равную 50 см<sup>3</sup>, нейтрализуют раствором NaOH с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup> до нейтральной реакции по метилоранжу и доводят объем до метки.

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> вливают пипеткой 10 см<sup>3</sup> раствора I (CuSO<sub>4</sub>), затем 10 см<sup>3</sup> раствора II (сегнетова соль + NaOH), добавляют 10 см<sup>3</sup> нейтрализованного гидролизата и 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Смесь кипятят в течение 2-х минут на электроплитке (началом кипения считается появление первого пузырька на поверхности раствора). По окончании кипячения колбу быстро охлаждают холодной водой до 20 °С, добавляют 10 см<sup>3</sup> 30 %-го раствора КJ и 10 см<sup>3</sup> 25 %-го раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и сразу же при непрерывном перемешивании титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до перехода коричневой окраски в желтую. Затем добавляют несколько капель 1,0 %-го раствора крахмала и медленно дотитровывают до полного исчезновения синей окраски. Раствор остается окрашенным в кремовый цвет, вследствие образования иодида меди (I).

В аналогичных условиях, но без гидролизата, проводят контрольный опыт.

### 3. Обработка результатов:

#### Соотношение меди, маннозы и ксилозы для анализа РВ по методу Макэна и Шоордя

Таблица 1

Разность расхода 0,1 моль/дм <sup>3</sup> раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , см <sup>3</sup>	Медь, г.	Манноза, ксилоза, мг
1,0	6,4	3,1 3,2
2,0	12,7	6,3 3,2
3,0	19,1	9,5 3,3
4,0	25,4	12,8 3,3

По разности расходов раствора тиосульфата натрия в контрольном и рабочем опытах (см<sup>3</sup>), с помощью приведенной выше эмпирической таблицы 1, находят количество моносахаридов в пробе гидролизата, взятой на анализ. В таблице приведены эмпирические данные по ксилозе и маннозе, используемые при анализе гидролизата легкогидролизуемых полисахаридов.

**Примечание:** В правой половине последней колонки приведена разность массы моносахаридов между соседними строками. Эти значения используют

для определения массы моносахаридов в том случае, когда разность объемов тиосульфата натрия, полученных экспериментально, имеет дробное значение (метод интерполяции). Например, разность между объемами тиосульфата натрия составляет 3,7 см<sup>3</sup> (3,0 + 0,7). Тогда, масса моносахаридов в гидролизате будет равна:

$$A = 9,5 + 3,3 \cdot 0,7 = 11,81$$

Массовую долю легкогидролизуемых полисахаридов в % к абсолютно сухой древесине, определяют по формуле:

$$\text{ЛГП} = \frac{A \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot 10 \cdot K_{\text{сух}}} \cdot k_{\text{л}}$$

где, А – масса моносахаридов, найденная по таблице, мг;

m – навеска абсолютно сухой древесины, г;

250 – объем полученного гидролизата, см<sup>3</sup>;

10 – объем нейтрализованного гидролизата, взятого на титрование, см<sup>3</sup>;

k<sub>л</sub> – коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды

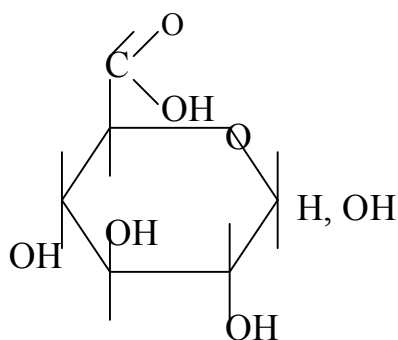
(k<sub>л</sub> = 0,89 для хвойных пород, k<sub>л</sub> = 0,88 для лиственных пород).

Пояснения к лабораторной работе и химические реакции см. выше.

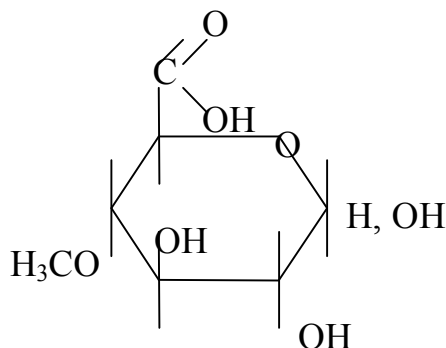
### 4.3. Уроновые кислоты

В состав кислых полисахаридов и полиуронидов древесины входят звенья гексуроновых кислот.

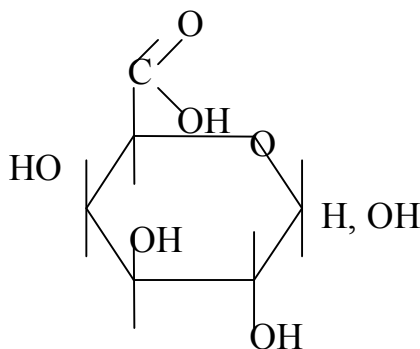
Уроновые кислоты представляют собой моносахариды, у которых вместо первичной спиртовой группы содержится карбоксильная группа. В продуктах гидролиза древесины наиболее часто встречаются следующие уроновые кислоты:



D – Глюкуроновая кислота



4 – O – метил – D – Глюкуронования кислота



D – галактуроновая кислота

Рис.10. Формулы уроновых кислот

Уроновые кислоты в древесине находятся в связанном виде. Глюкуроновая кислота входит в виде боковых звеньев в макромолекулу ксиланов, галакуроновая кислота участвует в образовании главной цепи пектиновой кислоты.

