

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Уральский государственный лесотехнический университет»  
(УГЛТУ)

А. В. Вураско  
А. Л. Шерстобитов

# **ХИМИЯ И ФИЗИКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Учебное пособие

Екатеринбург  
УГЛТУ  
2026

УДК 630.86(075.8)

ББК 35.76я73

В89

Рецензенты:

Кафедра технологии бумаги и картона Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», д-р техн. наук *Е. Г. Смирнова*;

*А. Г. Тягунов*, профессор кафедры полиграфии и web-дизайна радиотехнического института Уральского федерального университета имени первого Президента России *Б. Н. Ельцина*», д-р техн. наук

**Вураско, Алеся Валерьевна.**

В89 Химия и физика растительного сырья : учебное пособие / А. В. Вураско, А. Л. Шерстобитов ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский государственный лесотехнический университет. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2026. – 130 с.

ISBN 978-5-94984-979-8

Учебное пособие предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Химия и физика растительного сырья». Пособие является непосредственным продолжением теоретического курса химических дисциплин и позволяет обучающимся познать теоретические основы и приобрести практические навыки в области химической переработки растительного сырья.

Пособие состоит из двух частей – теоретической и практической. В теоретической части описаны анатомическое строение и химический состав лиственных и хвойных пород древесины, химическое строение и свойства основных компонентов древесины, проблемы комплексного использования растительного сырья. Практическая часть посвящена вопросам, связанным с микроскопическим и компонентным анализом древесины, структурным и функциональным анализом ее основных компонентов – целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнинов и экстрактивных веществ.

Учебное пособие в рамках учебной программы направлено организовать самостоятельную работу студентов как для углубленной проработки дисциплины, так и для выполнения научно-исследовательских работ.

Издается по решению редакционно-издательского совета Уральского государственного лесотехнического университета.

УДК 630.86(075.8)

ББК 35.76я73

ISBN 978-5-94984-979-8

© ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», 2026

## ВВЕДЕНИЕ

Под растительным сырьем подразумевают древесные (древесина и кустарники) и недревесные (однолетние и многолетние травянистые растения, в том числе побочные продукты сельского хозяйства). Растительное сырье представляет собой уникальный многокомпонентный полимерный комплекс, образовавшийся путем длительной эволюции. Древесина и другие растительные материалы могут служить возобновляемым сырьем для промышленного органического и биохимического синтезов, для производства бумаги и картона, мономеров и олигомеров, предназначенных для получения крупнотоннажных пластмасс, волокон, каучуков, ценных пищевых и кормовых продуктов, активных углей, биологически активных препаратов, моторного топлива и т. д.

Современные технологии переработки растительного сырья должны базироваться на принципах «зеленой химии», т. е. при минимальном ущербе для окружающей среды. Создание новых комплексных способов утилизации всей биомассы дерева, включая экстрактивные вещества, смолы, кору, зелень, ветви, корни, и изыскание рациональных путей максимального использования отдельных компонентов в соответствии с их ценностью требуют углубленных знаний структуры и строения растительной ткани и отдельных компонентов растений, анатомического и морфологического состава, а также их химического строения.

# 1. АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛИСТВЕННЫХ И ХВОЙНЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ

## 1.1. Виды растительного сырья

Источником растительного сырья для химической переработки служат семенные растения. Основными составляющими любого семенного растения являются стебель, лист и корень. В соответствии с разделением стеблей на деревянистый и травянистый типы различают *древесные* и *травянистые* растения [1]. К древесным растениям относят деревья и кустарники. Все древесные растения удовлетворяют четырем условиям:

- обладают проводящей системой;
- являются многолетними;
- имеют твердые, чаще прямостоячие стебли, не отмирающие на зиму;
- характерен прирост в толщину, кроме первичного прироста с кончиков главного и боковых стеблей (верхушечный рост).

*Деревья* – многолетние растения, имеющие хорошо выраженный ствол (деревянистый стебель) с верхушечным побегом, корневую систему и ветви, образующие крону. Для ствола, ветвей, корней характерно одревеснение, вызываемое лигнификацией – отложением лигнина, придающего жесткость древесной ткани.

Высота деревьев может достигать 100 и более метров при диаметре в несколько метров. По высоте различают деревья первой (более 25 м), второй (15...25 м), третьей (7...15 м) величины и низкие (обычно 5...7 м). В особо благоприятных условиях могут вырастать гигантские деревья, например эвкалипты. Возраст деревьев может достигать нескольких сотен и даже тысяч лет, например, у африканских баобабов 4000...5000 лет, дуба – до 2000, ели – до 1200, лиственницы – 600...950, сосны – 570, березы – 120 лет.

У древесных растений различают хвойные и лиственные древесные породы. Они отличаются свойствами и строением древесины. Хвойные древесные породы относятся к классу хвойных (*Coniferopsida*, или *Pinopsida*) отделу голосеменных. Хвойные насчитывают семь семейств, около 55 родов и 600 видов. Представители

хвойных пород – это главным образом деревья высотой от 10...15 до 100 м, реже кустарники. Большинство хвойных деревьев вечнозеленые за исключением немногих, сбрасывающих хвою на зиму, например лиственница (род *Larix*), которая является основной лесообразующей породой России.

Лиственные древесные породы относятся к классу двудольных (*Dicotyledones*) отделу покрытосеменных. Они очень разнообразны и распространены во всех лесных районах мира. Число видов лиственных деревьев значительно превышает число видов хвойных и по разным данным составляет от 12000 до 30000. Особенно распространены и разнообразны они в тропической зоне, где образуют тропические леса. Широко используется древесина эвкалипта. Имеются эвкалиптовые плантации, срок спелости которых от 30 лет. В России используют в основном осину, тополь, березу, на Западе – вяз, бук, дуб, граб, клен.

Лиственные деревья могут быть листопадными, сбрасывающими листву зимой (в умеренном климате) или в сухой сезон (в тропическом климате), и вечнозелеными (в тропиках и субтропиках).

**Кустарники** также имеют одревесневшие надземные части, но в отличие от деревьев у них отсутствует главный ствол и ветвление начинается от поверхности почвы. Высота кустарников не превышает 4...6 м, продолжительность жизни может достигать нескольких сотен лет, но у отдельных стволиков она составляет от 10 до 40 лет. Широко используются кустарники в районах с отсутствием древостоев, особенно это относится к древесине акации [1–3].

**Травянистые растения** характеризуются наличием недревесневших стеблей (вследствие меньшей степени лигнификации клеточных оболочек). Надземные части (стебель, листья) у них отмирают к концу вегетационного периода. Различают однолетние, двулетние и многолетние травянистые растения. Кроме древесины, в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в гидролизных производствах используется различное недревесное сырье, так называемое однолетнее сырье (т.е. заготавливаемое сезонно). Применение недревесного сырья, в том числе отходов сельского хозяйства, особенно важно для стран с ограниченными лесными ресурсами. Ежегодные потенциальные ресурсы недревесного растительного сырья (включая сельскохозяйственное) составляют около 1 млрд т.

## 1.2. Строение древесины

### 1.2.1. Макроскопическое строение древесины

Макроскопические исследования можно проводить невооруженным глазом или используя лупу. Макроскопические исследования строения ствола и его тканей изучают на трех срезах (рис. 1.1): поперечном (плоскость разреза проходит перпендикулярно оси ствола) и двух продольных, параллельных оси ствола, т. е. радиальном R (плоскость разреза проходит вдоль ствола по радиусу) и тангенциальном T (плоскость разреза проходит вдоль ствола по хорде, т. е. перпендикулярно радиусу).

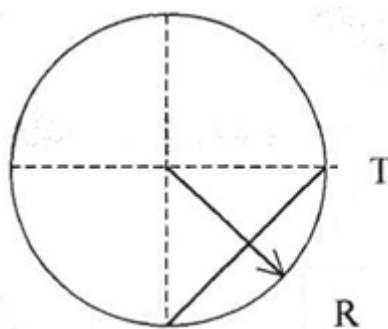


Рис. 1.1. Схематическое изображение срезов древесины

Наибольшую долю массы древесины составляет ствол (60...90 %), затем крона и корни (по 5...20 %). Соотношение между частями изменяется в зависимости от древесной породы, возраста деревьев и условий их произрастания. Схема строения древесного растения приведена на рис. 1.2 [2, 3].

**Корневая система.** Через корни из почвы поступает вода с минеральными веществами; корни придают дереву устойчивость. Совокупность всех корней дерева составляет его корневую систему. У деревьев в корневой системе хорошо выражен основной корень, который по мере роста ветвится, образуя боковые корни. Диаметр корневой системы в два – пять раз превышает диаметр кроны и составляет в среднем от 6 до 18 м.

**Крона.** В состав кроны входят ветви, хотя фактически они являются продолжением ствола и его проводящей системы. В зеленых частях кроны (листве, хвое) идут процессы фотосинтеза.

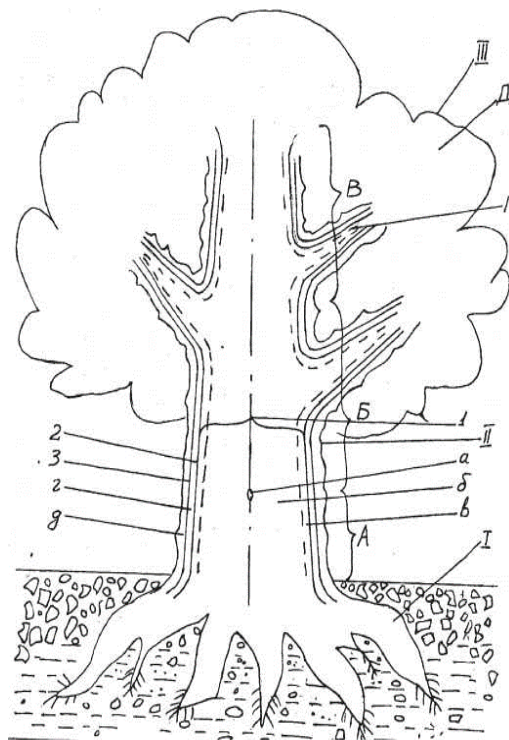


Рис. 1.2. Схема строения древесного растения:

- I* – корни; *II* – ствол (*A* – комлевая часть; *B* – срединная часть; *B* – верхняя часть); *III* – крона (*Г* – ветви и сучья; *Д* – зелень);  
 1 – древесина (*a* – сердцевина, *б* – ядро, *в* – заболонь);  
 2 – камбий; 3 – кора (*г* – луб, *д* – корка)

**Ствол.** Ствол при жизни дерева служит для проведения воды и питательных веществ, хранения резервных питательных веществ и поддержания кроны. У большинства хвойных пород основная ось дерева хорошо выражена, а у лиственных деревьев главная ось теряется среди боковых ветвей. Форма ствола взрослого дерева ниже кроны близка к цилиндрической, а в самой кроне ствол имеет форму конуса.

У деревьев, выросших в сомкнутом древостое, ствол высокий, по своей форме наиболее приближается к цилиндру и имеет мало сучьев, а крона высоко расположена над землей. Одиночные деревья имеют относительно невысокий сбежистый ствол (т. е. постепенно, но значительно утолщающийся книзу) и раскидистую крону с низко расположенными сучьями. В соответствии с этими особенностями ствол подразделяют на комлевую (нижнюю) часть, или комель, среднюю часть и вершину. Эти части несколько различаются по физико-механическим свойствам [2, 3].

Основное промышленное значение для механической и химической переработки имеет древесина ствола. Крона и корни почти

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

На поперечном срезе ствола древесного растения можно выделить следующие зоны (рис. 1.3):

– *сердцевина*, состоящая в основном из живых клеток, образующаяся за счет деления клеток верхушечной образовательной ткани при росте дерева в высоту;

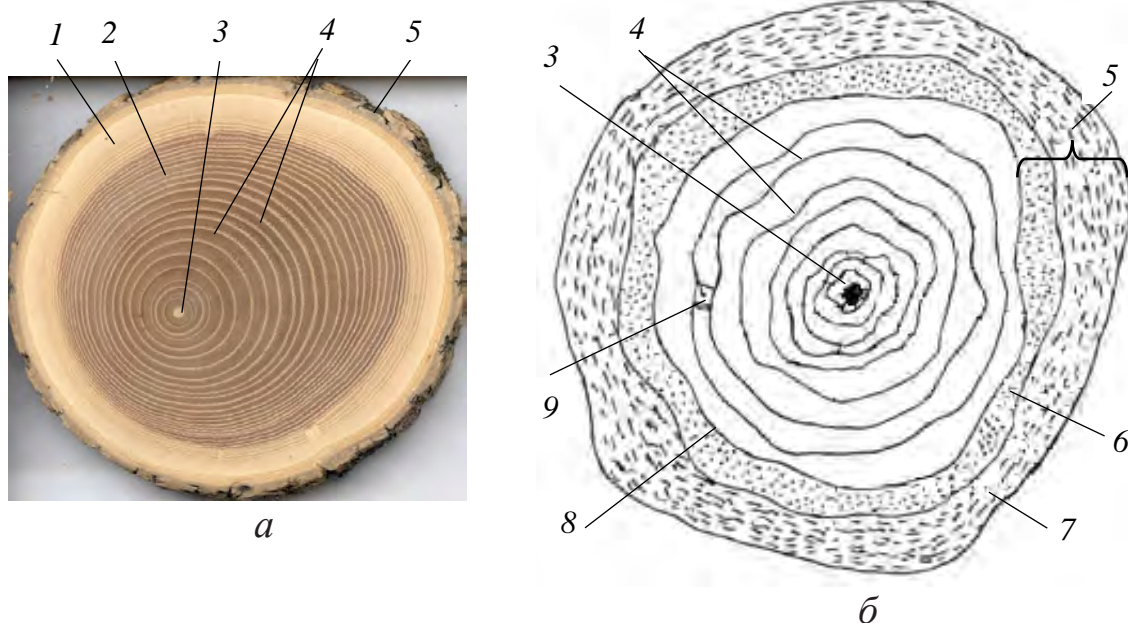


Рис. 1.3. Схема макростроения древесины:

*а* – фотография поперечного среза; *б* – схема поперечного среза;  
 1 – заболонь; 2 – ядро; 3 – сердцевина; 4 – годовичные слои (кольца); 5 – кора;  
 6 – луб; 7 – корка; 8 – камбий; 9 – смоляной ход

– *ядро* – наиболее старая по времени образования зона древесины (ксилема), имеющая в большинстве случаев более темную окраску за счет высокого содержания в ней экстрактивных веществ и состоящая в основном из мертвых клеток;

– *заболонь* – периферийная часть древесины, более молодая по сравнению с ядром и содержащая большое количество живых клеточных элементов, выполняет проводящую функцию от корневой системы к кроне дерева;

– *камбий* – одноклеточный слой живых клеток, поочередно делящихся в сторону заболони и в сторону луба, обеспечивает рост дерева в толщину;

– *луб* – непосредственно примыкающий к камбию внутренний слой коры (*флоэма*), состоящий в основном из живых клеток, выполняет проводящую функцию от кроны дерева к его корневой системе;

– *корка* – периферийный слой коры, состоящий из мертвой пробковой ткани, выполняет защитную функцию.

*Ксилема* – (от греческого «ксилон» – дерево) – вторичная древесная ткань, выполняющая основные функции: проводящую, механическую, запасную. Ксилема образуется в результате прироста ствола в толщину благодаря деятельности тонкого слоя живых клеток – камбия.

Кроме перечисленных зон, на поперечном разрезе видны концентрические слои, расположенные вокруг сердцевины. Эти образования представляют собой ежегодный прирост древесины и называются *годовыми кольцами*. Ширина годовых слоев зависит от породы, условий роста, положения в стволе. У одной и той же породы ширина годовых слоев может быть различной. При неблагоприятных условиях роста (засуха, морозы, недостаток питательных веществ, заболоченные почвы) образуются узкие годовые слои.

На поперечном разрезе некоторых пород хорошо видны невооруженным глазом светлые, часто блестящие, направленные от сердцевины к коре линии – *сердцевинные лучи*. Они состоят из паренхимных клеток, которые играют роль запасной ткани и служат для проведения воды и питательных веществ в радиальном направлении. На поперечном разрезе сердцевинные лучи имеют вид линий, расходящихся в виде лучей по радиусу. На продольном тангенциальном разрезе лучи имеют вид линий, расположенных вдоль ствола, а на продольном радиальном разрезе – форму полос, расположенных в радиальной плоскости (рис. 1.4).

Различают *простые* и *сложные* лучи. Простые лучи состоят из живых клеток, расположенных вытянутой стороной в радиальном направлении. На радиальном разрезе хвойной древесины можно видеть, что верхний и нижний ряды клеток луба состоят из мертвых

клеток с небольшими окаймленными порами. Такие же мелкие окаймленные поры имеются в стенках примыкающих трахеид.

Наружные стенки этих клеток могут изгибаться, а внутри (например, у сосны) иметь характерные утолщения и зубцы. Эти мертвые клетки служат для проведения по лучу воды поперек волокон. Поэтому они называются поперечными, или лучевыми, трахеидами.

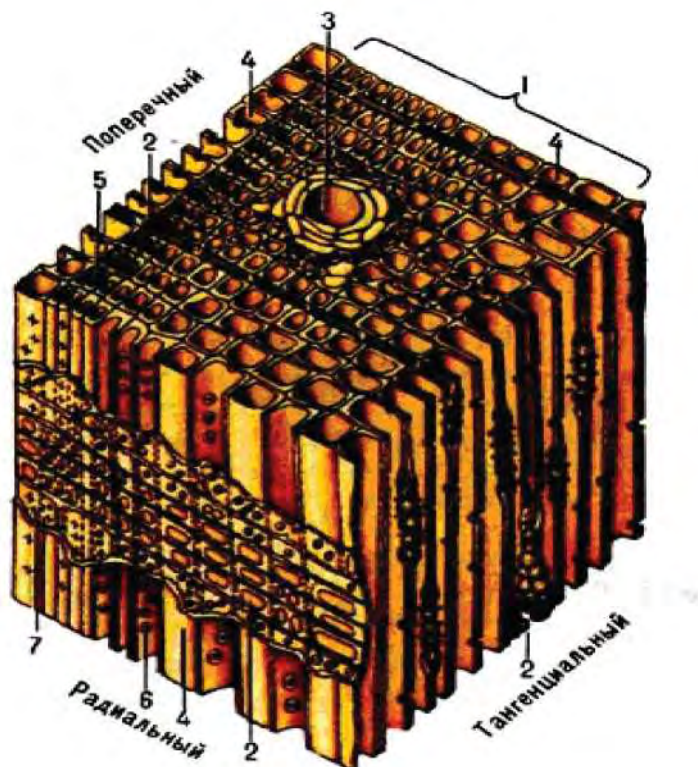


Рис. 1.4. Срез хвойной древесины:

- 1 – годичный слой; 2 – поздние трахеиды; 3 – смоляной ход;  
 4 – ранние трахеиды; 5 – граница годичных слоев; 6 – поры;  
 7 – сердцевинные лучи

В древесине хвойных пород (за исключением пихты) имеются *смоляные ходы*. Различают продольные и поперечные смоляные ходы.

Продольный смоляной ход состоит из паренхимных клеток, расположенных в стволе в виде вертикального ряда. Среди этих клеток различают:

- смоловыделительные клетки, выстилающие канал смоляного хода;
- мертвые клетки, окружающие обычно несплошным кольцом смоловыделительные клетки;

– сопровождающие клетки – живые паренхимные клетки, через которые питательные вещества из сердцевинных лучей поступают в смоловыделительные клетки.

Поперечные смоляные ходы расположены в некоторых сердцевинных лучах и имеют приблизительно такое же строение, как и продольные смоляные ходы.

### 1.2.2. Микроскопическое строение древесины

Микроструктуру древесины исследуют с помощью оптических микроскопов на тонких срезах древесины (поперечном, тангенциальном и радиальном) и на элементах мацерированной древесины. *Мацерация* – это разделение древесины на отдельные клеточные элементы путем удаления межклеточного вещества при обработке окислителями.

Микроскопические исследования показывают, что древесина состоит из огромного числа плотно соединенных между собою клеток, различных по форме и размерам. Большая часть древесных клеток является мертвыми клетками. Мертвые клетки составляют в древесине хвойных пород 90...95, лиственных – 80...85 % объема.

Мертвые клетки отличаются от живых прежде всего тем, что в их полостях отсутствует живая протоплазма. Полости мертвых клеток заполнены воздухом или водой. Так как древесина в основном состоит из мертвых клеток, то основная масса вещества древесины находится в клеточных оболочках. В связи с этим химический состав и строение древесных клеточных стенок представляют собой особый интерес для химической переработки древесины. Для технологии бумажного производства большое значение имеет также длина волокна, так как от нее зависит прочность отливаемой бумаги.

Растительные клетки по форме разнообразны. Все это разнообразие можно свести к двум формам.

**Паренхимная форма.** Клетки кирпичеобразной формы, слабо вытянутые в длину; различие между длиной и шириной клеток незначительно. Паренхимные клетки обычно живые. Они содержат протоплазму и клеточное ядро. В них протекают процессы обмена и превращения веществ, они служат местом отложения запасных веществ.

**Прозенхимная форма.** Клетки вытянутой веретенообразной формы имеют вид волокон. Длина клеток во много раз (100 и более) превышает их ширину. Обычно прозенхимные клетки – мертвые

клетки. Полости их заполнены водой или воздухом. Они выполняют проводящую или механическую роль. Трахеиды и клетки либриформа являются прозенхимными клетками.

На рис. 1.5 можно видеть клетки паренхимной и прозенхимной форм.

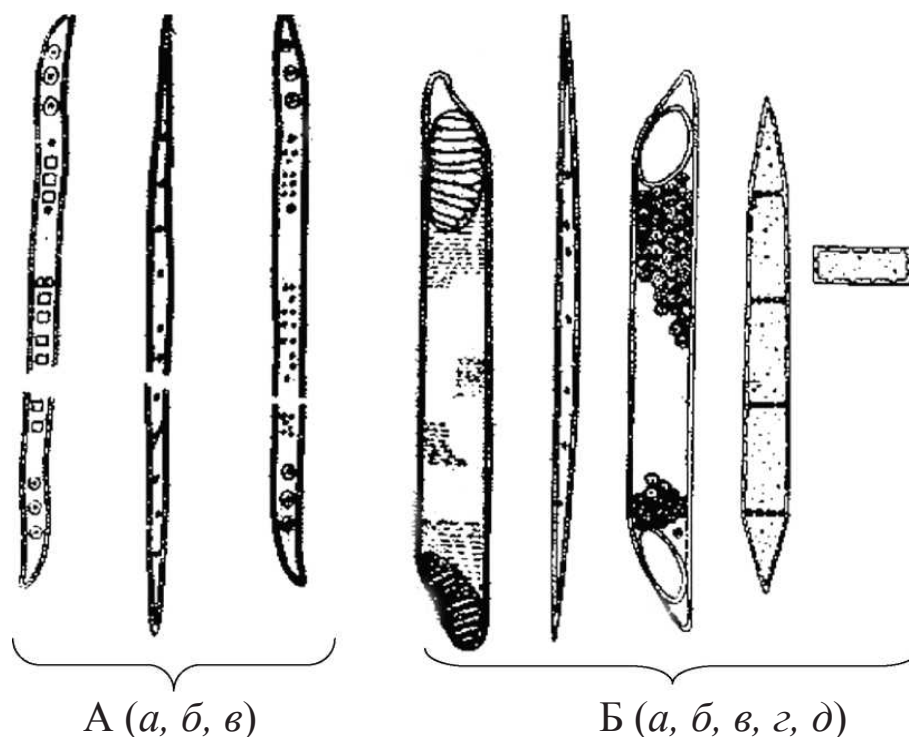


Рис. 1.5. Анатомические элементы древесины:

А – хвойные породы: *a* – ранняя трахеида сосны с крупными окаймленными порами и большими простыми окаймленными порами; *б* – поздняя трахеида; *в* – ранняя трахеида ели с крупными окаймленными порами; Б – лиственные породы: *a* – членник сосуда березы с лестничными перфорациями на концах и мелкими окаймленными порами в оболочках; *б* – волокно либриформа; *в* – членник сосуда осины с крупными шестиугольными окаймленными порами; *г* – древесная паренхима в виде волокна; *д* – отдельная паренхимная клетка, характерная для паренхимы сердцевинных лучей

**Ткани.** Тканью называется группа клеток одинакового строения, выполняющих какую-либо физиологическую функцию. По форме клеток, образующих ткань, ткани делят на паренхимные и прозенхимные. По выполняемой физиологической роли различают следующие основные ткани:

– *проводящие* – по ним идет передвижение водных минеральных веществ из почвы и органических веществ из листьев и хвои в ствол;

- *механические* – придают механическую прочность, воспринимают нагрузки сжатия, растяжения, изгиба;
- *покровные* – покрывают наружные поверхности и предохраняют другие ткани от неблагоприятных внешних влияний (испарение влаги, действие высоких или низких температур). Примером покровной ткани является кожица, находящаяся на поверхности листьев, или корка на поверхности ствола деревьев;
- *запасные* – состоят из живых паренхимных клеток, в которых идут процессы обмена и которые служат для отложения запасных веществ: жиров, углеводов, белков и др.;
- *ассимиляционные* – участвуют в усвоении питательных веществ, например углекислого газа из воздуха или растворов минеральных веществ из почвы;
- *образовательные* – образуют другие ткани. Примером образовательной ткани является камбий.

### 1.3. Анатомическое строение древесины

#### 1.3.1. Анатомические элементы древесины хвойных пород

*Трахеиды* (прозенхимные клетки) – основной элемент древесины хвойных пород занимает более 90 % общего объема древесины. Это длинные клетки со стенками различной толщины. Они имеют вид сильно вытянутых волокон с кососрезанными закругленными или заостренными концами (рис. 1.6).

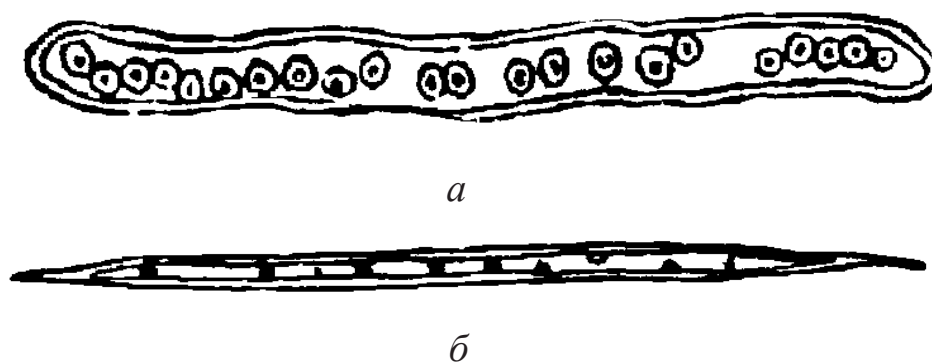


Рис. 1.6. Изображение трахеид:  
*a* – ранние трахеиды, *б* – поздние трахеиды

На поперечном разрезе древесины трахеиды расположены правильными радиальными рядами, напоминая соты (см. рис. 1.4). Каждый годичный слой содержит трахеиды двух видов *ранние* и *поздние*. Ранние трахеиды более широкие, имеют тонкие стенки с окаймленными порами и широкие полости, выполняют проводящую функцию. Соотношение длины к ширине около 100. Поздние трахеиды более узкие, имеют толстые стенки и узкие полости. Они выполняют механические функции. Соотношение длины к ширине примерно 200.

Длина трахеид хвойной древесины от 1,3 до 5,6 мм, ширина – 17...47 мкм, толщина 2,2...8,2 мкм.

*Сердцевинные лучи* – ряды из паренхимных (живых) клеток, образующие живую ткань – паренхиму. Сердцевинные лучи располагаются горизонтально по радиусам ствола и занимают от 5 до 8 % от общего объема хвойной древесины. У хвойных пород сердцевинные лучи узкие, однорядные, а их высота колеблется по числу клеток.

В древесине ряда хвойных пород (сосна, ель, лиственница, кедр) присутствует также эпителиальная паренхима, образующая *смоляные ходы* (смоляные каналы). Это межклеточные каналы, заполненные живицей (смолой). В зависимости от направления в стволе различают вертикальные и горизонтальные смоляные каналы (ходы), образующие единую смолоносную систему. Смолоносная система служит древесному растению защитной системой, позволяющей переносить экстремальные условия обитания, и в том числе обеспечивает защиту от повреждения дерева насекомыми и другими живыми организмами.

*Вертикальные смоляные ходы* окружают выстилающие и выделительные клетки эпителия, кольцо мертвых клеток и наружный слой сопровождающей паренхимы. В зависимости от степени заполнения канала смолой клетки эпителия вдаются в канал на различную глубину и приобретают округлую или плоскую форму.

*Горизонтальные смоляные ходы* расположены среди паренхимы сердцевинных лучей и образуются двумя слоями клеток: эпителием и слоем мертвых клеток.

Клетки древесины сообщаются между собой через *поры* – неутолщенные участки клеточной стенки (рис. 1.7).

Пора не является свободным отверстием, так как в ней имеется твердая мембрана (первичная стенка и межклеточное вещество), пронизанная мельчайшими отверстиями. В живых клетках через эти отверстия проходят тонкие нити цитоплазмы, соединяющие содержимое

живых клеток в одно целое. Различают *простые*, *окаймленные* и *полуокаймленные* поры.

*Простые поры* образуются в стенках двух смежных паренхимных клеток, а *окаймленные поры* – в стенках двух смежных трахеид. У окаймленной поры мембрана имеет в центре утолщение – *торус*, играющий роль клапана, который может перекрывать пору.

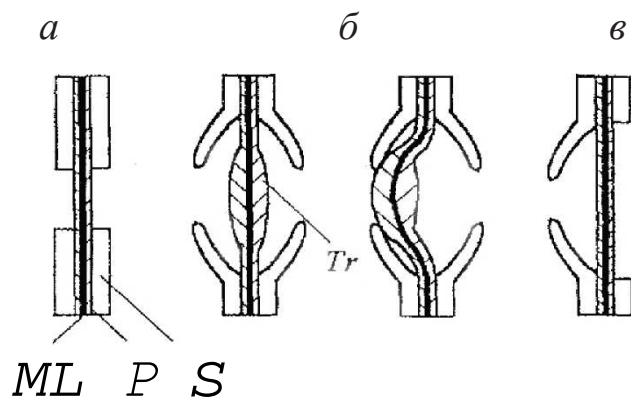


Рис. 1.7. Строение пор в разрезе:

*a* – простая пора; *б* – окаймленная пора с торусом (*Tr*) в различных положениях; *в* – полуокаймленная пора; *ML* – межклеточное вещество; *P* – первичная стенка; *S* – вторичная стенка

Структура торуса отличается от структуры мембраны. Окаймленные поры образуются нависающим выступом вторичной стенки [3]. Трахеиды с паренхимными клетками сердцевинных лучей сообщаются через *полуокаймленные поры*.

### 1.3.2. Анатомические элементы древесины лиственных пород

Лиственные породы по сравнению с хвойными имеют более сложное строение, клетки более разнообразны и дифференцированы по функциям. Основными анатомическими элементами являются клетки *либриформа*. Волокна либриформа представляют собой сильно вытянутые прозенхимные клетки с заостренными концами и толстыми одревесневшими оболочками с щелевидными порами (рис. 1.8).

Клетки либриформа занимают от 60 до 70 % объема древесины. Длина волокон либриформа лежит в диапазоне 0,3...2,0 мм, толщина – от 0,02...0,05 мм. Клетки либриформа в два раза тоньше трахеид.



Рис. 1.8. Изображение клетки либриформа

*Сосуды* – типичные водопроводящие элементы, характерные только для лиственных пород. Представляют собой длинные тонкостенные широкополостные трубки, образовавшиеся из длинного вертикального ряда коротких клеток, называемых члениками сосудов, путем растворения перегородок между ними (рис. 1.9).

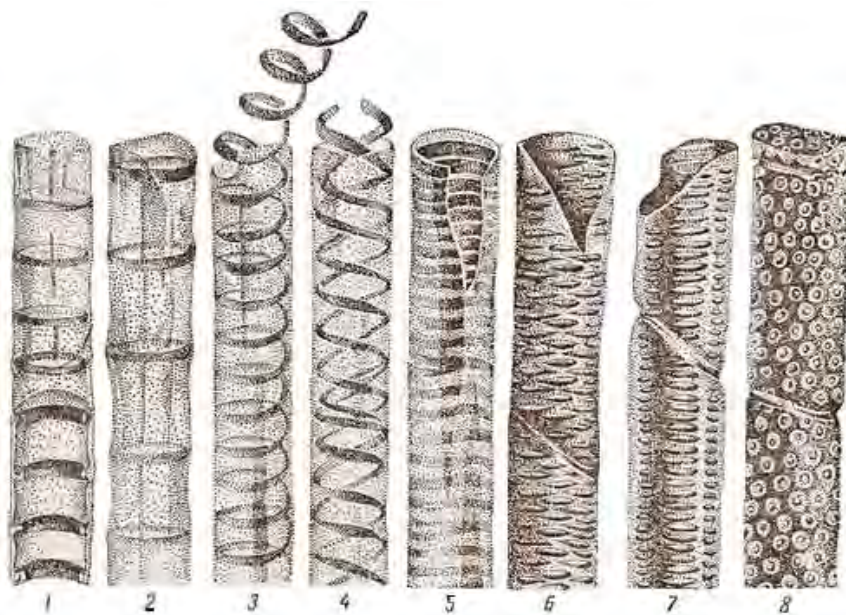


Рис. 1.9. Сосуды лиственных пород  
1, 2 – кольчатые сосуды; 3, 4, 5 – спиральные; 6 – сетчатый;  
7 – лестничный; 8 – сосуд с окаймленными порами

После соединения клеток, образующих сосуд, протопласт отмирает и сосуды превращаются в мертвые капиллярные трубки, заполненные водой или водными растворами солей. Сосуды занимают 20...30 % объема древесины. Диаметр сосуда колеблется в пределах 50...90 мкм, длина отдельного членика – 0,3...0,6 мм. Размеры их сильно колеблются. Встречаются сосуды диаметром 0,5 мм, хорошо видимые невооруженным глазом (например, у дуба), и микрососуды с диаметром 0,02 мм, различимые только под микроскопом. Оболочка сосудов утолщена неравномерно. По характеру утолщений различают спиральные, кольчатые, лестничные, сетчатые и точечные сосуды. В стенках сосудов встречаются окаймленные поры, характерные для

проводящих элементов, особенно для трахеид. Утолщение придает механическую прочность, не ухудшая фильтруемость клеточной стенки.

По расположению сосудов листовенные породы подразделяют на *рассеяннососудистые* и *кольцесосудистые*. У рассеяннососудистых пород (например, береза, осина, клен, липа) сосуды имеют приблизительно одинаковый диаметр и равномерно распределены по годичному слою (рис. 1.10).

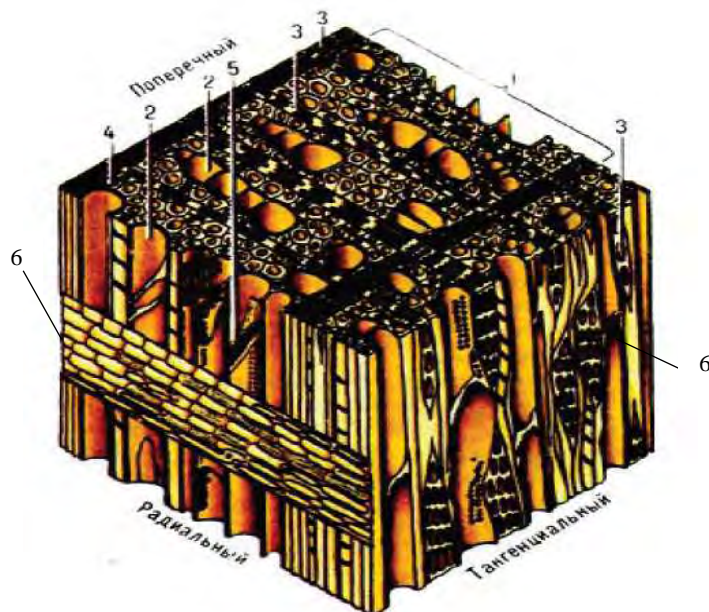


Рис. 1.10. Срезы рассеянно-сосудистой древесины:  
1 – годичный слой; 2, 5 – сосуды; 3 – клетки либриформа;  
4 – граница годичных слоев; 6 – сердцевинные лучи

У кольцесосудистых пород сосуды неодинакового диаметра распределены неравномерно, наиболее крупные сосуды сосредоточены в ранней части годичного слоя. Кольцесосудистые породы встречаются значительно реже (например, дуб, ясень).

