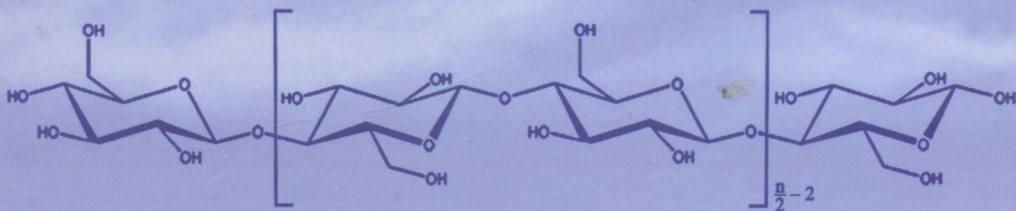


543(075.8)

Б24 В. А. Барбаш, І. М. Дейкун

ХІМІЯ РОСЛИННИХ ПОЛІМЕРІВ

Навчальний посібник



КИЇВ - 2018

543(075.8)
Б24

В.А. Барбаш, І.М. Дейкун

ХІМІЯ РОСЛИННИХ ПОЛІМЕРІВ

Навчальний посібник

*Рекомендовано
як навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів,
які навчаються за напрямом підготовки
«Хімічна технологія»*



Київ - 2018

343. 330. 257-126

УДК 54-112 (114)
+58.08+66-9
Б24

Гриф надано
Міністерством освіти і науки
України (лист № 1/11-8902
від 10.06.2014 р.)

Рецензенти:

В.О. Віленський, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України;
М.Т. Лозовик, кандидат технічних наук, радник директора АТ “Інститут паперу”, академік Української технологічної академії.

Б24 Барбаш В.А., Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів/
Навчальний посібник. За редакцією В.А. Барбаша.
– Київ: «Каравела», 2018.- 440 с.
ISBN 978-996-7153-09-9

Наведено класифікацію і структуру, способи одержання і характеристику полімерів. Описано анатомічну і мікроскопічну будову, хімічний склад, термічну деструкцію і гідроліз рослинної сировини.

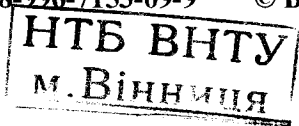
Викладено сучасні теоретичні уявлення про фотосинтез целюлози в рослинах, конформації молекул целюлози, роль водневого зв'язку, надмолекулярну структуру і хімічні властивості целюлози. Показано типи зв'язків, функціональні групи і хімічні властивості лігніну, а також хімізм процесів одержання целюлози із рослинної сировини різними способами делігніфікації.

Наведено характеристику пентозанів, гексозанів, уронових кислот, пектинових речовин і напрями використання екстрактивних речовин. Висвітлено загальні відомості про етери та естери целюлози, способи їх одержання та властивості.

Навчальний посібник призначено для студентів, аспірантів, наукових співробітників технічних вищих навчальних закладів, а також інженерно-технічних працівників целюлозно-паперових підприємств.

484326

ISBN 978-996-7153-09-9 © В.А. Барбаш, І.М. Дейкун, 2018



ПЕРЕДМОВА

Основу всього живого на землі – людини, тварин, рослин, бактерій становлять мінеральні та органічні полімери – високомолекулярні сполуки, які разом із повітрям і водою утворюють навколишній світ. **Полімерами** (грец. πολύ- – багато (poli); μέρος – частина (meres) – «складається з багатьох частин») називають високомолекулярні сполуки, молекули яких складаються з великого числа атомних угруповань, що повторюються і з'єднуються між собою хімічними (ковалентними) зв'язками. Вихідними речовинами полімерів є **мономери** (грец. μόνος – один; μέρος – частина), які являють собою молекули низькомолекулярних речовин або їх залишки – елементарні ланцюги. Молекула полімеру, яка побудована із елементарних ланцюгів та має однакові або різні хімічну будову і склад, називається **макромолекулою**. Макромолекули полімерів вміщують сотні і тисячі атомів з молекулярною масою, яка може досягати декількох мільйонів.

Рослинний світ складається із таких **високомолекулярних сполук (ВМС)**, як целюлоза, лігнін, геміцелюлози. Целюлоза є найбільш поширеним відновлюваним органічним матеріалом, який щороку виробляється у біосфері. Целюлоза широко розповсюджена серед вищих рослин, деяких морських тварин і в меншій мірі у водоростях, грибках, бактеріях, безхребетних та, навіть, амебах. Лігнін і геміцелюлози також відносяться до широко розповсюджених компонентів рослинної сировини.

Поняття високомолекулярні сполуки і полімери нетотожні. Для високомолекулярних сполук необов'язкова наявність в молекулах елементарних ланцюгів, які повторюються. А макромолекули полімерів складаються із великої кількості елементарних ланцюгів, що повторюються. З цієї точки зору, такі рослинні високомолекулярні сполуки, як целюлоза, і геміцелюлози, мають у складі своїх макромолекул велику

кількість елементарних ланцюгів, які повторюються, і тому можуть вважатися полімерами.

Головною складовою усіх тварин є такі органічні полімери як білки, що є основою м'язів, сполучних тканин, мозку, крові, шкіри, хутра. Основна частина земної кори складається із мінеральних полімерів – оксидів кремнію, алюмінію та інших багатовалентних елементів, які з'єднані у макромолекули.