В древесине хвойных пород общее содержание уроновых кислот достигает 3-4 %, в лиственных 5-8 %.

#### 4.4. Определение содержания уроновых кислот

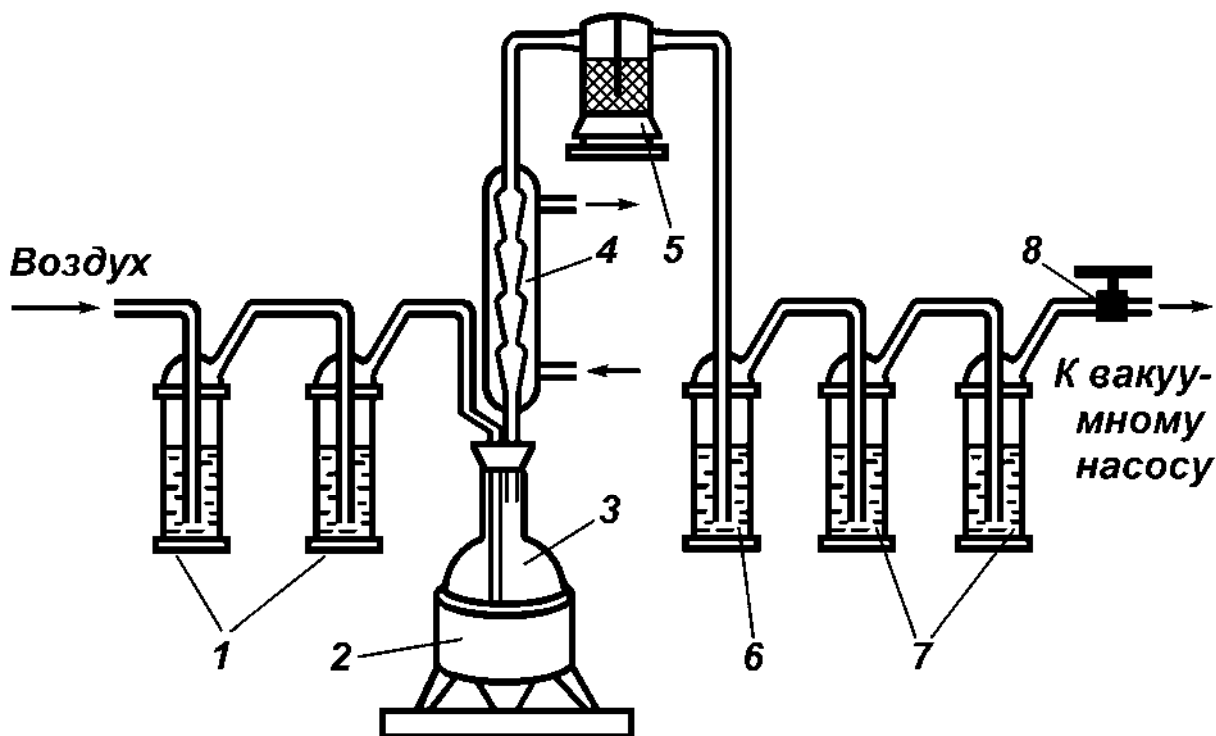


Рис. 11. Установка для определения уроновых кислот где, 1 – склянки с 40 % КОН для улавливания  $\text{CO}_2$  из воздуха;

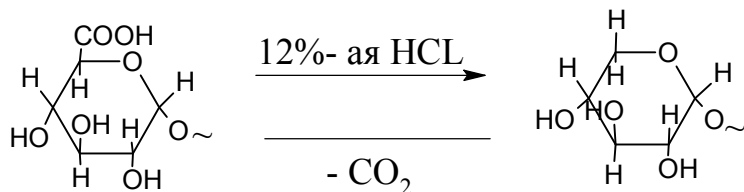
2 – колбонагреватель; 3 – реакционная колба;

4 – обратный холодильник; 5 – склянка Тищенко;

6 – склянка с водой для улавливания остаточного количества паров  $\text{HCl}$ ; 7 – склянки с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  для улавливания  $\text{CO}_2$ , выделившегося в процессе реакции; 8 – винтовой зажим.

В основе метода лежит реакция декарбоксилирования, которая происходит в кислой среде обычно (12 – 19 %  $\text{HCl}$ ), при повышенной температуре, при этом звенья уроновых кислот превращаются в пентозы.

Образующийся  $\text{CO}_2$  извлекают из реакционной смеси и улавливают (связывают со щелочью). По количеству связанной щелочи рассчитывают количество выделившегося  $\text{CO}_2$  и содержание уроновых кислот в древесине.