## 1.4. Камбий. Годичная слоистость

Образование древесины у растений связано с деятельностью вторичной меристиматической ткани – *камбия*. Камбий является образовательной тканью. Камбий состоит из живых клеток, сильно вытянутых вдоль оси стебля, – прозенхимы, среди них располагаются группы относительно мелких клеток, из которых развиваются сердцевинные

лучи. Камбий находится между древесиной и корой, его легко можно обнаружить весной в виде слоя живых нежных клеток (рис. 1.11). В коре различают внутреннюю (живую) и примыкающую части – луб, и внешнюю, мертвую часть – корку. С наступлением весны в клетках камбия наблюдаются изменения: клеточные стенки становятся тоньше, вязкость протоплазмы снижается, каждая клетка делится на две узкие клетки. Одна из них идет на образование древесины или луба, вторая остается камбиальной.

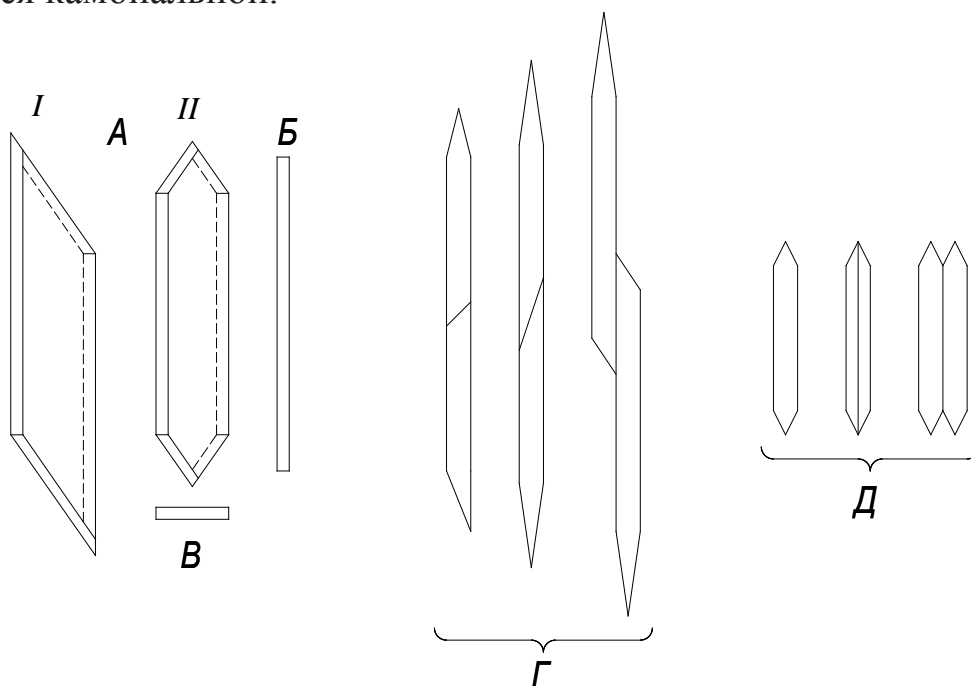


Рис. 1.11. Форма клеток камбия

*A (I и II)* – в перспективе, *I* – с односкатно-, *II* – с двускатно-заостренными концами; *Б* – на радиальном разрезе; *В* – в поперечном разрезе; *Г* – при делении в высоту; *Д* – при делении в ширину

Отдельная камбиальная клетка имеет вытянутую прозенхимную форму с заостренными концами в виде одно- или двускатной крыши. Клетки камбия – живые клетки с тонкими стенками. Они расположены радиальными рядами. Хотя камбиальное кольцо состоит из нескольких слоев клеток, только один слой является истинным камбием. Отложение клеток в виде древесины происходит примерно в 15 раз чаще, чем отложение в виде луба.

С возрастом размеры камбиального кольца увеличиваются. Это происходит отчасти за счет роста тангенциальных стенок клеток камбия, а главным образом, благодаря возрастанию числа радиальных рядов клеток в камбиальном кольце.

Камбий, охватывающий древесину сплошной мантией, работает в течение всей жизни дерева. В холодной климатической зоне камбий функционирует периодически, т. е. деятельность его замирает на зиму и возобновляется весной. В условиях теплого климата, где нет смены времен зима – лето, рост древесины происходит круглогодично.

Благодаря годичной периодичности работы камбия отлагаемая древесина образует так называемую годичную слоистость. В каждом годичном слое можно различить тонкостенную – раннюю (весеннюю) и толстостенную – позднюю (летнюю или осеннюю) древесину (рис. 1.12) [4].

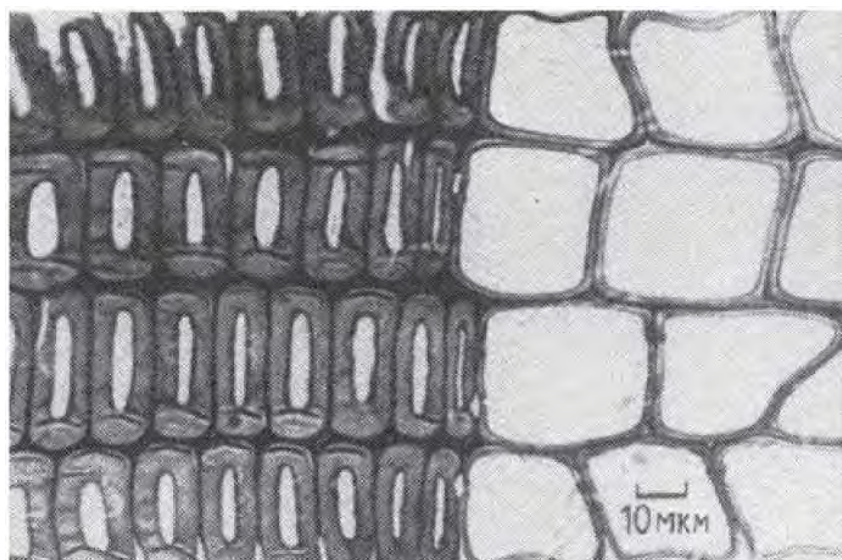


Рис. 1.12. Микрофотография поперечного среза границы годичного кольца древесины ели

Ранняя древесина, образуемая весной и в начале лета, занимает внутреннюю часть годичного кольца, а поздняя – внешнюю, ближайшую к камбию часть кольца.

### 1.5. Тонкое строение стенок древесной клетки

В развитии древесной клетки следует различать три периода:

- увеличение поверхности клеточной оболочки (период роста);
- утолщение стенки;
- одревеснение (лигнификация) стенки.

В стадии роста протопласт клетки окружен *первичной стенкой* (*P*), затем оболочка утолщается, образуется *вторичная стенка* (*S*).

Раньше, чем закончилось утолщение, происходит одревеснение. Таким образом, эти два периода не строго последовательны и по времени отделены друг от друга. Такое развитие клеточной стенки приводит к неоднородности ее строения и состава (рис. 1.13).

Клетки связываются между собой межклеточным веществом, или истинной срединной пластинкой *M*. Слой межклеточного вещества аморфен, состоит у зрелой клетки из лигнина, у развивающейся – из пектиновых веществ; его толщина составляет 0,2...0,5 мкм с утолщениями в углах клетки. В местах контакта нескольких клеток (по углам клеток) находятся капиллярные пространства – межклетники.

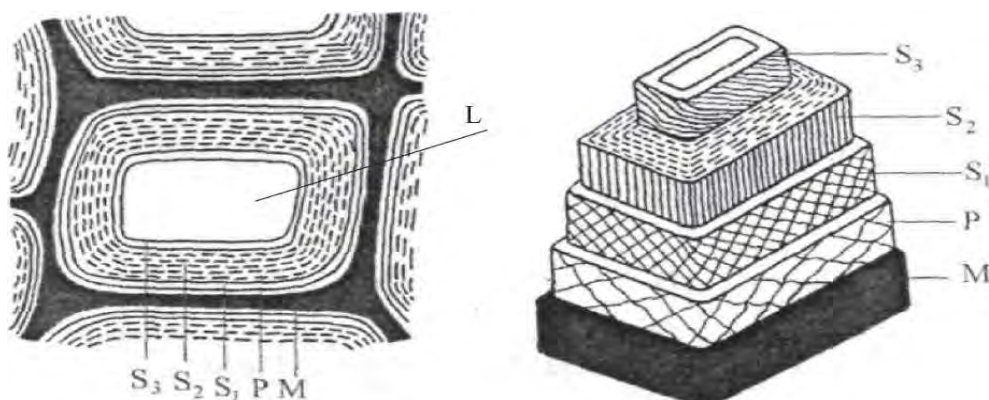


Рис. 1.13. Тонкое строение клеточной стенки:  
*M* – межклеточное вещество; *P* – первичный слой;  
*S* – вторичный слой; *L* – полость клетки (люмен)

Клеточная стенка состоит из двух основных структурных частей: первичной стенки *P* и вторичной стенки *S*. Первичная стенка – тонкий слой, толщиной 0,1...0,3 мкм. Этот слой состоит из целлюлозы, гемицеллюлоз, пектиновых веществ, белков и лигнина, откладывающегося в период одревеснения. Лигнин появляется сначала в первичной стенке в углах клетки, затем в межклеточном веществе и всей первичной стенке, после чего постепенно лигнифицируется вторичная стенка.

Межклеточное вещество и первичные стенки двух смежных клеток тесно срастаются между собой, образуя сложную срединную пластинку:  $P + M + P'$ . В период утолщения клеточной стенки образуется вторичная стенка, состоящая из трех слоев: наружного слоя *S*<sub>1</sub>, среднего слоя *S*<sub>2</sub> и внутреннего слоя *S*<sub>3</sub>.

Слои *S*<sub>1</sub>, *S*<sub>2</sub> и *S*<sub>3</sub> существенно различаются по толщине: *S*<sub>1</sub> и *S*<sub>3</sub> тонкие, а *S*<sub>2</sub> толстый и образует основную массу клеточной стенки. Во всех этих слоях уже преобладает целлюлоза. Слой *S*<sub>1</sub> имеет толщину

0,1...0,3 мкм в зависимости от части годичного кольца (поздняя или ранняя) и древесной породы. Толщина слоя  $S_2$  составляет в среднем 2...6 мкм с колебаниями от 1 мкм (в ранней древесине) до 1...9 мкм (в поздней древесине). Слои  $S_3$  самый тонкий (0,1...0,2 мкм), строение его в значительной степени зависит от древесной породы.

Электронная микроскопия позволила выявить, что основным элементом надмолекулярной структуры целлюлозы является микрофибрилла. Микрофибриллы могут собираться в более крупные агрегаты – фибриллы (макрофибриллы) и распадаться на более тонкие продольные элементы – элементарные фибриллы. Фибриллы, ориентированные в клеточной стенке в одном направлении, образуют тонкие слои – ламеллы. Фибриллы и ламеллы можно обнаружить после механического воздействия на древесные волокна (раздавливания, растирания, размола), т. е. механического фибриллирования, а микрофибриллы – после химического фибриллирования (механической обработки после делигнификации с помощью химического воздействия). После дополнительной обработки ультразвуком удастся обнаружить распад микрофибрилл на элементарные фибриллы.

Микрофибриллы в ламеллах клеточной стенки имеют спиральную ориентацию, которую характеризуют углом их наклона по отношению к оси волокна. Слои клеточной стенки и отдельные ламеллы различаются ориентацией целлюлозных микрофибрилл (см. рис. 1.13). У трахеид и волокон либриформа характер ориентации микрофибрилл примерно одинаков.

Структура межклеточного вещества  $M$  аморфна, целлюлоза в нем отсутствует. В первичной стенке  $P$  доля целлюлозы невелика, и ее микрофибриллы образуют беспорядочную рыхлую сетку с некоторой продольной ориентацией микрофибрилл в наружной части стенки и поперечной на ее внутренней поверхности. Переход от первичной стенки  $P$  к слою  $S_1$  постепенный, и иногда его трудно обнаружить. Структура первичной стенки не должна препятствовать увеличению размеров клетки в начале ее роста, и в то же время стенка должна иметь определенную прочность. Считают, что прочность первичной стенке придает каркас из целлюлозных микрофибрилл, скрепленных пектиновыми веществами. Кроме этого, в стенке  $P$  существует сетка из макромолекул гликопротеина (структурного белка, содержащего связанные углеводы), также соединенных с пектиновыми веществами.

В слое  $S_1$  наблюдается спиральная ориентация микрофибрилл, которые образуют две и более (до 4...6) ламелл с противоположным

направлением пологих спиралей. Угол их наклона к оси волокна составляет от  $70^\circ$  для трахеид и до  $50^\circ$  для клеток либриформа. Переход между слоями  $S_1$  и  $S_2$  более резкий, и соединены эти слои непрочно. Целлюлоза в слое  $S_1$  имеет большую степень кристалличности, чем в слое  $S_2$ .

Слой  $S_2$ , образующий основную часть клеточной стенки с наиболее высокой степенью ориентации, состоит из тонких ламелл (30...40 в ранней древесине и до 150 и более в поздней). Микрофибриллы в этих ламеллах идут по крутым спиральям (правонаправленным) под углом к оси волокна от  $5...10^\circ$  в ранней древесине и до  $20...30^\circ$  – в поздней. С увеличением длины волокна угол ориентации уменьшается и прочность на разрыв возрастает. Между слоями  $S_2$  и  $S_3$  также существует тонкий переходный слой ( $S_{2,3}$ ), состоящий из нескольких ламелл с изменением угла ориентации микрофибрилл.

Слой  $S_3$  также имеет спиральную ориентацию микрофибрилл. Структура слоя более рыхлая, чем у слоя  $S_1$ . Для слоя  $S_3$  характерны спиральные утолщения на внутренней поверхности.

Таким образом, в древесных волокнах слои  $S_1$  и  $S_3$  образуют как бы спиральную «обмотку» вокруг основного слоя клеточной стенки – слоя  $S_2$  и защищают его от внешних воздействий со стороны срединной пластинки и полости. Отмечают высокую устойчивость слоев  $S_1$  и  $S_3$  и особенно первичной стенки  $P$  к действию химических реагентов. Спиральная структура клеточной стенки обуславливает высокую механическую прочность древесных и целлюлозных волокон. При этом слой  $S_1$  обеспечивает сопротивление сжатию, а слой  $S_2$  – растяжению вдоль волокон. Бумагообразующие свойства целлюлозных волокон обуславливаются основным слоем клеточной стенки, т. е. слоем  $S_2$ .

Целлюлозные микрофибриллы в клеточной стенке образуют каркас (фибрилярную арматуру), заключенный в лигноуглеводной (лигнингемицеллюлозной) матрице. Лигноуглеводная матрица представляет собой взаимное наложение трехсетчатых систем:

- сетчатой структуры, образованной химическими связями в лигнине;
- сетки, образованной химическими связями между лигнином и гемицеллюлозами;
- флуктуационной сетки водородных связей в лигнине, в гемицеллюлозах и между ними.

В этой матрице лигнин аморфен и изотропен, а гемицеллюлозы аморфны, но у поверхностей целлюлозных микрофибрилл гемицеллюлозы ориентированы в их направлении. Гемицеллюлозы частично могут находиться и внутри микрофибрилл между цепями целлюлозы.

Клеточная стенка, несмотря на высокую плотность упаковки ее компонентов, не является абсолютно плотной и участвует в сорбции паров воды из воздуха, химических реагентов из растворов и т. д. Гидрофильность компонентов клеточной стенки и особенности ее ультраструктуры делают возможным набухание древесных и целлюлозных волокон в воде и водных растворах, значительное в толщину при сравнительно небольшом удлинении. Так, освобожденные от лигнина целлюлозные волокна набухают в воде в поперечном направлении на 20...30 %, тогда как их удлинение составляет всего 1...2 %. В 17...18 %-ном растворе NaOH набухание отдельного целлюлозного волокна по диаметру достигает 70 %, а в продольном направлении волокно даже укорачивается.

## 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ

Растительное сырье (древесина) состоит из органической и неорганической частей. Органическая часть состоит из углеводной, или полисахаридной, и ароматической частей (рис. 2.1). Углеводная часть – это полисахариды различного строения и полиурониды (в небольшом количестве). Неорганическая часть представлена минеральными веществами в виде солей калия, натрия, кальция, железа, магния и др.

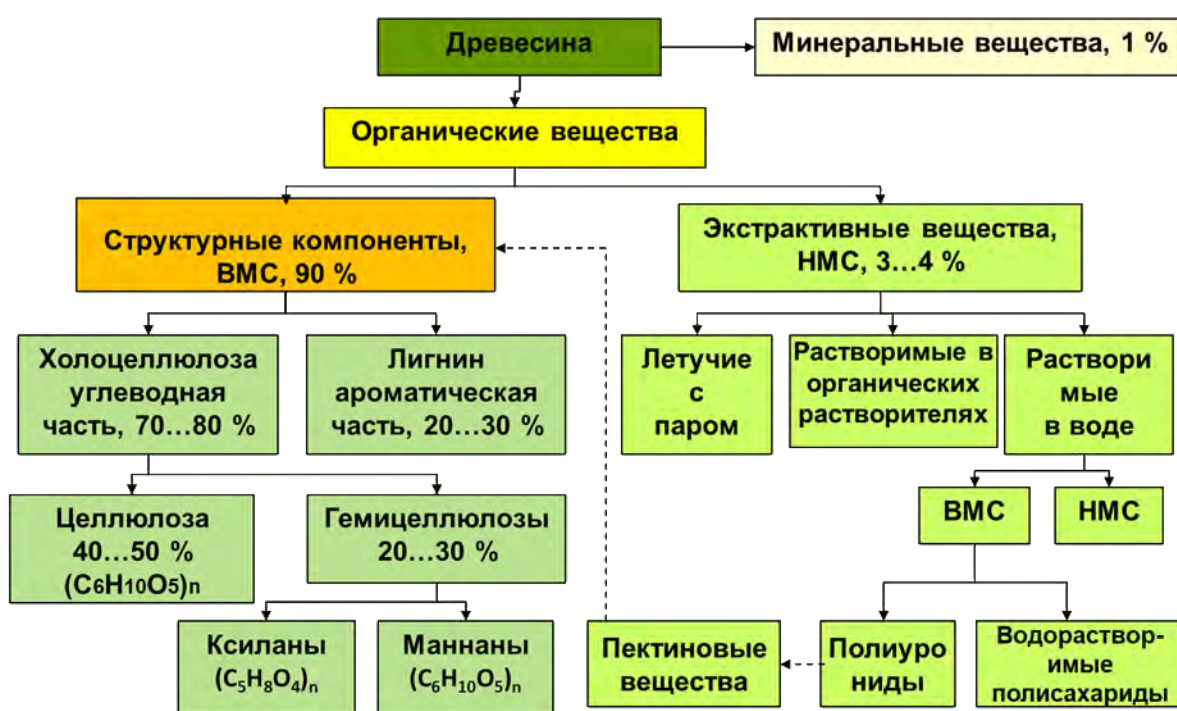


Рис. 2.1. Компонентный состав древесины

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

При количественном определении компонентов растительного сырья следует учитывать наличие в нем влаги, которая адсорбционно связана с веществом древесины (до 5 % при комнатной температуре).

## 2.1. Холоцеллюлоза

Структурные полисахариды, не извлекаемые из древесины нейтральными растворителями и водой, называют холоцеллюлозой. Холоцеллюлоза – комплекс полисахаридов древесины, получающийся в виде волокнистого остатка после удаления экстрактивных веществ и лигнина.

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

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

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

### 2.1.1. Химическое строение целлюлозы

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

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

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

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

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

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

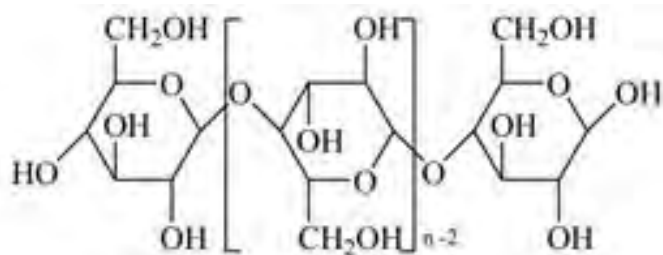
4. Гидроксильные группы в элементарном звене целлюлозы находятся у 2-, 3- и 6-го атомов углерода.

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

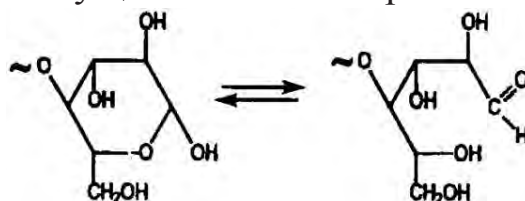
6. Элементарные звенья макромолекулы целлюлозы являются в-стереоизомерными полуацетальными формами, соединенными между собой β-глюкозидной связью.

7. Макромолекула целлюлозы практически не имеет ответвлений.

8. Строение макромолекулы целлюлозы можно представить в следующем виде:



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

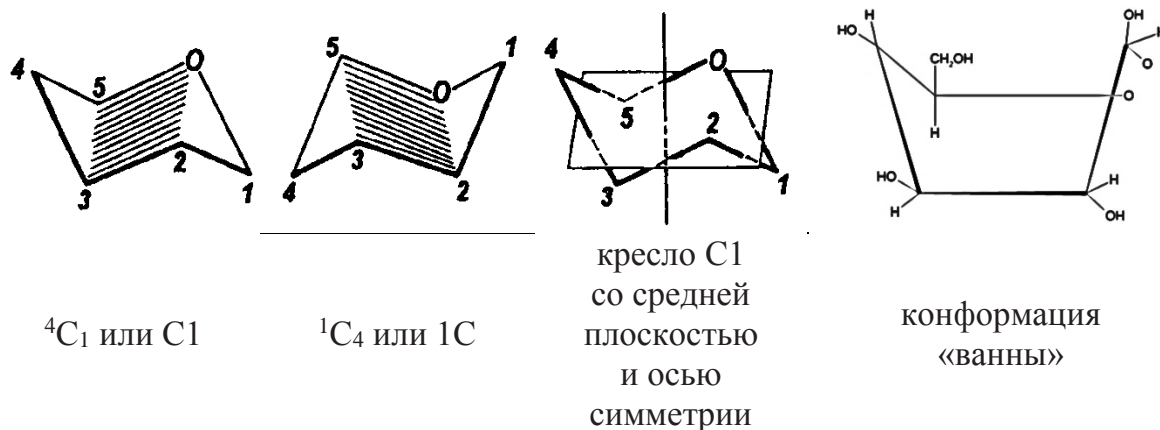


Это доказывается способностью целлюлозы восстанавливать окисные соединения меди до закисных и окисляться йодом в щелочной среде.

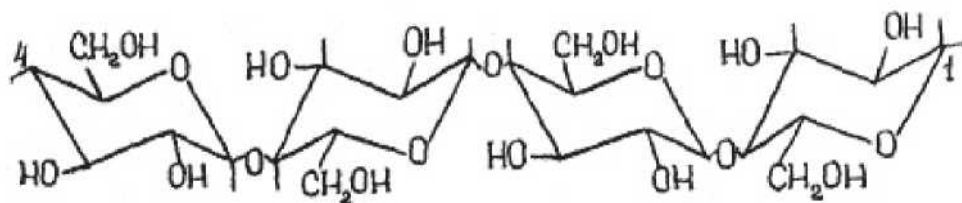
Хотя природные целлюлозы вследствие различных условий биосинтеза, по-видимому, и могут отличаться в деталях одна от другой, но основные их свойства, определяемые общей формулой строения, остаются для них неизменными.

### Конформационные превращения элементарных звеньев и макромолекулы целлюлозы

Структурная формула целлюлозы не отражает истинной пространственной формы макромолекулы этого биополимера. Пиранозные кольца не являются плоскими, так как для уменьшения внутренних напряжений принимают пространственные конформации «кресла» или «ванны». Для пиранозных колец (В1, 1В, В2, 2В, В3, 3В):



В зависимости от конформации пиранозного цикла меняется пространственная ориентация заместителей в цикле. Для  $\beta$ -D-глюкопиранозы и ее производных наиболее энергетически выгодной является конформация «кресла» C1, где все гидроксильные группы находятся в экваториальном положении (в плоскости кольца), причем гидроксильные группы размещаются в горизонтальном направлении, а атомы водорода – в вертикальном. Каждое второе звено цепи повернуто на  $180^\circ$ . Прямолинейность строения макромолекулы целлюлозы возможна лишь с участием элементарных звеньев в конформациях C1 и 1C. Поэтому структурная формула целлюлозы принимает следующий вид:



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

### *Межмолекулярные взаимодействия в целлюлозе*

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

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

Наиболее вероятными в природной целлюлозе являются следующие типы водородных связей:

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

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

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

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

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

определяются межволоконными связями, возникающими в результате образования Н-связей между макромолекулами целлюлозы на поверхностях фибрилл и волокон.

### *Кристаллическое состояние целлюлозы*

Фазовые состояния и надмолекулярная структура полимеров – сложный, недостаточно изученный и противоречивый вопрос физики полимеров. Основными элементами надмолекулярной структуры целлюлозы являются микрофибриллы, которые составляют более крупные агрегаты – фибриллы. Современные методы исследований не позволяют с достоверной точностью определить тонкую структуру микрофибрилл. Поэтому существует две концепции тонкой структуры микрофибрилл: двухфазная (аморфно-кристаллическая) система и однофазная кристаллическая система с дефектами кристаллической решетки.

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

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

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

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

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

- 1) целлюлоза стеблей травянистых растений  $< 0,5$ ;
- 2) целлюлоза кустарников  $= 0,61$ ;
- 3) целлюлоза ксилемы деревьев  $= 0,63$ ;
- 4) целлюлоза лубяных волокон текстильных растений и хлопкового волокна  $= 0,68$ ;
- 5) бактериальная целлюлоза  $= 0,78$ .

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

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

### ***Кристаллическая решетка целлюлозы***

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

Как все кристаллические вещества, целлюлоза имеет кристаллическую решетку, состоящую из элементарных кристаллических ячеек. По данным рентгенографического анализа установлено, что элементарная кристаллическая ячейка целлюлозы является моноклинной (параллелограмм с неравными гранями и углом в основании  $\neq 90^\circ$ ) и вмещает в свой объем 4 глюкозных остатка пяти макромолекулярных цепей целлюлозы. Такая элементарная кристаллическая ячейка полу-

чила название *ячейки Мейера* и *Миша*. Параметры элементарной кристаллической ячейки характеризуются размерами граней  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) и углом  $\nu$ . Все природные целлюлозы, независимо от места их нахождения, как считают, имеют одну и ту же кристаллическую решетку.

### ***Кристаллические модификации целлюлозы***

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

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

1. *Целлюлоза I* – природная целлюлоза, содержащаяся в клеточных стенках растительных организмов.

2. *Целлюлоза II* – регенерированная, или гидратцеллюлоза, образуемая из целлюлозы I при следующих видах обработки:

- при растворении с последующим осаждением из раствора;
- при мерсеризации с последующим разложением щелочной целлюлозы.

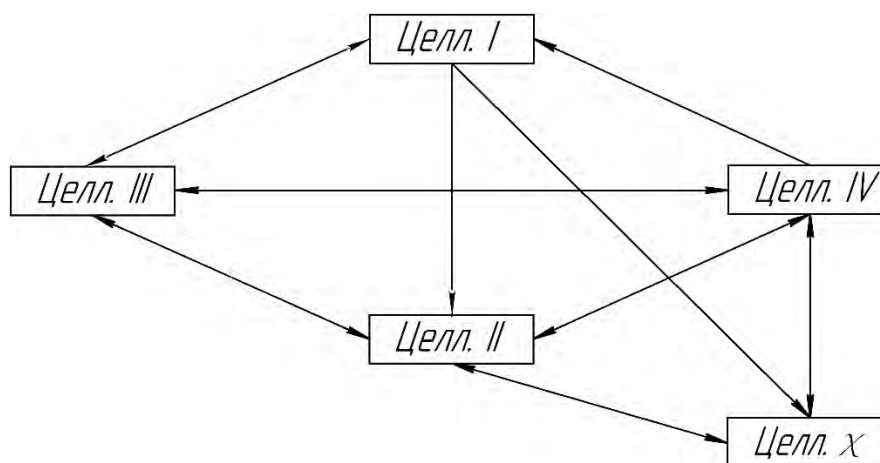


Рис. 2.2. Переходы между кристаллическими модификациями целлюлозы

Целлюлоза II является второй наиболее интенсивно изучаемой формой. Процесс мерсеризации, разработанный Дж. Мерсером в 1844 г., представляет собой обработку целлюлозных волокон концентрированным водным раствором щелочи NaOH при температурах,

лежащих в интервале 25...75 °С. Под процессом регенерации понимают растворение и последующую рекристаллизацию целлюлозы. Переход из кристаллической модификации I в модификацию II является необратимым, поскольку целлюлоза II является наиболее термодинамически стабильным полиморфом целлюлозы [5]. Структуру целлюлозы II можно описать моноклинной ячейкой с антипараллельным расположением молекул. При переходе целлюлозы I в целлюлозу II изменяется взаимное расположение макромолекул целлюлозы, межмолекулярное взаимодействие, а следовательно, и физико-химические свойства целлюлозы.

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

1. *Целлюлоза III* получается из целлюлоз I или II (в обратимом процессе) при обработке в жидком аммонии или некоторых аминах при температуре 80 °С, и последующем выпаривании избытка аммония.

Вернуть полиморфы III в исходные целлюлозы I и II удается обработкой горячей водой или простым нагреванием [4].

2. *Целлюлоза IV* – может быть получена из целлюлоз III при высокотемпературной обработке (порядка 260 С°) в глицерине или растворе щелочи. Полиморфы IV возвращаются в исходные полиморфы (I и II) в результате обработки фосфорной кислотой [6].

3. *Целлюлоза x* – получается при обработке целлюлозы I соляной или фосфорной кислотой. Элементарная кристаллическая ячейка этой модификации подобна ячейке целлюлозы I, но параметры ее не установлены.

### ***Надмолекулярные структуры целлюлозы***

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

Ключевой реакцией биосинтеза является восстановление CO<sub>2</sub> до формальдегида с превращением его в стабильные соединения угле-

водного характера с последующей конденсацией и образованием макромолекул полисахаридов (рис. 2.3).

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

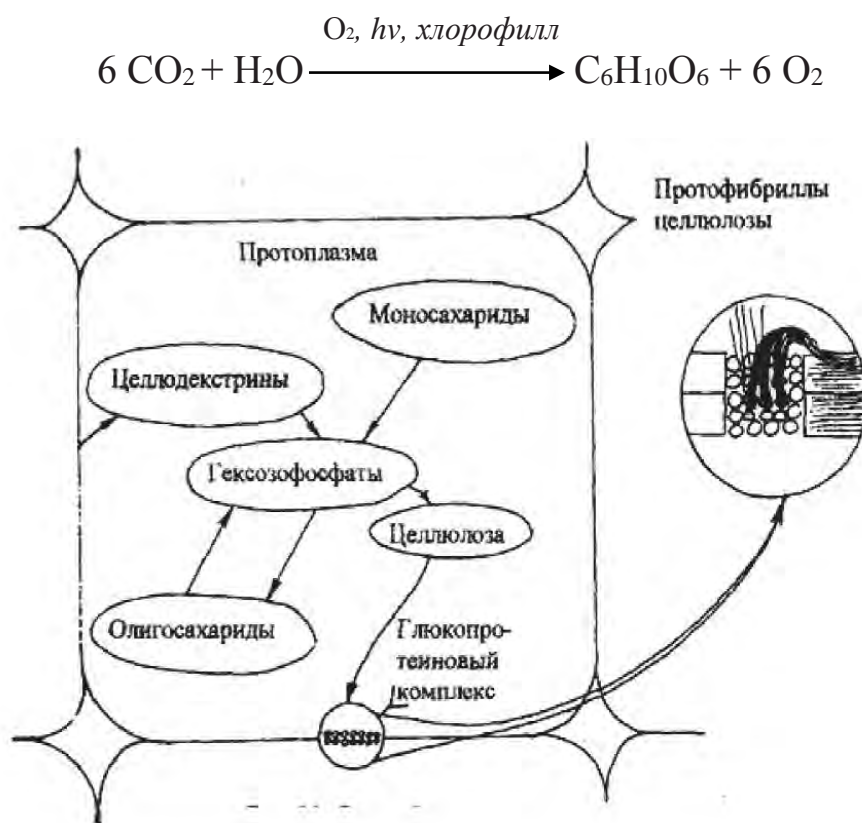


Рис. 2.3. Схема биосинтеза целлюлозы

По современным представлениям наименьшим надмолекулярным образованием целлюлозы являются *элементарные фибриллы* (называемые также *протофибриллами*), *субэлементарные фибриллы*, *нанофибриллы*, *мицеллярные пряди*, *мицеллы*) с диаметром 2...5 нм, включающие в себя четыре целлюлозные макромолекулы.

Разные авторы предлагают различные модели *элементарных фибрилл*, представленные на рис. 2.4 [4].

В модели «*бахромчатой*» микрофибриллы (рис. 2.4, *a*) макромолекулы целлюлозы переходят из одной микрофибриллы в другую и связывают их между собой, образуя «*бахрому*».

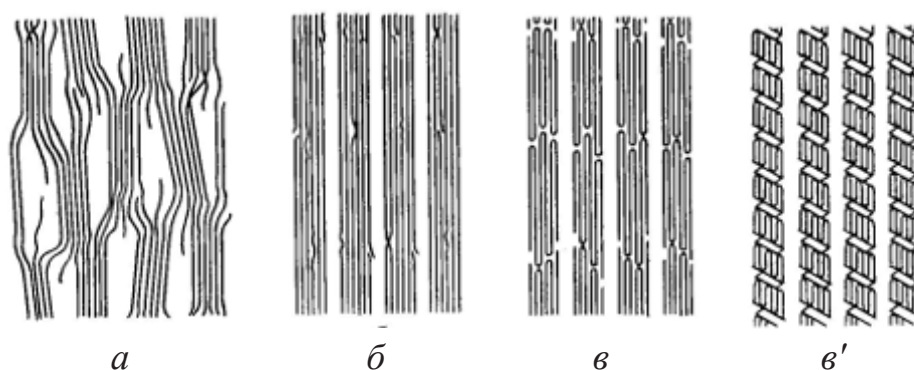


Рис. 2.4. Модели структуры целлюлозных микрофибрилл:  
*а* – бахромчатая; *б* – с продольно расположенными цепями;  
*в* – складчатая; *в'* – лентообразная складчатая

Поскольку длина макромолекул целлюлозы составляет величину порядка 25 000 Å и намного превышает длину кристаллических участков микрофибриллы, то каждая целлюлозная цепь проходит последовательно ряд кристаллических и аморфных участков, поэтому «бахромчатые» модели строения микрофибрилл называют «проходными».

В модели продольно расположенных цепей (рис. 2.4, *б*) в микрофибриллах наблюдается правильное чередование дефектов кристаллической решетки и макромолекулы этой модели также являются «проходными».