Рослинна маса на земній кулі – це безперервне виробництво високомолекулярних сполук, в якому здійснюється біохімічний синтез вищих полісахаридів і лігніну. Каталізаторами цих складних процесів є білки-ферменти, а вихідною сировиною для синтезу вуглеводів – діоксид вуглецю, який є кінцевим продуктом окислення кожної вуглецевмісної сполуки. Єдиним природним процесом, в якому діоксид вуглецю перетворюється знову в складні органічні сполуки, є його асиміляція рослинами, що відбувається у процесі фотосинтезу. Таким чином підтримується кругообіг вуглецю і зберігається його баланс на земній кулі. Для здійснення цього процесу необхідна витрата енергії, яка забезпечується сонячними променями. В рослинах енергія світла трансформується у хімічну енергію, яка накопичується високомолекулярними сполуками рослинної маси. Ця сонячна енергія, що накопичена рослинами, використовується одним із наступних шляхів: у процесі засвоєння поживних речовин живими організмами; у процесі спалювання рослинної маси; в процесі хімічного перетворення рослинної сировини у целюлозовмісні продукти або у продукти геологічного її перетворення (торф, кам'яне вугілля). У результаті вивільнення рослинами енергії знову утворюється діоксид вуглецю, що замикає цикл перетворення вуглецю у природі. Тому головна роль рослинної сировини полягає у накопиченні високомолекулярними сполуками – полімерами енергії і підтриманні балансу вуглецю у природі.

Існування рослинного і тваринного світу розглядається як процес утворення, перетворення і розпаду високомолекулярних вуглеводів і білків, а тому вся жива природа нерозривно пов'язана з процесами утворення та зміни високомолекулярних сполук – полімерів. Рослинна сировина, на відміну від інших сировинних джерел (вугілля, нафти, природного газу), є ресурсом, що безперервно відновлюється. Ліса і луки використовують сонячну енергію, воду, мінеральні речовини та перетворюють в процесі фотосинтезу значну кількість вуглекислого газу повітря в органічні сполуки. Тільки в лісах сконцентровано близько 80% світових запасів органічних речовин, з яких 95% складають целюлоза, геміцелюлози і лігнін, а близько 5% – екстрактивні речовини.

Деревина з давніх часів використовується як один із найважливіших природних матеріалів для виробництва деревно-стружкових плит, каніфолі, природних смол, скипидарів, дубителів, є головним джерелом одержання таких волокнистих напівфабрикатів, як деревна маса, хіміко-термомеханічна маса і целюлоза для виробництва паперу і картону, целюлоза для хімічної і фармацевтичної галузей промисловості.

Недеревна рослинна сировина, зокрема стебла рослин після збору врожаю злакових культур, знаходять останнім часом все більше застосування як альтернатива деревині, джерело волокнистих напівфабрикатів, фізіологічно активних речовин, лікарських препаратів, вітамінів.

Сучасну промисловість, медицину, побут, культуру неможливо уявити без продуктів хімічної переробки рослинної сировини. Тому для управління технологічними процесами хімічної переробки рослинної сировини необхідно знати її будову, хімічний склад і властивості, а також можливості, які відкриваються під час перетворень різних її компонентів. Комплексне використання рослинної сировини особливо

важливе для таких галузей як целюлозно-паперова і гідролізна промисловість, де в товарну продукцію – целюлозу, кормові дріжджі, етиловий спирт – переходять 50–65% речовин рослинної сировини. Зниження кількості відходів та шляхи їх корисного застосування є важливою науково-практичною задачею та резервом підвищення рентабельності підприємств, які переробляють рослинну сировину. Для вирішення цієї задачі необхідно створювати нові і вдосконалювати існуючі хімічні методи переробки рослинної сировини, що дасть можливість більш раціонально та екологічно більш чисто використовувати дефіцитні волокнисті напівфабрикати, воду, допоміжні хімічні матеріали, трудові та енергетичні ресурси.

З кожним роком збільшується обсяг синтетичних і штучних полімерів, розвиваються підприємства з виробництва пластичних мас, синтетичних волокон, синтетичного каучуку, лаків і клеїв, електроізоляційних матеріалів, які одержують як із низькомолекулярних продуктів, так і шляхом переробки рослинних полімерів, зокрема, целюлози і крохмалю.

Хімія рослинних полімерів вивчає способи одержання високомолекулярних сполук, механізми проведення процесів полімеризації і поліконденсації; хімічний склад, морфологію, властивості хвойної і листяної деревини, недеревної рослинної сировини; основні реакції, що відбуваються в процесах одержання целюлози різними способами делігніфікації під впливом хімічних реагентів та фізико-хімічних факторів; особливості хімічних реакцій одержання етерів та естерів. Знання цієї науки є теоретичною основою хімічних і хіміко-механічних процесів переробки рослинної сировини, які відбуваються під час одержання волокнистих напівфабрикатів та іншої продукції багатьох галузей промисловості: целюлозно-паперової, гідролізної, хімічної, фармацевтичної, деревообробної. Подальше вдосконалення технології на

підприємствах цих галузей промисловості стає можливим лише на основі глибокого вивчення хімізму та теоретичних основ технологічних процесів.

У навчальному посібнику «Хімія рослинних полімерів» викладено матеріали лекцій, які автори читають у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» студентам спеціальності «Хімічна технологія переробки рослинної сировини» з дисциплін «Хімія деревини та синтетичних полімерів» і «Технологія одержання етерів та естерів целюлози». Вперше українською мовою викладено сучасні уявлення про будову і властивості рослинних полімерів - целюлози, геміцелюлоз, лігніну, інших компонентів рослинної сировини (екстрактивних і мінеральних речовин, поліуронідів, пектинів) та хімічні реакції процесів одержання целюлози, етерів та естерів целюлози.

Матеріали навчального посібника будуть корисні студентам хіміко-технологічного спрямування для вивчення дисциплін, виконання курсових робіт і проєктів, науково-дослідних, дипломних і магістерських робіт, а також науковим працівникам, фахівцям целюлозно-паперової, хімічної, деревообробної промисловості для вирішення проблем відповідних галузей.