Звено  $\alpha$ -D-глюкуро-  
новой кислоты

декарбоксии-  
рование

карбанион,  
звено ксилозы

В данной методике через установку (рис. 11) для определения содержания уоновых кислот пропускают воздух, не содержащий  $\text{CO}_2$ . Для очистки воздуха от  $\text{CO}_2$  его пропускают через склянки для промывания газов 1 с

40%-м раствором КОН. Поглощение выделяющегося в реакционной колбе 3  $\text{CO}_2$  производят в двух склянках для промывания газов 7, содержащих 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Склянка Тищенко 5 заполнена гранулированным цинком для поглощения паров  $\text{HCl}$ , дополнительное поглощение паров  $\text{HCl}$  происходит в склянке 6, заполненной дистиллированной водой. Вакуумный насос обеспечивает ток воздуха через установку, скорость которого регулируется винтовым зажимом 8.

### Ход работы:

В две склянки для промывания газов 7 наливают по 100 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида бария и соединяют их с прибором. В круглодонную колбу 3 помещают навеску анализируемых воздушно-сухих опилок (лиственных пород – 1,5 г, хвойных – 2 г), заливают 100 см<sup>3</sup> 12% - ой соляной кислотой и добавляют кипелки для обеспечения равномерности кипения.

Присоединяют реакционную колбу к установке, помещают ее в колбонагреватель 2, и включают вакуумный насос таким образом, чтобы через установку проходил слабый ток воздуха (1-2 пузырька в минуту). Затем включают колбонагреватель и кипятят реакционную смесь в течение 2-х часов с момента начала кипения.

По истечении указанного времени выключают колбонагреватель и насос, закрывают винтовой зажим. Раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  с осадком из поглотительных склянок сливают в мерный цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 250 см<sup>3</sup>, закрывают цилиндр пробкой и дают осадку карбоната бария отстояться.

Отбирают 25 см<sup>3</sup> отстоявшейся прозрачной жидкости, переносят пипеткой в коническую колбу и титруют избыток  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,1 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислотой, применяя в качестве индикатора метилоранж. По бюретке определяют объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоты, пошедшей на титрование. Параллельно титруют 25 см<sup>3</sup> исходного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  для определения холостой пробы.

Содержание уроновых кислот в процентах от массы абсолютно сухой древесины рассчитывают по формуле:

$$Y = \frac{(V_0 - V) \cdot 200 \cdot 0,0097}{25 \cdot m \cdot K_{\text{сух}}} \cdot 100$$

где

$V_0$  – объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> HCL, израсходованный на титрование при холостом пробе, см<sup>3</sup>;

$V$  – объем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> HCL, израсходованный на титрование экспериментальной пробы, см<sup>3</sup>;

200 – объем раствора Ba(OH)<sub>2</sub>, взятый на анализ, см<sup>3</sup>;

25 – объем раствора Ba(OH)<sub>2</sub>, взятый на титрование, см<sup>3</sup>;

0,0097 – масса свободных уроновых кислот, эквивалентная 1 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора Ba(OH)<sub>2</sub>, г;

$m$  – масса абсолютно сухой навески, г.

## 5. Лигнин

Лигнин – это ароматическая часть древесины. Представляет собой смесь полимеров родственного строения и химического состава. Основным структурным элементом лигнина являются **фенилпропановые единицы** (ФПЕ), соединенные между собой различными химическими (ковалентными) связями.

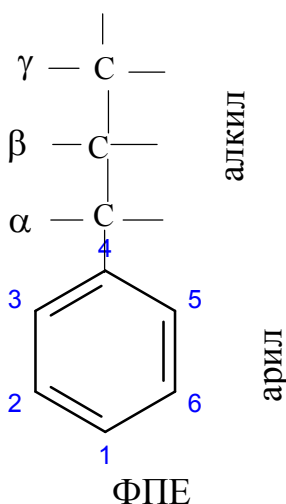


Рис.12 Фенилпропановая единица

Фенилпропановые единицы бывают трех видов: гидроксифенилпропановые единицы (H), гваяцилпропановые единицы (G) и сиренгилпропановые единицы (S).