Модели *складчатой* структуры можно разделить на две группы:

- цепи складываются только в одной плоскости решетки, так что весь кристалл состоит из слоев складчатых цепных молекул (рис. 2.4, *в*);
- цепи складываются в форме ленты, которая закручиваясь по спирали, образует фибриллу в виде трубки (рис. 2.4, *в'*).

Согласно складчатой модели (рис. 2.4, *в*) каждый блок состоит из одной многократно сложенной цепи длиной  $\approx 2800$  Å. Модель микрофибриллы (рис. 2.4, *в'*) представляет собой плоскую ленту размером  $10 \times 35$  Å, свернутую в компактную спираль [1].

Элементарные фибриллы объединяются в *микрофибриллы* диаметром от 10 до 30 нм по 200 макромолекул целлюлозы и микрофибриллы в фибриллы диаметром 2000...3000 Å. Фибриллы являются структурным элементом клеточной стенки древесной клетки (рис. 2.5) [3, 5].

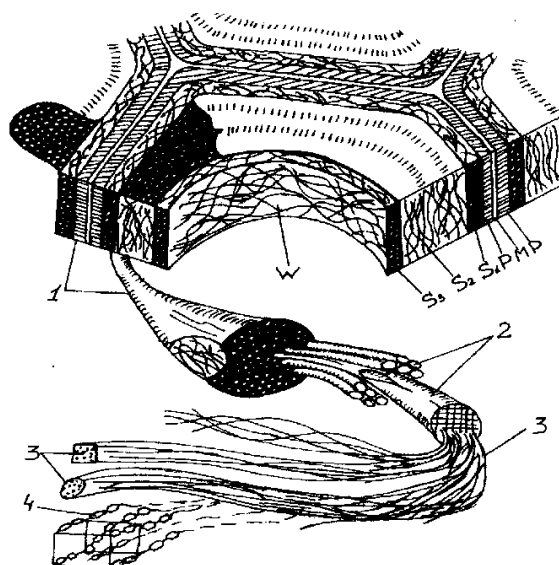


Рис. 2.5. Схема строения клеточной стенки древесной клетки:  
*M* – истинная срединная пластинка; *P* – первичная стенка;  
*P+M+P* – сложная срединная пластинка; *S*<sub>1</sub>, *S*<sub>2</sub>, *S*<sub>3</sub> – наружный, средний, внутренний слои вторичной стенки; *W* – гранулярный слой;  
 1 – фибриллы; 2 – микрофибриллы; 3 – мицеллы (элементарные фибриллы, протофибриллы); 4 – макромолекулы целлюлозы

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

### 2.1.2. Гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды

Впервые термин «гемицеллюлоза» (*hemi* – полу) был использован в работах Шульце в 1891 г. для обозначения компонентов клеточной стенки древесной клетки, которые способны извлекаться водными растворами щелочей и затем гидролизовываться разбавленными кислотами при кипячении, в отличие от целлюлозы, которая способна только набухать в щелочных растворах и устойчива к кислотному гидролизу при данных условиях.

Другим исследователем, Уайзом, к этому определению гемицеллюлоз было добавлено, что, находясь в клеточной стенке, они не растворяются в холодной воде и нейтральных органических растворителях, в отличие от водорастворимых полисахаридов пектиновых веществ и камедей [3].

Ранее считалось, что гемицеллюлозы представляют собой промежуточные продукты биосинтеза целлюлозы, этим и объясняется происхождение их названия.

Сравнительно недавно существовало представление о гемицеллюлозах древесины как о гомополимерах – пентозанах, метилпентозанах, гексозанах, полиуроновых кислотах. Однако многочисленными работами ученых многих стран было выяснено, что гомополимерные полисахариды не характерны для древесины, и в ее состав входят смешанные полисахариды разветвленного строения, макромолекулы которых включают остатки пентоз, метилпентоз, гексоз, уроновых кислот. Макромолекулы гемицеллюлоз различаются природой остатков моносахаридов, характером связи между ними, степенью разветвленности, молекулярной массой, полидисперсностью и поэтому разнообразны.

### *Строение макромолекул гемицеллюлоз*

Таким образом, *гемицеллюлозы* – это группа нецеллюлозных полисахаридов клеточных стенок высших растений, способных извлекаться из них водными растворами щелочей и гидролизываться разбавленными кислотами при кипячении. Вследствие меньшей, по сравнению с целлюлозой, устойчивости к гидролизу гемицеллюлозы относят к легкогидролизуемым полисахаридам.

В холодной воде гемицеллюлозы, как правило, нерастворимы и этим отличаются от водорастворимых полисахаридов, камедей, слизей и пектиновых веществ (полиуронидов). Полиурониды по химическому строению близки к гемицеллюлозам, но вследствие растворимости в воде их относят к экстрактивным веществам.

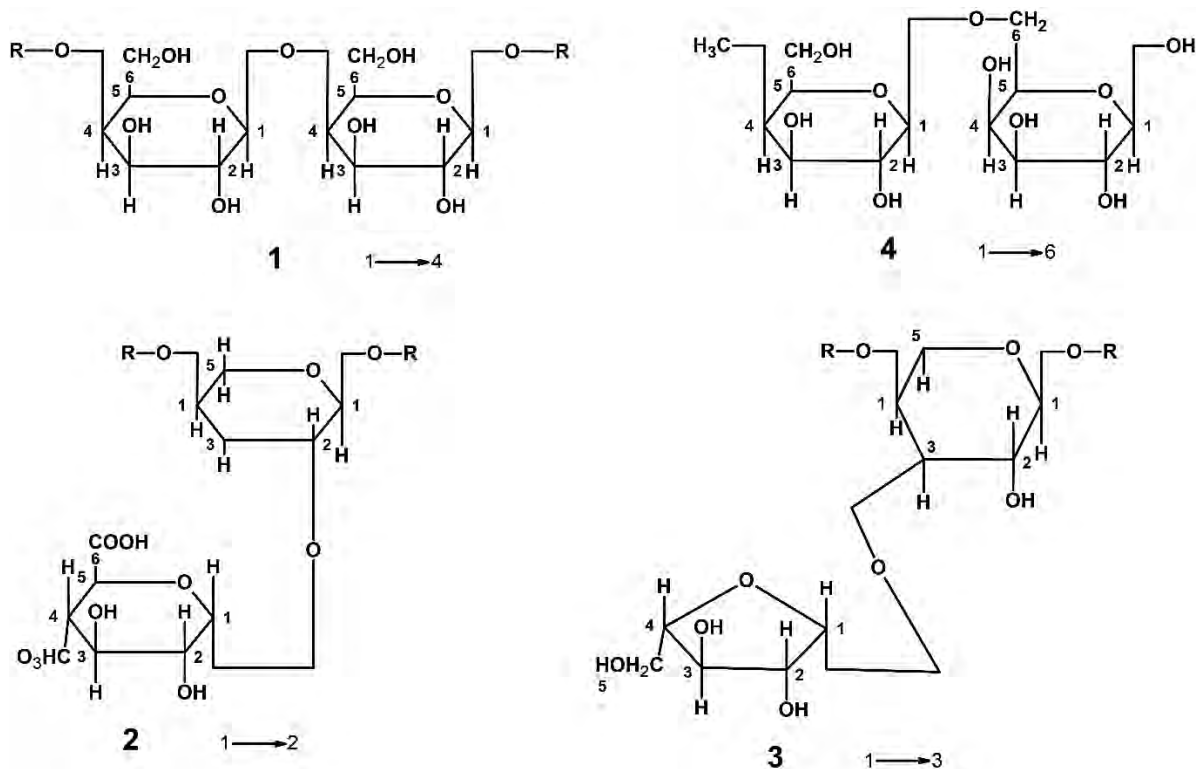
В древесине гемицеллюлозы водорастворимые полисахариды и полиурониды выполняют различные функции. Гемицеллюлозы являются структурными компонентами клеточной стенки, тогда как водорастворимые полисахариды – резервными питательными веществами, хотя четкой границы нет.

Многообразие гемицеллюлоз объясняется следующими особенностями строения их макромолекул:

- 1) различный химический состав элементарных звеньев (остатки пентоз, метилпентоз, гексоз, уроновых кислот);
- 2) различное химическое строение элементарных звеньев при одном и том же химическом составе (оптическая изомерия манноз, а также пиранозные или фуранозные формы молекул);

3) различные формы связи между элементарными звеньями ( $\alpha$  или  $\beta$ );

4) многообразие типов связей между элементарными звеньями (связи  $1 \rightarrow 2$ ;  $1 \rightarrow 3$ ;  $1 \rightarrow 4$ ;  $1 \rightarrow 6$ ):



Названия смешанных полисахаридов строятся из названий остатков соответствующих моносахаридов, причем название главного из них (присутствующего в большем количестве или образующего главную цепь) указывается последним. Например: галактоглюкоманнан – полисахарид, построенный из остатков галактозы, глюкозы, с преобладанием маннозы.

При графическом изображении структурных формул макромолекул полисахаридов применяются международные символы, обозначающие остатки моносахаридов, образующие элементарные звенья, характерные функциональные группы и типы связей между элементарными звеньями (табл. 1.1.).

Перед символом углеводного остатка ставятся буквы  $\alpha$  или  $\beta$ , показывающие принадлежность полисахарида к  $\alpha$ - или  $\beta$ -форме. Символы соединяются стрелками и цифрами, указывающими номера углеродных атомов пиранозных и фуранозных циклов, между которыми осуществляется гликозидная связь в макромолекуле полисахарида.

Таблица 1.1

Международные символы для обозначения остатков моносахаридов и функциональных групп

| Остатки моносахаридов, функциональные группы | Структурные формулы | Международные символы |
|--|---------------------|-----------------------|
| D-глюкопираноза                              |                     | D-Glp                 |
| D-маннопираноза                              |                     | D-manp                |
| D-галактопираноза                            |                     | D-Galp                |
| D-ксилопираноза                              |                     | D-Xylp                |
| L-арабинофураноза                            |                     | L-Araf                |
| L-рамнопираноза                              |                     | L-Rhap                |
| D-глюкуроновая кислота                       |                     | D-Glap                |
| D-галактуроновая кислота                     |                     | D-GalAp               |
| 4-O-метил D-глюкуроновая кислота             |                     | 4-O-Me-D-GlAp         |
| Метоксильная группа                          |                     | -O-Me                 |
| Ацетильная группа                            |                     | -O-Ac                 |

Применение указанных правил при написании структурных формул полисахаридов гемицеллюлоз значительно упрощает их графическое изображение (рис. 2.6) [1].

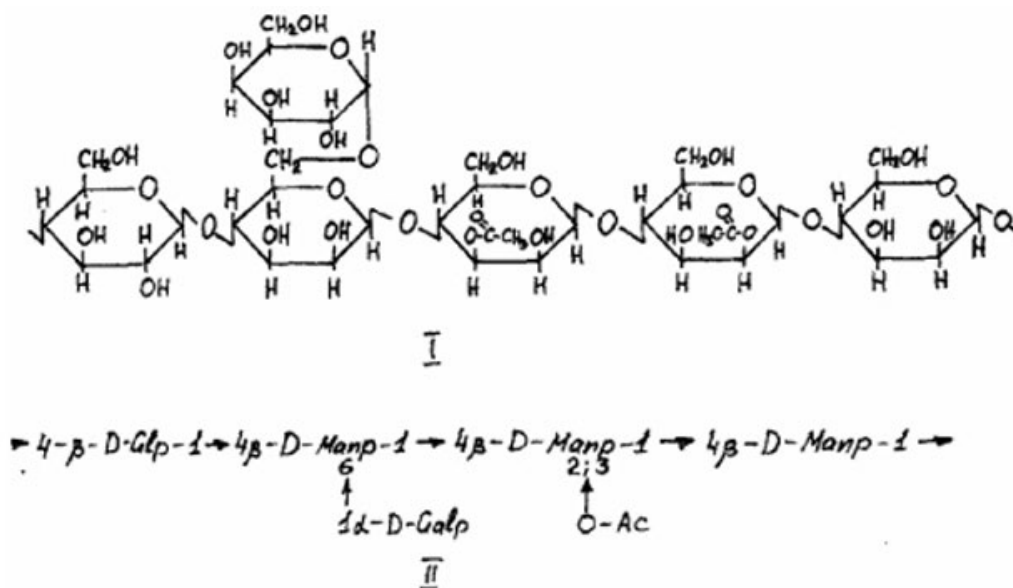


Рис. 2.6. Изображение усредненного фрагмента  
макромолекулы галактоглокоманнана:

I – с помощью структурных формул; II – с помощью международных символов

### Классификация гемицеллюлоз

В связи с многообразием полисахаридов (гемицеллюлоз) вопрос их классификации является важным, однако до настоящего времени всеобъемлющей общепринятой классификации этой группы полисахаридов не разработано. Поэтому гемицеллюлозы классифицируют на группы по определенным признакам.

I. По месту нахождения:

- 1) гемицеллюлозы древесины хвойных пород;
- 2) гемицеллюлозы древесины лиственных пород;
- 3) гемицеллюлозы коры;
- 4) гемицеллюлозы древесной зелени.

II. По биохимической роли:

- 1) конструктивные, входящие в состав клеточных стенок древесных клеток как армирующий или склеивающий материал;
- 2) резервные, представляющие собой запасные питательные вещества клетки.

III. По химическому составу:

- 1) однородные – построенные из элементарных звеньев, имеющих одинаковый состав и строение (для древесины не характерны);
- 2) смешанные – построенные из остатков двух и более моносахаридов, отличающихся друг от друга составом или строением.

IV. По химическому характеру:

1) нейтральные, макромолекулы которых построены только из остатков моносахаридов;

2) кислые, содержащие в составе макромолекул также остатки уроновых кислот.

V. По природе главных остатков моносахаридов:

1) пентозаны: а) ксиланы, б) арабаны (арабинаны);

2) гексозаны: а) маннаны, б) галактаны;

3) метилпентозаны;

4) полиурониды.

VI. По гидролитической устойчивости:

1) легкогидролизуемые под действием разбавленных кислот;

2) трудногидролизуемые, только вместе с целлюлозой (целлюлозаны) вследствие другой надмолекулярной структуры.

Возможны группы классификации и по другим признакам, например по растворимости в различных растворителях, по относительному содержанию одинаковых элементарных звеньев и т.д.

## 2.2. Уроновые кислоты и пектиновые вещества

При кислотном гидролизе древесины получают некоторые количества гексуроновых кислот (*D*-глюкуроновая и *D*-галактуроновая кислоты):



*D*-глюкуроновая кислота образуется при гидролизе звеньев глюкуроновой кислоты, которая входит в состав ксиланов: глюкуроноксила в лиственной древесине и арабиноглюкуроноксила в хвойной древесине.

Поскольку из гидролизатов различных пород древесины осины, ели, березы, эвкалипта и др. выделяют 4-метил-*D*-глюкуроновую кислоту, то пришли к выводу, что в гемицеллюлозной части древесины содержатся метоксильные группы, связанные с уроновыми кислотами простой эфирной связью.

*D*-галактуроновая кислота является составной частью полигалактуроновой кислоты, входящей в состав пектиновых веществ, содержащихся в срединной пластинке. В природе довольно широко распространена и *D*-маннууроновая кислота. В больших количествах она содержится в водорослях.

Лиственные породы содержат примерно в два раза больше уроновых кислот (5 %), чем хвойные (2,5...3 %). Несмотря на малое содержание в древесине уроновых кислот, они имеют важное значение. Благодаря содержанию карбоксильных групп уроновые кислоты обладают большой лиофильностью.

Уроновые кислоты, кроме гемицеллюлоз и пектиновых веществ, 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), некоторых других специфических полисахаридов.

Камеди (истинные гумми) – прозрачные, твердеющие на воздухе массы углеводного характера, выделяемые растениями для прикрытия ранений и при некоторых других патологических состояниях. Камеди, в отличие от смол, нерастворимы в спирте, и, наоборот, в воде они полностью или частично растворяются, образуя коллоидные растворы, обладающие клеящими свойствами. Часто бывает трудно различить камеди, пектиновые вещества и растительные слизи. Из камедей наиболее изучен гуммиарабик, выделяемый тропическими акациями разных видов.

Раньше арабиногалактан из-за его легкой растворимости в воде также относили к камедям и называли «гумми лиственницы» или «лиственничная камедь», но в отличие от истинных камедей молекулы арабиногалактана не содержат уроновых кислот.

При гидролизе древесины всегда получается некоторое количество уроновой и галактуроновой кислот. Эти кислоты входят в состав молекул гемицеллюлоз в виде боковых ответвлений – кислых гемицеллюлоз.

Галактуроновые кислоты находятся в виде полигалактуроновой кислоты преимущественно в срединной пластинке и входят в состав пектиновых веществ.

Уроновые кислоты повышают гидрофильность древесины. Они составляют основу водорастворимых полисахаридов, т. е. образуют камеди. Живое дерево выделяет камеди на поврежденных участках коры для заживления и защиты этого участка от неблагоприятных условий.

Уроновые кислоты составляют основу пектиновых веществ. По растворимости в воде пектиновые вещества относят к экстрактивным веществам, а по строению макромолекул они близки к гемицеллюлозам. Состав пектиновых веществ по мере роста древесины непрерывно меняется.

### 2.3. Строение и свойства лигнина

Впервые разделил древесину на две части в 1838 г. французский ученый Пайен. Выделяя целлюлозу из древесины, он обнаружил, что какая-то часть древесины переходит в раствор, и это вещество он назвал инкрустирующим. Немецкий ученый Шульце в 1865 г. назвал неуглеводную часть древесины лигнином (*Lignum*) от латинского термина – дерево. Лигнин занимает до 30 % клеточной стенки. Среди природных высокомолекулярных соединений лигнин занимает второе место после целлюлозы. Лигнин является неизменным спутником целлюлозы и сам по себе отдельно от целлюлозы не встречается.

Биокомпозитная структура клеточной стенки должна рассматриваться с позиций наноматериалов (рис. 2.7). Современные представления о строении древесины как сложной полимерной композиции базируются на фундаментальных работах Фрейденберга, Мейера, Горинга, Эриньша, Фрей-Висслинга.

По степени изученности надмолекулярной организации, структуры и свойств отдельных компонентов древесной матрицы целлюлоза и гемицеллюлозы значительно превосходят лигнинную составляющую. Это обусловлено сложностью объекта вследствие неупорядоченности его химической структуры, а также отсутствием неразрушающих методов выделения лигнина из древесины.

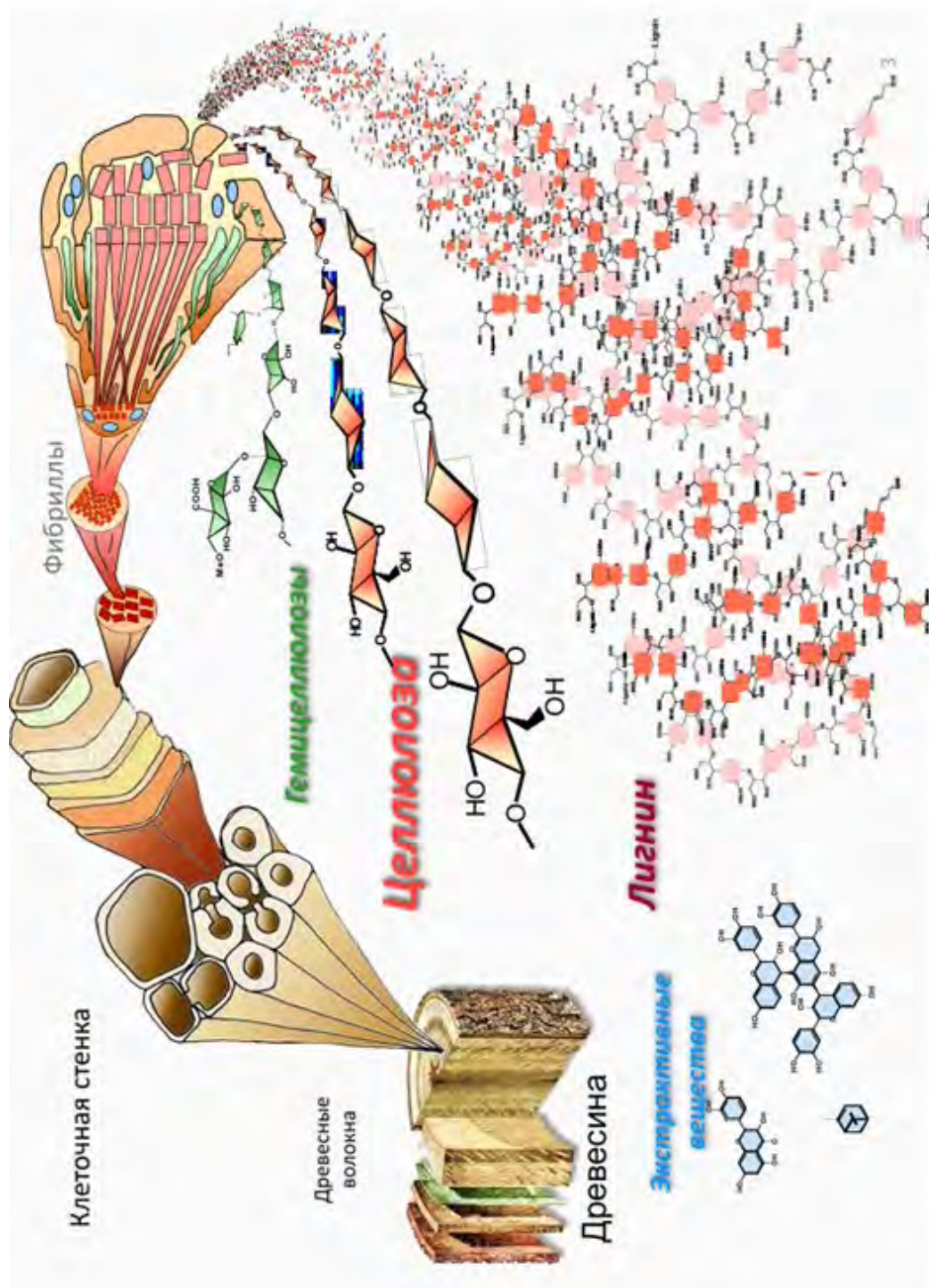


Рис. 2.7. Структура и компонентный состав хвойной древесины

Тем не менее, к середине 90-х годов прошлого столетия по химии лигнина и его производных был накоплен большой научный материал, который значительно расширил границы представлений о данном биополимере. Наиболее существенные результаты достигнуты в области исследований биосинтеза лигнина, изучения его реакций и составления схем строения фрагмента молекулы, выявления организации макромолекул с применением современных методов исследования.

Лигнин – характерный химический и морфологический компонент тканей высших растений, таких как голосеменные и покрытосеменные. Его присутствие типично для тканей, проводящих жидкости (например, для ксилемы) и придающих механическую прочность.

У низших растений (водоросли, грибы) и мхов лигнин обнаружен в очень незначительных количествах.

Доля лигнина в древесине достаточно широко варьируется, например, для хвойных пород 25...30 %, лиственных 19...23 %. Содержание лигнина определяется не только породой, но и многими другими факторами: климатической зоной произрастания, характером почвы, возрастом дерева. Кроме того, его содержание различно и в разных частях дерева. Так, большая доля лигнина характерна для самой нижней, вершинной и внутренней частей ствола, для ветвей хвойных деревьев и сжатой древесины.

Рассмотрение структурной организации древесины на клеточном уровне показало, что основная масса лигнина сосредоточена в веществе срединной пластинки и примерно 25 % в клеточной стенке, причем лигнины, локализованные в этих двух местоположениях клеточной ткани, значительно различаются по своим химическим и полимерным свойствам.

Вопрос о структуре природного лигнина (протолигнина) имеет принципиальное значение и, с одной стороны, тесно связан с пониманием места и роли лигнина в структуре растительной ткани, а с другой, определяет подход к оценке характера его превращений в технологических процессах [6]. Вместе с тем дать однозначный ответ на этот вопрос непросто, так как извлечь основную массу лигнина из растительной ткани традиционно применяемыми при исследовании полимеров химическими и физическими методами в неизменном виде невозможно в силу его высокой лабильности.

Образование макромолекул лигнина в растении (лигнификация) представляет собой систему сложных биологических, биохимических и химических процессов.

По современным представлениям, процесс биосинтеза лигнина включает два принципиально различных этапа [7]:

– синтез первичных мономерных предшественников лигнина – монолигнолов;

– полимеризацию монолигнолов, протекающую по радикальному механизму и приводящую к образованию макромолекул и формированию конденсированной фазы лигнина в клеточных оболочках и межклеточном пространстве.

В отличие от целлюлозы лигнин характеризуется неоднородностью мономерного состава макромолекулы (рис. 2.8).

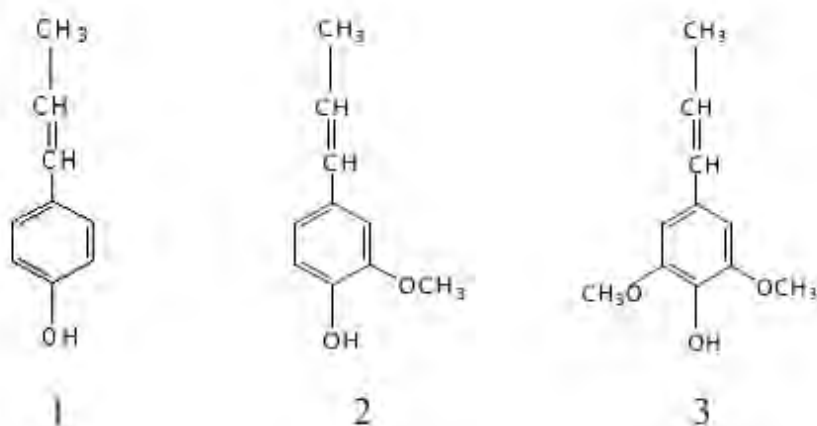


Рис. 2.8. Основные монолигнолы с фенилпропановой структурой: *p*-кумаровый спирт (1), кониферилловый спирт (2), синаповый спирт (3)

Не исключено также участие в полимеризации их предшественников – коричневых альдегидов и кислот.

Биосинтез лигнина (рис. 2.9) начинается с образования глюкозы при фотосинтезе. Она превращается в шикимовую кислоту – важнейшее промежуточное соединение в так называемом пути шикимовой кислоты. Конечные соединения на этом пути – две ароматические аминокислоты: *L*-фенилаланин и *L*-тирозин. Эти аминокислоты служат исходными веществами для ферментативного синтеза фенилпропаноидных соединений (путь коричневой кислоты), который приводит через активированные производные коричневой кислоты к коричневым спиртам, а также к некоторым компонентам экстрактивных веществ, таким, как флавоноиды и стильбены.

Образование полимерных молекул лигнина из мономерных предшественников (монолигнолов) протекает через стадию ферментативной дегидрогенизационной полимеризации *n*-гидроксикоричневых спиртов

с получением дилигнолов (димерных структур), олиголигнолов, а в конечном итоге – полилигнола (лигнина) – разветвленного полимера.

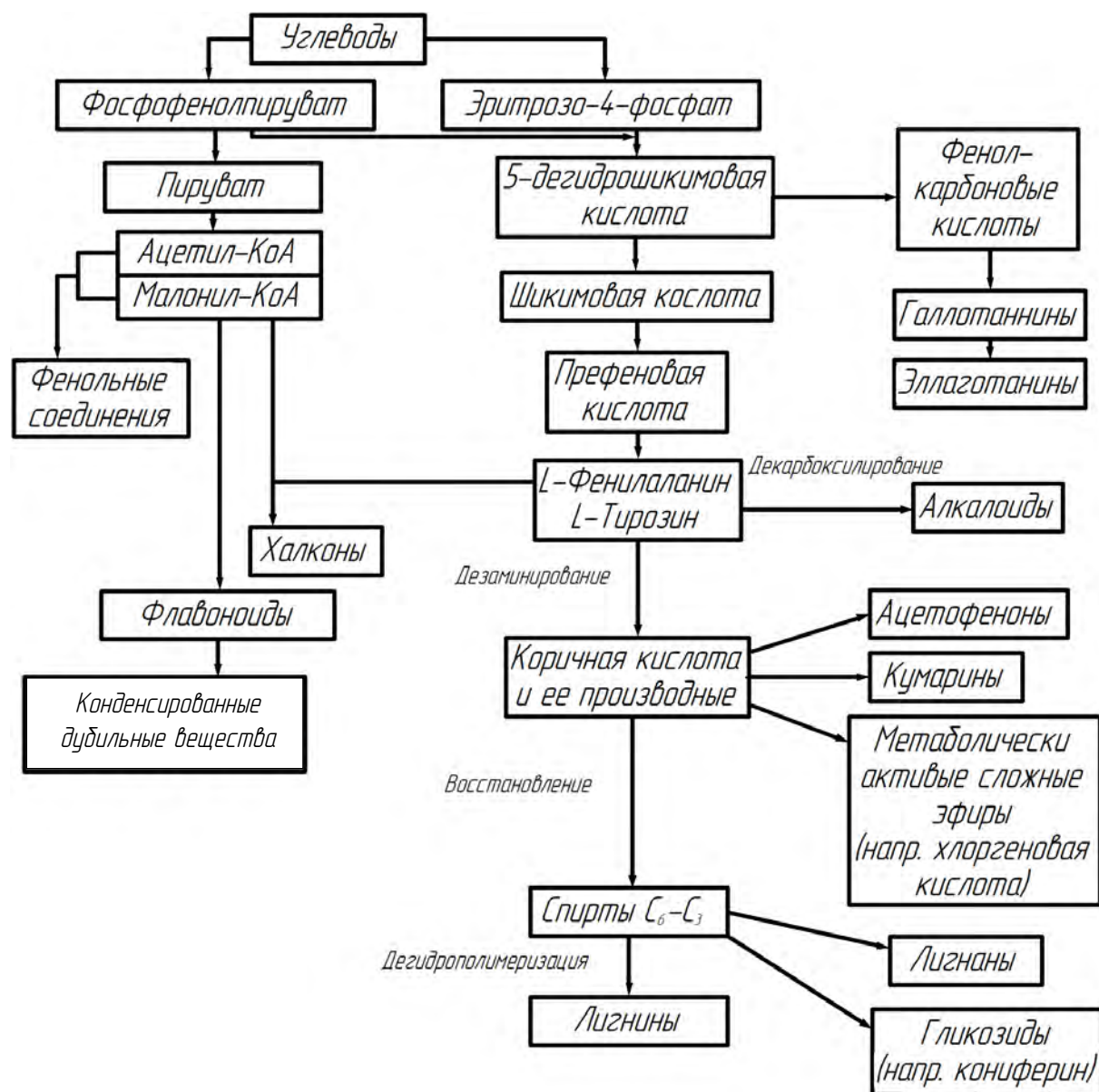


Рис. 2.9. Биогенетическая связь растительных фенольных соединений

В настоящее время термином «лигнин» называют группу полимерных веществ ароматической природы. Отличительным признаком является то, что они не растворяются в 72 %-ной серной кислоте и 41 %-ной соляной.

Лигнин состоит из фенилпропановых звеньев  $C_6-C_3$  (рис. 2.10). В хвойном лигнине эти единицы являются производными пирокатехина (гваяцилпропановые единицы I), в лиственном лигнине кроме них

содержатся производные пирогаллола (сирингилпропановые единицы II). В лигнин недревесного растительного сырья входят единицы, не содержащие метоксильных групп (гидроксифенилпропановые единицы III).

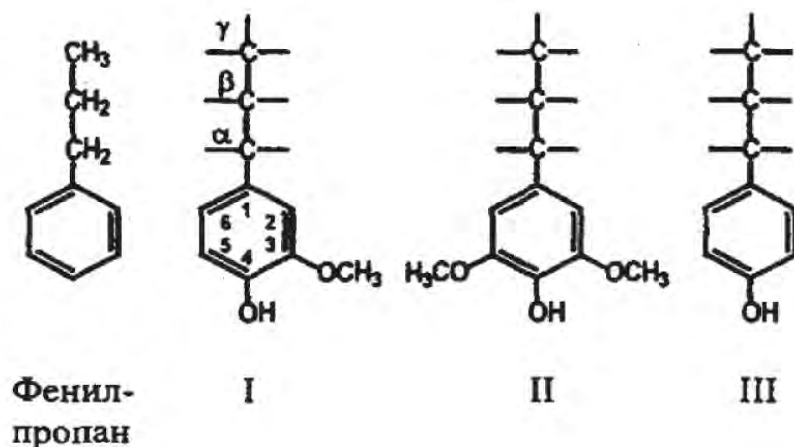


Рис. 2.10. Структурные единицы лигнина

Природные лигнины обладают рядом специфических свойств:

- легко окисляются; на этом свойстве лигнина основаны процесс отбеливания целлюлозы и получение ряда ценных продуктов, например ванилина;
- легко взаимодействуют с хлором, поэтому применяют хлорирование лигнина с целью повышения растворимости и удаления его из целлюлозы при отбеливке;
- способны растворяться в щелочах при нагревании; это свойство составляет основу натронного и сульфатного способов производства целлюлозы;
- растворяются при нагревании в водных растворах сернистой кислоты и ее солей; это свойство положено в основу сульфитных способов производства целлюлозы.

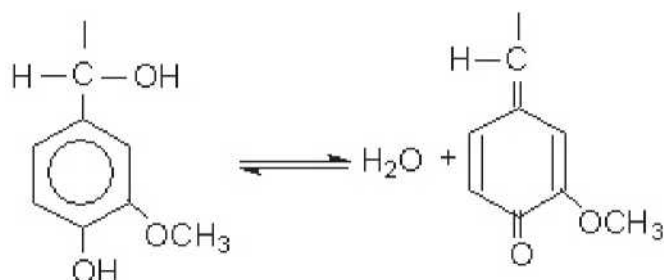
### 2.3.1. Функциональные группы лигнина

Среди функциональных групп лигнина, кроме метоксильных, имеются еще гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и этиленовые двойные связи.

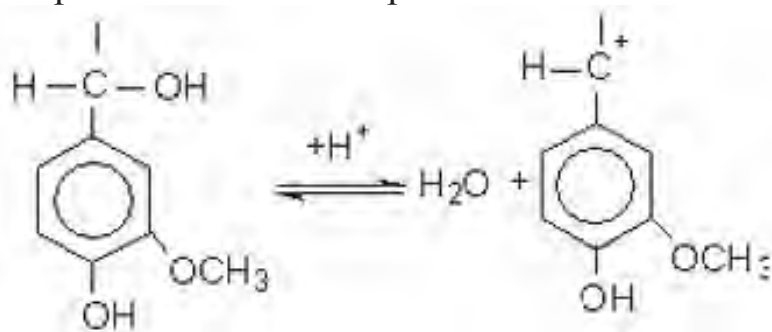
Гидроксильные группы в лигнине присутствуют в виде фенольных и спиртовых гидроксидов. Спиртовые гидроксиды находятся в боковой цепочке.

Спиртовые группы в  $\alpha$ -положении, т. е. группы бензилового спирта, очень реакционноспособны, поэтому они играют большую роль в ряде реакций лигнина. Наиболее реакционноспособны они в том случае, если в  $\alpha$ -положении имеется свободный фенольный гидроксил.

Высокую реакционную способность этой группы в различных реакциях объясняют образованием из нее активного промежуточного соединения – хинонметида:



Промежуточные хинонметиды обычно образуются в нейтральной и щелочной средах. В кислой среде реакции групп бензилового спирта могут идти с образованием иона карбония:



Карбонильные группы ( $=\text{CO}$ ) содержатся в боковых цепях и в ароматическом кольце. Карбонильные группы в  $\alpha$ -положении называют сопряженными, а в  $\beta$ -положении – несопряженными.

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.