Автори наперед вдячні читачам, які будуть мати можливість надіслати свої побажання та критичні зауваження за адресою: 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37, НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», кафедра екології та технології рослинних полімерів.

Розділ 1

ОСНОВИ ХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ

1.1 Загальні поняття про полімери

Речовини, молекули яких складаються з великого числа атомних угруповань, що з'єднані між собою хімічними (ковалентними) зв'язками, називають *полімерами*. Початкові одиниці, з яких складаються полімери, називають *мономерами*. Молекула полімеру, побудована з окремих малих угруповань (елементарних ланок), що мають однакові або різні хімічну будову і склад, називається *макромолекулою*. Якщо мономер повністю входить до складу полімеру, то ланка, яка повторюється, є мономерною ланкою.

Майже всі синтетичні полімери мають порівняно невисоку (середню) молекулярну масу (десятки тисяч вуглецевих одиниць). Деякі, наприклад, олігомери, мають молекулярну масу в сотні і тисячі вуглецевих одиниць. Але молекулярна маса природних високомолекулярних сполук, таких, як целюлоза і білки, може досягати декількох мільйонів вуглецевих одиниць за відносно великих розмірів макромолекул у порівнянні з розмірами звичайних молекул. Так, молекула целюлози має довжину близько 5 \AA ($5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), а макромолекула целюлози досягає розмірів $25000 - 50000 \text{ \AA}$ ($25 \cdot 10^{-5} - 50 \cdot 10^{-5} \text{ см}$) з розміром поперечного перерізу $3,5 \cdot 10^{-8} - 7,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Хімія полімерів — це наука, яка вивчає будову, властивості, методи отримання і дослідження речовин, котрі складаються з макромолекул.

Характеристикою полімеру є *ступінь полімеризації* (n), який показує число елементарних ланок, що з'єднані в макромолекулі:

$$СП = n = \frac{M \text{ макромолекули}}{m \text{ елементарної ланки}} \quad (1.1)$$

Ступінь полімеризації у різних полімерів коливається від декількох одиниць до багатьох сотень і тисяч. Так, наприклад, для геміцелюлоз ступінь полімеризації знаходиться в межах 30 – 150, а для целюлози $(C_6H_{10}O_5)_n$ він змінюється від декількох сотень до 20000 в залежності від виду целюлози (джерела рослинної сировини), умов та способу її одержання. Якщо ступінь полімеризації невеликий, то продукти, які синтезуються, називають *олігомерами* (*oligos* - небагато).

Полімери, які містять в своєму складі однотипні ланки, називаються *гомополімерами* і для них

$$M_{\text{пол}} = nm_{\text{ел}} \quad (1.2)$$

де $M_{\text{пол}}$ - молекулярна маса полімеру; $m_{\text{ел}}$ - молекулярна маса елементарної ланки (мономера), що повторюється; n - число елементарних ланок або ступінь полімеризації.

Якщо для реакції полімероутворення взяті два і більше різних мономерів, а отриманий продукт містить декілька типів елементарних ланок, то його називають *сополімером* (спільним полімером).

На відміну від низькомолекулярних сполук, полімери складаються з макромолекул різної довжини, тобто мають різний ступінь полімеризації, і тому введено поняття «полімергомологи» і «полімергомологічний ряд».

Полімергомологи — це полімерні сполуки однакової хімічної будови, які відрізняються ступенем полімеризації, тобто довжиною ланцюга макромолекули. **Полімергомологічний ряд** — це ряд сполук, в якому кожний представник відрізняється від попереднього на елементарну ланку (у целюлози на $C_6H_{10}O_5$, у каучуку - на C_5H_8).

Більшість полімерів характеризується так званою **полідисперсністю**, тобто вони складаються з макромолекул різних розмірів. Їх властивості визначаються хімічним складом,

розмірами і формою макромолекул, середньою молекулярною масою, молекулярною неоднорідністю і надмолекулярною структурою.

Між олігомерами і полімерами не можна провести чітку різницю, оскільки при певному збільшенні молекулярної маси олігомери набувають властивостей, характерних для полімерів:

1. Здатність високомолекулярних сполук існувати тільки в твердому або рідкому стані і неможливість знаходитися в газоподібному стані, який не може бути реалізований без розриву хімічних зв'язків, через те, що температура кипіння полімеру завжди вища температури його розкладання. Внаслідок великої молекулярної маси ВМС є нелеткі і не здатні переганятися. Більшість ВМС не мають чіткої точки температури плавлення і при нагріванні розм'якшуються поступово, а деякі відразу розкладаються.

2. Розчини полімерів (навіть розбавлені) мають в'язкість набагато вищу, ніж більш концентровані розчини низькомолекулярних сполук і в'язкість розчинника. Наприклад, в'язкість 1%-го розчину каучуку у бензолі у 18 разів більша, ніж в'язкість бензолу.

3. Перед розчиненням полімери завжди набрякають, багато полімерів не розчиняються, а лише набрякають, є і такі, які взагалі не набрякають і не розчиняються в будь-яких розчинниках.

4. Під час видалення розчинника із розчину ВМС, утворюються не кристали, а плівки. Видавлюючи в'язкий розчин або розплав ВМС через дрібні отвори (фільт'ери), можна отримати волокна або плівки.

5. Наявність у деяких полімерів зворотних (високо-еластичних) деформацій, характерних в основному тільки для полімерів, причому з високою молекулярною масою.

6. Різка зміна багатьох властивостей полімерів під час хімічних реакцій з невеликими кількостями низькомолекулярних речовин.

1.2 Класифікація і структура полімерів

Існують різні класифікації полімерів, які враховують їх хімічну структуру, форму макромолекул, спосіб отримання та інші чинники. Через велику різноманітність єдиної класифікації полімерів не існує, тому їх класифікують за наступними ознаками.