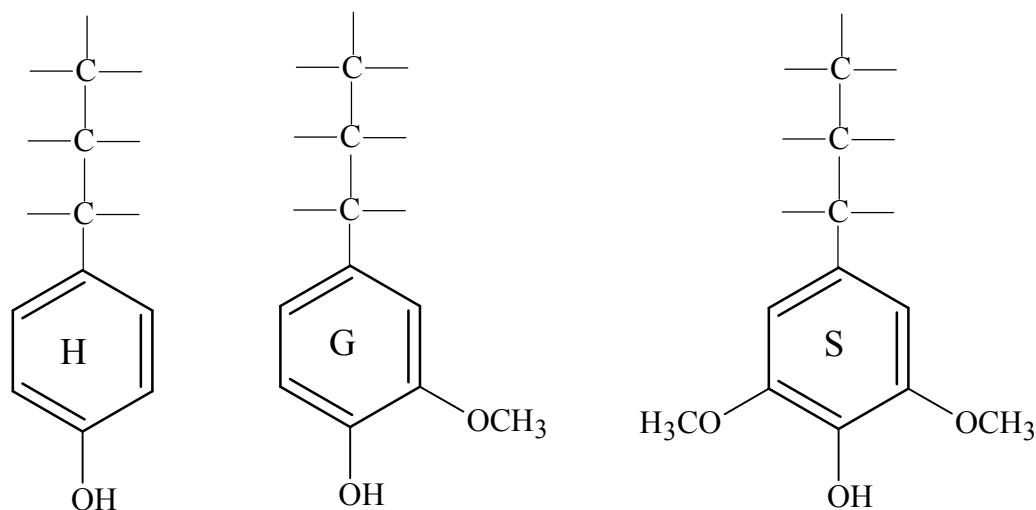


Рис. 13. Фенилпропановые единицы лигнина

Древесина хвойных и лиственных пород отличается по содержанию лигнина, а также по его качественному составу. Массовая доля лигнина в древесине хвойных пород составляет в среднем 27 – 30 %, а в древесине лиственных пород – 18 -24 %.

У хвойных пород преобладают гваяцилпропановые единицы, а у лиственных сирингилпропановые единицы.

Лигнин имеет ароматическую природу, что было доказано химическими и физическими методами. Лигнин, в отличие от полисахаридов, – полифункциональный полимер. Содержит группы: метоксильные, гидроксильные (фенольные и алифатические), карбонильные (альдегидные и кетонные), карбоксильные, а также двойные связи алкенового типа. Для функциональных групп лигнина характерны все свойства и закономерности химических реакций, известные в органической химии. Эти реакции используются для количественного определения функциональных групп. Однако в последнее время все большее распространение приобретают различные спектроскопические методы анализа.

**Метоксильные группы (-OCH<sub>3</sub>).** В лигнинах хвойных пород массовая доля метоксильных групп составляет 15 - 17 %, в лигнинах лиственных пород – до 20 – 22 %. Содержание метоксильных групп служит критерием чистоты препаратов лигнина. Метоксильные группы находятся в 3 и 5 положениях ФПЕ.

**Гидроксильные группы (-OH).** Они в лигнине не одинаковы – присутствуют фенольные и алифатические. Фенольные OH-группы находятся в бензольном кольце у С<sub>4</sub>, а алифатические – в пропановой цепи в α и γ положениях. Фенольные гидроксильные группы делятся на свободные и связанные (то есть образуют связи с другими ФПЕ). Общее содержание свободных гидроксильных групп составляет примерно 1,1 – 1,2 группы на ФПЕ, что соответствует их массовой доле примерно 10 – 11 %.

**Карбонильные группы (-C=O).** Они могут быть альдегидными и кетонными. Общее содержание карбонильных групп в лигнинах составляет в

среднем 0,2 группы на ФПЕ (2-3 %). Альдегидные группы находятся в  $\gamma$  положении, а кетонные в  $\alpha$  и  $\beta$  положениях.

**Двойные связи (-СН=СН -)** алкенового типа находятся в пропановых цепях в положении  $\alpha$ ,  $\beta$  числом около 0,1 на ФПЕ. Они присутствуют в лигнине, главным образом.  $\alpha$ ,  $\beta$  –двойные связи сопряжены с бензольным кольцом.

**Карбоксильные группы (-СООН)** в природном лигнине присутствуют лишь в очень небольшом количестве – до 0,05 на ФПЕ. В природном лигнине карбоксильные группы имеют алифатический характер и находятся в  $\gamma$  – положении пропановой единицы.

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

### 5.1. Основные типы связей в димерных структурах лигнина

Природный лигнин в древесине – это пространственный сетчатый полимер, поэтому для него характерно многообразие связей.

Все связи в лигнине подразделяют на две группы (рис. 14).

#### **Простые эфирные связи.**

У лигнина возможны три типа простых эфирных связей: алкил – О – арил, арил – О – арил, алкил – О – алкил, из них главными являются алкил – О – арил  $\beta$  – О – 4 и  $\alpha$  – О – 4 при этом преобладающей связью оказывается связь  $\beta$  – О – 4 (рис. 14.1) В лигнинах хвойной древесины таких связей содержится около 30-50 %, а в лиственной древесине их содержание достигает 60 %. Связь  $\alpha$  – О – 4 (рис. 14. II) присутствует в небольшом количестве, до 8 – 10%. Простые эфирные связи арил – О – арил ( 4 – О – 5) и алкил –О – алкил ( $\alpha$  – О –  $\gamma$ ,  $\gamma$  – О -  $\gamma$ ) составляют в лигнинах хвойных и лиственных пород относительно небольшую долю.

#### **Углерод – углеродные связи.**

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

- алкил – арил ;
- арил – арил;
- алкил – алкил.