Этиленовые двойные связи в лигнине также изучены недостаточно. Общее число этих связей оценивают примерно в 0,1 на одну фенилпропановую единицу.

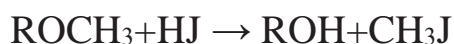
В лигнине может содержаться до 0,05 моля карбоксильных групп ( $\text{COOH}$ ) на одну фенилпропановую единицу. Природа карбоксильных групп алифатическая, т. е. они находятся в боковой цепочке (в  $\gamma$ -положении).

Строение макромолекулы лигнина до сих пор не установлено, так как лигнин не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь нерегулярных сополимеров. Установлены типы связей между структурными единицами лигнина, типы структур, входящих в его макромолекулу. Исследования по биосинтезу лигнина позволяют говорить о примерной схеме строения 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 пород (15...17 %).

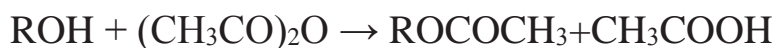
Метоксильные группы определяют по способу Цейзеля:



Образующийся летучий йодистый метил определяют весовым ( $\text{CH}_3\text{I} + \text{AgNO}_3 = \text{AgI} + \text{CH}_3\text{NO}_2$ ) или объемным бромид-броматным способом.

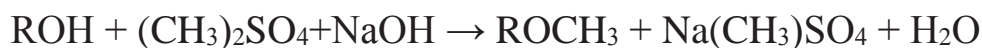
### *Гидроксильные группы*

Общее содержание гидроксильных групп обычно определяют путем ацетилирования уксусным ангидридом:



Количество гидроксильных групп рассчитывают, исходя из данных титрования выделившейся уксусной кислоты или определяя содержание ацетильных групп в продукте ацетилирования.

Другим методом определения является метилирование диметилсульфатом в присутствии щелочи:

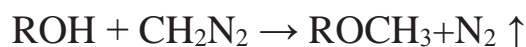


По разности в содержании метоксильных групп до и после метилирования вычисляют содержание свободных гидроксильных групп. Для разных лигнинов в среднем содержание гидроксильных групп составляет 9...10 %.

Гидроксильные группы в лигнине имеют различный характер. Они могут быть фенольными и спиртовыми. Спиртовые (алифатические) гидроксилы находятся в боковой цепочке.

Для определения *фенольных гидроксидов* применяют следующие методы:

- метилирование диазометаном по реакции



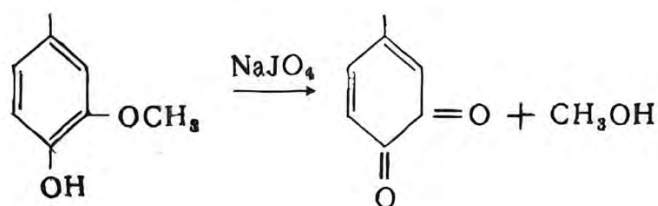
спиртовые гидроксиды диазометаном не метилируются;

- хемосорбционный метод, основанный на обменной реакции с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;

- метод потенциометрического титрования в неводных средах;
- метод кондуктометрического титрования;
- спектрофотометрический метод, основанный на смещении максимума в сторону длинных волн УФ-поглощения в щелочной среде в результате реакции

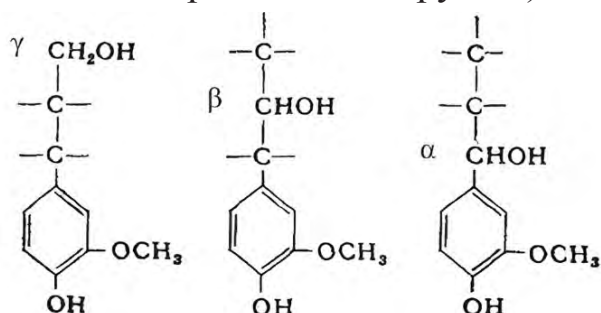


- метод окисления периодатом натрия ( $\text{NaJO}_4$ )

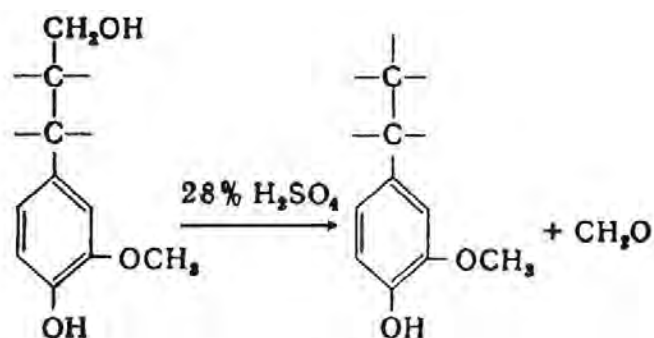


Метилловый спирт выделяется в количестве, эквивалентном содержанию свободных фенольных гидроксидов.

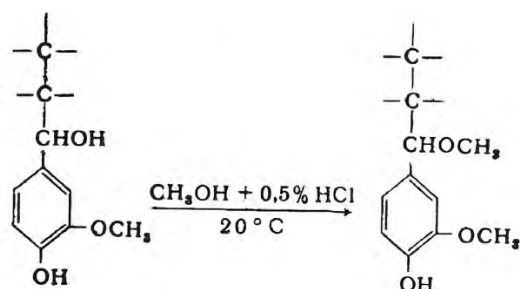
*Спиртовые гидроксиды*, находящиеся в боковых цепях лигнина, являются большей частью вторичными, а частично первичными (иногда находят и третичные гидроксильные группы):



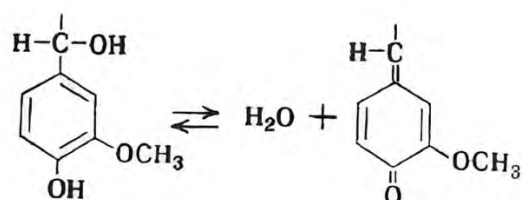
Спиртовые группы в γ-положении, т. е. первичные спиртовые группы, определяют по способности отщеплять формальдегид при нагревании с разбавленными кислотами (28 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



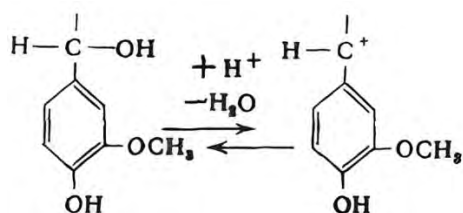
Спиртовые группы в  $\alpha$ -положении, т. е. группы бензилового спирта, легко метилируются при действии метилового спирта в присутствии соляной кислоты:



Группы бензилового спирта очень реакционноспособны, поэтому они играют важную роль в ряде реакций лигнина при взаимодействии с фенолом, в реакции сульфирования при сульфитной варке и др. Высокую реакционную способность этой группы в различных реакциях объясняют образованием из нее активного промежуточного соединения – хинонметида:

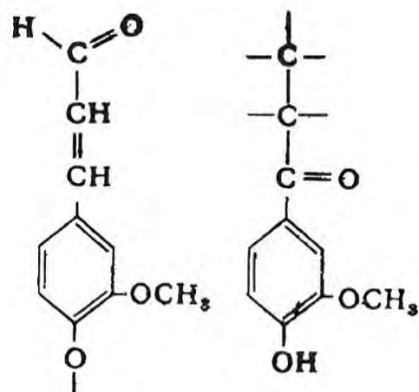


Промежуточные хинонметида образуются в нейтральной и щелочной средах. В кислой среде реакции групп  $p$ -оксибензилового спирта могут протекать с образованием иона карбония:



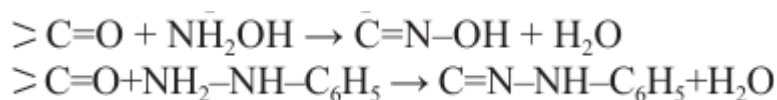
### Карбонильные группы

Присутствие карбонильных групп в лигнине доказано с помощью ИК-спектров поглощения.

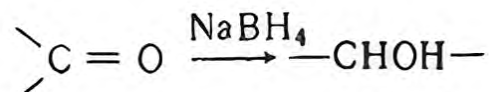


Для количественного определения карбонильных групп применяют:

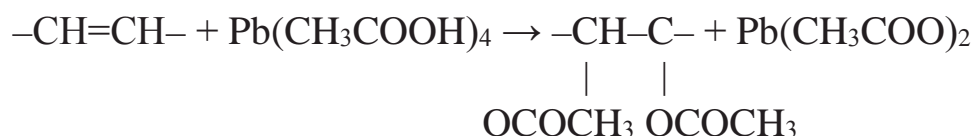
а) реакции конденсации с получением оксимов и фенилгидразонов:



б) восстановление боргидридом натрия:



**Этиленовые двойные связи** определяют по реакции с тетраацетатом свинца:

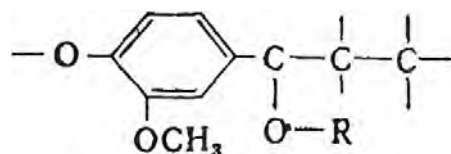


### 2.3.2. Природа связи лигнина с углеводами

Как показали исследования, лигнин может проникать внутрь микрофибрилл целлюлозы и этим затруднять разделение лигнина и целлюлозы.

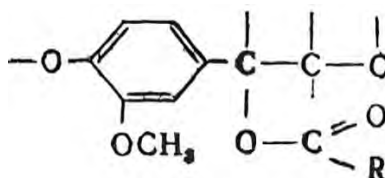
В настоящее время предполагают возможным существование следующих основных типов связей лигнина с полисахаридами.

1. Простая эфирная связь в  $\alpha$ -положении боковой цепочки лигнина, образующаяся за счет бензилспиртовых гидроксидов лигнина и спиртовых гидроксидов гемицеллюлоз: где R – остаток углевода.



Эта связь легко гидролизуется кислотами, но сравнительно устойчива к щелочному гидролизу.

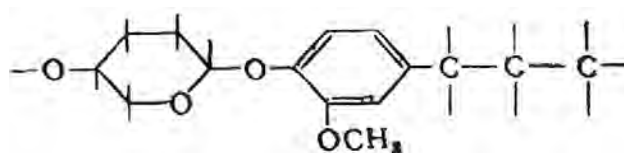
2. Сложная эфирная связь в  $\alpha$ -положении боковой цепочки лигнина, образующаяся за счет бензилспиртового гидроксидов лигнина и карбоксильных групп уроновых кислот:



где R – остаток углевода.

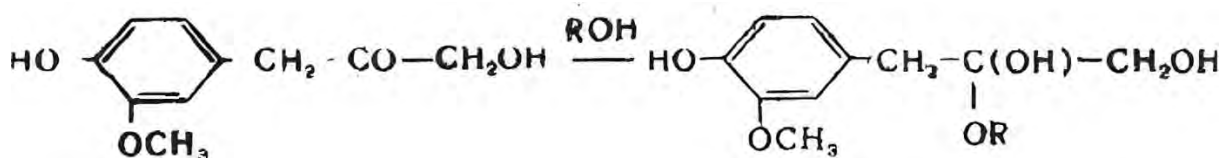
Связь такого типа легко гидролизуется даже при мягком щелочном гидролизе.

3. Фенилгликозидная связь, образующаяся за счет фенольных гидроксидов лигнина и гликозидных гидроксидов углеводов:



Гликозидные связи такого типа гидролизуются кислотами, но труднее чем гликозидные связи в макромолекулах полисахаридов.

4. Полуацетальные связи, образующиеся за счет карбонильных групп лигнина в  $\beta$ -положении спиртовых гидроксидов углеводов:



где R – остаток углевода.

Наряду с химическими связями существуют и водородные связи. В процессе лигнификации образуются поперечные связи между молекулами лигнина и углеводов в случайных местах. Вследствие этого клеточная стенка представляет собой полимер пространственной структуры: целлюлоза-лигнин-гемицеллюлозы-лигнин-полиурониды.

### 2.3.3. Основные типы связей и структур в макромолекулах лигнина

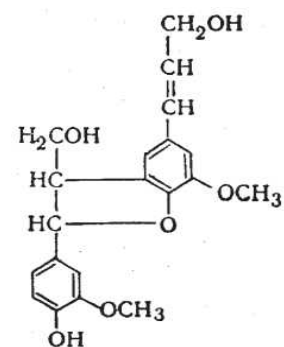
Как уже указывалось выше, лигнин не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь нерегулярных сополимеров. Поэтому представление его химического строения в виде структурной формулы невозможно. Можно лишь говорить о типах связей между структурными единицами лигнина, типах структур, входящих в его макромолекулу, и о предположительных схемах строения макромолекул.

В лигнине имеются два основных типа связей: углерод-углеродные и кислородные связи (простые эфирные).

#### Углерод-углеродные связи в лигнине

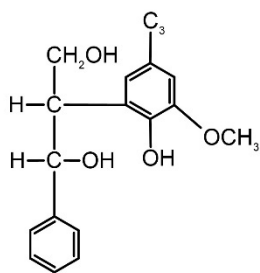
Углеродные связи – самые прочные связи в лигнине. Устойчивы к действию многих реагентов.

*Алкиларильные связи.* Замещенными, или конденсированными единицами называют фенилпропановые единицы лигнина, имеющие в пятом положении ароматического кольца углеродную связь. Это основной тип углерод-углеродной связи. Структура с углерод-углеродной связью  $\beta$ -5 может существовать в открытой и закрытой (фенилкумарановой) структурах. Возможны связи  $\alpha$ -6 и  $\beta$ -1.

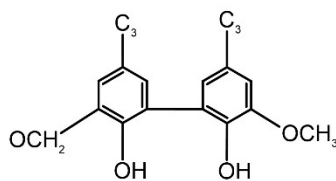


*Диарильные связи.* Углерод-углеродная связь между ароматическими кольцами 5-5 (дифенильная структура). Могут быть 5-6 и 5-1. Присутствуют в значительных количествах.

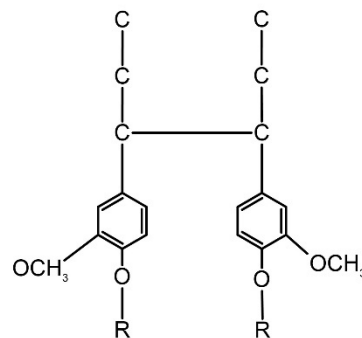
*Диалкильные связи.*  $\beta$ - $\beta$  – в пинорезинольных структурах, возможны также и  $\alpha$ - $\alpha$  связи.



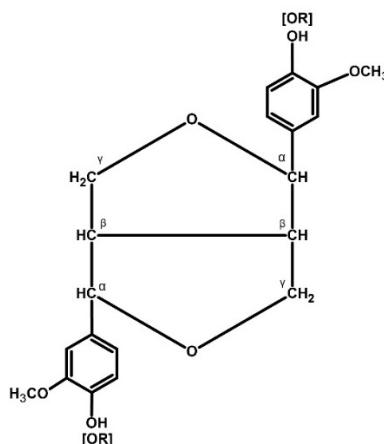
$\beta$ -5' – алкиларильная  
С-С связь



5-5' – диарильная  
С-С связь



$\alpha$ - $\alpha'$  – диалкильная  
С-С связь



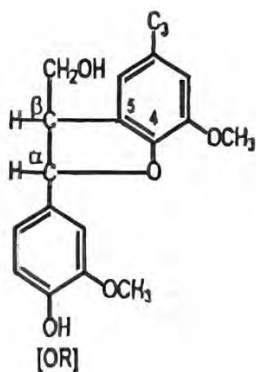
Пинорезиновая структура лигнина

### *Простые эфирные связи в лигнине*

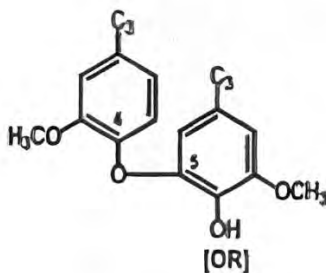
Исследуя лигнин, Бьеркман установил, что только одна треть его фенольных гидроксильных групп свободна, а две трети вовлечены в простую эфирную связь, которую в настоящее время считают основным типом связи в лигнине.

*Алкиларильная* простая эфирная связь образуется между ароматическим кольцом и ароматической цепочкой и может быть в разных положениях. Связи  $\beta$ -О-4 и  $\alpha$ -О-4 легко гидролизуются, поэтому имеют большое значение в реакциях лигнина при химической переработке древесины.

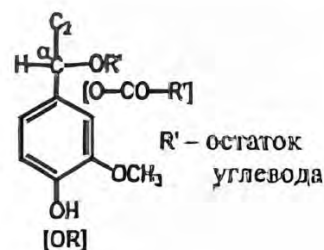
Структура  $\alpha$ -О-4 может существовать с открытой связью и с закрытой циклической связью. Структура  $\beta$ -О-4 является основной (до 30 %).



$\beta$ -4'-алкиларильная  
эфирная связь



4-5'-арильная  
эфирная связь



$\alpha$ -5'-алкильная  
эфирная связь

*Диарильная* часть фенолпропановых единиц лигнина, связанная диарильной простой эфирной связью, найдена в структурах листовного лигнина.

*Диалкильные* простые эфирные связи образуются между боковыми цепочками:  $\alpha$ -O- $\gamma$  и  $\gamma$ -O- $\alpha$ .

### 2.3.4. Схемы строения макромолекул лигнина

Результаты изучения типов связей между фенолпропановыми единицами, димерных структур, анализа функциональных групп, полученные на препаратах лигнина механического размола как наиболее близких к природному лигнину, представляют в виде схем строения фрагментов полимерного лигнина – структурных моделей лигнина. В относительно небольших фрагментах невозможно точно воспроизвести все элементы структуры с учетом количественных соотношений. Тем не менее, предложенные различными авторами схемы строения лигнина достаточно полно согласуются с накопленным фактическим материалом и удовлетворительно отражают свойства природного лигнина. Первые такие схемы были предложены Фрейденбергом и Адлером, далее они неоднократно модифицировались.

Фрейденберг предложил модель, представляющую собой фрагмент, состоящий из 18 фенолпропановых единиц макромолекулы хвойного лигнина, содержащей, как предполагалось, более 100 фенолпропановых единиц. 14,5 фенолпропановых единиц из 18 представленных в этой модели являлись гваяцилпропановыми, 2,5 (5 и 12) – *p*-оксифенолпропановыми и 1 (16) – серингилпропановой структурной единицей (рис. 2.11) [1].

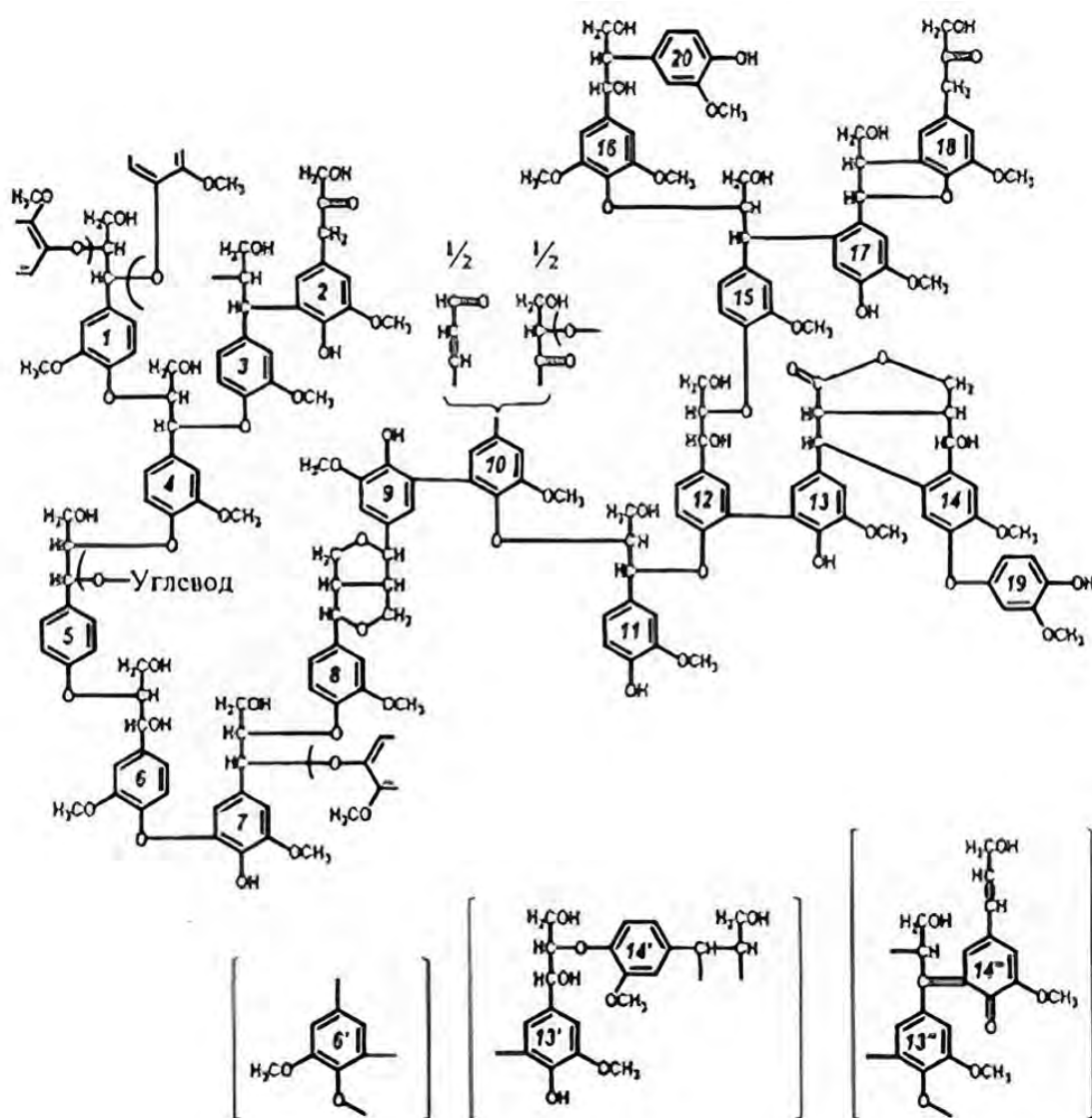


Рис. 2.11. Схема строения фрагмента хвойного лигнина по Фрейденбергу

Модель количественно отображает почти все известные типы связей и функциональные группы природного хвойного лигнина и дает наглядное представление о строении сложного природного высокомолекулярного соединения. Порядок расположения отдельных структур в этой модели выбран произвольно, так как макромолекулы лигнина не строятся с помощью матриц, обеспечивающих их точное воспроизводство.

Позднее Фрейденбергом была предложена аналогичная схема строения фрагмента лиственного лигнина (рис. 2.12). Она состоит из пятнадцати структурных единиц, семь из которых представлены производными гваяцилпропана, восемь – сирингилпропана.

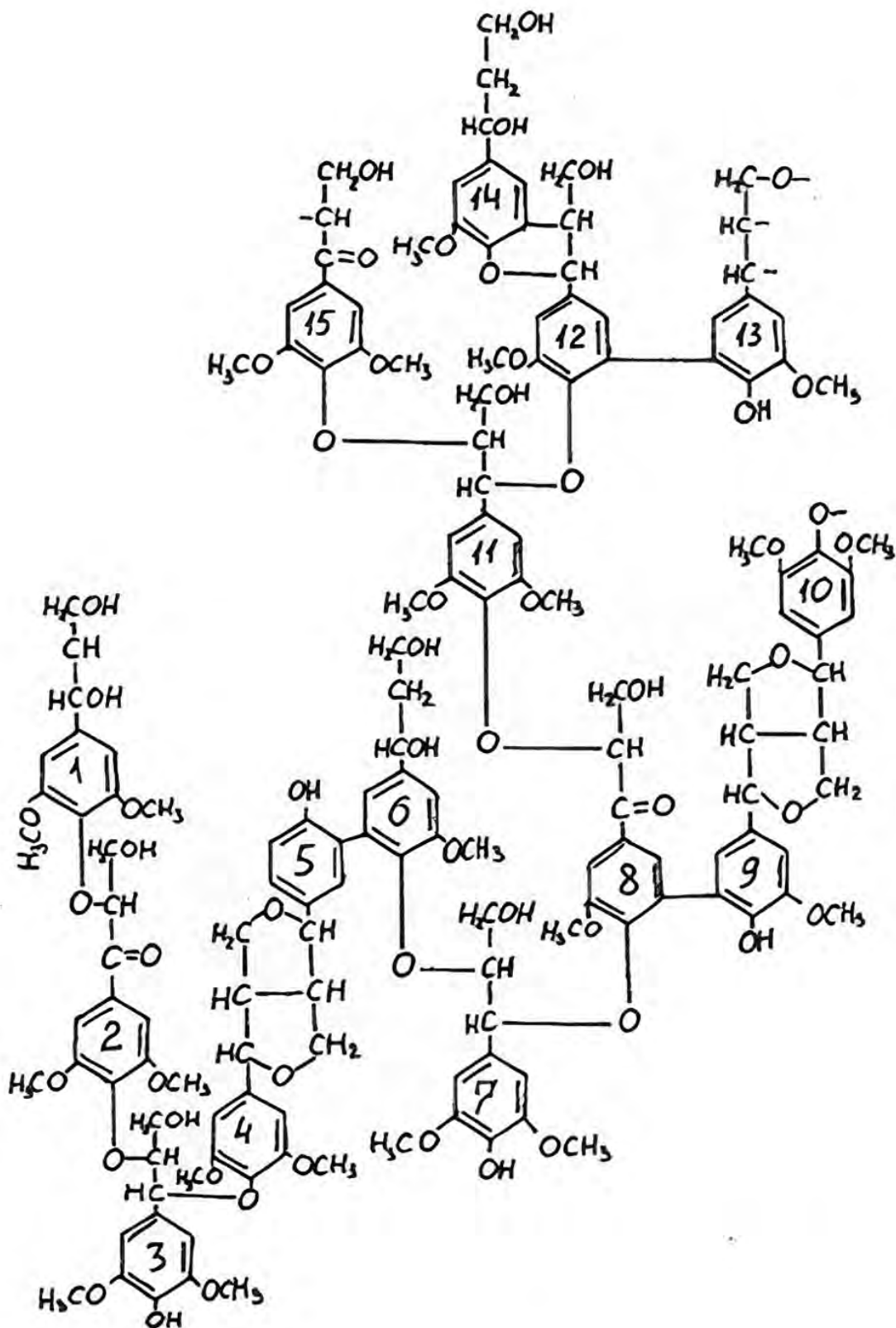


Рис. 2.12. Схема строения фрагмента листовного лигнина по Фрейденбергу

## 2.4. Экстрактивные вещества древесины

Под экстрактивными веществами древесины понимают соединения, не входящие в состав клеточной стенки и извлекаемые нейтральными органическими растворителями, водой и отгонкой с водяным паром.

Несмотря на небольшое количество экстрактивных веществ в древесине, роль их велика. Они придают древесине цвет, запах, вкус, иногда токсичность, влияют на прочность. Экстрактивные вещества предохраняют древесину от гниения, поражения грибами, насекомыми.

Экстрактивные вещества включают почти все классы органических соединений. Наибольшее значение имеют древесные смолы (смоляные кислоты), танниды (дубители) и эфирные масла (терпены и их производные). Кроме того, к экстрактивным веществам относят красители, камеди (водорастворимые соединения углеводного характера), трополоны, жиры и жирные кислоты, фитостерины, алифатические углеводороды, циклические спирты, белки, крахмал и др.

Ни одна из пород не содержит всего комплекса экстрактивных веществ, но у родственных пород состав экстрактивных веществ обычно подобен. Жиры и жирные кислоты содержатся главным образом в паренхимных клетках лиственной древесины, а смоляные кислоты накапливаются в смоляных ходах хвойных пород.

Распределение экстрактивных веществ существенно колеблется внутри самого дерева. Например, содержание смолы в сучках, пне, корнях хвойной древесины выше, чем в стволовой части.

Наличие экстрактивных веществ может вызывать затруднения в производстве целлюлозы и бумаги, но чаще экстрактивные вещества выделяются и находят применение в производстве канифоли и других продуктов.

### 2.4.1. Классификация экстрактивных веществ

Экстрактивные вещества древесины классифицируются по нескольким показателям.

1. По химическому составу:
  - углеводороды (главным образом, терпеновые);
  - спирты (многоатомные, высшие алифатические, циклические, в том числе терпеновые и стеринны) свободные и связанные;

- альдегиды и кетоны (относящиеся к терпеноидам и др.);
  - кислоты высшие жирные и их эфиры (жиры и воски);
  - смоляные кислоты (производные дитерпенов);
  - углеводы (моно- и олигосахариды, водорастворимые полисахариды, полиурониды) и их производные (гликозиды и др.);
  - фенольные соединения (танины, флавоноиды, лигнаны, гидроксистильбены и др.);
  - азотсодержащие соединения (белки, алкалоиды и др.); соли неорганических и органических кислот.
2. По способу выделения:
- органическими растворителями извлекают смоляные и жирные кислоты, воски, стеарины, лигнаны;
  - экстракцией водой извлекают таниды, камеди, пектиновые вещества, красители;
  - при перегонке с паром выделяют терпены общей формулой  $C_{10}H_{16}$ .
3. По компонентному составу:
- алифатические соединения;
  - терпены и терпеноиды;
  - фенольные соединения.
4. По растворимости:
- липофильные (слабополярные или неполярные), они гидрофобны, плохо смачиваются водой;
  - гидрофильные.

#### 2.4.2. Смола и летучие масла

К древесной смоле относятся вещества, не растворимые в воде, но растворимые в нейтральных неполярных органических растворителях. К ним относят смоляные кислоты, жирные кислоты и их сложные эфиры, а также неомыляемые вещества.

В лиственной древесине смола находится в паренхимных клетках. Жиров и жирных кислот в смоле лиственных пород от 60 до 90 %, а смоляных кислот практически нет.

Смола в хвойных породах содержится в смоляных ходах и в паренхимных клетках. Смолы хвойных пород содержат смоляных кислот 30...40 %, жиров и жирных кислот 40...65 %. Хвойные породы древесины содержат значительно больше смолы, чем лиственные.

Наибольшее содержание смолы имеет сосна, при подсочке из нее получают живицу. Живица – это раствор смоляных кислот в эфирном масле.

*Летучими, или эфирными, маслами* называют содержащиеся в древесине вещества, которые имеют температуру кипения выше 100 °С, но обладают большой летучестью при комнатной температуре и способны перегоняться с паром. К этим веществам относятся *терпены* и родственные им соединения, смесь которых называют *скипидаром*. Для химической переработки наибольшее значение имеет живица сосны. При ее переработке скипидар отгоняют с водяным паром. В остатке от перегонки получают канифоль, состоящую из смоляных кислот и высококипящих нейтральных веществ.

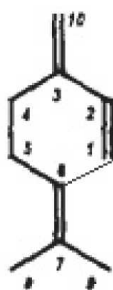
### 2.4.3. Терпены и родственные им соединения

В основе всех терпеновых углеводородов (монотерпенов) лежит молекула изопрена  $C_5H_8$ . Терпеновые углеводороды подразделяются на монотерпены  $C_{10}H_{16}$ , сесквитерпены  $C_{15}H_{24}$ , дитерпены  $C_{20}H_{32}$ , три-терпены  $C_{30}H_{48}$  и политерпены  $(C_5H_8)_n$ . Терпены могут быть ациклическими и циклическими соединениями.

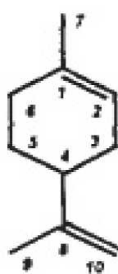
#### *Монотерпены*

Монотерпены входят в состав живицы. Монотерпены подразделяются на ациклические, моноциклические и бициклические терпены.

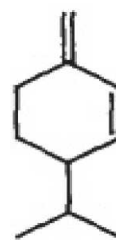
*Ациклические монотерпены* содержат три двойных связи и не имеют циклов. Ациклические терпеновые углеводороды в природе встречаются редко, чаще встречаются их производные – спирты и альдегиды, которые являются душистой основой растений. Промышленное применение нашел  $\beta$ -мирцен.



$\beta$ -мирцен



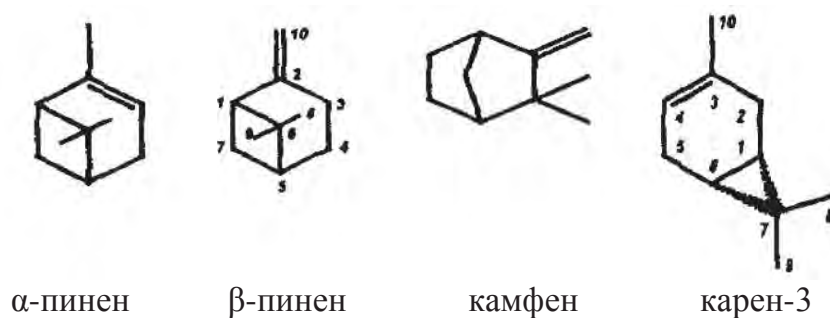
лимонен



$\beta$ -фелландрен

*Моноциклические терпены* содержат один цикл и две двойных связи. Из них наиболее распространены *лимонен*,  $\alpha$ - и  $\beta$ -*фелландрены*. *Лимонен* – один из основных компонентов сосновой живицы. Монотерпены очень реакционноспособны, легко изомеризируются и окисляются.

*Бициклические терпены* имеют два цикла и одну двойную связь. Основными их представителями являются  $\alpha$ -*пинен*,  $\beta$ -*пинен*, *камфен* и *карен*.



$\alpha$ -пинен  $\alpha$  наиболее важный и широко распространенный терпеновый углеводород. Это главная составная часть скипидаров. Он способен ко многим химическим превращениям (окислению, изомеризации, полимеризации, реакциям присоединения и др.). Из  $\alpha$ -пинена получают синтетическую камфару.

$\beta$ -пинен встречается во многих летучих маслах вместе с  $\alpha$ -пиненом. По своим свойствам он подобен  $\alpha$ -пинену и легко в него изомеризуется.

### *Дитерпены*

Дитерпены входят в состав смоляных кислот. Смоляные кислоты  $C_{20}H_{30}O_2$  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 представляет собой смесь первичных и вторичных кислот.

Смоляные кислоты подразделяют на кислоты *абиетинового* типа и *пимарового* типа.



Фитостерины входят в состав нейтральных веществ таллового масла. Они находят применение в медицине, парфюмерии.

### ***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 кислоты: лауриновая  $C_{11}H_{23}COOH$ , миристиновая  $C_{13}H_{27}COOH$ , пальмитиновая  $C_{15}H_{31}COOH$ , стеариновая  $C_{17}H_{35}COOH$ , арахидоновая  $C_{19}H_{39}COOH$ , бегеновая  $C_{21}H_{43}COOH$ , лигноцериновая  $C_{23}H_{47}COOH$ .

### ***Таннины***

Таннины – это группа водорастворимых экстрактивных веществ, являющихся растительными дубителями. Они содержатся, главным образом, в коре многих древесных пород и частично в самой древесине (например, в древесине дуба).

Таннины в основном представляют собой вещества фенольного характера. Они подразделяются на гидролизуемые (содержание углерода 50...53 %) и конденсированные (более 60 %).

Из ***гидролизуемых таннидов*** наиболее изученным является китайский таннин, представляющий собой смесь многочисленных сходных соединений, построенных в виде сложных эфиров D-глюкозы и пяти остатков метилдигалловой кислоты.

К классу гидролизуемых таннидов относится группа так называемых эллаговых дубителей, в составе которых обнаружено присутствие эллаговой кислоты.

Структурные единицы молекул ***конденсированных*** таннидов связаны между собой углерод-углеродными связями и при действии кислот или окислении эти таннины превращаются в еще более высокомолекулярные вещества, называемые ***флорофенами***.

К конденсированным таннидам относятся дубители коры многих древесных растений. Важнейшими структурными элементами их молекул являются вещества типа ***катехинов***, например катехин гамбира. Катехины – это бесцветные кристаллические вещества слабо растворимые в воде, конденсируясь, они превращаются в таннины с неограниченной растворимостью.