1. *За походженням* полімери поділяють на три типи: природні, штучні та синтетичні.

Природні полімери отримуються в процесі біосинтезу. Цей процес закодований у генетичному апараті клітини й відбувається під дією квантів світла та ферментів-білків. При цьому природні ВМС виділяються із вихідної сировини з використанням спеціальних методів обробки. Наприклад, в процесі варіння рослинної сировини одержують целюлозу, лігнін, геміцелюлози. До природних відносяться багато органічних і неорганічних полімерів, таких як білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди, лігнін, натуральний каучук, азбест, глина, графіт, алмаз та інші. Особливе місце серед природних полімерів займають високомолекулярні сполуки рослинного походження: целюлоза, лігнін, геміцелюлози.

Штучні полімери одержують способом хімічної модифікації природних полімерів з використанням різних хімічних перетворень, головним чином реакції етерифікації. Наприклад, одержання різних етерів і естерів із рослинного полімеру целюлози.

Синтетичні полімери є найбільш поширеними за властивостями, призначенням і хімічним складом. Синтетичні полімери одержують методами полімеризації та поліконденсації

з мономерів. Як мономери для синтезу використовують ненасичені, циклічні, поліфункціональні сполуки. Сировиною для виробництва мономерів є нафта, природний газ, а також продукти сухої перегонки кам'яного вугілля та інших видів твердого палива. Підбираючи умови та вихідні низькомолекулярні сполуки, можна отримати ВМС із заданими властивостями. Олігомери і полімери одержують за реакціями поліконденсації з низькомолекулярних речовин, що мають вільні функціональні групи. Вони широко застосовуються як сполучні речовини і клеї. Це карбамідо-, меламіно- і фенолформальдегідні олігомери, ненасичені поліефіри, поліаміди та ін. З полімерів, що отримуються за реакцією поліз'єднання, найбільше застосування мають поліуретани і деякі поліепоксиди. Широку групу синтетичних полімерів складають речовини полімеризаційного типу, такі як поліетилен, поліпропілен, полістирол, полікапролактан та інші, отримувані з мономерів, які містять подвійні зв'язки або нестійкі цикли.

2. *За типом елементарних ланок* в ланцюгах полімери поділяються на два види: гомополімери і гетерополімери.

Гомополімерні ВМС складаються з однакових елементарних ланок. Назви їх утворюються додаванням префіксу полі- до назви відповідного мономеру, наприклад, поліетилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, поліпропілен.

Гетерополімерні макромолекули полімерів — це такі ВМС, які складаються з двох і більше різних елементарних ланок. Наприклад, карбамідоформальдегідні смоли.

3. *За хімічним складом* полімери поділяють на органічні, елементоорганічні та неорганічні.

До *органічних* полімерів відносяться сполуки, які складаються з атомів вуглецю, а також можуть містити атоми водню, кисню, сірки, азоту та галогідів. Наприклад, нуклеїнові кислоти, полісахариди, білки, целюлоза.

Елементоорганічні полімери – це такі сполуки, ланцюги яких побудовані з атомів вуглецю та інших гетероатомів – Si, Al, B, Ti, P та S, O, N. Крім того, існують розгалужені полімери з головним ланцюгом з атомів вуглецю і бічними ланцюгами з неорганічних елементів, або, навпаки, головні ланцюги складаються з неорганічних, а бічні — з вуглецевих сполук.

Неорганічні полімери — це сполуки, які не містять атомів вуглецю. Наприклад, $(Al_2O_3)_n$ – рубін (червоний) і сапфір (блакитний, синій або прозорий), $(SiO_2)_n$ – різновидність кварцового і гірського кришталю та аметисту.

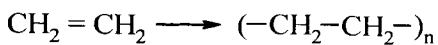
В свою чергу органічні полімери поділяються на два класи: карболанцюгові і гетероланцюгові.

Карболанцюгові – це ті полімери, основні ланцюги яких побудовані з атомів вуглецю.

Гетероланцюгові — полімери, які побудовані з атомів вуглецю і таких гетероатомів, як кисень, сірка, азот.

До карболанцюгових ВМС відносяться:

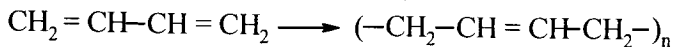
Поліолефіни — полімерні граничні вуглеводи :



Етилен

Поліетилен

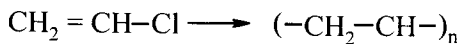
Полідієни – полімерні ненасичені вуглеводні:



Бутадієн

Полібутадієн

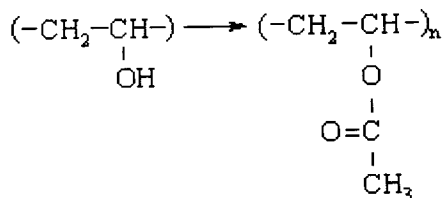
Галогеновмісні полімери:



Хлористий вініл

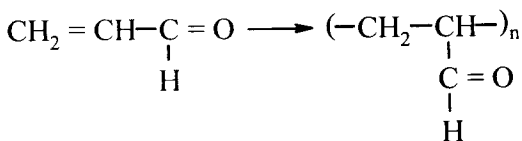
Поліхлорвініл

Складні та прості ефіри (полімерні спирти та їх похідні):



Полівініловий спирт Полівінілацетат

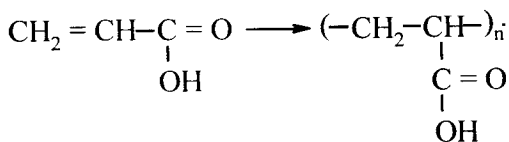
Полімерні альдегіди:



Акролеїн

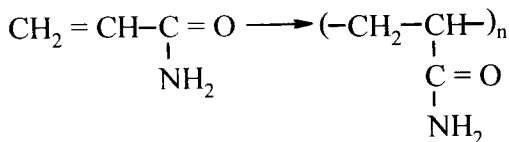
Поліакролеїн

Полімерні кислоти та їх похідні:



Акрилова кислота

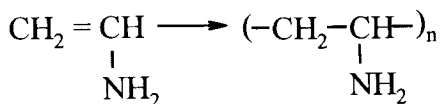
Полівінілова кислота



Амідакрилова кислота

Поліакриламід (ПАА)

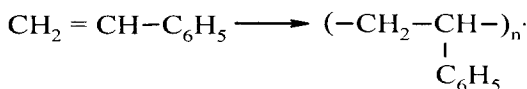
Полімерні аміни:



Вініламін

Полівініламін

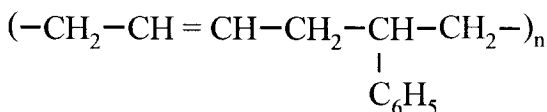
Полімерні ароматичні сполуки:



Стирол

Полістирол

Сополімери:

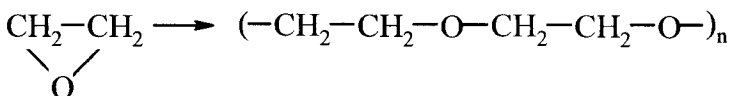
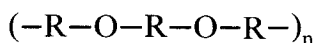


Бутадієн-стирол

Гетероланцюгові полімери поділяються в залежності від видів гетероатомів, які входять до ланцюга, на наступні категорії:

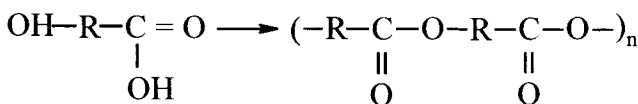
I. Кисневмісні полімери:

– прості полімери (етери):



оксид етилену

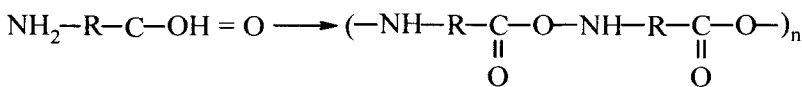
– складні ефіри (естери):



оксикислота

естер

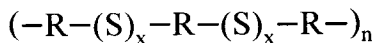
II. Азотовмісні полімери (білки):



Амінокислоти

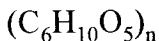
Білки

III. Сірковмісні полімери:



Полісульфіди

IV. Полісахариди



Целюлоза і крохмаль

4. По відношенню **до нагрівання** полімери поділяються на два види: термопласти і реактопласти.

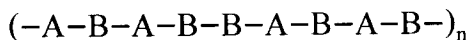
Термопласти – такі ВМС, при нагріванні яких полімери розм'якшуються, а при охолодженні - застигають, наприклад, поліетилен $(-CH_2-CH_2-)_n$, полістирол.

Реактопласти – при нагріванні незворотно переходять до твердого неплавкого стану, наприклад, фенолформальдегідні смоли.

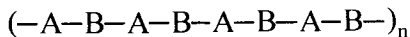
5. В залежності від **положення у просторі** макромолекули полімерів поділяються на лінійні, розгалужені та просторові (рис. 1.1).

В свою чергу лінійні поділяються на:

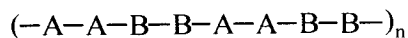
а) статистичні (нерегулярні):



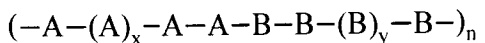
б) регулярні:



в) що мають регулярне чергування:



г) блоксополімери – ланцюги із різних ланок, які розташовані групами або блоками:



484326

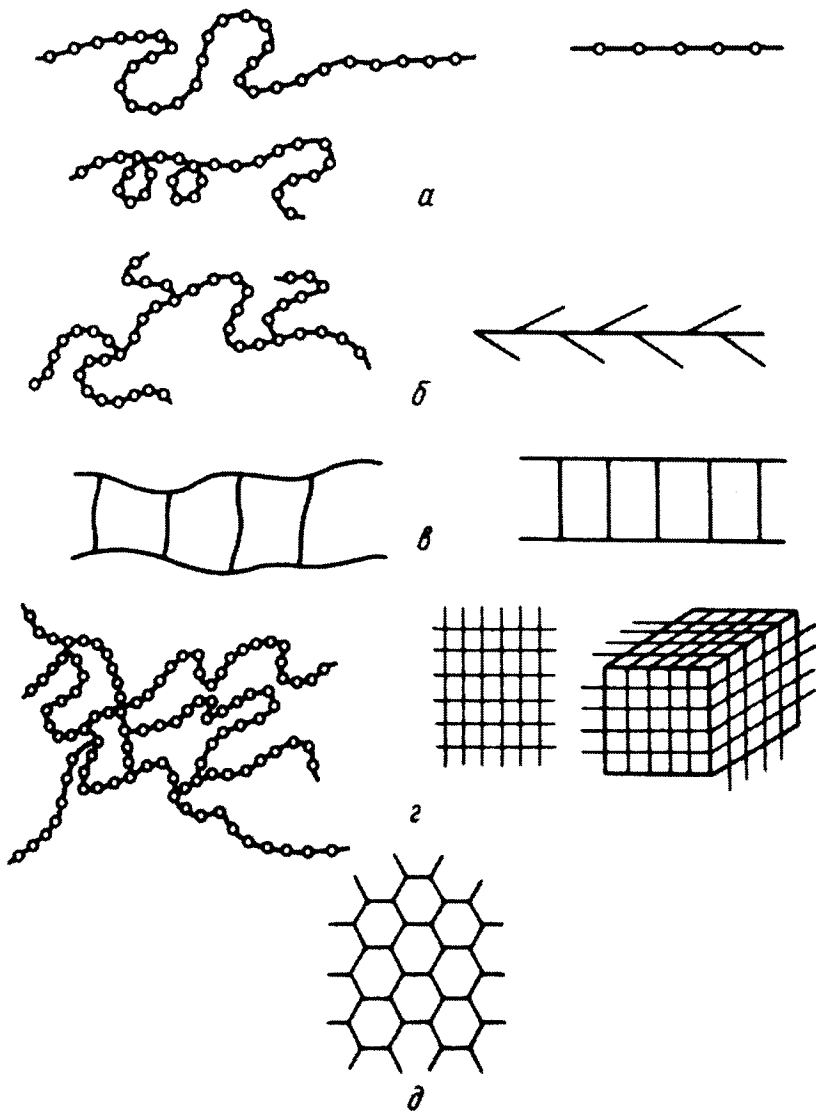
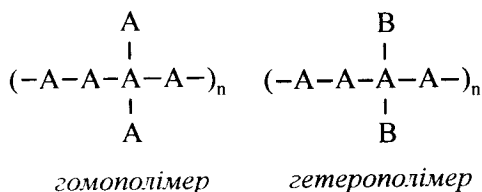