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

#### 1. Связь алкил – арил.

Основным видом такой связи является связь  $\beta$ -5 (схема 14. III), содержится в лигнине около 10 - 15 %.

#### 2. Связи арил - арил.

Эти связи представлены главным образом бифенильными структурами со связью 5-5 (рис 14. IV), содержание в лигнине составляет 3 – 9 %. Остальные типы связей встречаются значительно реже.

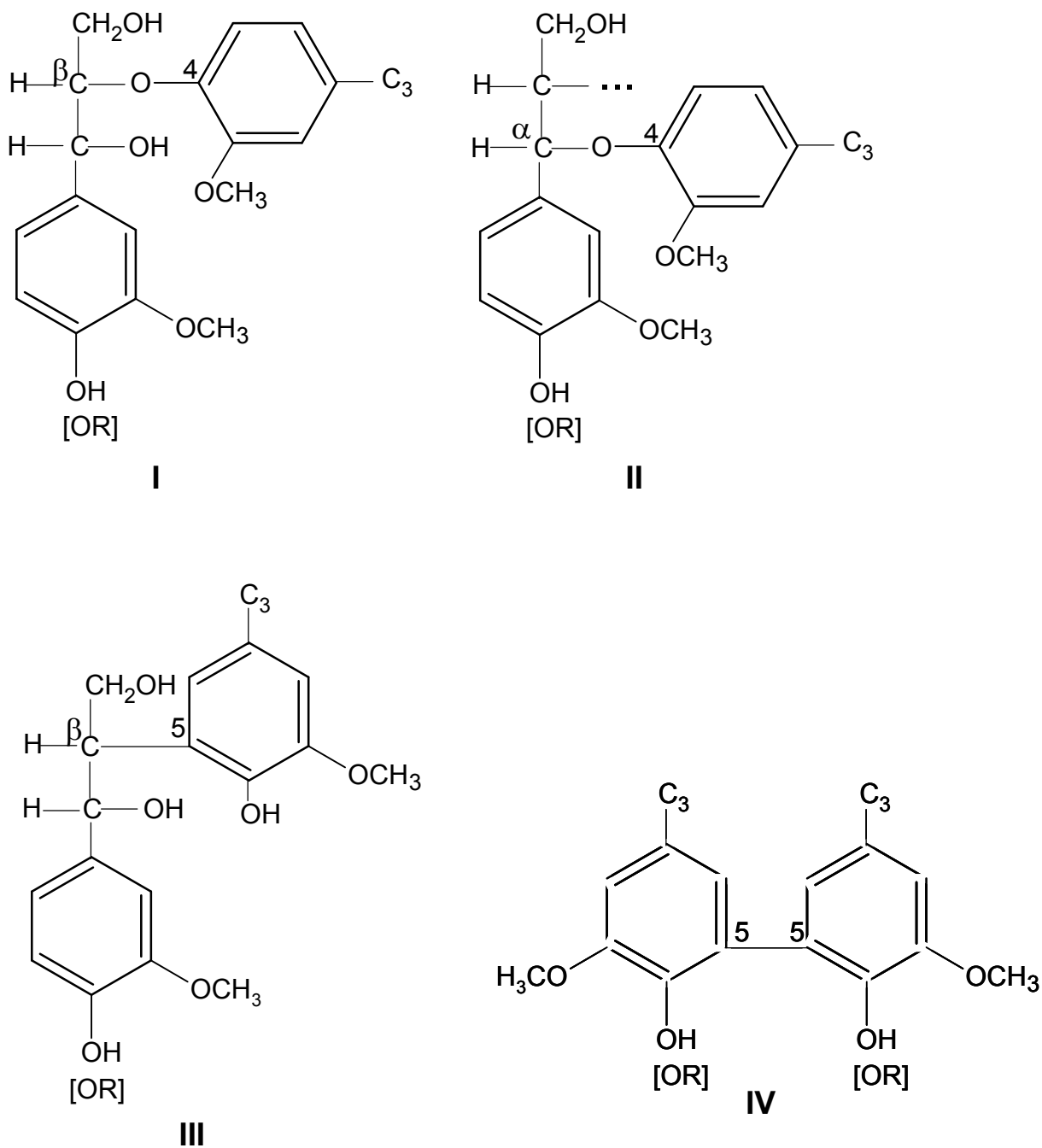


Рис. 14. Основные типы связей и димерных структур в лигнине:  
 - кислород – углеродные (простые эфирные) связи C-O-C (их обозначают также C-O-C', чтобы подчеркнуть принадлежность двух атомов углерода разным структурным единицам);  
 - углерод – углеродные связи C-C (или C-C').

## 5.2. Определение лигнина сернокислым методом

Определение массовой доли лигнина в древесине является прямым количественным методом, так как основан на его извлечении в виде твердого остатка после гидролиза углеводной части и удаления экстрактивных веществ органическими растворителями.

Гидролиз полисахаридов древесины серной кислотой осуществляется в две стадии. В первой стадии действуют на древесину 72 %-ой серной кислотой, а затем разбавленной кислотой при нагревании для превращения олигосахаридов в моносахариды.