### *Камеди*

Камеди (гумми) представляют собой прозрачные, твердеющие на воздухе массы углеводного характера, выделяемые растениями при ранении или некоторых других патологических воздействиях. В воде они полностью или частично растворяются, образуя коллоидные растворы. Кислотами они легко гидролизуются с образованием смесей моносахаридов, в состав которых, как правило, входят уроновые кислоты (*D*-глюкуроновая и *D*-галактуроновая).

Одной из наиболее изученных камедей является гуммиарабик – масса, выделяемая тропическими акациями. Различают несколько видов гуммиарабика, отличающихся как по физическим свойствам, так и по строению. Все гуммиарабики растворимы в воде с образованием клейких коллоидных растворов.

Из других камедей можно указать на вишневый клей и гумми сливы и абрикоса, аналогичные ему по составу. К камедям в какой-то степени можно отнести гумми, получаемое из древесины лиственницы, состоящее из арабогалактана, хотя его макромолекула и не содержит остатков уроновых кислот.

По своему строению и свойствам к камедям близки пектиновые вещества, представляющие собой кальциевые, магниевые и калиевые соли полисахаридов, имеющих в своем составе остатки галактуроновой кислоты.

### **3. АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

В практике мировой целлюлозно-бумажной промышленности для производства волокнистых полуфабрикатов используют различные виды недревесного растительного сырья.

Ежегодные потенциальные ресурсы недревесного сырья при существующих методах сбора превышают 1 млрд т и являются важным и реальным источником расширения сырьевой базы мировой целлюлозно-бумажной промышленности [1]. Выделение для переработки в отрасли только 10 % годового урожая недревесного растительного сырья обеспечило бы производство 30...40 млн т волокнистых полуфабрикатов различного назначения.

Все приведенные выше виды недревесного растительного сырья по анатомо-морфологическому строению и химическому составу можно условно разделить на две основные группы:

– виды сырья с высоким содержанием целлюлозы (75...85 %) и низким содержанием лигнина, (1...2 %), характеризующиеся большой длиной элементарных волокон (10 мм и выше);

– все остальные виды, содержащие 35...52 % целлюлозы, 10...25 % лигнина, 18...27 % пентозанов и характеризующиеся сравнительно малой длиной элементарных волокон (0,3...2,0 мм).

К первой группе относятся волокна хлопка, хлопковый линтер, лубяные волокна льна и конопли, т. е. виды сырья, применяемые для производства волокнистых полуфабрикатов для химической переработки и высококачественной бумаги, ко второй – все остальные недревесные растения, используемые для производства массовых видов бумаги и картона.

#### **3.1. Морфологические характеристики сырья**

По абсолютным запасам значительный интерес для целлюлозно-бумажной промышленности представляют недревесные виды растительного сырья второй группы – солома зерновых культур, багасса сахарного тростника, тростник обыкновенный и суходольный, бамбук.

К этой группе следует отнести и стебли хлопчатника, которые являются перспективным сырьем для производства тароупаковочных видов бумаги и картона.

Надземная часть описываемых растений включает стебли, листья и соцветия. Стебель соломы хлебных злаков представляет собой тонкостенную полую трубку диаметром 3...4 мм у основания и длиной от 0,6...1,1 м (овес, ячмень) до 1,2...2 м (рожь, пшеница), заканчивающуюся колосом. Механическую прочность стеблю придают утолщения или узлы, внутри которых заключены поперечные перегородки, разделяющие стебель на ряд сочленений и междоузлий. Узлы служат основанием для узких листьев, окружающих трубку стебля снаружи. Лист состоит из двух частей: листового влагалища, охватывающего стебель незамкнутой трубкой, и листовой пластинки. Относительное содержание морфологических частей растений может колебаться в зависимости от вида растения и способов уборки. В табл. 3.1 дано процентное соотношение надземных органов в сырье для описываемых видов.

Таблица 3.1

Содержание надземных органов растений в сырье, %

| Название растения                      | Органы растения |                   |                    |          |
|--|-----------------|-------------------|--------------------|----------|
|  | Стебли          | Влагалища листьев | Листовые пластинки | Соцветия |
| Пшеница                                | 68,2            | 14,2              | 13,3               | 4,3      |
| Рожь                                   | 65,5            | 15,2              | 13,9               | 5,1      |
| Рис                                    | 55,7            | 24,3              | 15,6               | 4,4      |
| Тростник обыкновенный, высота стеблей: |                 |                   |                    |          |
| от 2 до 3,5 м                          | 80,4            | 16,4              | 2,6                | 1,6      |
| выше 3,5 м                             | 82,6            | 14,5              | 1,4                | 1,5      |
| Тростник суходольный, высота стеблей:  |                 |                   |                    |          |
| от 3 до 5 м                            | 79,8            | 12,6              | 7,0                | 0,6      |
| выше 5 м                               | 85,6            | 8,4               | 5,5                | 0,5      |

Из табл. 3.1 видно, что наибольший процент приходится на стебли (от 55,7 до 85,6 %), которые являются самой ценной частью сырья для целлюлозно-бумажной промышленности.

### 3.2. Основные анатомические признаки волокнистого сырья из однолетних растений

Волокнистые полуфабрикаты из однолетних растений отличаются от древесных полуфабрикатов многообразием анатомических элементов. Это волокна, сосуды, паренхимные и эпителиальные клетки. Данные анатомические элементы в свою очередь характеризуются разнообразием форм, размеров, различными структурными особенностями. Основными диагностическими признаками анатомических элементов волокнистого сырья из однолетних растений считают следующие:

- форму и размер волокон;
- наличие, размер и форму канала;
- пояски и шероховатости различного рода, видимые в микроскоп и являющиеся следствием ориентации различных слоев клеточной стенки волокон;
- характер окончаний в естественном виде и после механического воздействия размалывающей аппаратуры;
- наличие, размер и форму сосудов, паренхимных и эпителиальных клеток;
- характер поверхности, наличие, размеры и расположение пор у сосудов и паренхимных клеток.

У представителей сем. *Gramineae* стебель-соломина может иметь различное расположение тканей и проводящих пучков. У *пшеницы*, *ржи* и *риса* на поперечном срезе проводящие пучки располагаются в два круга – один на периферии, другой в основной паренхиме. У тростника обыкновенного и тростника суходольного проводящие пучки разбросаны в основной паренхиме под субэпидермальным кольцом механической ткани.

На поперечном срезе междоузлия соломины пшеницы видны три системы тканей: *эпидермальная*, *основная* (паренхима) и *проводящая* (рис. 3.1).

Для *соломины пшеницы* характерно расположение проводящих пучков в два круга. Под эпидермисом имеется сплошной цилиндр склеренхимы, в которую погружены мягкие проводящие пучки наружного круга. Тяжи волокон, расположенные с наружной стороны этих пучков, доходят до эпидермиса. К центру от склеренхимного кольца располагается основная паренхима, в которую погружены проводящие пучки, центральная часть паренхимы образует сердцевину соломины

пшеницы, которая превращается в междоузлия при удлинении стебля. Проводящие пучки состоят из элементов флоэмы, ксилемы и паренхимы и окружены кольцом склеренхимы.

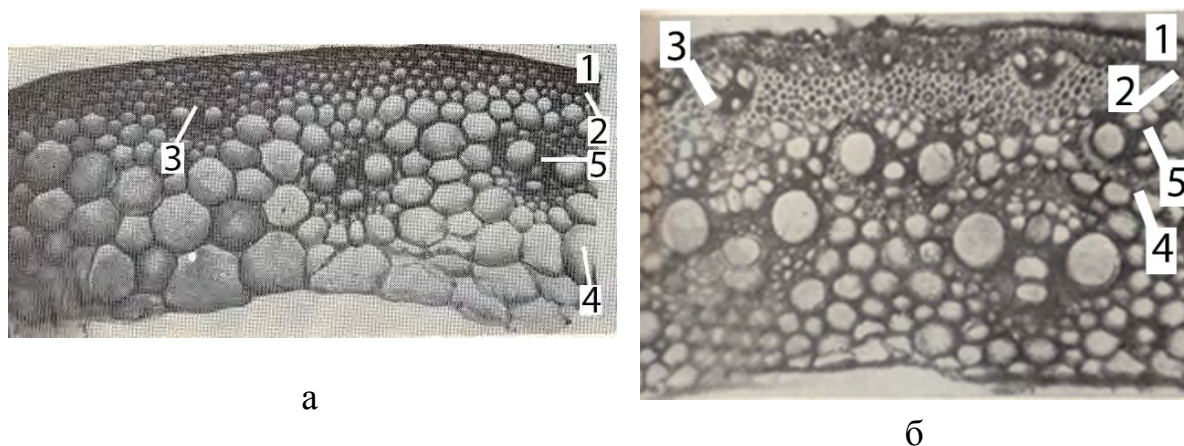


Рис. 3.1. Поперечный срез соломины пшеницы (а) и стебля тростника (б):  
 1 – эпидермис; 2 – склеренхима; 3 – проводящий пучок наружного круга;  
 4 – паренхима; 5 – проводящий пучок внутреннего круга

Для надземной части *стебля тростника* обыкновенного также характерны эпидермальная, основная и проводящая системы тканей (рис. 3.1). Отличие наблюдается в строении подводной части стеблей (рис. 3.2).

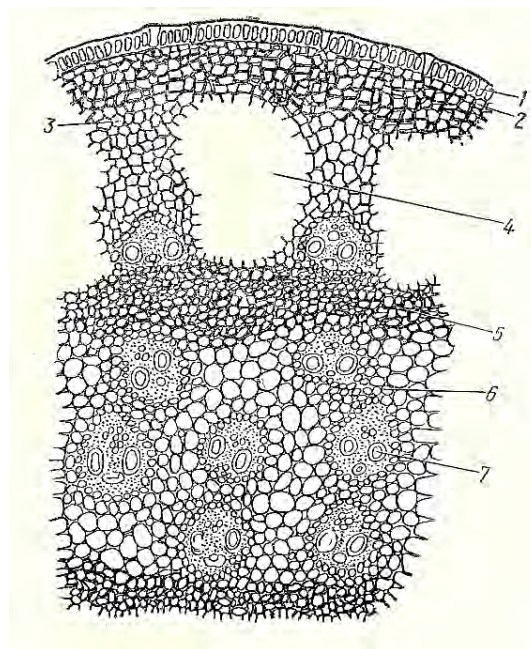


Рис. 3.2. Подводная часть стебля тростника × 140:  
 1 – эпидермис; 2 – гиподермис; 3 – хлоренхима; 4 – воздушные полости;  
 5 – склеренхима; 6 – паренхима; 7 – проводящие пучки

На поперечном срезе стебля видно (рис. 3.2), что с поверхности он покрыт толстостенным эпидермисом без устьиц. Роль газообмена в данном случае играют каналца эпидермальных клеток. Под эпидермисом расположен *гиподермис*, клетки которого имеют утолщенные одревесневшие стенки. Под гиподермисом имеется *хлоренхима* с воздухоносными полостями. За тем располагается широкий слой склеренхимы с погруженными в нее мелкими проводящими пучками. Ближе к центру стебель заполнен паренхимой, в которой разбросаны проводящие пучки, центральная полость стебля окружена кольцом механической ткани.

На рис. 3.3 показан поперечный разрез стенки стебля ржаной соломы. Снаружи стебель защищен слоем покровной ткани, или *эпидермиса 1*, состоящим из мертвых плоских чешуйчатых клеток с зубчатыми краями, которыми они сцепляются друг с другом. Под эпидермисом расположен слой *ситовидной ткани* (склеренхимы) с большим количеством вкрапленных лубяных волокон. Следующий, наиболее толстый, слой занимает *паренхимная ткань 3* и самый внутренний, тонкий слой *4* представляет собой остатки сердцевинной трубки, состоящей также из паренхимных клеток. В слое ситовидной ткани имеются полости *5* с остатками живой плазмы, а в слое паренхимной ткани заключены сосудисто-волокнистые пучки *6*, состоящие из спиральных и кольцевых сосудов *7*, окруженных лубяными и прозенхимными волокнами. Часть этих волокон, расположенных ближе к периферии стебля, представляет собой мягкий луб (флоэму), остальные волокна – одревесневшую ткань (ксилему).

Ткань соломы состоит из разнообразных анатомических элементов (рис. 3.4). Основную массу составляют длинные лубяные волокна с заостренными концами (рис. 3.5) [8]. Следует отметить, что толщина клеточных стенок и размер полостей сильно варьируют от очень широких до узких.

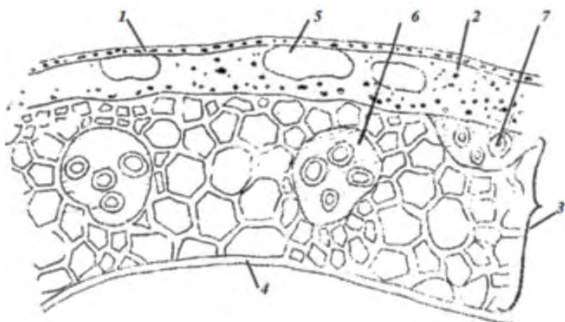


Рис. 3.3. Поперечный разрез стенки стебля ржаной соломы × 100



Рис. 3.4. Целлюлоза из соломы овса

Большой процент составляют *паренхимные* клетки (рис. 3.6). Они разнообразны по форме и величине: от коротких бочонкообразных до удлинённых. Часто встречаются и переходные формы.



Рис. 3.5. Лубяные волокна (склеренхима)

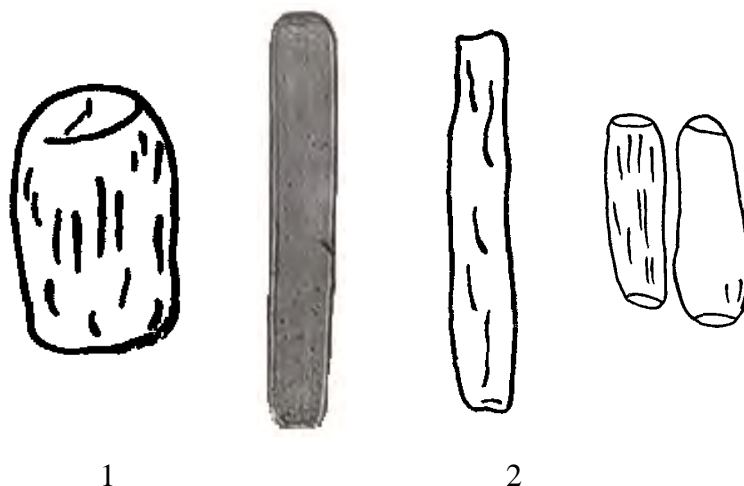


Рис. 3.6. Паренхимные клетки  $\times 140$ :  
1 – бочковидная паренхимная клетка; 2 – длинная паренхимная клетка

Значительную часть (30 %) составляют *сосуды* трех типов: *пористые*, со *спиральными утолщениями* и с *кольчатыми утолщениями* (рис. 3.7).

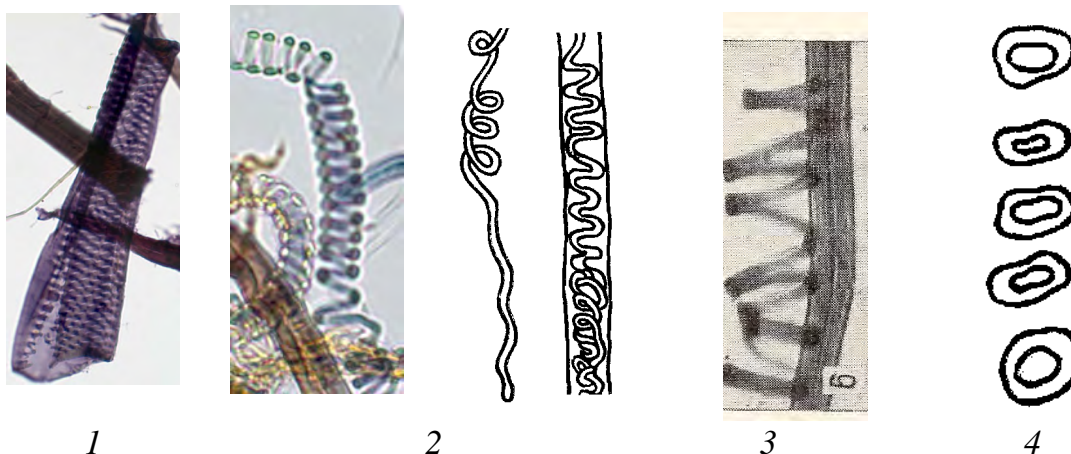


Рис. 3.7. Сосуды  $\times 140$ :  
1 – членик пористого сосуда; 2 – спиральные сосуды;  
3 – спиральные утолщения сосуда; 4 – кольцевые сосуды

Обычно в процессе варки сосуды с кольчатыми утолщениями разрушаются и остаются более стойкие к химическим реагентам вторичные кольчатые утолщения. Кроме вышеописанных сосудов встречаются трахеиды с лестничными порами.

В значительном количестве встречаются клетки *эпидермиса*, также различающиеся по форме и величине (рис. 3.8).

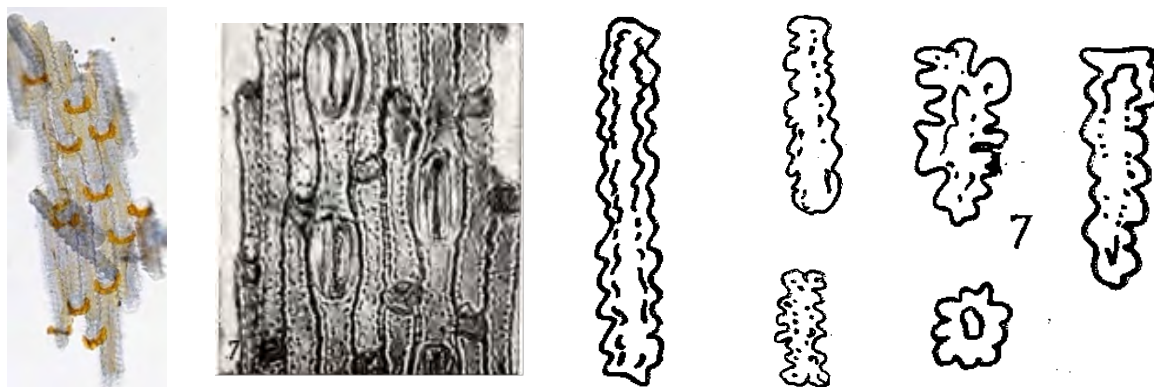


Рис. 3.8. Клетки эпидермиса  $\times 140$

Характерными признаками для них являются наличие устьиц, редких пор и зубчатые края. Клетки эпидермиса остаются одревесневшими после варки, увеличивают сорность.

Надземная часть остальных видов недревесного растительного сырья состоит из аналогичных элементов. Основные размеры и характеристики волокон стеблей соломы представлены в табл. 3.2. [9].

Таблица 3.2

Размеры и характеристика волокон стеблей соломы

| Клетки соломы                     | Длина, мм   | Ширина, мм  | Характеристика                      |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------------------------------|
| Лубяные волокна                   | 0,5...1,9   | 0,01...0,03 | Острые концы, узкий канал           |
| Паренхимные клетки                | 0,1...0,3   | 0,02...0,08 | Тонкостенные                        |
| Сетчатые сосуды                   | До 0,6      | До 0,05     | Открыты по концам                   |
| Кольцевые и спиральные сосуды     | 0,02...0,04 | До 0,005    | Легко распадаются                   |
| Одревесневшие прозенхимные клетки | 0,01...0,2  | 0,02...0,03 | Похожи на клетки сердцевинных лучей |
| Клетки эпидермиса                 | 0,08...0,3  | 0,01...0,02 | Имеют зазубренные края              |

Основную массу элементов надземных частей исследуемых видов злаковых составляют узкие толстостенные и тонкостенные лубяные волокна, которые являются наиболее ценными для целлюлозного производства. Они напоминают по своей форме и размерам либриформные волокна лиственной древесины. Средняя длина лубяных волокон соломы составляет 1...1,5 мм, среднее отношение длины к ширине 50...100 : 1.

В табл. 3.3 представлены средние размеры волокон из пшеничной, ржаной и рисовой соломы и из стеблей тростника обыкновенного и суходольного.

Таблица 3.3

Длина волокон соломы и тростника

| Вид сырья                               | Длина,<br>мм | Ширина,<br>мкм | Отношение<br>длины<br>к ширине |
|---|--------------|----------------|--------------------------------|
| Солома:                                 |              |                |                                |
| пшеничная                               | 1,3          | 17             | 77                             |
| ржаная                                  | 1,4          | 19             | 73                             |
| рисовая                                 | 0,9          | 11             | 86                             |
| Стебли тростника обыкновенного, высота: |              |                |                                |
| от 2 до 3,5 м                           | 1,2          | 15             | 78                             |
| свыше 3,5 м                             | 1,2          | 16             | 76                             |
| Стебли тростника суходольного, высота:  |              |                |                                |
| от 3 до 5 м                             | 1,4          | 15             | 90                             |
| свыше 5 м                               | 1,4          | 16             | 90                             |

Как видно из табл. 3.3, длина волокон стеблей исследуемых однолетних растений близка к длине волокон древесины лиственных пород (0,8...1,7 мм – у осины, 0,8...1,6 мм – у березы), а по ширине волокон однолетние несколько уступают древесине лиственных (20...45 мкм – у осины, 24...40 мкм – у березы).

### **3.3. Лубяные культуры, используемые в целлюлозно-бумажной промышленности [8]**

В качестве волокнистых полуфабрикатов для производства некоторых видов бумаги могут применяться лубяные волокна таких однолетних растений, как лен, конопля, джут, рами, кенаф, канатник.

## Волокна льна

**Лен** – *Linum usitatissimum* L. (сем. **Льновые** *Linaceae*). Лен распространен главным образом в субтропических и умеренных областях всех частей света. В целлюлозно-бумажной промышленности используются лубяные волокна стеблей льна-кудряша для производства бумаги. Растения льна-кудряша имеют короткие стебли высотой 30...55 см, сильно ветвистые у основания. Стебли голые, покрытые восковым налетом, цилиндрические. Листья сидячие, ланцетные, цельнокрайние, очередные.

Зоны промышленного выращивания этого растения – Украина, Центрально-Черноземные области России, республики Средней Азии, Северный Кавказ, Северный Казахстан, Западная Сибирь, Урал.

Лен обыкновенный является травянистым двудольным растением. Анатомическое строение стебля показано на рис. 3.9, 3.10.

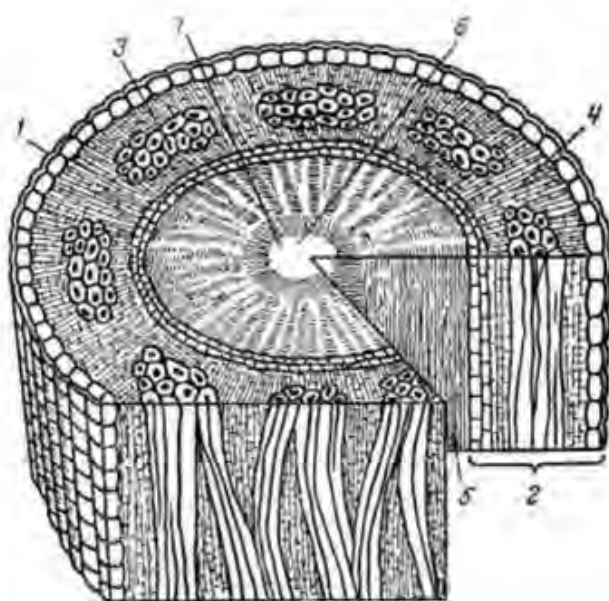


Рис. 3.9. Поперечный срез стебля льна:

- 1 – покровная ткань;
- 2 – коровая паренхима;
- 3 – паренхимные клетки (лубяные волокна);
- 4 – камбий;
- 5 – древесина;
- 6 – сердцевина;
- 7 – полость стебля

Все слои стебля, от покровного до камбия, называют корой стебля. Все что находится от полости стебля до камбия, называют древесиной. Снаружи стебель покрыт эпидермисом, состоящим из ряда клеток, покрытых кутикулой – тонкой пленкой.

Под эпидермисом располагается слой коровой паренхимы, состоящий из тонкостенных равновеликих и не одревесневших (живых

паренхимных) клеток, соединяющих остальные ткани стебля. В коровой паренхиме образуются тяжи первичных флоэмных или лубяных волокон 3, представляющих собой элементарные волокна льна. На поперечном срезе они выглядят отдельными островками, которые иногда сливаются в сплошное кольцо. Волокнистые пучки – наиболее ценная часть стебля, которая используется в технических целях. Они располагаются вдоль всего стебля по его периферии, образуя кольцо, состоящее из 20...40 пучков. В отдельном пучке количество лубяных волокон колеблется от 10 до 50.

Под корой за паренхимой располагается камбий 4 в виде непрерывного кольца. Эта образовательная ткань в период жизни растения постоянно откладывает элементы вторичной коры наружу стебля и элементы древесины в виде сплошного цилиндра внутрь стебля при вторичном росте.

В стебле льна преобладает древесина 5, составляющая 75 % от массы стебля. Древесина состоит из коротких волокон, длина которых не превышает 1 мм, ширина – 18 мкм, среднее отношение длины к толщине 41. Волокна тонкостенные веретенообразной формы. Древесина содержит также большое количество длинных сосудов. Центральная часть стебля называется сердцевинной 6. Она состоит из непрочных тонкостенных паренхимных клеток. У созревшего льняного растения клетки сердцевинной разрушаются и внутри стебля образуется полость 7. Лубяные волокна составляют около 25 % от массы стебля. Их длина колеблется от 9 до 70 мм, средняя – 33 мм, ширина волокна 5...38 мкм, средняя – 19 мкм. Пучки элементарных волокон образуют технические волокна длиной 170...250 мм с диаметром 150...250 мкм. Отношение длины к ширине 816.

Лубяные волокна льна представляют собой длинные клетки цилиндрической формы с гладкой поверхностью (рис. 3.10).

Элементарное волокно льна представляет собой клетку веретенообразной формы с толстыми стенками, узким каналом и заостренными концами. В средней части диаметр волокна почти не меняется (рис. 3.10, б), постепенно суживается к концам (рис. 3.10, а). Поперечный срез имеет 5-6 граней и канал (полость) в центре. По степени зрелости волокна льна существенно меняют свою форму. Степень зрелости определяется соотношением наружного и внутреннего диаметров (рис. 3.10, в-з).

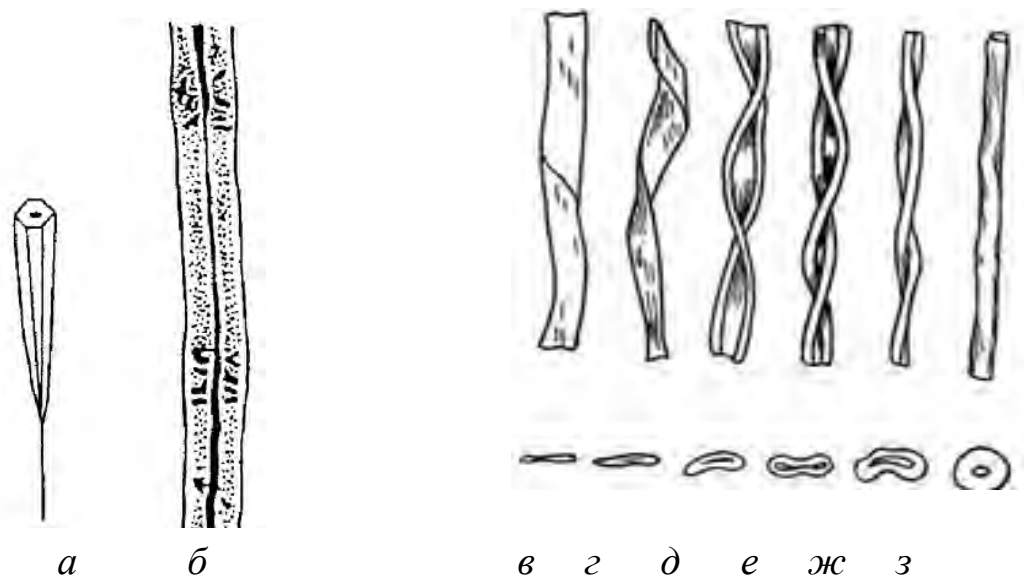


Рис. 3.10. Элементарное волокно из стеблей льна: *а* – сформированное окончание волокна; *б* – лубяное волокно льна в продольном разрезе; *в, г, д* – незрелое волокно; *е, ж* – зрелое волокно в виде сплюсненной извитой трубочки с каналом внутри; *з* – перезрелое волокно

Главными отличительными признаками лубяных волокон льна являются:

- толстые стенки и очень узкая полость клетки, которая имеет вид темной линии;
- ясные поперечные сдвиги и штрихи, представляющие собой набухшие участки клеточной стенки. Часто в этих местах волокна узловато утолщены;
- оба конца волокна остры и оно по форме напоминает веретено;
- при размоле концы волокон часто расщеплены на отдельные фибриллы, образующие своего рода кисточку.

Лубяные волокна льна почти не содержат лигнина, их вторичные оболочки на 75...90 % и более состоят из целлюлозы. Целлюлоза из лубяных волокон стеблей (костры) состоит из коротких волокон и может идти на изготовление таких видов бумаг, от которых не требуется высоких механических свойств.

Целлюлоза из льняных отходов, содержащая большое количество лубяных волокон (до 15...20 %), идет на изготовление высокосортных видов бумаг.

### Волокна конопли

**Конопля** – *Cannabis sativa* L. (сем. **Тутовых**). В числе технических растений в мировом земледелии конопля стоит в ряду важнейших прядильных культур. Из конопляного волокна – пеньки изготавливают изделия, широко применяемые в судоходстве, строительном деле, в сельском хозяйстве, в горном деле и т. д. Древесину – костру конопли используют как топливо.

В качестве врачевно-наркотического средства конопля еще в начале третьего тысячелетия до н. э. упоминается в древнеиндийских памятниках письменности. Примерно в это же время конопля начала использоваться как волокнистая культура.

Родиной конопли является Центральный и Западный Китай. Стебель конопли волосистый, внизу округлый, выше – шестигранный, достигает 3...5 м высоты при толщине 3,5...5 см. Волокно содержится в коре стебля растения в виде отдельных пучков, расположенных почти непрерывным кольцом (рис. 3.11, 3.12).

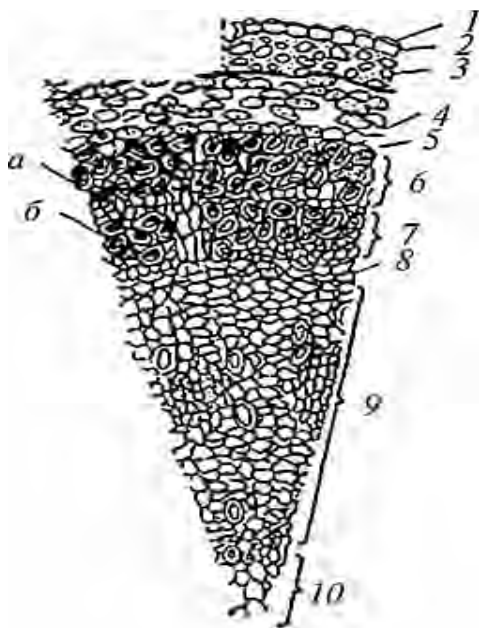


Рис. 3.11. Поперечный срез стебля конопли:

- 1 – кутикула; 2 – эпидермис;
- 3 – колленхима; 4 – коровая паренхима;
- 5 – эндодерма; 6 – перицикл;
- 7 – флоэма; 8 – камбий; 9 – ксилема;
- 10 – сердцевина; а – первичные лубяные волокна; б – вторичные лубяные волокна

Рис. 3.12. Целлюлоза из стеблей конопли

Длина отдельных волокон от 5 до 55 мм, ширина – от 15 до 28 мкм. Наряду с первичным кольцом лубяных пучков, как правило, есть еще несколько вторичных колец. Волокна конопли очень прочные.

Сорта конопли делятся на две группы. К одной из них принадлежат сорта, имеющие граненые и изодиаметрические с точечным каналом волокна, к другой – волокна овальные, закругленные, с широким полостным каналом.

Особенности лубяных волокон конопли (пеньковых волокон):

- волокна имеют очень толстые стенки, несколько одревесневшие, тонкий канал, поперечные сдвиги и продольную шероховатость, особенно заметные в зрелом волокне;

- концы пенькового волокна закруглены и часто раздвоены вилообразно;

- волокно расщепляется на отдельные фибриллы еще легче, чем льняное, поэтому естественный конец волокна в препарате бумаги редко встречается. Отличить пеньковое волокно от льняного достаточно трудно;

- на поперечном срезе внутренний канал у пеньки разветвленный, в то время как у льна – в виде точки или кружочка.

### ***Волокна джута***

**Джут – *Corchoriis L.* (сем. Липовых).** Волокна джута отличаются высокими техническими качествами и обладают повышенной гигроскопией (воспринимают до 25% влаги, оставаясь на ощупь сухими). Лубяное волокно джута тонкое, шелковистое, обладает высокими прядильными свойствами, хорошо окрашивается, сохраняя природный блеск. В большом количестве джут идет на изготовление мешков и упаковочных тканей. Изготавливают из джутового волокна ковры, мебельные ткани, бархат. В смеси с хлопком, льном и шерстью волокно джута идет на выделку тканей для одежды, а отбросы и недомолоченные концы джута используют при изготовлении бумаги.

Родина джута – Индия. В этой стране сосредоточено около 95 % мировой площади его посевов. Также джут возделывают в республиках Средней Азии, в основном в Узбекистане. Джут – однолетнее, травянистое растение, возделываются два его вида: *C. Olitorius* – длинноплодный и *C. capsularis* – круглоплодный. Высота стебля 2...3 м. Стебель округлой формы, от светло-зеленого до светло-розового цвета,

диаметр от 1 до 1,5 см. Волокно шелковистое, желтого цвета. Содержание волокна в стебле составляет 22,7...24,6 %. Волокна джута соединены в пучки. Отличительные признаки волокон джута:

- длина волокна значительно короче льняного, колеблется в пределах 1...4 мм, ширина 0,015...0,025 мм;
- волокна джута гладкие, стенки клеток неравномерно утолщены, в результате этого канал имеет различный диаметр по длине;
- на поперечном срезе волокно имеет многогранную или округлую форму с резко выраженным круглым каналом;
- волокна джута одревесневшие и дают все характерные реакции на лигнин.

Волокна джута трудно отбеливаются и идут преимущественно на изготовление оберточных бумаг.

### ***Волокна кенафа***

**Кенаф** – *Hibiscus cannabinus L.* (сем. Мальвовых). Кенаф – прядильное растение, его волокно по технологическим свойствам мало уступает волокну джута. Отходы – костра кенафа – идут на строительные изоляционные плиты, а также на производство некоторых сортов бумаги.

Кенаф возделывается в основном в тропических и субтропических странах, в диком виде его заросли встречаются в Южной Америке.

Основные районы возделывания кенафа – республики Средней Азии и Казахстана. Очень небольшие площади засеваются кенафом в Краснодарском крае, Грозненской области.

Кенаф – однолетнее растение. Стебель его прямой или ветвистый, неправильно округлой формы, достигает 3,5...4 м в высоту, с диаметром у основания 0,8...2,2 см. Лубяные волокна образуются из камбия и расположены во вторичном лубе стебля. Лубяной слой распадается на треугольные комплексы, обращенные основанием к камбию, а вершиной к эпидермису. Он многоэтажен и состоит из нескольких прерывистых колец (рис. 3.13, 3.14).