Рис 1.1 – Форми макромолекул полімерів: а – лінійна; б – розгалужена; в – сходовва; г – просторова (сітчаста); д – паркетна.

Лінійні ВМС здатні під час нагрівання плавитися і розм'якшуватися, їх розчинність залежить від будови. У випадку, коли лінійна макромолекула закручується у клубок, утворюється сферична форма або так звана глобула.

Макромолекули *розгалужених* полімерів мають вигляд довгих ланцюгів з бічними розгалуженнями, число, довжина і взаємне розташування яких можуть змінюватися в широких межах, що суттєво впливає на властивості полімерів. В макромолекулах розгалужених полімерів розрізняють довгий головний ланцюг та короткий, або бічний ланцюг. Їх поділяють на гомополімери та гетерополімери. Важливе практичне значення мають щеплені сополімери, в яких головний ланцюг складається з ланок одного мономера, а бічний - з іншого:



Макромолекули сильно розгалужених ВМС також можуть набувати форму глобул, тобто сферичних частинок.

Просторові полімери складаються з ланцюгів, що з'єднані між собою поперечними містковими хімічними зв'язками – їх називають сітчастими, або тривимірними, сходовими полімерами.

6. У залежності від *наявності полярних груп*, полімери поділяються на полярні і неполярні. Полярними полімерами називають такі ВМС, макромолекули яких мають полярні групи. В таких полімерах щільність електронних зв'язків, що утворилися між атомами, розподілена несиметрично. Ступінь полярності полімерів залежить від полярності самих груп, їх щільності, симетрії їх розташування вздовж ланцюга

макромолекули. До груп, які забезпечують полярність полімерам, відносяться карбонільні, карбоксильні, гідроксильні, азотовмісні групи тощо.

Ступінь полярності оцінюється дипольним моментом, який залежить від величини заряду і відстані між зарядами. Полярний полімер, у якого функціональні групи здатні дисоціювати на іони, називається поліелектролітом.

Макромолекули полімерів, які побудовані за типом вуглеводню (наприклад, поліетилен, поліпропілен), відносяться до неполярних високомолекулярних сполук.

1.3 Фізико - хімічні характеристики полімерів

Фізична або надмолекулярна структура полімерів залежить від їх хімічної будови і молекулярної маси, міжмолекулярної взаємодії і форми макромолекул. У більшості випадків лінійні макромолекули характеризуються **гнучкістю** (внутрішнім обертанням). Під гнучкістю розуміють обертання однієї частини молекули відносно іншої навколо одинарного зв'язку між атомами вуглецю. В результаті внутрішнього обертання хімічна будова молекули не змінюється, але молекула змінює свою форму в просторі.

Енергетично-нерівноцінні форми молекули, які переходять одна в іншу у результаті внутрішнього обертання без розриву хімічних зв'язків, називаються **конформацією**. Ланцюг ВМС може набувати безліч різних конфігурацій в тих межах, які допускають валентні кути. Внаслідок внутрішнього обертання дуже гнучкі макромолекули можуть закручуватися в клубки, особливо в розчинах. Клубок – це значним чином закручена макромолекула і, чим більша гнучкість макромолекули, тим більшу щільність мають клубки.

Гнучкість макромолекул залежить від наступних факторів:

- температура – із збільшенням температури гнучкість збільшується, за низьких температур макромолекули набувають витягнутої форми;

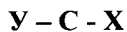
- молекулярна маса – зі збільшенням молекулярної маси гнучкість збільшується, оскільки збільшується кількість зв'язків між ланцюгами ВМС;

- хімічна природа полімеру – визначає межу обертання. Найбільш здатними до обертання є вуглеводні (особливо ті, які містять подвійні зв'язки, чергуються з одинарними);

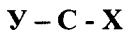
- міжмолекулярна нехімічна взаємодія – вона гальмує внутрішнє обертання і зумовлена наявністю в макромолекулі полярних груп (-ОН, -СООН, -NH₄). До полімерів, які мають обмежену гнучкість, можна віднести целюлозу, поліхлорвініл, поліаміди.