### Методика анализа

Навеску воздушно-сухих предварительно обессмоленных опилок (около 0,5 г) помещают в коническую колбу и обрабатывают 8 см<sup>3</sup> 72 %-ой серной кислотой. Колбу с содержимым выдерживают при температуре 24-25 °С в течение 2,5 часов, периодически перемешивая содержимое колбы во избежание образования комков. Затем к смеси лигнина с серной кислотой приливают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и кипятят на плитке в течение часа в колбе с обратным холодильником. Раствор с осадком лигнина фильтруют через предварительно взвешенный бумажный фильтр.

Лигнин на фильтре промывают многократно горячей дистиллированной водой до полного удаления кислоты, используя в качестве индикатора метилоранж (переход от красной до желтой окраски).

Фильтр с осадком высушивают при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Массовую долю лигнина (Л), % от абсолютно сухой древесины вычисляют по формуле:

$$Л = \frac{(m_2 - m_1)}{m \cdot K_{\text{сух}}} \cdot 100$$

где:

- m – масса воздушно сухой навески древесины, г;
- m<sub>1</sub> – масса абсолютно сухого фильтра, г;
- m<sub>2</sub> – масса фильтра с абсолютно сухим лигнином, г;
- K<sub>сух</sub> – коэффициент сухости.

### *Пояснения к лабораторной работе.*

1. При выдерживании в течение 2,5 час колбы с навеской древесных опилок и 72 %-ой серной кислотой происходят последовательно процессы набухания, растворения и частичного гидролиза углеводной части древесины (целлюлозы и гемицеллюлоз).

Поскольку реакция гидролиза протекает в условиях острого недостатка воды (28 %), она никогда не может дойти до конца, то

есть до моносахаридов. Даже если образовались моносахариды, они тут же вступают в реакцию обратную гидролизу, то есть в реакцию *реверсии* (уравнения реакции гидролиза и реверсии, см в разделе пособия: легко- и трудногидролизуемые полисахариды древесины)

2. При добавлении в реакционную колбу 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды происходит разбавление серной кислоты до 3% -ой концентрации и процесс гидролиза из условий действия концентрированной кислоты переходит в условия действия разбавленной кислоты, при этом скорость реакции гидролиза значительно снижается. Для увеличения скорости реакции необходимо повышение температуры, для чего колбу кипятят на плитке в течение часа. Происходит реакция *инверсии* полисахаридов (дополнительный гидролиз). Все олигосахариды переходят в раствор в виде моносахаридов, а лигнин остается в виде «негидролизуемого» остатка.

## 6. Экстрактивные вещества

### 6.1. Понятие об экстрактивных веществах древесины

Экстрактивные вещества – это вещества, которые можно извлекать (экстрагировать) из древесины нейтральными растворителями. Нейтральные растворители – это растворители, не вступающие в химические взаимодействия с извлекаемыми соединениями (вода и некоторые органические растворители). Экстрактивные вещества содержатся главным образом в полостях клеток и в межклеточных пространствах, а также могут пропитывать и клеточные стенки.

Содержание экстрактивных веществ в древесине значительно колеблется и зависит от породы, возраста, условий произрастания и других факторов. В древесине пород умеренной климатической зоны содержание экстрактивных веществ невелико, в среднем 3..4% (за исключением дуба и лиственницы, в древесине которых много водорастворимых веществ).

Несмотря на небольшое содержание, роль экстрактивных веществ в древесине очень велика. Они участвуют в процессах фотосинтеза и дыхания, являются участниками реакций биосинтеза, служат резервными питательными веществами, а также выполняют защитные функции. В связи с разнообразием выполняемых ими функций, распределение экстрактивных веществ в дереве неоднородно, а их состав весьма разнообразен. Листья, кора и корни имеют более высокое содержание экстрактивных веществ, чем древесина ствола.

Экстрактивные вещества имеют важное значение в технологии химической переработки древесины. В лесохимических производствах и побочных производствах получения целлюлозы щелочными методами они служат источником получения дополнительных ценных продуктов (канифоли, скипидара и других).

В то же время в целлюлозно-бумажной промышленности они могут вызывать так называемые «смоляные затруднения».

Вследствие разнообразия состава и строения экстрактивных веществ для них практически невозможно предложить единую классификацию. При их подразделении на отдельные группы обычно используют особенности химического строения и некоторые физико-химические свойства.

По методу выделения экстрактивные вещества подразделяют на водорастворимые, растворимые в органических растворителях (смолы) и летучие с паром (рис. 15).

По растворяющей способности, наиболее часто применяемые для определения экстрактивных веществ органические растворители можно расположить в следующий ряд: петролейный эфир < диэтиловый эфир < толуол < дихлорметан, дихлорэтан < ацетон < этанол. Ни один из растворителей в отдельности экстрактивные вещества полностью не извлекает. Смеси растворителей более эффективны, чем индивидуальные растворители.