Длина волокна – от 1 до 5 мм, средняя длина 2,0...2,1 мм, ширина 2,3 мкм, отношение длины к ширине – около 100. Волокна кенафа по своей структуре схожи с волокнами джута, так что отличить их по морфологическим и анатомическим признакам практически невозможно.

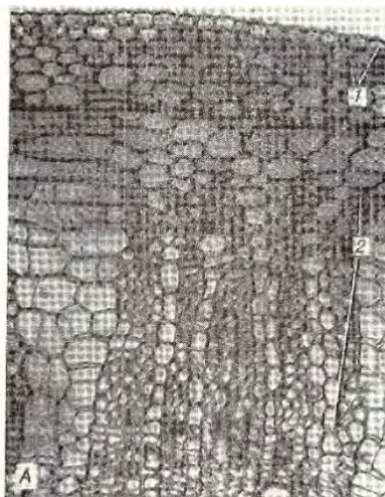


Рис. 3.13. Поперечный срез  
стебля кенафа × 63

1 – эпидермис; 2 – пучки лубяных волокон

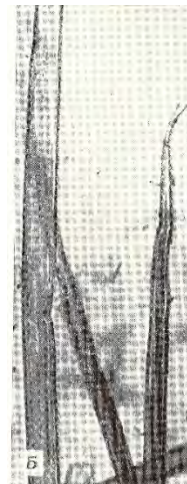


Рис. 3.14. Волокно кенафа × 140

Наибольшее содержание волокна наблюдается в период от полного цветения до конца технической спелости. В то же время с накоплением волокна происходит и усиленное образование древесины, поэтому выход волокна от массы стебля несколько снижается по сравнению с выходом его в фазу полного цветения, хотя с возрастом волокно становится более прочным.

### ***Волокна канатника***

**Канатник *Abutilon avicennae* (сем. Мальвовых).** Из луба стебля канатника получают волокно, которое идет на изготовление мешковины, веревок, канатов, сноповязального шпагата и других изделий.

Родиной канатника считается Северный Китай. Ареал его довольно широк – растет на юге Европы, во многих областях Азии, Америки, Африки, Австралии. В диком состоянии встречается в Казахстане, Закавказских и Среднеазиатских республиках, на юге Дальнего Востока.

Канатник – однолетнее растение. Стебель его круглый, прямой (ветвится только сверху), покрытый густыми, нежными волосками двух типов: короткие, густосидящие и длинные редкие. Высота стебля около 5 м, иногда достигает 6...7 м. Выход волокна из стеблей канатника составляет от 23,3 до 27,5 %. Отходы (костра) идут на выделку бумаги и строительных материалов, используются на топливо.

Канатник дает хорошие урожаи на пойменных и осушенных торфяно-болотных почвах, переносит кратковременные понижения температуры. Канатник отличается высокой устойчивостью к грибным и другим заболеваниям. В последние годы посевы канатника уменьшились вследствие низкого качества, получаемого из него волокна. Волокно более толстое и менее эластичное, чем волокна джута и кенафа. Лубяное волокно канатника напоминает по степени одревеснения джут и кенаф (рис. 3.15).

Длина волокна от 5 до 10 мм при ширине 12...20 мкм. Стенки клеток толстые, канал узкий, неравномерный по ширине. Волокна имеют поперечную штриховатость. Концы волокон заострены и иногда несколько раздвоены.

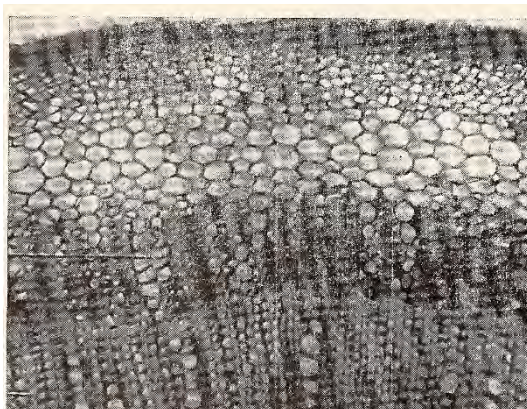


Рис. 3.15. Поперечный срез стебля канатника  $\times 63$ : 1 – эпидермис; 2 – пучки лубяных волокон; 3 – древесина

### ***Волокна рами***

**Рами – *Boehmeria* (сем. Крапивные).** Рами – многолетнее травянистое растение, которое, укоренившись, дает не менее двух сборов за лето. Лубяные волокна его, содранные с растения, легко превращаются в хлопкообразную массу (котонизируются), затем – в пряжу и ткани. Ткани из рами прочнее, чем из хлопка, и красивее. Родиной рами являются страны с теплым, тропическим и субтропическим климатом. Культивировать рами начали в странах Востока в глубокой древности. Уже 4000 лет назад в Египте приготавливали ткани из волокна рами.

В Европе рами появилось в XVIII в. Первые попытки развести рами в России были проведены в Закавказье в середине XIX в. Массовое разведение этого вида культуры началось на территории Грузии в 30-х годах. Научное название рами – рами белое.

Рами – многолетнее растение с ежегодно отмирающими стеблями. Многолетними являются его корни и корневища, из почек которых ежегодно отрастают новые побеги – стебли. Стебли высокие, тонкие, прямые, круглые, постепенно суживаются кверху, окрашены в зеленый цвет с различными оттенками. Растут стебли не в одиночку, а целыми кустами. При этом, чем старше куст рами, и чем лучше условия его роста, тем больше в кусте стеблей. Ветви расположены поочередно. При густом стоянии стеблей рами разветвление слабее и ближе к верхушке. Ветви покрыты волосками. Длина стебля 1...2 м, иногда более. Толщина стебля у основания 1...2 см, а у вершины 2...3 мм. Листья рами крупные, округлые, располагаются на стебле поочередно.

Лубяной слой рами характеризуется отсутствием четких пучков. Волокна дисперсно разбросаны по стеблю. Они либо рассеяны по одному, по два, либо соединены в группы.

Волокна рами округлые или овальные. Длина волокна достигает 620 мм, ширина 0,04...0,08 мм. В некоторых случаях наблюдается пигментация волокна в желто-бурый, оранжевый, красно-бурый, почти черный цвет.

Волокно рами, как правило, не одревесневает и, следовательно, лишено хрупкости и ломкости. Оно гибко, упруго, эластично. Использовать столь длинное волокно в бумажно-прядельном производстве можно только после предварительного его разрезания на части длиной до 40 мм.

Отличительные признаки волокна рами:

- большая длина, до 620 мм;
- лентовидная, извилистая форма волокна с поперечными сдвигами и черточками. В продольном направлении встречаются трещины;
- широкий канал неравномерен по ширине и испещрен продольными и поперечными штриховатостями;
- толщина стенок значительно меньше ширины канала;
- конец волокна закругленный или лопатовидный, но его трудно найти вследствие большой длины волокна;
- волокно рами значительно шире всех других волокон;
- поперечный срез волокна имеет слоистость и щелевидный канал;
- в полости волокон рами часто содержатся зерна крахмала, дающие синеватое окрашивание при обработке раствором йода в йодистом калий;

Волокна рами могут использоваться для получения различных видов бумаги, отличающихся большой прочностью и долговечностью.

### 3.4. Хлопчатник

**Хлопчатник (род *Gossypium*)** – многолетнее деревянистое растение сем. Мальвовых (*Malvaceae*). На своей родине (тропическая полоса земного шара, где температура воздуха самого холодного месяца года бывает не ниже 18° С) он произрастает не только в культуре, но и в диком состоянии, представляя собой разной величины кусты и деревья, высотой 6...7, реже 10...12 м. Возделывается в виде небольших кустиков. Низкорослые формы хлопчатника по своей природе тоже многолетние, но так как в районах хлопководства зимой бывают морозы, хлопчатник может произрастать только как однолетняя культура.

Зоной промышленного хлопководства являются страны Средней Азии – Узбекистан и Таджикистан.

Стебель у хлопчатника прямой, прочный, ветвящийся, достигает у тонковолокнистых сортов высоты 1,5...3,0 м. Диаметр стебля у основания 6...12 мм, от основного стебля отходят 3...5 боковых ответвлений. Корневая система хорошо развита, корень стержневой, уходит в глубь почвы до 2,0...2,5 м, в верхней части образует многочисленные боковые корешки, распространенные в сторону до 2 м. На концах плодовых ветвей образуется гроздь коробочек. Стебель, боковые ветви, и листья у хлопчатника обычно опушены. Плод у хлопчатника – трех-, пятигнездная коробочка яйцевидной формы. При созревании она растрескивается по швам, а створки отходят назад, отгибаются, обнажая волокно. В гнезде коробочки по 5...8 семян. Семена яйцевидной формы, длиной от 9 до 12 мм, шириной от 6 до 8 мм, покрыты с поверхности длинным волокном. После удаления семян из волокна у них остается подпушек – *линтер* (3...4 % от массы семян), состоящий из густых коротких волосков (от 3 до 15 мм) серой, зеленой или изумрудно-зеленой окраски (рис. 3.16).

Для целлюлозно-бумажной промышленности в качестве сырья могут быть использованы также *стебли хлопчатника*, которые являются сельскохозяйственным отходом, остающимся на полях после уборки хлопка-сырца. Стебли хлопчатника характеризуются сложным морфологическим строением. Растение состоит из следующих частей: корня, кустистого стебля, остатков коробочек (створок) и незначительного количества мелкого хлопкового волокна.

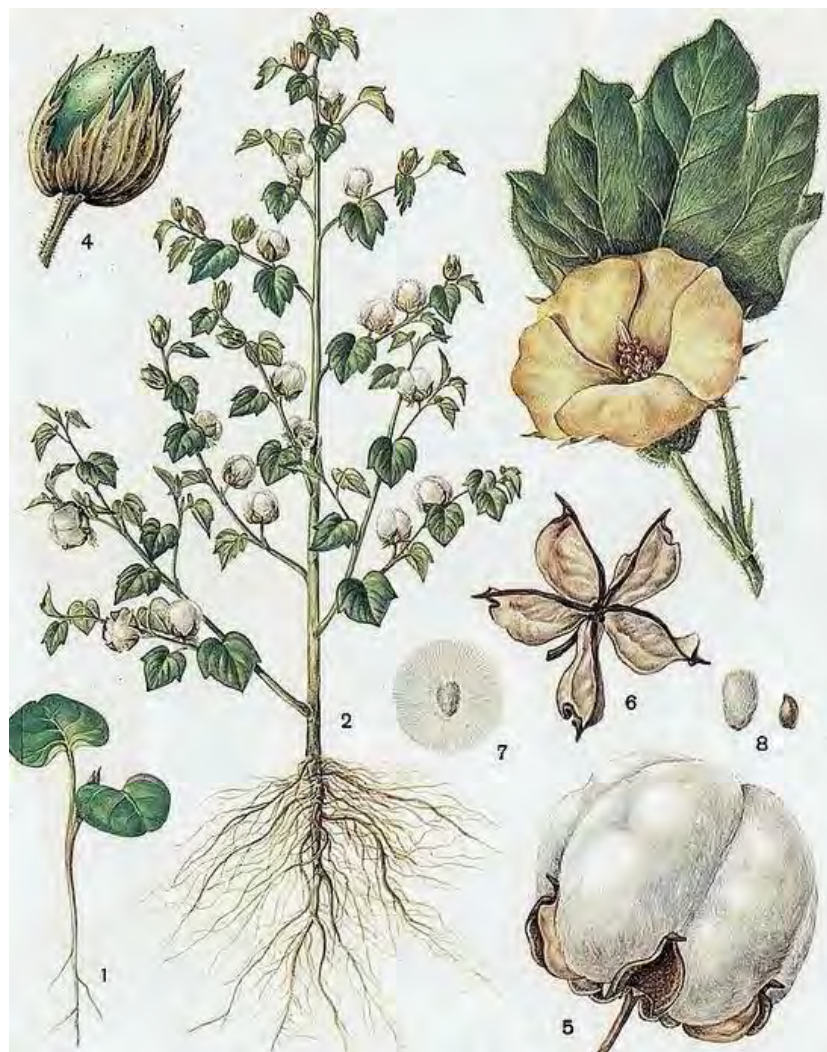


Рис. 3.16. Хлопчатник обыкновенный:

1, 2 – растение в фазах развитых всходов и в конце созревания; 3 – цветок и лист; 4 – незрелый плод; 5 – зрелая коробочка; 6 – створки коробочки; 7 – семя с волокном; 8 – семена в кожуре и без кожеры

Стебель в свою очередь состоит из коры и луба, древесины и сердцевины (рис. 3.17).

На рис. 3.18 приведен общий вид волокна хлопчатника.

Все части растения характеризуются различными размерами элементарных волокон и химическим составом и представляют различную ценность при переработке на целлюлозно-бумажную продукцию.

Морфологический анализ состава стеблей узбекского хлопчатника показывает, что большую часть стебля составляет древесина (64,7 %), затем следует кора и луб (29,7 %).

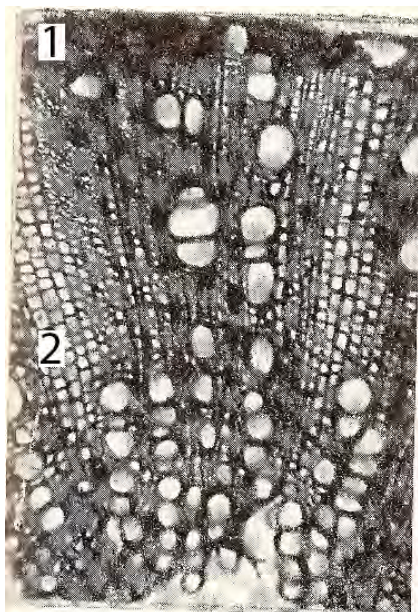


Рис. 3.17. Поперечный срез стебля хлопчатника  $\times 140$ :  
1 – кора; 2 – древесина

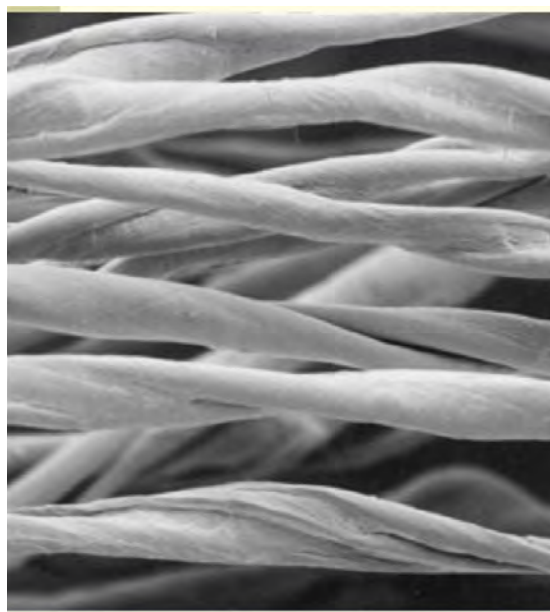


Рис. 3.18. Волокно хлопчатника  $\times 140$

Наибольшую длину имеют волокна луба (1,9 мм), волокна древесины намного короче (0,79 мм). Ширина волокон различных частей растения примерно одинаковая 18...20 мкм (рис. 3.18).

Волокна хлопчатника представляют собой отдельные клетки наружного эпидермиса кожуры семени, сильно вытянутые в длину. Техническое название – «*линт*». Длина волокна у культурных форм от 18...20 до 40...50 мм, иногда 55...60 мм. Ширина волокна 12...38 мкм, средняя – 20 мкм. Волокна подпушки семени – техническое название «*линтер*» – также развиваются из клеток наружного эпидермиса кожуры семени, являются одноклеточными, но разросшимися по длине в значительно меньшей степени. Длина волокон 2...5 мм.

В развитии волокна имеются два этапа, продолжительностью по 25...30 дней каждый. В течение 1-го этапа волокна разрастаются главным образом в длину и достигают почти полной своей величины, свойственной тому или иному сорту хлопчатника. Через 25...30 дней рост их заканчивается. С самого начала образования волокон их диаметр увеличивается. Этот процесс заканчивается в возрасте 12...15 дней.

По длине волокон диаметр их неодинаков. Наибольший диаметр бывает либо у основания, либо посередине волокна. В верхней трети волокна диаметр постепенно уменьшается, отчего вершина заметно сужена, но не острая. Если наибольший диаметр бывает у основания,

то волокна имеют вид сильно вытянутого конуса почти цилиндрической формы с более или менее суженной тупой вершиной. Если же наибольший диаметр бывает около середины длины, то форма волокна получается веретеновидной.

В течение 2-го этапа развития волокон происходит утолщение стенок путем откладывания со стороны полости клетки слоев целлюлозы. Откладывание слоев начинается с 20...25-дневного возраста и продолжается вплоть до их высыхания вместе со всей коробочкой при ее созревании. С 40...45-дневного возраста интенсивность откладывания целлюлозы постепенно замедляется. В результате стенки волокна приобретают слоистую структуру, что хорошо видно на поперечных срезах. Таких слоев, нарастающих ежедневно у вполне сформировавшихся волокон, насчитывается от 25 до 30.

Стенки волокон от начала развития до полного созревания остаются почти чисто целлюлозными. Наружный *кутикулярный* слой несколько утолщается. В состав этого слоя входят воск и пектины.

Присутствие воска обнаруживается с помощью красителя «Судан-III», который окрашивает кутикулу в оранжевый цвет. Беленый хлопок не дает реакции окрашивания, так как воск его удален. По ряду типичных признаков волокна хлопка можно легко отличить от всех других волокон. При рассмотрении под микроскопом хлопковые волокна представляют собой плоские ленточки, суженные при основании и заостренные на свободном конце. Большинство волокон имеет лентообразную форму и скручено вокруг своей оси широкой спиралью, степень скрученности которой зависит от зрелости волокна. У зрелых волокон в результате высыхания клеточного содержимого тургорное давление падает, стенки спадаются и волокна как бы сплющиваются, приобретая лентообразную форму. Одновременно происходит скручивание волокон, в результате чего они становятся извилистыми в виде спирали. У перезрелых волокон стенки слишком толстые, поэтому при высыхании они не спадаются, а, следовательно, и не скручиваются. На поперечном разрезе такие волокна имеют округлую форму. У недозрелых или совсем незрелых волокон стенки при высыхании спадаются легко и сильно, но извитость у них получается слабая, неравномерная или вовсе отсутствует. Поэтому высохшие незрелые волокна имеют под микроскопом вид плоских ленточек. Стенки клеток хлопковых волокон довольно тонки. По середине волокна идет широкий канал, занимающий до  $\frac{2}{3}$  всей ширины волокна и испещренный мелкой косой

штриховатостью, хорошо видимой при сильном увеличении, особенно на незакрученных волокнах.

По наличию или отсутствию просвета внутри волокна также можно судить о его зрелости. У зрелых волокон остается просвет в виде щели, «который представляет собой деформированную полость клетки. У незрелых волокон стенки спадаются настолько сильно, что внутренние поверхности соприкасаются и канал исчезает. При полном созревании волокно хлопчатника приобретает хороший блеск, незрелое волокно блеска не имеет.

Стебель хлопчатника состоит из разнообразных анатомических элементов. В древесине стебля и корня преобладают трахеиды (рис. 3.19), в значительном количестве встречаются членики точечных сосудов, спиральные сосуды и лучевые паренхимные клетки.

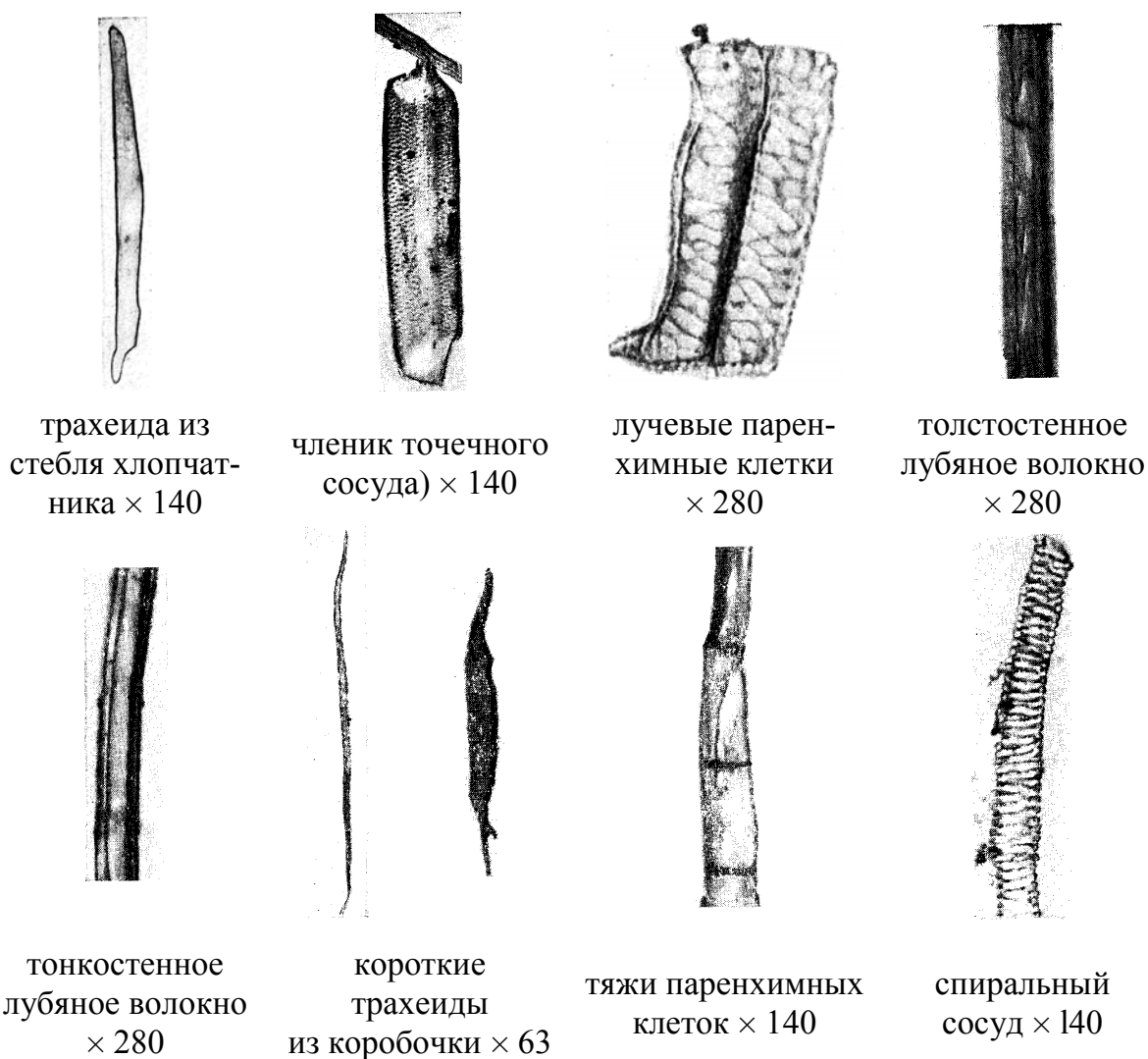


Рис. 3.19. Анатомические элементы хлопчатника

В коре и лубе большой процент составляют толстостенные и тонкостенные лубяные волокна, имеющие среднюю длину 1,85 мм.

Анатомическими элементами коры являются также паренхимные клетки, собранные в тяжи. Основную массу плодоножки и коробочки составляют короткие трахеиды с заостренными концами. Встречаются членики спиральных и точечных сосудов, паренхимные клетки.

Волокна семян хлопчатника намного превосходят по длине волокна различных морфологических частей растения.

## 4. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ [10]

Перед выполнением лабораторной работы в рабочем журнале дается краткое описание работы и приводятся:

- схема химической реакции основного процесса, схематичное изображение лабораторной установки;
- расчет необходимых количеств реагентов.

В процессе выполнения лабораторной работы студент обязан записать в рабочий журнал все наблюдения по ходу анализа, время отбора и анализа проб, а также привести:

- расчет выхода продукта в процентах от теоретического;
- анализ полученного продукта;
- расчет и построение графиков согласно заданию;
- ответы на задания по работе.

После окончания работы студенты оформляют ее в виде учебно-исследовательского отчета с обобщением полученных результатов и выводами.

Выполнение работ подразумевает параллельное изучение соответствующих разделов теоретических курсов, поэтому лабораторные работы завершаются теоретическими вопросами для самостоятельной проработки.

### 4.1. Анализ растительного сырья

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

##### *Изучение микроскопического строения древесины*

*Целью работы* является изучение с помощью микроскопического метода срезов основных анатомических элементов хвойной и лиственной древесины.

*Приборы:* микроскопы.

*Исходные реактивы:* препараты срезов древесины сосны, ели, березы и осины.

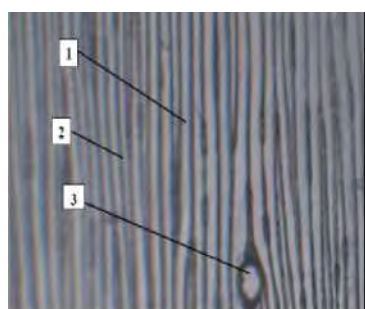
*Ход работы.* Микроскоп устанавливают на рабочем столе так, чтобы предметный столик и зеркало были обращены к источнику света. Вращением зеркала добиваются яркого и равномерного освещения

всего поля зрения микроскопа. После того, как найдено нужное положение зеркала, не рекомендуется передвигать микроскоп, так как это вызовет необходимость новой настройки освещения.

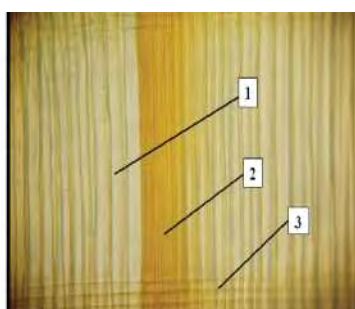
После закрепления препарата на предметном столике приступают к установке микроскопа на фокус.

Изучив вид и расположение основных анатомических элементов, необходимо зарисовать увиденное в рабочем журнале с обязательным обозначением всех основных элементов строения.

На рис. 4.1 приведено схематическое изображение срезов хвойной древесины, а на рис. 4.2 – лиственной древесины.



Тангенциальный срез:  
1 – ранние трахеиды;  
2 – поздние трахеиды;  
3 – смоляной ход

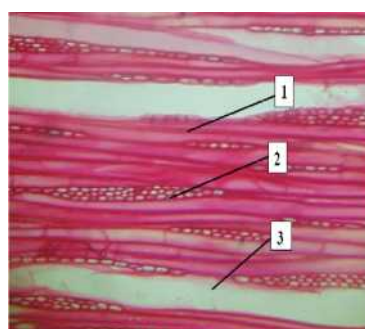


Радиальный срез:  
1 – ранние трахеиды;  
2 – поздние трахеиды;  
3 – сердцевинные лучи



Поперечный срез:  
1 – ранние трахеиды;  
2 – поздние трахеиды;  
3 – смоляной ход

Рис. 4.1. Древесина хвойных пород



Тангенциальный срез:  
1 – клетки либриформа;  
2 – сердцевинные лучи;  
3 – сосуды



Радиальный срез:  
1 – клетки либриформа;  
2 – сердцевинные лучи;  
3 – сосуды



Поперечный срез:  
1 – клетки либриформа;  
2 – сердцевинные лучи;  
3 – сосуды

Рис. 4.2. Древесина лиственных пород

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

*Изучение диагностических признаков растительного сырья*

*Целью работы* является изучение диагностических признаков растительных волокон и определение их видовой принадлежности.

Подготовка растительного сырья к анатомическому исследованию заключается в проведении мацерации. Мацерация – это разделение древесной ткани на составляющие ее анатомические элементы (клетки). Чтобы мацерировать ткань, необходимо разрушить межклеточное вещество, соединяющее между собой анатомические элементы. Межклеточное вещество состоит в основном из лигнина, который более склонен к окислению, чем целлюлоза. Поэтому для мацерации используют окислительные реагенты, в качестве которых выступает смесь концентрированной азотной кислоты и бертолетовой соли. Для ускорения растворения применяется нагревание.

*Приборы и посуда:* микроскопы, предметные стекла из бесцветного стекла размером 75×25 мм, покровные стекла размером 20×20 мм и толщиной 0,15...0,18 мм, препарировальные иглы, сетка для отмывки древесных волокон от азотной кислоты (сетка № 40 или № 48), набор пробирок в штативе, промывалка, спиртовка, полоски фильтровальной бумаги, чистые тряпочки.

*Исходные реактивы:* набор образцов древесины и однолетних растений, реактив Херцберга, бертолетова соль, концентрированная азотная кислота.

*Ход работы.* Кусочек исследуемого образца (согласно заданию) помещают в пробирку, куда добавляют 3...4 мл концентрированной азотной кислоты и вносят кристаллик бертолетовой соли. Затем пробирку по всей ее длине нагревают на пламени спиртовки при слабом кипении в течение 3...4 мин до появления первых признаков мацерации (появление в жидкости отдельных волокон, их пучков).

После охлаждения промывают волокна, получившиеся в результате распада. Промывание проводится на металлической сетке водой путем многократного декапирования. Затем взвесь, состоящую из отдельных клеток, переносят на часовое стекло, откуда с помощью препарировальных игл несколько клеток из этой взвеси помещают на предметное стекло, добавляют каплю воды. Затем волокна окрашивают реактивом Херцберга и рассматривают их под микроскопом сначала при малом увеличении, а затем при большом.

*Зарисовка препарата.* Изучение волокон под микроскопом сопровождается зарисовкой препаратов. Зарисовку препаратов производят от руки простым карандашом в определенном масштабе, например 10:1.

При зарисовке препарата необходимо строго соблюдать соотношение между длиной, шириной и размерами поля зрения. Не рекомендуется стремиться к фотографическому изображению волокон. Рисунок должен дать четкое представление об общем строении наблюдаемых волокон и их характерных особенностях. Так, следует оттенить форму и длину волокон, характер пор, концы волокон и т. д.

При зарисовке препаратов желательно соблюдать следующий порядок. Сначала подробно ознакомиться со строением волокна по методике и рисункам, потом внимательно рассмотреть препарат, найти в нем все характерные признаки данного волокна и затем уже схематически зарисовать. Зарисовку волокон проводят при малом увеличении микроскопа. Отдельные детали (например, строение окаймленных пор) зарисовывают при большом увеличении. На сделанном рисунке отдельные волокна и характерные детали препарата помечают цифрами и дают пояснения. Под каждым рисунком необходимо также указать название вида волокон (сосуды, трахеиды, клетки либриформа и т. д.). Для предварительного ознакомления со строением различных видов волокон можно воспользоваться микрофотографиями.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

#### *Определение влажности растительного сырья*

*Целью работы* является определение влажности растительного сырья высушиванием.

*Приборы и посуда:* стеклянные или алюминиевые бюксы, эксикатор с хлористым кальцием, лабораторные весы, сушильный шкаф с терморегулятором.

*Исходные реактивы:* образцы исследуемого растительного сырья.

Определение влажности растительного сырья высушиванием – способ простой, хорошо воспроизводимый и достаточно точный для большинства случаев. Однако в растительном сырье, кроме воды, обычно присутствуют и летучие вещества (эфирные масла и др.), которые удаляются при сушке. Поэтому могут быть получены завышенные и несопоставимые для разных пород и видов растительного сырья результаты.

Высушивание чаще всего осуществляется в сушильном шкафу при температуре 100...105 °С. Высушивание лучше всего проводить в широких низких бюксах, которые обеспечивают свободный доступ воздуха к материалу. Иногда применяют также металлические сетчатые корзиночки, которые помещают в стеклянные бюксы и вынимают из них только на время сушки. Можно использовать также алюминиевые бюксы с плотными крышками; они быстро охлаждаются и весят меньше, чем стеклянные.

Для сушки проб применяются различные сушильные шкафы, чаще всего обычные лабораторные шкафы с терморегулятором. В шкаф с высушенными образцами нельзя помещать новые навески, так как это повышает содержание в шкафу водяных паров.

*Ход работы.* Чистый пустой бюкс высушивают в сушильном шкафу при температуре  $105 \pm 3$  °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием и взвешивают (с точностью до 0,0002 г). Берут навеску около 1 г опилок или щепы (с точностью до 0,0001 г) и помещают в бюкс. Сушат бюкс с навеской при температуре  $105 \pm 3$  °С в течение 3...4 ч, затем, плотно закрыв бюкс крышкой (перед тем, как вынуть его из сушильного шкафа), охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Перед взвешиванием крышку бюкса на короткое время приоткрывают, чтобы уравнять давление воздуха. Повторяют высушивание в течение 1 ч и последующее взвешивание до тех пор, пока не будет достигнута постоянная масса.

Расчет содержания влаги в образце ( $X$ , %) производят по следующей формуле:

$$X = \frac{B - C}{B - A} 100 \%,$$

где  $A$  – масса пустого бюкса (с крышкой), г;

$B$  – масса бюкса с навеской до высушивания, г;

$C$  – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Иногда рассчитывают не влажность, а сухость образца. При выполнении анализов состава растительного сырья (и целлюлозы) для расчета содержания во взятой навеске абсолютно сухого материала удобнее пользоваться коэффициентом сухости материала. Коэффициент сухости – это отношение сухого материала к массе материала до высушивания:

$$K_{\text{сух}} = \frac{C - A}{B - A} = \frac{100 - X}{100}.$$

Чтобы найти массу абсолютно сухого материала, необходимо величину воздушно-сухой навески умножить на коэффициент сухости.

### ***Определение влажности ускоренным методом***

Способ заключается в ускоренном высушивании на электронном влагомере Sartorius MA35 (рис 4.3).



Рис. 4.3. Электронный влагомер Sartorius MA35

Принцип работы данного влагомера основан на термогравиметрическом методе, при котором происходит постоянное нагревание образца при температуре 105 °С до постоянной массы. Данный прибор подходит для определения содержания влаги в жидких, пастообразных и твердых веществах.

*Приборы и посуда:* Электронный влагомер Sartorius MA35, алюминиевая кювета, лабораторная ложка, пинцет.

*Ход работы.*

Первым шагом является «Включение влагомера» кнопкой 3 (рис. 4.4). Далее нужно проверить параметры высушивания. Если все параметры верны, переходим к следующему шагу – подготовке тары и образца.

Для этого откройте камеру проб и поместите чистую кювету 9 (рис. 4.4) на держатель. Затем нужно оттарировать алюминиевую кювету, выбрав опцию «TAR» и подтвердив кнопкой 5 (рис. 4.4).

Загрузите около 1 г воздушно-сухого сырья в кювету и равномерно распределите образец по ней. Закройте камеру проб.