У залежності від *структури* макромолекули, полімери розрізняються довжиною ланцюга, просторовим розташуванням ланок, формою окремих складових. Під структурою полімеру розуміють стійке розташування в просторі елементів, що його утворюють, їх будову і взаємний вплив. Елементи макромолекул – елементарні ланки, які знаходяться в безперервному русі, прагнучи в макромолекулі зайняти найбільш енергетично вигідне рівноважне положення, в результаті утворюють так звану *надмолекулярну структуру*.

Незалежно від походження - природного, штучного або синтетичного - полімери мають різну просторову структуру макромолекул. Структура макромолекули характеризується також її конфігурацією. *Конфігурація* - певне просторове розташування атомів в молекулі, яке не змінюється. Конфігурації є стабільними ізомерами макромолекул, оскільки не змінюються в процесі теплового руху. Наприклад, цис- і транс-ізомери характеризуються певним розташуванням замісників щодо подвійного зв'язку:



II



цис-ізомер



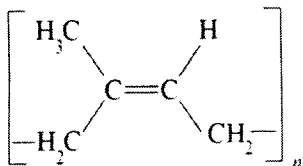
II



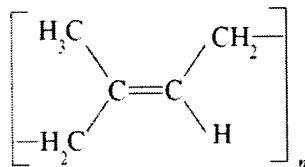
транс-ізомер

де: X і Y – замісники

Відмінність у конфігурації макромолекул впливає і на властивості полімеру. Природний каучук і гутаперча мають однакову загальну формулу $(C_5H_8)_n$, мають різну конфігурацію. Каучук, в основному, має цис - конфігурацію, еластичніший, ніж гута (гутаперча), що має транс – конфігурацію:



Каучук



Гутта

Конфігураційні явища призводять до утворення ланцюгів, які мають лінійну будову (коли довжина лінійної макромолекули в сотні і тисячі разів перевищує поперечний її розмір). До таких відноситься невелика кількість полімерів. Це синтетичні поліметілени, природні - поліізопрен і целюлоза. Багато полімерів мають розгалужену будову, коли разом з основним ланцюгом є бокові, які пов'язані з основним ланцюгом хімічними зв'язками і складаються з ланок зазвичай того ж складу. Розгалужені полімери можуть мати короткі і довгі розгалуження.

Якщо щільність розгалуження полімеру досягає деякого критичного значення, то можуть виникнути так звані зшиті структури. **Зшитими** (або **сітчастими**) називають полімери, ланцюги яких з'єднані між собою хімічними зв'язками в єдину сітку. У разі зшитих (просторових) полімерів поняття «молекула» втрачає сенс і тоді розглядають середню

молекулярну масу відрізка ланки між хімічними зв'язками, що з'єднують окремі макромолекули. Сітчасті структури можуть бути плоскими або просторовими, причому в сітку з'єднуються як дві, так і декілька макромолекул. Дві макромолекули можуть з'єднуватися з утворенням *сходових* структур із здвоєним ланцюгом або з регулярною лінійною сіткою. Якщо макромолекули з'єднуються між собою хімічними зв'язками з утворенням двомірної сітки, то такі полімери називають плоскими сітчастими (наприклад, графіт). Якщо макромолекули з'єднуються в просторі в трьох напрямках регулярно, то їх називають регулярними просторово-сітчастими полімерами (наприклад, алмаз).

Лінійчаті полімери, окрім жорстко ланцюгових ароматичних, при нагріванні здатні плавитися або розм'якшуватися, а деякі також розчиняються в органічних розчинниках. Більшість таких полімерів має високоеластичний стан і утворює плівки і волокна. Розгалужені полімери, що мають схожу молекулярну масу з аналогічними лінійними полімерами, легше розчиняються, мають меншу щільність і схильність до кристалізації, меншу регулярність ланцюгів і нижчу механічну міцність.

Зшиті полімери, як правило, не плавляться при нагріванні і не розчиняються в органічних розчинниках. Полімери, що мають невисокий ступінь міжмолекулярного зшивання, на відміну від сильно зшитих просторових, здатні набухати в розчинниках і при нагріванні розм'якшуватися. Якщо сітчастий полімер піддати частковій деструкції по міжмолекулярних хімічних зв'язках, то він набуває здатності до розчинення (таке явище спостерігається при отриманні целюлози з деревини, коли лігнін переводять в розчинний стан). Зшиті полімери мають підвищену термостійкість, міцність і жорсткість. Сходові полімери відрізняються високою механічною міцністю,

термостійкістю і поганою розчинністю в органічних розчинниках.

Особливості будови полімерів значною мірою впливають на їх фізико-механічні та хімічні властивості. Полімери не можуть переходити у газоподібний стан через величезні розміри молекул, а можуть перебувати лише в рідкому та твердому агрегатних станах. За фазовим станом полімери поділяють на кристалічні та аморфні.

Кристалічний стан характеризується утворенням високовпорядкованих кристалічних ділянок (кристалітів) і специфічними фізичними властивостями, а також анізотропією, яка проявляється у тому, що фізико-механічні властивості полімерів залежать від напрямку. Для кристалічного стану характерна наявність дальнього тривимірного порядку в розміщенні атомів або молекул.

Для **аморфного** стану характерна відсутність кристалічної решітки, полімер має лише ближній порядок у розміщенні частинок та ізоτροпію, тобто однакові властивості в усіх напрямках. Для аморфного полімеру характерна відсутність чітко вираженої температури плавлення. Але, за деякими винятками, жоден полімер не є повністю кристалічним або повністю аморфним, що пояснюється своєрідністю структури полімерів.

Структурними компонентами будь-якого полімеру, крім макромолекул, є продовгуваті утворення – пачки, які складаються з упорядковано розміщених макромолекул. Тенденція до утворення пачок ланцюгів призводить до високої впорядкованості навіть в аморфних полімерах. За допомогою рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії визначають ступінь кристалічності полімеру. Чим він вищий, тим вищі теплостійкість, жорсткість і міцність полімеру.