Количество растворимых веществ можно осуществить двумя способами: взвешиванием сухого экстракта после отгонки растворителя и по уменьшению массы древесины после экстрагирования. Второй способ является менее точным из-за удержания древесиной остатков растворителя.

## **6.2. Определение экстрактивных веществ растворимых органическими растворителями. Аппарат Сокслета**

При определении веществ, растворимых в органических растворителях, для экстрагирования используют специальные аппараты – аппараты Сокслета. Аппарат Сокслета (рис. 16) состоит из колбы для растворителя 1 вместимостью 250 см<sup>3</sup>, насадки для экстрагирования (насадки Сокслета) 2 вместимостью 100 см<sup>3</sup> с сифонной трубкой 3 и обратного холодильника 4. Все части аппарата соединены шлифами.

Высокая эффективность экстрагирования обеспечивается многократным чередованием сливов растворителя через сифон и наполнений насадки для экстрагирования свежим растворителем.

Материал, подвергаемый обработке растворителем, в измельченном виде (опилки) помещают в гильзы из фильтровальной бумаги.

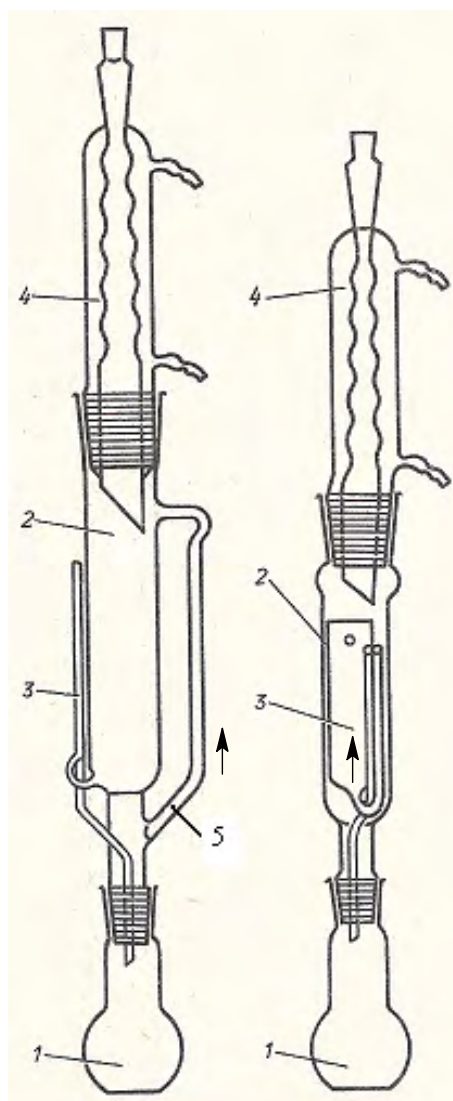


Рис. 16. Аппараты Сокслета для экстрагирования  
 1 – колба для растворителя; 2 - насадка для растворителя (насадка Сокслета); 3 - сифонная трубка; 4 – обратный холодильник.

### 6.2.1. Методика анализа в аппарате Сокслета

Навеску воздушно-сухих опилок около 1 г взвешивают с погрешностью 0,0002 г, помещают в гильзу из обессмоленной фильтровальной бумаги. Гильзу с опилками помещают в насадку для экстрагирования, причем уровень опилок в гильзе должен быть на 1-1,5 см ниже уровня сифонной трубки. В колбу для растворителя наливают петролейный эфир в количестве, равном 1,5 объема насадки экстрактора. Соединяют насадку экстрактора с обратным холодильником и колбой, ставят на электрическую плитку и подают охлаждающую воду в рубашку обратного холодильника. Процесс экстрагирования заканчивают по достижении 3-х сливов через сифонную трубку.

По окончании экстрагирования аппарат Сокслета разбирают и извлекают гильзу из экстрактора. Затем отгоняют растворитель, собирая его в насадке Сокслета. Растворитель сливают в специальные емкости. Экстракт, остающийся в колбе ( $5 - 7 \text{ см}^3$ ), переливают в предварительно высушенный до постоянной массы бюкс и отгоняют растворитель. Бюкс с экстрактивными веществами (смолой) сушат в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю экстрактивных веществ, к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле, %:

$$E = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – масса колбы со смолой, г;

$m$  – масса пустой колбы, г;

$g$  – масса абсолютно сухой навески древесины, г.

По полученному результату рассчитывают коэффициент экстрагирования

$$K_9 = \frac{100 - E}{100}.$$

### **6.3. Методика анализа водорастворимых веществ горячей водой**

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу вместимостью  $150 \text{ см}^3$  и заливают  $50 \text{ см}^3$  горячей дистиллированной воды. К колбе присоединяют обратный холодильник и помещают её в кипящую баню. Экстрагирование проводят в течение 2 ч.