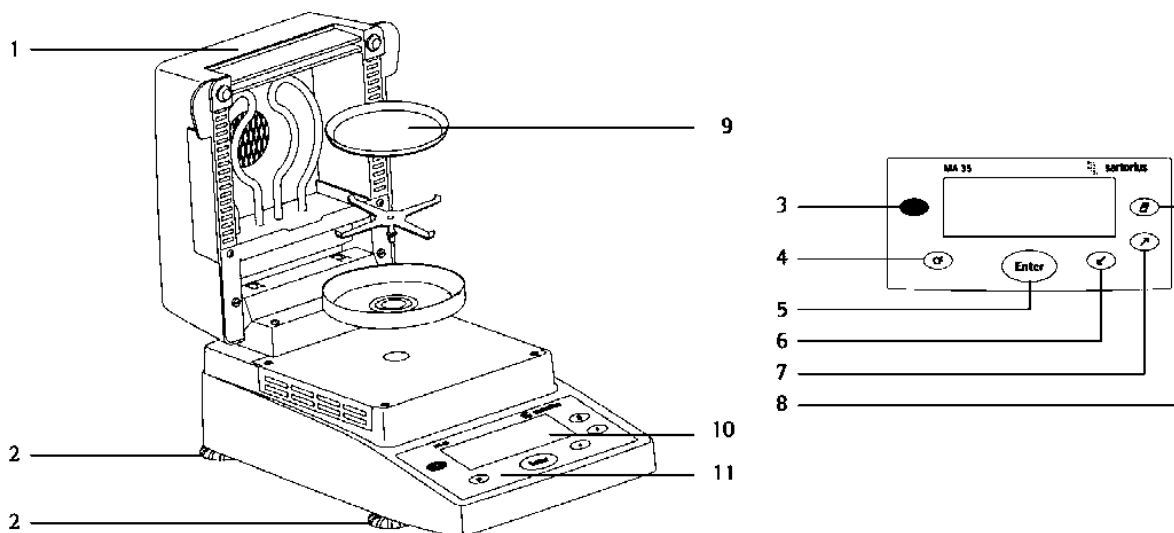


Рис. 4.4. Устройство влагометра Sartorius MA35:

1 – откидная крышка с нагревательным элементом; 2 – ножка для выравнивания; 3 – клавиша Вкл./Выкл; 4 – клавиша CF (сброс); 5 – клавиша “Enter” (подтверждение); 6 – клавиша «Вниз/Назад»; 7 – клавиша «Вверх/Вперед»; 8 – клавиша печати; 9 – съемная кювета для проб; 10 – дисплей; 11 – клавиатура

*Снятие показаний* происходит после звукового сигнала о завершении процесса высушивания и индикацией «END» на дисплее (рис. 4.5).



Рис. 4.5. Индикация дисплея электронного влагомера по завершении процесса высушивания

Клавишами 6 и 7 (рис. 4.4) выбираем параметры высушивания:  $S$  – коэффициент сухости, %;  $MS$  – относительная влажность, %;  $M$  – абсолютная влажность. %;  $g$  – масса абсолютно сухой навески. г.

На дисплее также отобразится затраченное время на процесс высушивания. По завершении процесса высушивания фиксируем и оцениваем полученный результат. Вычисляем коэффициент сухости и делаем выводы о проделанной работе.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

***Определение зольности растительного сырья***

В состав растительного сырья наряду с органическими веществами входит также некоторое количество минеральных веществ. Эти вещества растворены в соках дерева или связаны с органическими компонентами древесины и однолетних растений. Количество и состав минеральных веществ зависят от породы дерева, условий его произрастания, времени рубки.

*Целью работы* является определение содержания золы в результате сжигания навески растительного сырья с последующим прокаливанием остатка в муфельной печи.

*Приборы и посуда:* фарфоровые тигли, муфельная печь, эксикатор с безводным глиноземом, лабораторные весы, сушильный шкаф с терморегулятором.

*Исходные реактивы:* образцы исследуемого растительного сырья.

*Ход работы.* Количество минеральных веществ (зола) определяется как остаток после прокаливания растительного сырья. Для этого берут (с точностью до 0,005 г) навеску около 5 г известной влажности. Чистый тигель (или чашку) с крышкой прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при  $575 \pm 25$  °С. После прокаливания, слегка охладив, помещают тигель в эксикатор с безводным глиноземом. После охлаждения до комнатной температуры тигель взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Помещают навеску в тигель. Сжигают навеску на малом пламени газовой горелки или на краю муфельной печи. Если тигель не вмещает всю навеску, то оставшуюся часть осторожно добавляют, как только спадет пламя. Таким образом сжигают всю навеску. Когда пламя исчезнет, помещают тигель в муфельную печь и прокаливают при температуре  $575 \pm 25$  °С не менее 3 ч до полного удаления всего углерода, о чем свидетельствует отсутствие черных частичек.

По окончании прокаливания тигель извлекают из муфельной печи, закрывают крышкой и дают немного остыть. Затем помещают его в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры. Взвешивают с точностью до 0,0001 г и рассчитывают содержание золы в процентах от массы абсолютно сухого сырья (с точностью до 0,01 %). Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,01 %.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 [11]

***Определение экстрактивных веществ  
органическими растворителями***

Органическими растворителями экстрагируются жиры, смоляные и жирные кислоты, эфиры этих кислот, смолы, фитостерины, воски и т. п. В целлюлозно-бумажном производстве эту группу веществ обычно называют смолами, подразумевая под ними гидрофобные вещества, растворимые в нейтральных органических растворителях.

Применяя последовательную экстракцию различными органическими растворителями, можно экстрактивные вещества разделить на фракции. Однако полностью извлечь эти вещества не удастся. По растворяющей способности органические растворители можно расположить в следующем порядке: спиртобензольная смесь, этанол, метанол, ацетон, дихлорэтан, бензин, этиловый эфир, петролейный эфир.

***Экстракция растительного сырья эфиром  
по методу TAPPIT-5-59***

Экстракцию проводят в аппарате Сокслета (рис. 4.6), состоящем из колбы емкостью 250 мл, экстрактора диаметром 50 мм и шарикового обратного холодильника. Соединение всех частей аппарата осуществляется с помощью шлифов. Экстрактор снабжен сифонной трубкой высотой 55 мм, а емкость экстрактора до верхнего уровня сифонной трубки составляет около 100 мл.

*Приборы и посуда:* аппарат Сокслета, гильза, свернутая из фильтровальной бумаги, эксикатор с хлористым кальцием, лабораторные весы, сушильный шкаф с терморегулятором.

*Исходные реактивы:* образцы исследуемого растительного сырья, этанол, метиленхлорид, ацетон (по заданию преподавателя).

*Ход работы.* Навеску воздушно-сухих опилок около 2 г (взвешенную с точностью до 0,0002 г) помещают либо в гильзу, свернутую из фильтровальной бумаги, либо в стеклянный фильтр с пористой пластинкой. Гильзу или фильтр с навеской помещают в экстрактор, причем уровень опилок должен быть на 1...1,5 см ниже верхнего уровня сифона. В колбу для экстракции заливают 200 мл экстрагента, собирают аппарат, в холодильник подают воду и начинают нагрев

колбы на водяной бане. Пары экстрагента поднимаются по трубке экстрактора, конденсируются в холодильнике, и эфир стекает на опилки. По достижении верхнего уровня сифона жидкость стекает снова в колбу. Экстракцию проводят в течение 6...8 ч. Затем аппарат снимают с бани и отсоединяют колбу и экстрактор от холодильника. Экстракт переливают в предварительно высушенную и взвешенную круглодонную колбу объемом 50 мл и удаляют эфир отгонкой. Колбу со смолой сушат в сушильном шкафу при  $105 \pm 3$  °С до постоянной массы, на что обычно требуется 4...6 ч. Содержание смол рассчитывают по отношению к абсолютно сухой навеске с точностью до 0,1 %.

### *Экстракция древесины ускоренным методом*

Экстракцию можно сократить до 2...3 ч, применяя аппарат Э-8 ускоренного действия. Аппарат состоит из трех частей: экстракционной колбочки, экстрактора и обратного холодильника (рис. 4.7).

Экстрактор в свою очередь состоит из двух частей: из широкой трубки, соединяющей экстракционную колбу с обратным холодильником, и сборника с сифоном, который находится внутри этой трубки.

*Приборы и посуда:* аппарат Э-8, гильза, свернутая из фильтровальной бумаги, эксикатор с хлористым кальцием, лабораторные весы, сушильный шкаф с терморегулятором.

*Исходные реактивы:* образцы исследуемого растительного сырья, растворитель (этиловый спирт или спиртобензольная смесь).

*Ход работы.* Навеску воздушно-сухого сырья около 2...3 г (взвешенную с точностью до 0,0002 г) в гильзе из фильтровальной бумаги помещают в сборник экстрактора. В экстракционную колбу наливают растворитель в количестве, превышающем в 2...2,5 раза емкость сборника экстрактора. Затем собирают аппарат и ставят на песчаную баню. Нагрев осуществляют таким образом, чтобы обеспечить 18...20 сливов растворителя за 2...3 часа экстрагирования.

По окончании экстрагирования аппарат снимают с бани, разбирают, экстракт переливают в высушенную до постоянной массы колбочку и проводят отгонку растворителя. Проэкстрагированное сырье можно использовать для дальнейшего анализа. Колбу со смолой сушат до постоянной массы при 100...105 °С в течение 4...6 ч.

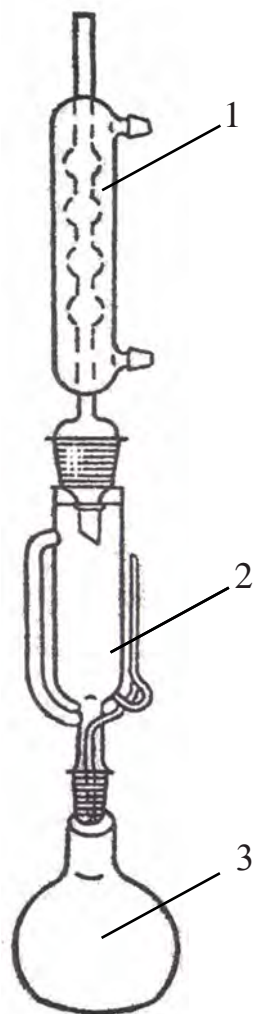


Рис. 4.6. Аппарат Сокслета:

- 1 – обратный холодильник;
- 2 – экстрактор с сифонной трубкой;
- 3 – сборник экстракта

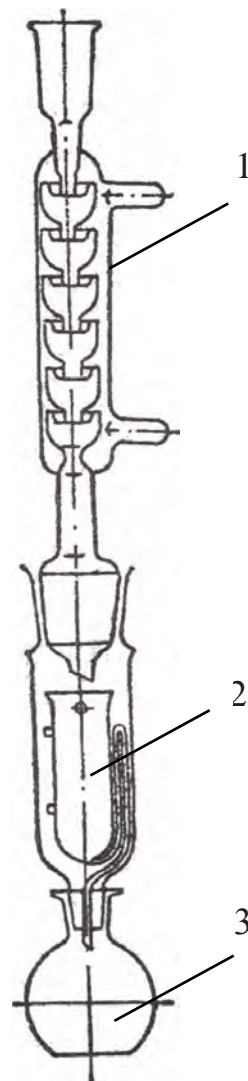


Рис. 4.7. Аппарат для экстракции древесины ускоренным методом:

- 1 – обратный холодильник;
- 2 – экстрактор с сифонной трубкой;
- 3 – сборник экстракта

Содержание смол рассчитывают в процентах ( $E$ , %) к абсолютно сухому сырью с точностью до 0,1 % по формуле:

$$E = \frac{m_1 - m_2}{g} 100 \%,$$

где  $m_1$  – масса колбы со смолой, г;  
 $m_2$  – масса пустой колбы, г;  
 $g$  – масса абсолютно сухой древесины.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

***Определение веществ, растворимых в горячей воде***

Древесина содержит вещества, растворимые в воде. К ним относятся крахмал, пектины, неорганические соли, некоторые полисахариды, циклические спирты, красители, таниды и т. п. Содержание в древесине веществ, растворимых в воде, зависит от породы древесины, возраста и места произрастания дерева, времени рубки, длительности хранения дерева в срубленном состоянии и т. д.

*Приборы и посуда:* коническая колба емкостью 250 мл, водяная баня, эксикатор с хлористым кальцием, стеклянный пористый фильтр, лабораторные весы, сушильный шкаф с терморегулятором.

*Исходные реактивы:* образцы исследуемого растительного сырья, дистиллированная вода.

*Ход работы.* Около 2 г воздушно-сухого сырья помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и заливают 100 мл дистиллированной воды. К колбе присоединяют обратный холодильник и ставят ее на кипящую водяную баню. По истечении 3 ч содержимое колбы переносят на взвешенный стеклянный пористый фильтр, смывая опилки горячей водой, сушат фильтр с остатком экстракта при  $105 \pm 3$  °С и после охлаждения в экстракторе взвешивают.

Количество растворившихся веществ определяют по убыли в массе опилок и относят к исходному сырью (в %). Данные приводят с точностью до 0,1 %.

Количество веществ в водном экстракте можно определить также путем его выпаривания с последующим взвешиванием остатка. Для этого фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу на 250 мл, объем доводят дистиллированной водой до метки и фильтруют через обычный бумажный фильтр. Затем пипеткой берут 50...100 мл этого фильтрата и помещают в высушенную и взвешенную фарфоровую чашечку и выпаривают на водяной бане до суха, после чашечку с остатком помещают в сушильный шкаф на 3...4 ч. По окончании сушки чашечку с остатком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Массу сухого остатка во всем объеме фильтрата относят к абсолютно сухой навеске растительного сырья.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

***Определение массовой доли целлюлозы***

Целлюлоза является основной составной частью древесины и других растительных тканей. Это полисахарид, молекулы которого представляют собой длинные цепи с пространственно правильным строением, состоящие из звеньев  $\beta$ -D-глюкозы ( $\beta$ -D-глюкопиранозы), соединенных глюкозидными связями 1–4. Эмпирическая формула целлюлозы –  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . В древесине лиственных пород целлюлозы содержится 41...44 %, а в древесине хвойных пород – 45...51 %. Содержание целлюлозы в одревесневших тканях определяется обычно путем количественного выделения различными методами. Все эти методы сводятся к удалению из древесины лигнина (делигнификация) и в большей или меньшей мере гемицеллюлоз. Даже при наиболее мягких методах выделения сама целлюлоза частично разрушается.

*Целью работы* является определение массовой доли технической целлюлозы в растительном сырье.

*Приборы и посуда:* коническая колба емкостью 250 мл, водяная баня, эксикатор с хлористым кальцием, стеклянный пористый фильтр, лабораторные весы, сушильный шкаф с терморегулятором.

*Исходные реактивы:* образцы исследуемого растительного сырья, смесь, состоящая из 1 объема концентрированной азотной кислоты и 4 объемов этилового спирта.

*Ход работы.* Около 1 г навески помещают в коническую колбу емкостью 200...250 мл, добавляют 25 мл смеси, состоящей из одного объема концентрированной азотной кислоты и четырех объемов этилового спирта, и кипятят в течение одного часа в колбе с обратным холодильником на водяной бане. Следует избегать слишком бурного кипения для предотвращения выбрасывания массы в обратный холодильник. После кипячения дают опилкам осесть и осторожно сливают жидкость через стеклянный фильтр, который предварительно высушивают до постоянной массы и взвешивают. Попавшие на фильтр опилки смывают в колбу 25 мл свежей смеси спирта с азотной кислотой и снова нагревают на водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Такую обработку проводят 3...4 раза. Признаком конца делигнификации служит отсутствие красного окрашивания при действии на остаток опилок солянокислого раствора флороглюцина.

Можно также провести микроскопическое исследование пробы с хлорцинка йодом, который окрашивает волокна древесной целлюлозы

в фиолетовый цвет. Присутствие лигнина обнаруживается по желтому окрашиванию. После последней обработки целлюлозу отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают 10 мл свежей смеси спирта и азотной кислоты, затем горячей водой до нейтральной реакции, высушивают при 105 °С до постоянной массы и взвешивают. Содержание целлюлозы ( $C$ , %) вычисляют в процентах от абсолютно сухого сырья:

$$C = \frac{m_1 - m_2}{g} 100 \%,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с целлюлозой, г;  
 $m_2$  – масса пустого фильтра, г;  
 $g$  – масса абсолютно сухой древесины.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

### *Определение массовой доли лигнина*

В древесине хвойных пород содержится до 28...30 %, а в древесине лиственных пород до 24 % лигнина. Лигнин представляет собой смесь полимеров родственного строения, в основе которой лежат ароматические вещества, являющиеся в случае хвойного лигнина, в основном, производными пирокатехина, а в случае лиственного лигнина – производными пирокатехина и пирогаллола.

Количественное определение лигнина в растительном сырье имеет очень важное значение. Зная содержание лигнина и гемицеллюлоз в растительном материале, можно предсказать возможный выход целлюлозы при варке. Однако совершенного способа количественного определения лигнина пока еще нет. Это объясняется большой чувствительностью лигнина к действию различных реагентов, а также тем, что строение природного лигнина еще окончательно не установлено.

Наиболее широко применяется сернокислотный способ определения лигнина. Гидролиз серной кислоты осуществляют обычно в две ступени. Сначала действуют кислотой высокой концентрации (64...78 %) при нормальной температуре. При этом происходит гидролиз полисахаридов – целлюлозы и гемицеллюлоз. Но при действии крепкой кислоты продуктами гидролиза полисахаридов будут не моносахариды, а олигосахариды, которые могут адсорбироваться лигнином. Поэтому, чтобы довести гидролиз до конца, реакционную смесь разбавляют и кипятят. Кроме того, некоторое количество лигнина, осо-

бенно при исследовании лиственной древесины, растворяется в крепкой серной кислоте и осаждается только при разбавлении и нагревании. При кипячении с разбавленной кислотой происходит также разрушение сернокислых эфиров целлюлозы и продуктов ее гидролиза.

*Определение массовой доли лигнина с 72 %-ной серной кислотой в модификации Комарова*

*Целью работы* является определение массовой доли лигнина в древесине.

*Приборы и посуда:* коническая колба емкостью 50 мл с притертой пробкой, коническая колба емкостью 500 мл, электрическая плитка, эксикатор с хлористым кальцием, два сложенных бумажных фильтра, лабораторные весы, сушильный шкаф с терморегулятором, стеклянный фильтр.

*Исходные реактивы:* опилки древесины сосны, ели, березы и осины, 72 %-ная серная кислота, дистиллированная вода.

*Ход работы.* Навеску около 1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, предварительно обессмоленных спиртобензольной смесью или этанолом древесных опилок (влажность которых определяется в отдельной пробе) обрабатывают в колбе объемом 50 мл с притертой пробкой 15 мл 72 %-ной серной кислоты (уд. вес 1,64 г/см<sup>3</sup>) в течение 2,5 ч при температуре 24...25 °С, периодически размешивая содержимое колбочки во избежание образования комков. Затем смывают смесь лигнина с серной кислотой в коническую колбу емкостью 500 мл дистиллированной водой в количестве 200 мл и кипятят в течение 1 ч в колбе с обратным холодильником. Затем дают лигнину осесть, после чего отфильтровывают его через предварительно высушенные до постоянной массы два сложенных бумажных фильтра. Лигнин промывают горячей водой до нейтральной реакции, высушивают до постоянной массы и взвешивают. Полученное количество лигнина рассчитывают в процентах от массы необессмоленной абсолютно сухой древесины.

Для внесения поправки на содержание золы лигнин озоляют и полученную массу золы вычитают из массы лигнина.

При применении стеклянного фильтра зольность лигнина определяют следующим образом. После взвешивания стеклянного фильтра с лигнином осадок тонкой иглой разрыхляют и осторожно пересыпают в прокаленный и взвешенный тигель. Стеклянный фильтр снова взвешивают. Количество перенесенного в тигель лигнина определяют

по разности первого и второго взвешиваний. Озоляют находящийся в тигле лигнин и рассчитывают процентное содержание в нем золы. Количество беззольного лигнина ( $L$ , %):

$$L = \frac{(m_1 - m_2)(100 - S)(100 - Z)}{g(100 - W)} 100 \%,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с лигнином, г;  
 $m_2$  – масса пустого фильтра, г;  
 $g$  – навеска обессмоленной воздушно-сухой древесины, г;  
 $S$  – содержание золы в лигнине, %;  
 $Z$  – содержание смол и жиров в древесине, %;  
 $W$  – влажность обессмоленной древесины, %.

#### *Определение массовой доли лигнина однолетних растений (ГОСТ 11960) [12]*

*Целью работы* является определение массовой доли лигнина в однолетних растениях.

*Приборы и посуда:* лабораторный стакан емкостью 500 мл, водный термостат, эксикатор с хлористым кальцием, два сложенных бумажных фильтра, лабораторные весы, сушильный шкаф с терморегулятором.

*Ход работы.* Берут навеску целлюлозы массой около 1 г, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в химический стакан емкостью 500 мл и смачивают 15 мл кислотной смеси, состоящей из 6 частей серной кислоты концентрацией 75 % и 1 части ортофосфорной кислоты концентрацией 85 %. Стакан с пробой помещают в водный термостат температурой  $35 \pm 0,5$  °С и выдерживают 45 мин при периодическом перемешивании содержимого стакана. По истечении указанного времени в стакан добавляют 400 мл дистиллированной воды, содержимое стакана нагревают до кипения и кипятят 15 мин. Стакан оставляют на 10 мин для охлаждения и отстаивания выделившегося лигнина.

Раствор с осадком лигнина фильтруют через два высушенных до постоянной массы бумажных фильтра и промывают раствором 0,5 г/л хлористого натрия до полного удаления следов кислоты, используя в качестве индикатора метиловый оранжевый. Фильтры с остатком лигнина высушивают в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2$  °С до постоянной массы.

Массовую долю лигнина ( $X$ ) в процентах к абсолютно сухой (а. с.) пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{\Phi_{л} - \Phi}{g} 100 \%,$$

где  $\Phi_{л}$  – масса фильтров с лигнином, г;  
 $\Phi$  – масса фильтров, высушенных до постоянной массы, г;  
 $g$  – а. с. навеска целлюлозы, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, округленное до 0,1 %.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

### *Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов*

К легкогидролизуемым относятся гемицеллюлозы (полисахариды), которые легко гидролизуются под действием разбавленных растворов кислот, а те, которые гидролизуются вместе с целлюлозой, относятся к трудногидролизуемым полисахаридам. Большая часть гемицеллюлоз вследствие аморфной структуры и меньшей, чем у целлюлозы длины цепей, является легкогидролизуемой. Гемицеллюлозы древесины – это в основном неоднородные полисахариды. Обычно в молекуле такого полисахарида содержится какой-то моносахарид в преимущественном количестве, но, кроме того, в главную цепь или в боковое ответвление входят звенья других моносахаридов. Условно гемицеллюлозы подразделяют на пентозаны и гексозаны.

К группе легкогидролизуемых полисахаридов в древесине относятся также полисахариды, растворимые в горячей воде: дисахариды, пектиновые вещества, крахмал и др. Водорастворимых полисахаридов в древесине очень мало (1...2 %). Только лиственница содержит водорастворимый полисахарид арабогалактан в количестве 18...30 %.

При гидролизе гемицеллюлоз получают моносахариды: арабиноза, ксилоза, галактоза, манноза, глюкоза.

Определение содержания легкогидролизуемых полисахаридов в древесине основано на гидролизе древесины разбавленной кислотой с последующим определением общего выхода продуктов гидролиза – простых сахаров различными методами. Качественный и количественный составы продуктов гидролиза исследуют методом хроматографии.

*Проведение гидролиза и определение  
общего выхода сахаров*

*Целью работы* является определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в древесине.

*Приборы и посуда:* конические колбы емкостью 500 и 1000 мл, электрическая плитка, эксикатор с безводным глиноземом, полотняные фильтры, воронка Бюхнера, колба Бунзена, мерный стакан емкостью 100 мл.

*Исходные реактивы:* опилки древесины сосны, ели, березы и осины, 2 %-ная соляная кислота, 80 %-ная серная кислота, индикатор – метилоранж, фенол, 8 %-ный и 20 %-ный растворы гидроксида натрия, раствор  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , раствор сегнетовой соли, раствор глюкозы.

*Ход работы.* Навеску около 5 г опилок известной влажности помещают в коническую колбу емкостью 500 мл и нагревают с 200 мл 2%-ной соляной кислоты в колбе с обратным холодильником на электрической плитке при слабом кипении в течение 3 ч. По окончании нагревания раствор фильтруют через полотняный фильтр на воронке Бюхнера при отсасывании. Остаток на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту (индикатор – метилоранж). Фильтрат и промывные воды сливают вместе и доводят дистиллированной водой до 500 мл в мерной колбе. Чтобы предотвратить действие бактерий, в раствор добавляют небольшой кристаллик фенола. После тщательного перемешивания в гидролизате определяют концентрацию редуцирующих веществ эбулиостатическим методом. Берут 50 мл гидролизата и нейтрализуют 2н. раствором  $\text{NaOH}$  до нейтральной реакции по метилоранжу.

Эбулиостатический метод основан на принципе прямого титрования. Горячий медно-щелочной раствор титруют раствором сахара в эбулиостате, устройство которого позволяет проводить анализ в токе водяного пара, без доступа воздуха к поверхности реагирующей жидкости. Схема прибора для определения редуцирующих веществ (РВ) представлена на рис. 4.8.

Во внешний сосуд эбулиостата наливают водопроводную воду и весь прибор ставят на электроплитку. Когда вода закипит, внутренний сосуд вынимают и в него вливают, отмеривая дозаторами, 5 мл раствора  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 5 мл раствора сегнетовой соли. Жидкость взбалтывают и эбулиостат осторожно (не быстро) вставляют обратно в сосуд с кипящей водой. Верхнее отверстие эбулиостата закрывают

пробкой, надетой на кончик бюретки с анализируемым раствором сахара, и ждут, когда пар начнет проходить через медно-щелочной раствор. Нагревание медно-щелочного раствора до температуры кипения воды происходит обычно в течение 0,5 мин. В том случае, если пар не будет проходить через реагирующую жидкость, надо с помощью зажима уменьшить выход пара через отводную трубку.

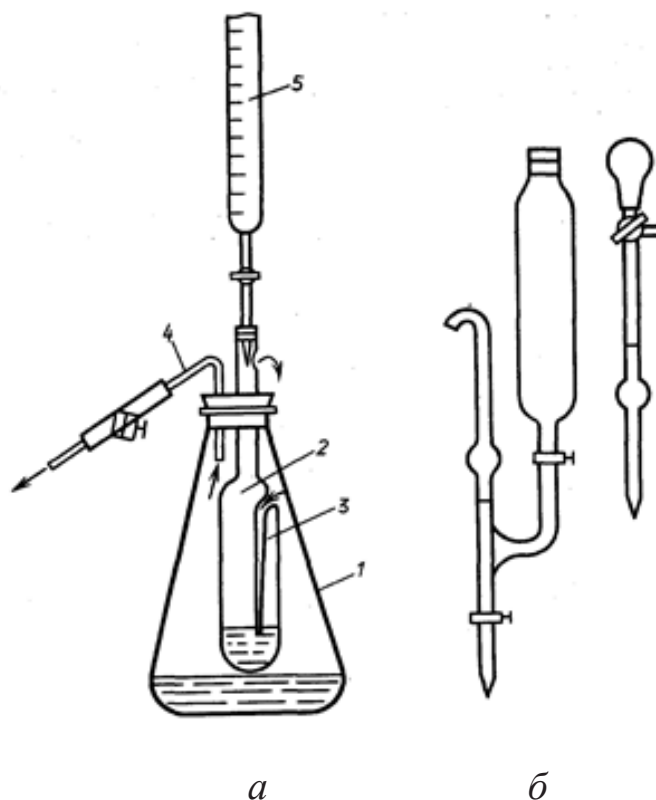


Рис. 4.8. Прибор для определения РВ эбуллиостатическим методом (а) и дозаторы растворов (б):

1 – коническая колба; 2 – эбуллиостат с впаянной в его боковую стенку трубкой, доходящей почти до дна сосуда; 3 – отверстие для выхода пара; 4 – стеклянная трубка для отвода избытка пара из колбы; 5 – бюретка с раствором сахара

Как только пар начнет проходить через реагирующую жидкость, постепенно прибавляют сахарный раствор. Сначала проводят ориентировочное определение, а затем окончательное. В первом случае сахарный раствор добавляют к 10 мл медно-щелочного раствора, находящегося в эбуллиостате, по каплям со скоростью 1 капля в 1...2 секунды до появления желтой окраски реагирующей жидкости от одной капли сахарного раствора. Замеряют объем сахарного раствора, израсходованного на титрование. При окончательном определении к 10 мл медно-щелочного раствора в эбуллиостате прибавляют сразу около 80...90 % того количества сахарного раствора, которое пошло на ориентировочное определение, ждут 2 мин, а затем прибавляют сахарный

раствор со скоростью 1 капля в 6...7 секунд до появления желтой окраски. Замеряют объем сахарного раствора, израсходованного на титрование, и вычисляют концентрацию редуцирующих веществ в анализируемом гидролизате по следующей формуле:

$$C_{л} = \frac{T \cdot 100}{a \cdot 100} 100 \%,$$

где  $C_{л}$  – концентрация редуцирующих веществ в анализируемом гидролизате, %;

$T$  – титр медно-щелочного раствора по глюкозе, мл;

$a$  – объем гидролизата, израсходованного на титрование, мл.

Титр медно-щелочного раствора по глюкозе рассчитывают по формуле

$$T = c \cdot b,$$

где  $c$  – концентрация раствора глюкозы, г/мл;

$b$  – объем раствора глюкозы, израсходованный на титрование 10 мл медно-щелочного раствора, мл.

*Содержание легкогидролизуемых полисахаридов* (ЛП, %) в древесине вычисляют по формуле

$$ЛП = \frac{C_{л} y K \cdot 100}{g \cdot 100},$$

где  $g$  – масса абсолютно сухой древесины, взятой на анализ, г;

$C_{л}$  – концентрация редуцирующих веществ в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов, %;

$y$  – объем гидролизата, мл (500 мл);

$K$  – коэффициент для пересчета моносахаридов в полисахариды, равный 0,89.

Коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды вычисляется на основании реакции гидролиза полисахаридов. Для пентозанов  $K = 132/150 = 0,88$ , а для гексозанов  $K = 162/180 = 0,90$ , где 132 и 162 – молекулярные массы звеньев соответствующих полисахаридов, а 150 и 180 – молекулярные массы моносахаридов. В гидролизатах легкогидролизуемых полисахаридов древесины содержится приблизительно равное количество гексоз и пентоз, поэтому для расчетов надо взять среднее значение, т. е.  $K = 0,89$ .

*Определение трудногидролизуемых полисахаридов.* Остаток от гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов количественно переносят с фильтра на часовое стекло, подсушивают при 50...60 °С до воз-

душно-сухого состояния, помещают в стакан на 100 мл и обрабатывают 35...40 мл 80 %-ной серной кислоты при комнатной температуре в течение 3 часов при периодическом перемешивании. Затем смесь смывают 600 мл воды в коническую колбу емкостью 1000 мл. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлен обратный холодильник, и ставят на кипящую водяную баню. Через 5 ч нагревания гидролиз трудногидролизуемых полисахаридов считают законченным. После гидролиза содержимое реакционной колбы фильтруют на фарфоровой воронке через полотняный фильтр и промывают небольшими порциями горячей воды до отрицательной реакции на кислоту по метилоранжу. Фильтр и промывные воды без потерь переносят в мерную колбу емкостью 1000 мл, объем доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Отмеряя пипеткой, 50 мл полученного гидролизата переносят в мерную колбу на 100 мл. Для нейтрализации серной кислоты осторожно, по каплям, при постоянном перемешивании добавляют 10 мл 20 %-ного раствора едкого натра. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и определяют в нем концентрацию редуцирующих веществ по методу Бертрана.

Содержание трудногидролизуемых полисахаридов (ТП, %) вычисляют по следующей формуле:

$$ТП = \frac{C_{лyKn} \cdot 100}{g \cdot 100} 100,$$

где  $g$  – масса абсолютно сухой древесины, взятой на анализ, г;

$C_{лy}$  – концентрация редуцирующих веществ в гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов, %;

$y$  – объем гидролизата, мл (1000 мл);

$K$  – коэффициент для пересчета моносахаридов в полисахариды, равный 0,89;

$n$  – объем гидролизата при нейтрализации.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

### *Определение массовой доли пентозанов*

В состав гемицеллюлоз входят пентозаны – полисахариды, эмпирическая формула которых  $(C_5H_8O_4)_n$ .

Содержание пентозанов в растительных материалах можно определить двумя способами. По одному из них пентозаны вместе с другими полисахаридами, входящими в состав волокнистого материала, гидролизуются до простых сахаров, которые затем можно разделить с помощью хроматографии на бумаге. По другому, наиболее простому, способу пентозаны при действии на них кипящей разбавленной минеральной кислотой (в основном 12...13 %-ной соляной кислотой) гидролизуются до пентоз с последующим превращением последних в гетероциклический альдегид – фурфурол. Образующийся фурфурол затем отгоняют и по его количеству рассчитывают суммарное содержание пентозанов в анализируемом материале (рис. 4.9).

*Приборы и посуда:* установка для определения пентозанов, мерные колбы и лабораторные пипетки.

*Исходные реактивы:* опилки древесины сосны, ели, березы и осины, 12 %-ная соляная кислота, уксусно-кислый анилин, 0,1 н. раствор бромид-бромата, 10 %-ный раствор йодистого калия, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия.

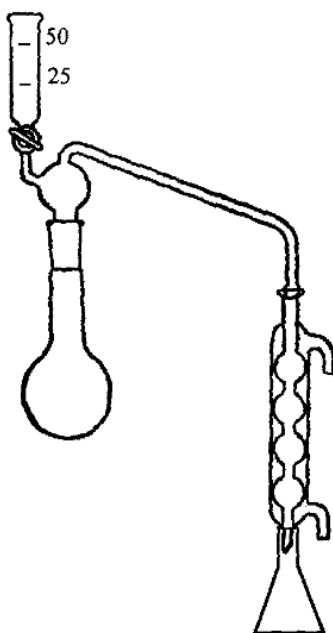


Рис. 4.9. Установка для определения пентозанов

*Ход работы.* Навеску воздушно-сухой древесины, равную около 1 г для лиственной и 2 г для хвойной древесины, помещают в колбу для перегонки, заливают 100 мл 12 %-ной соляной кислоты и ставят на плитку с металлической сеткой. Колбу соединяют с обратным холодильником и в капельную воронку заливают 12 %-ную соляную кислоту.

Нагрев колбы регулируют таким образом, чтобы за каждые 10 мин отгонялось 30 мл дистиллята. По мере отгонки 30 мл дистиллята из воронки добавляют такое же количество свежей 12 %-ной HCl. Перегонку ведут до тех пор, пока объем отогнанного дистиллята не будет составлять 360 мл. Конец перегонки проверяют по цветной реакции с уксуснокислым анилином. Отогнанный дистиллят переносят в мерную колбу на 500 мл, объем раствора доводят 12 %-ной соляной кислотой до метки и содержимое колбы хорошо перемешивают. К 100 мл раствора, отобранного пипеткой, добавляют 25 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять 1 ч в темноте. По истечении этого времени к смеси добавляют 10 мл 10 %-ного раствора йодистого калия, оставляют стоять 5...10 мин в темноте и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Параллельно проводят холостое определение, используя вместо дистиллята 12 %-ную соляную кислоту.

Количество фурфурола ( $\Phi$ , %) рассчитывают по формуле

$$\Phi = \frac{(b - a)500 \cdot 0,0024 \cdot 100}{g \cdot 100},$$

где  $b$  – количество миллилитров 0,1 н. тиосульфата, израсходованного на титрование холостой пробы;

$a$  – то же при титровании рабочей пробы;

$g$  – абсолютно сухая навеска, г.

1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 0,0024 г фурфурола.

Для пересчета фурфурола на пентозаны полученное значение умножают на эмпирический коэффициент 1,88.

## 4.2. Анализ целлюлозы

Полученная в процессе делигнификации и последующей обработки (отбелка, облагораживание) техническая целлюлоза содержит некоторое количество примесей – остатков лигнина, гемицеллюлоз, смол, минеральных веществ. Кроме того, волокна целлюлозы имеют различную степень разрушения морфологической структуры. Неоднородна целлюлоза также по молекулярному составу и надмолекулярной структуре. Все эти причины приводят к тому, что оценить качество технической целлюлозы по одному – двум показателям невозможно, и требуется проведение целого комплекса анализов и исследований, чтобы можно было определить пригодность целлюлозы для тех или иных целей.

Определение химического состава целлюлозы – это определение содержания лигнина, пентозанов, смол и жиров, золы и влаги. Эти анализы принципиально не отличаются от соответствующих анализов древесины.

Исследование химических и физико-химических свойств, определяемых молекулярным строением и надмолекулярной структурой целлюлозы, включает в себя определение степени полимеризации, молекулярной неоднородности, набухания и растворимости в щелочах, вязкости растворов, функциональных групп, реакционной способности целлюлозы.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

### *Определение содержания $\alpha$ -целлюлозы*

*Приборы и посуда:* фарфоровый стакан емкостью 150...200 мл, часовое стекло, стеклянная палочка, пористый фильтр, сушильный шкаф, лабораторные весы.

*Исходные реактивы:* образцы целлюлозы, 17,5 %-ный раствор едкого натра.

*Ход работы.* Образец целлюлозы нарезают на кусочки размером 10x10 мм, затем с точностью до 0,0002 г берут навеску, равную 3 г, помещают в фарфоровый стакан на 150...200 мл и заливают 45 мл 17,5 %-ного раствора едкого натра, температура которого равна  $20 \pm 0,2$  °С. Раствор едкого натра добавляют порциями: вначале заливают 15 мл щелочи, массу хорошо перемешивают стеклянной палочкой 2...3 мин; после добавления остальных 30 мл щелочи содержимое стакана перемешивают еще в течение 1 мин. Стакан затем покрывают часовым стеклом и ставят на 45 мин, считая с момента заливки щелочи, на водяную баню ( $20 \pm 0,2$  °С).

По истечении этого времени к массе приливают 45 мл дистиллированной воды ( $20 \pm 0,2$  °С) и после перемешивания в течение 1...2 мин содержимое переносят на предварительно высушенный стеклянный пористый фильтр. Фильтрование проводят с небольшим отсосом, дважды пропуская фильтрат через слои волокна. Остаток на фильтре затем промывают в три приема по 25 мл 9,5 %-ного раствора едкого натра при  $20 \pm 0,2$  °С. Продолжительность промывки щелочью должна быть 2...3 мин. После удаления щелочи волокно промывают отдельными

порциями дистиллированной воды при температуре 18...20 °С с промежуточным включением насоса. Промывку ведут до исчезновения следов щелочи (проба на фенолфталеин). Остаток α-целлюлозы хорошо отсасывают и сушат в сушильном шкафу при температуре 100...105 °С в течение 6...7 ч до постоянной массы.

Содержание α-целлюлозы (α, %) рассчитывают в процентах к абсолютно сухой навеске:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{g} 100,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с α-целлюлозой, г;

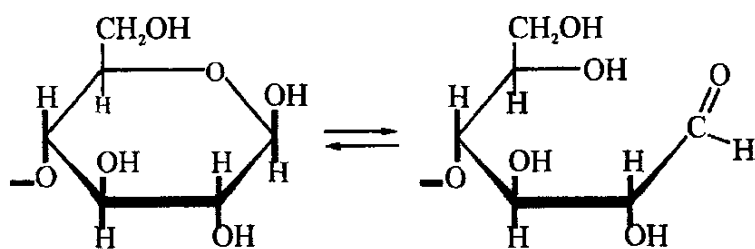
$m_2$  – масса пустого фильтра, г;

$g$  – масса абсолютно сухой навески.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

### *Определение редуцирующей способности и медного числа целлюлозы*

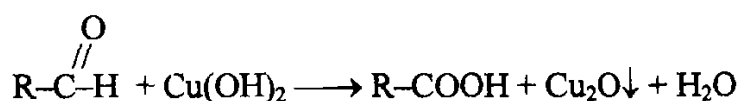
Концевые звенья макромолекулы целлюлозы отличаются от остальных звеньев. Один концевой глюкозный остаток содержит дополнительный вторичный спиртовой гидроксил у четвертого атома углерода. Другой концевой остаток содержит свободный гликозидный гидроксил, т. е. полуацетальную группу, которая является редуцирующей (восстанавливающей) группой, так как она может существовать в открытой альдегидной форме:



Таким образом, каждая целлюлозная макромолекула имеет на одном конце альдегидную группу. Природная целлюлоза, например, хлопковая содержит незначительное количество редуцирующих групп, в отличие от технической, выделенной из древесины и недревесного растительного сырья целлюлозы.

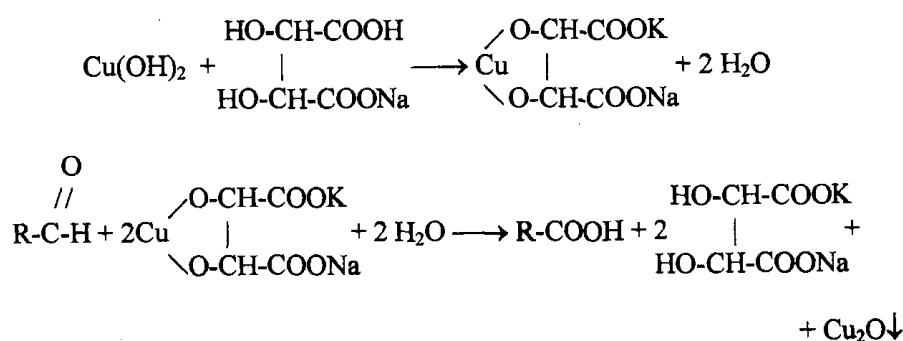
Выделенные целлюлозные материалы, обладая редуцирующей способностью, восстанавливают соли железа, свинца, серебра, олова, золота, церия, ртути, меди и палладия. Для характеристики редуцирующей способности целлюлозы используется метод определения ее медного числа.

*Медным числом* целлюлозы называют количество меди в граммах, восстанавливаемой из двухвалентного состояния в одновалентное и осаждаемой в виде закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  в определенных стандартных условиях, в пересчете на 100 г абсолютно сухой целлюлозы. Определение медного числа основано, таким образом, на восстановлении окиси меди (двухвалентной) в закисную (одновалентную) согласно следующей схеме реакции:



Чаще всего для определения медного числа целлюлозы пользуются жидкостью Феллинга, т. е. щелочным раствором гидроксида меди и тартрата калия – натрия (сегнетовой соли), с которым нагревают образец целлюлозы. Сегнетова соль не участвует в реакции окисления; она лишь препятствует выпадению осадка гидроксида меди (II) и поддерживает окисную медь в растворе.

Окисление редуцирующих групп целлюлозы феллинговой жидкостью можно представить следующими уравнениями реакций:



Препараты тщательно и 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 приводит гидролиз целлюлозы в условиях варки и окисление при неосторожной отбелке. Медные числа гидроцеллюлозы и оксигидроцеллюлозы – продуктов частичного поверхностного гидролиза и окисления целлюлозы – иногда очень сильно возрастают по сравнению с медными числами исходной целлюлозы.

### Приготовление рабочих растворов

*Раствор 1.* 62,5 г сульфата меди (II) (трижды перекристаллизованного) растворяют в дистиллированной воде, доводят до 1 л в мерной колбе и фильтруют через бумажный фильтр.

*Раствор 2.* 346 г тартрата калия-натрия растворяют в 600 мл дистиллированной воды в мерной колбе при нагревании до 30 °С на водяной бане, добавляют раствор едкого натра (150 г в 150 мл воды), доводят объем до 1 л и фильтруют.

*Раствор 3.* 50 г безводного сульфата железа (III) растворяют в 300 мл дистиллированной воды, добавляют 200 г (113 мл) концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор фильтруют в мерную колбу и доводят объем до 1 л дистиллированной водой. Полученный раствор проверяют на отсутствие закисного железа добавлением к пробе раствора нескольких капель 0,1 н раствора перманганата калия, при этом должна появиться розовая окраска. Если этого не наблюдается, то к раствору прибавляют перманганат калия до появления окраски. В качестве раствора 3 можно использовать раствор железоаммонийных квасцов (100 г железоаммонийных квасцов растворяют в 700 мл дистиллированной воды, 140 г концентрированной серной кислоты и доводят объем до 1 л).

*Приборы и посуда:* конические колбы емкостью 250 мл и 50 мл, часовое стекло, стеклянная палочка, бумажные фильтры, бюретка.

*Исходные реактивы:* образцы целлюлозы, серноокислая медь, сегнетова соль, 2 н. раствор серной кислоты, 0,04 н. раствор перманганата калия, раствор серноокислого железа (III).

*Ход работы.* Навеску около 1 г (взвешенную с точностью до 0,0002 г) в виде отливок помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, заливают 20 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. В две сухие колбы емкостью по 50 мл наливают из бюреток по 20 мл раствора серноокислой меди и сегнетовой соли, нагревают до кипения и сливают вместе. Образовавшийся темно-синий раствор вливают в колбу с целлюлозой и кипятят в течение 3 мин. Колбу во время кипячения прикрывают часовым стеклом. После кипячения часовое стекло обмывают 50 мл дистиллированной воды, сливая ее в колбу (эта операция не должна занимать более 0,5 мин), после чего колбу быстро охлаждают холодной водой. Затем жидкость отфильтровывают через фарфоровую воронку с плотным бумажным фильтром, применяя вакуум.

Целлюлозу с остатком закиси меди переносят на фильтр и промывают горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Меняют фильтровальную колбу на чистую (при этом целлюлоза с осадком закиси меди во избежание окисления последней должна находиться под водой) и растворяют оксид меди в 15 мл раствора сернокислого железа (III) (раствор 3) без вакуума, перемешивая содержимое фильтра стеклянной палочкой, после чего жидкость отфильтровывают, применяя вакуум. Целлюлозу в фильтре обрабатывают еще раз 15 мл раствора сернокислого железа (раствор 3). Затем промывают 4 н. раствором серной кислоты до отрицательной реакции на железо (проба с роданистым аммонием). Весь фильтрат в титруют 0,04 н. раствором перманганата калия до появления первой устойчивой розовой окраски.

Медное число вычисляют по формуле

$$MЧ = \frac{V \cdot 0,00254 \cdot 100}{g},$$

где  $V$  – объем 0,04 н. раствора  $KMnO_4$ , израсходованного на титрование, мл;

$g$  – навеска абсолютно сухой целлюлозы, г;

0,00254 – количество граммов меди, соответствующее 1 мл 0,04 н. раствора  $KMnO_4$ , г.

Расхождение между параллельными определениями должно быть не больше 3...4 %.

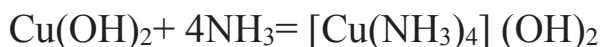
## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

### *Определение вязкости целлюлозы в медно-аммиачном растворе*

Обычно для определения степени полимеризации целлюлозы измеряют вязкость растворов целлюлозы для ее качественной характеристики. Для этой цели используют растворы высокой концентрации (0,5...2,0 %). При такой концентрации вязкость растворов целлюлозы изменяется непропорционально ее степени полимеризации (особенно у образцов высокополимеризованной целлюлозы) – вязкость растет значительно быстрее, чем степень полимеризации.

Несмотря на этот недостаток, вязкость целлюлозы дает относительное представление о средней степени полимеризации целлюлозных молекул и при использовании растворов одной и той же концентрации может служить сравнительной характеристикой качества целлюлоз.

Метод определения вязкости целлюлозы в медно-аммиачном растворе основан на растворении целлюлозы в медно-аммиачном реактиве (реактиве Швейцера), содержащем комплексное основание:



В насыщенном гидроокисью меди концентрированном растворе аммиака (20...25 %) на 1 моль  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  приходится более 50 молей  $\text{NH}_3$ .

Метод основан на измерении продолжительности истечения из вискозиметра 1 %-ного медно-аммиачного раствора целлюлозы.

Для растворения целлюлозы применяется медно-аммиачный реактив, содержащий  $1,3 \pm 0,02$  % (объемных) меди,  $15,0 \pm 0,2$  % (объемных) аммиака, 0,2 % сахарозы и 0,7 % едкого натра.

*Приборы и посуда:* стеклянные банки емкостью 25 мл, 30 мл и 50 мл, лабораторные весы, вискозиметр ВПЖ-2, резиновая груша, секундомер.

*Исходные реактивы:* образцы целлюлозы, 1 %-ный медно-аммиачный раствор, дистиллированная вода.

*Ход работы.* Навеску воздушно-сухой целлюлозы ( $m$ , г), приготовленной в виде отливок, необходимую для приготовления 1 %-ного раствора, рассчитывают по формуле

$$m = \frac{VC}{10(100 - W)},$$

где  $V$  – рабочий объем банки, мл;

$C$  – концентрация целлюлозы в растворе, г/л;

$W$  – заданная влажность целлюлозы, г/

Рабочий объем банки ( $V$ , см<sup>3</sup>) вычисляют по формулам:

$$V = a - 0,5 \text{ – при объеме банки } 50 \text{ см}^3,$$

$$V = a - 0,3 \text{ – при объеме банки } 30 \text{ см}^3,$$

$$V = a - 0,25 \text{ – при объеме банки } 25 \text{ см}^3$$

Рекомендуются следующие концентрации растворов: 1,5 г/л при степени полимеризации целлюлозы 600...1000 и 0,75...1 г/л при степени полимеризации целлюлозы свыше 1000.

Рассчитанную навеску воздушно-сухой целлюлозы (в виде отливок) помещают в стеклянную банку для растворения. Добавляют 1...3 кусочка меди и из бюретки заполняют банку медно-аммиачным раствором при температуре  $20 \pm 0,2$  °С в количестве, равном рабочему объему банки. Заполненную банку закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 мин, а потом погружают в водяной термостат при 20 °С до

полного растворения. Растворение целлюлозы проверяют путем визуального просмотра банки в проходящем свете. Затем банку вынимают из термостата, открывают и вставляют в нее нижний конец вискозиметра. Нагнетают раствор в вискозиметр резиновой грушей, закрывают верхний конец вискозиметра пальцем, отделяют от вискозиметра банку и по секундомеру определяют время истечения раствора между метками вискозиметра. За результат испытаний принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

Аналогично определяют время истечения растворителя целлюлозы – медно-аммиачного раствора (без целлюлозы).

Динамическую вязкость раствора (МПа·с) вычисляют по формуле

$$\eta = k \cdot t \cdot \rho,$$

где  $k$  – значение постоянной вискозиметра, мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>,  $k = 0,1101$ ;

$\rho$  – плотность 1 %-ного медно-аммиачного раствора, равная 0,95 г/см<sup>3</sup>;

$t$  – время истечения раствора, с.

Удельную вязкость ( $\eta_{y\partial}$ ), характеризующую повышение вязкости раствора по отношению к вязкости растворителя, рассчитывают по формуле

$$\eta_{y\partial} = \frac{t_1}{t_2} - 1,$$

где  $t_1$  – время истечения раствора, с;

$t_2$  – время истечения растворителя, с.

Характеристическую вязкость ( $[\eta]$ ) находят по формуле

$$[\eta] = \frac{\eta_{y\partial}}{C(1 + K' \eta_{y\partial})},$$

где  $C$  – концентрация целлюлозы в растворе, г/л;

$K'$  – константа медно-аммиачного раствора, равная 0,29.

Среднюю степень полимеризации (СП) вычисляют по формуле

$$СП = \frac{[\eta]}{K},$$

где  $K$  – вязкостно-молекулярная константа, равная для медно-аммиачного раствора целлюлозы  $5 \cdot 10^{-4}$ .

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

***Определение степени набухания целлюлозы***

Определение способности целлюлозы к набуханию имеет большое практическое значение. Между степенью набухания целлюлозы и ее способностью к размолу и, следовательно, свойствами получаемой бумаги существует тесная взаимосвязь. Химические процессы, происходящие при действии щелочных растворов на целлюлозу, тесно связаны с набуханием, приводящим к изменению физической структуры целлюлозы.

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).

Процесс набухания целлюлозы состоит из двух стадий: гидратации, сопровождающейся адсорбцией целлюлозой электролита и выделением тепла (при этом объем целлюлозного волокна почти не изменяется), и собственно набухания, связанного с поглощением большого количества жидкости и не сопровождающегося выделением тепла. Вторую стадию часто называют осмотическим набуханием. Степень набухания характеризуется линейным расширением, увеличением массы и объема целлюлозного образца, высотой поднятия жидкости в полоске образца. Эти показатели в значительной степени зависят от толщины и пористости образца целлюлозы. Поэтому для полной характеристики способности целлюлозы к набуханию в дополнение к указанным показателям определяют также и плотность листа целлюлозы. В практике контроля обычно определяют так называемое линейное и массовое набухание. С этой целью целлюлозу обрабатывают раствором 17,5%-ного гидроксида натрия, т. е. раствором щелочи такой концентрации, при которой проводят мерсеризацию целлюлозы. Однако для наиболее полной характеристики способности целлюлозы к набуханию можно определять степень ее набухания в растворах щелочи различных концентраций или даже в воде. По этим данным, выраженным в процентах, строят кривые массового и линейного набухания и определяют, при какой концентрации щелочи наблюдается максимальное набухание для данного образца целлюлозы.

*Набухание* – это поглощение (сорбция) растворителя полимером, сопровождающееся изменением структуры и увеличением его массы и объема.

Процесс набухания характеризуется кинетическими кривыми набухания (рис. 4.10). Участки 0 – а кривых набухания отражают постепенно замедляющееся увеличение степени набухания. Для растворимых полимеров на участках а – в кривых 1 и 2 скорость набухания становится сопоставимой со скоростью растворения, а на участке в – с идет интенсивное растворение полимеров, которое сопровождается уменьшением массы образцов. Кинетика ограниченного набухания сетчатых полимеров описывается кривыми 3, 4 и 5.

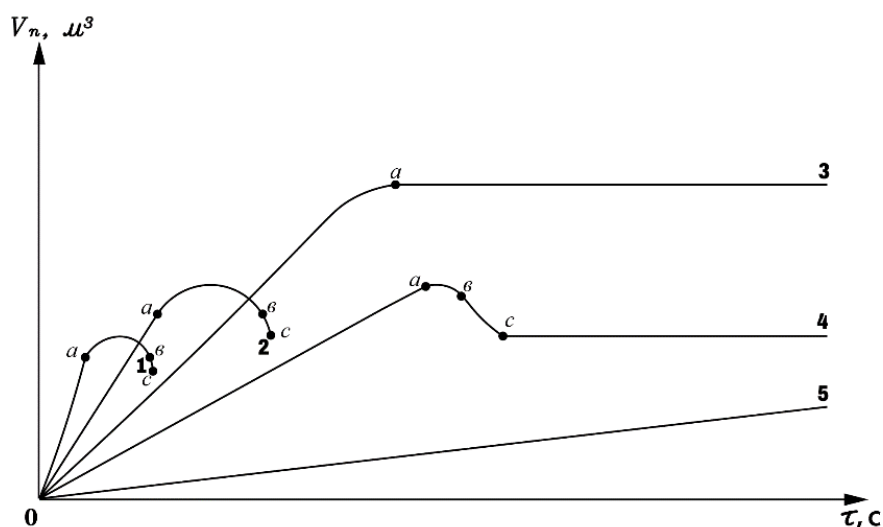


Рис. 4.10. Кривые набухания полимеров:

- 1 – неразветвленные полимеры с малой молекулярной массой;
- 2 – разветвленные полимеры и полимеры с большой молекулярной массой;
- 3 – полимеры с очень большой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием, редкосетчатые полимеры;
- 4 – сетчатые полимеры, содержащие фракцию растворимых компонентов;
- 5 – густосетчатые полимеры

Для характеристики степени набухания целлюлозного материала определяют набухание по массе, объемное набухание, линейное расширение, высоту поднятия жидкости в листе, а также плотность листа.

#### *Объемное набухание целлюлозы*

При объемном набухании определяют величину так называемого объема набухания, под которым подразумевают объем в кубических сантиметрах, который занимает 1 г абсолютно сухой целлюлозы при обработке ее щелочью. Величина объема набухания более точно характеризует истинную способность целлюлозы к набуханию и не зависит от плотности листа и колебаний линейного расширения целлюлозы.

*Приборы и посуда:* стеклянная чашка Петри, лабораторные весы, прибор для определения набухания.

*Исходные реактивы:* образцы целлюлозы, 17,5 %-ный раствор едкого натра.

*Ход работы*

*Определение массового набухания.* Прибор для определения набухания состоит из стеклянного цилиндра с металлической крышкой и стержня с двумя дырчатыми пластинками из нержавеющей стали. Масса верхней пластинки  $10 \pm 0,05$  г. Общая масса стержня с пластинками не должна превышать 100 г (рис. 4.11).

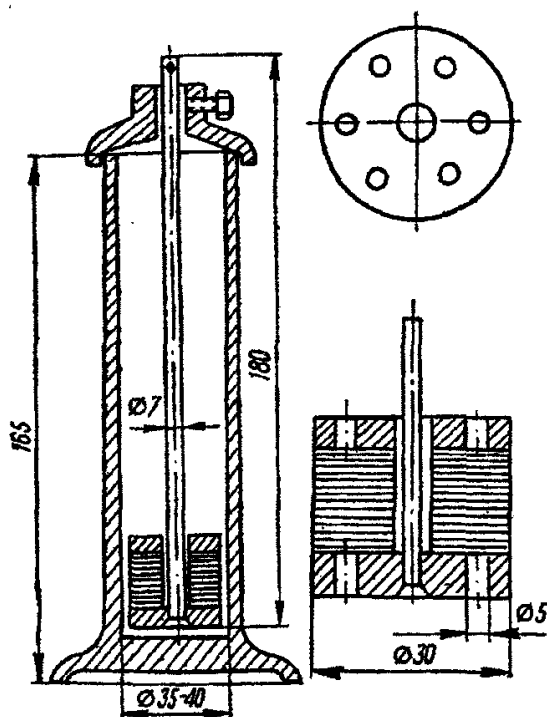


Рис. 4.11. Прибор для определения набухания целлюлозы

Из разных листов средней пробы целлюлозы с помощью пробойника вырезают 10 кружков с внешним диаметром  $30 \pm 1$  мм и диаметром отверстия  $9 \pm 1$  мм. Края кружков должны быть ровными.

Определение проводят следующим образом. Взвешивают сухую стеклянную чашку Петри, затем в этой же чашке взвешивают заданное количество кружков целлюлозы. По разнице находят массу кружков целлюлозы. В стеклянный цилиндр прибора для определения набухания (рис. 4.11) наливают 60 мл 17,5 %-ный раствора едкого натра ( $20 \pm 0,2$  °С). На стержень нанизывают кружки целлюлозы и прижимную пластину и измеряют высоту кружков целлюлозы. Затем стержень с целлюлозой и пластиной опускают в стеклянный цилиндр и закрепляют стержень. Включают секундомер и измеряют высоту набухаю-

щих образцов (не доставая их из раствора) через определенные интервалы времени –  $h_1, h_2...h_n$ . Продолжительность измерения от двух до пяти минут.

По окончании опыта стержень вынимают из раствора и после минутного стекания щелочи снимают прижимную пластину, набухшие кружки целлюлозы переносят во взвешенную чашку Петри и сразу же взвешивают.

Массовое набухание целлюлозы рассчитывают по формуле

$$M_n = \frac{\Delta m}{m} 100 \%,$$

где  $\Delta m$  – приращение массы заданного количества кружков;

$m$  – первоначальная масса заданного количества кружков, г.

За результат принимают среднее арифметическое из двух параллельных определений. Результаты каждого определения не должны отклоняться от среднего больше чем на 10 %.

*Определение линейного набухания.* Под линейным набуханием понимают увеличение в процентах высоты определенного количества кружков целлюлозы, сложенных друг на друга, при набухании в щелочи при мерсеризации. Линейное набухание может быть определено одновременно с массовым набуханием. Для этого следует замерить высоту кружков целлюлозы на стержне до обработки щелочью, и после обработки.

Линейное набухание рассчитывают по формуле

$$L_n = \frac{\Delta h}{h} 100 \%,$$

где  $\Delta h$  – приращение высоты кружков целлюлозы;

$h$  – первоначальная высота кружков.

За результат принимают среднее арифметическое из двух определений. При этом результат каждого определения не должен отклоняться от среднего более чем на 10 %.

*Определение плотности листа.* Под плотностью листа понимают массу квадратного метра листа целлюлозы толщиной 1 мм в абсолютно сухом состоянии. Вначале определяют микрометром толщину листа (берут среднее из 20 измерений), а затем – массу 1 дм<sup>2</sup> и влажность листа. Полученные данные рассчитывают на 1 м<sup>2</sup> абсолютно сухой целлюлозы.

*Определение объема набухания.* При объемном набухании определяют величину так называемого объема набухания, под которым подразумевают объем в кубических сантиметрах, который занимает 1 г

абсолютно сухой целлюлозы при обработке ее щелочью. Величина объема набухания более точно характеризует истинную способность целлюлозы к набуханию и не зависит от плотности листа и колебаний линейного расширения целлюлозы.

Объемное набухание ( $V_n$ , м<sup>3</sup>) целлюлозы рассчитывают по следующей формуле:

$$V_n = \frac{1000 \cdot h}{nm \cdot 10},$$

где  $h$  – высота набухших кружков, мм;

$n$  – количество кружков целлюлозы;

$m$  – масса 1 м<sup>2</sup> абсолютно сухой целлюлозы, г.

Скорость набухания ( $V_v$ , м/с) оценивают по увеличению объема полимера во времени:

$$V_v = \frac{V_2 - V_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta V}{\Delta \tau},$$

где  $V_1$  – объем полимера в момент времени  $\tau_1$ ;

$V_2$  – объем полимера в момент времени  $\tau_2$ .

После расчетов необходимо построить кривую набухания  $V_n = f(\tau)$ , сравнить полученную кривую с кривыми, изображенными на рис. 4.10, и сделать вывод, к какому типу принадлежит анализируемый полимер.

*Определение высоты поднятия жидкости.* Под высотой поднятия жидкости понимают высоту в миллиметрах, на которую поднимается вода в полоске целлюлозы за определенный промежуток времени при погружении ее в воду на несколько миллиметров ниже уровня воды в цилиндре.

Из воздушно-сухой листовой целлюлозы вырезают в продольном и поперечном направлениях по 5 полосок длиной 20 см и шириной 15 мм. На каждую полоску карандашом наносят черту. Полоски укрепляют вертикально на штативе с горизонтальной планкой. Концы полосок перемещением горизонтальной планки опускают в воду до черты. Время соприкосновения полосок с водой точно отмечают по секундомеру. Установку помещают под колпак во избежание испарения воды с поверхности полосок. Через 10 мин на каждой полоске помечают карандашом высоту поднятия воды. То же самое повторяют через 60 (или 30) мин. Температуру воды во время анализа следует поддерживать равной 20 °С.

По истечении 60 мин полоски снимают с планки, линейкой измеряют высоту поднятия жидкости и вычисляют среднее значение для продольного и поперечного направлений, выражая результаты измерений в миллиметрах за определенный промежуток времени: за 10, 60 (или 30) мин.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

### ***Определение дисперсного состояния смоляных частиц в целлюлозе микроскопическим способом***

Способ заключается в окрашивании частиц смолы спирто-ацетоновым раствором препарата судан-III [13] и оценке ее дисперсионного состояния [14]. В соответствии с дисперсностью частиц смолу распределяли на группы: диспергированная, коагулированная, внутриволоконная (рис. 4.12).



диспергированная

коагулированная

внутриволоконная

Рис. 4.12. Виды дисперсного состояния смолы

***Приготовление рабочего раствора красителя судан III*** для визуализации липидных (смолистых) веществ в целлюлозе.

***Приборы и посуда:*** колба плоскодонная, 100 мл; воронка; фильтры бумажные (двойные).

***Исходные реактивы:*** судан III; спирт этиловый 96 %; ацетон.

***Ход работы.*** В колбу на 100 мл помещают навеску судана III массой 0,5 г, добавляют 50 мл этилового спирта и 50 мл ацетона. Смесь тщательно перемешивают. Выдерживают раствор в течение недели для полного растворения красителя и возможного осаждения нерастворимых компонентов. По истечении недели раствор отфильтровывают через двойной бумажный фильтр для удаления нерастворимых частиц и получения прозрачного рабочего раствора. Фильтрат используют для окрашивания образцов целлюлозы.

***Окрашивание образцов целлюлозы спирто-ацетоновым раствором судан III и микроскопический анализ***

*Приборы и посуда:* предметные стекла; покровные стекла; микроскоп; дистиллированная вода, фильтровальная бумага, препаровальные иглы, сетки для промывки.

*Исходные реактивы:* приготовленный раствор красителя судан III, образцы целлюлозы.

*Ход работы.* На предметное стекло помещают небольшое количество (несколько волокон) образца целлюлозы. Наносят несколько капель раствора судан III для окрашивания. Выдерживают образцы в течение 10 мин для адсорбции красителя смолистыми веществами. По окончании 10 мин волокна переносят на сетку и промывают дистиллированной водой для удаления лишнего красителя, промытые волокна переносят на предметное стекло, излишки влаги удаляют промокательной бумагой. На отдельном предметном стекле готовят препарат из окрашенных волокон целлюлозы. Волокна на стекле располагают тонким слоем из единичных волокон. На волокна наносят каплю дистиллированной воды и закрывают покровным стеклом, удаляют фильтровальной бумагой излишки воды. Помещают препарат под окуляр микроскопа. Рассматривают образцы под микроскопом. Зарисовывают (фотографируют). Оценивают полученный результат. Делают выводы по работе.

## СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник. 2-е изд. испр. СПб. : Лань, 2022. 624 с.
2. Кононов Г. Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток, тканей и органов древесных растений : монография. Т. I, II. М. : МГУЛ, 2015. 1111 с.
3. Кононов Г. Н. Химия древесины и ее основных компонентов: учебное пособие для вузов. 2-е изд. испр. и доп. М. : МГУЛ, 2002. 259 с.
4. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина Химия. Ультраструктура. Реакции ; пер. с англ. А. В. Оболенской, З. П. Ельницкой; под ред. А. А. Леоновича. М. : Лесн. пром-сть, 1988.
5. Люханова И. В. Исследование структуры технической целлюлозы методами рентгеновской дифрактометрии : дис. канд. физ.-мат. наук / Люханова Инна Владимировна. Петрозаводск, 2019.
6. Gardner K. H., Blackwell J. The structure of native cellulose // *Biopolymers*. 1974. V. 13. P. 1975 – 2001.
7. Боголицын К. Г., Лунин В. В. Физическая химия лигнина : учебник. М. : Академкнига, 2010, 489 с.
8. Непенин Н. Н., Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т III. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы : учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. М. : Экология, 1994. 592 с.
9. Кулев И. Г. Производство соломенной массы. М. ; Л. : Гослестехиздат, 1933. 48 с.
10. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы : учебное пособие для вузов. М., 1991.
11. Азаров В. И., Винославская В. А., Кононов Г. Н. Практикум по химии древесины и синтетических полимеров. М. : МГУЛ, 2006. 249 с.
12. Химия растительного сырья : учебное пособие / А. В. Вураско, А. Р. Минакова, А. К. Жвирблите, И. А. Блинова. Екатеринбург : УГЛТУ, 2013, 90 с.
13. Селиванов Е. В. Красители в биологии и медицине : справочник. Барнаул : Азбука, 2003. 40 с.
14. Смит Р. А., Демьянцева Е. Ю., Андранович О. С. Анализ состояния смолы при обессмоливании сульфатной лиственной целлюлозы // *Лесн. журн.* 2019. № 4. С. 168–178. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.4.168

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....   | 3  |
| 1. АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И КОМПОНЕНТНЫЙ<br>СОСТАВ ЛИСТВЕННЫХ И ХВОЙНЫХ ПОРОД<br>ДРЕВЕСИНЫ ..... | 4  |
| 1.1. Виды растительного сырья .....  | 4  |
| 1.2. Строение древесины .....  | 6  |
| 1.2.1. Макроскопическое строение древесины .....   | 6  |
| 1.2.2. Микроскопическое строение древесины .....   | 11 |
| 1.3. Анатомическое строение древесины .....  | 13 |
| 1.3.1. Анатомические элементы древесины хвойных<br>пород .....                                   | 13 |
| 1.3.2. Анатомические элементы древесины лиственных<br>пород .....                                | 15 |
| 1.4. Камбий. Годичная слоистость .....   | 17 |
| 1.5. Тонкое строение стенок древесной клетки .....   | 19 |
| 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ<br>КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ .....                          | 24 |
| 2.1. Холоцеллюлоза .....   | 25 |
| 2.1.1. Химическое строение целлюлозы .....   | 25 |
| 2.1.2. Гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные<br>полисахариды .....                                | 35 |
| 2.2. Уроновые кислоты и пектиновые вещества .....  | 40 |
| 2.3. Строение и свойства лигнина .....   | 42 |
| 2.3.1. Функциональные группы лигнина .....   | 47 |
| 2.3.2. Природа связи лигнина с углеводами .....  | 52 |
| 2.3.3. Основные типы связей и структур в макромолеку-<br>лах лигнина .....                       | 54 |
| 2.3.4. Схемы строения макромолекул лигнина .....   | 56 |
| 2.4. Экстрактивные вещества древесины .....  | 59 |
| 2.4.1. Классификация экстрактивных веществ .....   | 59 |
| 2.4.2. Смола и летучие масла .....   | 60 |
| 2.4.3. Терпены и родственные им соединения .....   | 61 |
| 3. АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И КОМПОНЕНТНЫЙ<br>СОСТАВ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО<br>СЫРЬЯ.....      | 66 |
| 3.1. Морфологические характеристики сырья .....  | 66 |
| 3.2. Основные анатомические признаки волокнистого<br>сырья из однолетних растений .....          | 68 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.3. Лубяные культуры, используемые в целлюлозно-бумажной промышленности .....  | 73  |
| 3.4. Хлопчатник .....   | 83  |
| 4. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ .....   | 89  |
| 4.1. Анализ растительного сырья .....   | 89  |
| Лабораторная работа № 1. Изучение микроскопического строения древесины .....  | 89  |
| Лабораторная работа № 2. Изучение диагностических признаков растительного сырья .....                                   | 91  |
| Лабораторная работа № 3. Определение влажности растительного сырья .....  | 92  |
| Лабораторная работа № 4. Определение зольности растительного сырья .....  | 96  |
| Лабораторная работа № 5. Определение экстрактивных веществ органическими растворителями .....                           | 97  |
| Лабораторная работа № 6. Определение веществ, растворимых в горячей воде .....  | 100 |
| Лабораторная работа № 7. Определение массовой доли целлюлозы .....  | 101 |
| Лабораторная работа № 8. Определение массовой доли лигнина .....  | 102 |
| Лабораторная работа № 9. Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов .....                                   | 105 |
| Лабораторная работа № 10. Определение массовой доли пентозанов .....  | 109 |
| 4.2. Анализ целлюлозы .....   | 111 |
| Лабораторная работа № 11. Определение содержания $\alpha$ -целлюлозы .....  | 112 |
| Лабораторная работа № 12. Определение редуцирующей способности и медного числа целлюлозы.....                           | 113 |
| Лабораторная работа № 13. Определение вязкости целлюлозы в медно-аммиачном растворе .....                               | 116 |
| Лабораторная работа № 14. Определение степени набухания целлюлозы .....   | 119 |
| Лабораторная работа № 15. Определение дисперсного состояния смоляных частиц в целлюлозе микроскопическим способом ..... | 124 |
| СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК .....   | 126 |

*Для заметок*

Учебное издание

*Вураско Алеся Валерьевна*  
*Шерстобитов Алексей Леонидович*

# **ХИМИЯ И ФИЗИКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

ISBN 978-5-94984-979-8



Редактор Р. В. Сайгина  
Оператор компьютерной верстки О. А. Казанцева

Подписано в печать 16.03.2026. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Цифровая печать.  
Уч.-изд. л. 7,05. Усл. печ. л. 7,67.  
Тираж 300 экз. (1-й завод 7 экз.).  
Заказ № 8316.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет».  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.  
Редакционно-издательский отдел. Тел. 8 (343) 221-21-44.

Типография ООО «ИЗДАТЕЛЬСТВО УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР УПИ».  
620062, РФ, Свердловская область, Екатеринбург, пер. Лобачевского, 1, оф. 15.  
Тел. 8(343)362-91-16.