По окончании кипячения содержимое колбы фильтруют через взвешенный фильтр, промывают опилки  $500 \text{ см}^3$  горячей дистиллированной воды, смывая при этом опилки из колбы. Фильтр с опилками сушат в сушильном шкафу при температуре  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ , и после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в горячей воде, в % по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по уменьшению массы древесины по формуле:

$$E = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с опилками, г;

$m$  – масса пустого фильтра, г;

$g$  – масса абсолютно сухой навески древесины, г.



## 7. Вопросы контрольных коллоквиумов

### Коллоквиум 1. Строение и химический анализ древесины

1. Макроскопическое строение ствола дерева, основные его части и их [Микроскопическое (анатомическое) строение древесины хвойных и лиственных пород [1], с. 194-204; [2], с. 185-195; 3, с.10-25.
2. Химический состав древесины (схема и комментарии к ней) [1], с. 183-191; [2], с. 174-182; 3, с. 56-61.
3. Влажность древесины, виды влажности [1], с. 259-261; [2], с. 250-252; 3, 71-73.
4. Целлюлоза, химическое строение. Определение целлюлозы азотно-спиртовым методом [1], с. 225-228; [2], с. 216-219; [3], с.96-98, 106-107.

### Коллоквиум 2. Полисахариды

1. Классификация полисахаридов древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы и водорастворимые полисахариды: пентозаны, гексозаны и полиуронаны). Понятие о холоцеллюлозе. [1], с. 268-269, 274; [2], с. 259-260, 265; 3, с. 92-96.
2. Гидролиз полисахаридов древесины в кислой среде; основные факторы, влияющие на гидролиз. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды древесины. Определение легкогидролизуемых полисахаридов [1], с. 283-285, 287-296; [2], с. 274-276, 278-287; [3], с. 130-138.
3. Полиурониды в древесине. Понятие о пектиновых веществах. Уроновые кислоты и их определение [1], с. 319-324; [2], с. 310-315; 3, с. 121-123.

### Коллоквиум 3. Лигнин

1. Лигнин, строение и функциональные группы, основные типы связей между мономерными звеньями ( $\beta - O - 4$ ,  $\beta - 5$ ). [1], с. 362-364, 376 - 390; [2], с. 353-355, 367-381.
2. Методы определения в лигнина древесины. Сернокислотный метод определения лигнина [1], с. 366-367, 373-375; [2], с. 357-358, 364-366; [3], с.157-159,161-164.

### Коллоквиум 4. Экстрактивные вещества древесины.

1. Экстрактивные вещества и их классификация. [1], с. 496-499; [2], с. 487 - 490.
2. Экстрактивные вещества, растворимые в органических растворителях (гидрофобные) [1], с. 505-506, 508-509, 512-519; [2], с. 496-497, 499-500, 503-510; [3], с.75-77.
3. Методика экстрагирования древесных смол в аппарате Сокслета [3], с.78-80.
4. Водорастворимые (гидрофильные) экстрактивные вещества древесины, метод их определения [1], с. 519, 521 - 526; [2], с. 510, 512-517; [3], с. 82-82.

## Библиографический список

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник. 2-е изд., испр. – СПб.: «Лань», 2010. – 624 с.
2. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник. – СПб.: СПб ЛТА, 1999. – 628 с.
3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

## Содержание

Введение.....	3
1. Строение древесины.....	-
1.1. Макроскопическое строение.....	-
1.2. Микроскопическое строение древесины.....	5
1.2.1. Исследование срезов древесины хвойных пород.....	-
1.2.2. Исследование срезов древесины лиственных пород.....	9
1.3. Микроскопическое исследование древесных целлюлозных волокон.....	11
2. Влажность древесины.....	12
2.1. Определение влажности древесных опилок ускоренным методом.....	13
3. Определение содержания целлюлозы в древесине.....	14
3.1. Определение содержания целлюлозы в древесных опилках азотно-спиртовым методом.....	15
4. Полисахариды древесины.....	16
4.1. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды древесины.....	17
4.2. Определение легкогидролизуемых полисахаридов древесины.....	21
4.3. Уроновые кислоты.....	23
4.4. Определение содержания уроновых кислот.....	24
5. Лигнин.....	26
5.1. Основные типы связей в димерных структурах лигнина.....	28
5.2. Определение лигнина серноокислым методом.....	30
6. Экстрактивные вещества.....	31
6.1. Понятие об экстрактивных веществах древесины.....	-
6.2. Определение экстрактивных веществ растворимых органическими растворителями. Аппарат Сокслета.....	33
6.2.1. Методика анализа в аппарате Сокслета.....	34
6.3. Методика анализа водорастворимых веществ горячей водой.....	35
7. Вопросы контрольных коллоквиумов.....	36
Библиографический список.....	37

Учебное издание

Алиев Ризо Гуламович  
Павлова Елена Анатольевна  
Терентьева Эльвира Петровна  
Удовенко Нина Константиновна

**ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ  
И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

**Часть 2.**

**Строение и химия древесины и ее компонентов**

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор Т.А.Смирнова

Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2011 г., поз. 94

---

Подп. к печати 29.09.11

Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. 2,5 печ. л.

2,5 уч. изд. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 94 Цена «С». Заказ

---

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