Властивості полімерів залежать від їх структури, фізичного стану та температури. Полімери можуть перебувати в трьох

фізичних станах: у склоподібному, високоеластичному та в'язкотекучому.

Склоподібний стан – це твердий стан, коли атоми, які входять до складу молекулярного ланцюга, здійснюють коливальні рухи навколо положення рівноваги; не відбувається руху окремих ланок (ділянок) макромолекул і переміщення макромолекул.

Високоеластичний стан властивий лише високополімерам. Він виникає тоді, коли коливаються ланцюги макромолекул і макромолекула набуває здатності згинатися. Даний стан характеризується великими зворотними змінами за невеликих навантажень.

В'язкотекучий стан виникає в тому разі, коли рухомими є усі структурні елементи тіла. Цей стан нагадує рідкий, але відрізняється від нього дуже високою в'язкістю.

1.4 Одержання полімерів методом полімеризації

Рослинні полімери утворюються в результаті біосинтезу під дією каталізаторів – ферментів. До таких рослинних полімерів, що мають достатньо високу молекулярну масу, відносяться: целюлоза, крохмаль, лігнін, геміцелюлози. Із рослинних полімерів шляхом перетворень отримують так звані штучні полімери. Велику групу синтетичних полімерів отримують шляхом синтезу низькомолекулярних сполук.

Синтетичні полімери отримують за реакціями ступеневої і ланцюгової полімеризації та ступеневої поліконденсації.

Полімеризація — це процес з'єднання малих молекул (мономерів) у макромолекули, який відбувається із збереженням елементарного складу і не супроводжується виділенням побічних продуктів. Молекулярна маса отриманого полімеру дорівнює сумі молекулярних мас мономерів, що вступили в реакцію. Процес полімеризації із зростанням

розмірів макромолекули відбувається в результаті послідовного приєднання молекул низькомолекулярної речовини (мономеру) до активного центру, локалізованого, як правило, на її кінці. Сумарна реакція процесу полімеризації виглядає наступним чином:



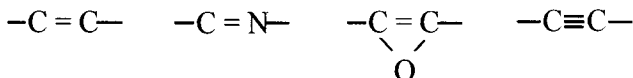
де: n – кількість мономерів, які вступають в реакцію;

M – мономер;

(M) – елементарна ланка макромолекули полімеру;

n – ступінь полімеризації або кількість елементарних ланок, які вступили в реакцію полімеризації.

Вихідні молекули мономеру мають бути ненасиченими, тобто вони мають містити подвійні або потрійні зв'язки:



або мати циклічну структуру з нелокалізованим π -зв'язком, які розриваються у процесі росту полімерних ланцюгів.

Полімеризацією мономерів, які мають у своєму складі один подвійний зв'язок, утворюються полімери лінійної або розгалуженої будови.

У випадку, коли мономер містить два і більше ненасичених подвійних зв'язків або нестійку циклічну структуру, в процесі полімеризації утворюються полімери розгалуженої або просторової будови.

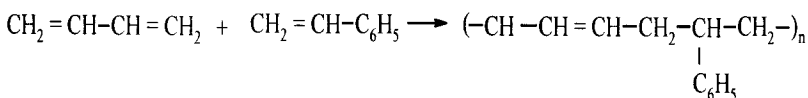
Якщо в цій полімеризації беруть участь мономер одного виду, відбувається так звана *гомopolімеризація*. Прикладом гомopolімеризації є реакція отримання із етилену карболанцюгового полімеру – поліетилену:



карболанцюговий полімер

У випадку, коли в реакції беруть участь два або більше видів мономерів, відбувається так звана *гетерополімеризація (сополімеризація)*.

Гетерополімеризація (сополімеризація) дозволяє змінювати у широкому діапазоні властивості полімерів, які синтезуються, і вводити до складу полімерів мономеру, що не здатні до реакції гомополімеризації. У промисловості гетерополімеризація широко застосовується для синтезу, наприклад, синтетичного (бутадієн-стиролового) каучуку:



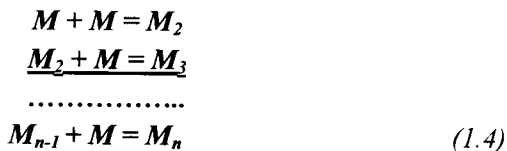
Бутадієн

Стирол

Бутадієн-стироловий каучук

Існує два механізми проведення процесу полімеризації - ступеневий та ланцюговий.

Ступенева полімеризація протікає шляхом послідовного приєднання молекул мономеру один до одного. Зазвичай це відбувається за рахунок переміщення одного атома або групи атомів, частіше атому гідрогену. Атом Н мігрує від однієї молекули до іншої, приєднуючись за місцем подвійного зв'язку. Першою стадією є створення димеру, далі – тримеру і т.д. до утворення полімеру M_n . У загальному вигляді процес ступеневої полімеризації має таку форму:



Ступенева полімеризація призводить до утворення полімерів з порівняно низькою молекулярною масою.

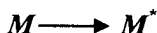
Процес полімеризації також може проходити за ланцюговим механізмом.

Ланцюгова полімеризація, як і кожна ланцюгова реакція, складається із трьох стадій:

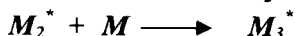
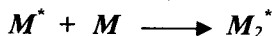
1. утворення активного центру – ініціація або збудження молекул мономера;
2. зростання ланцюга;
3. обрив або передача ланцюга.

Ці стадії ланцюгової полімеризації можна показати наступною схемою:

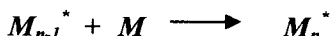
Перша стадія – *збудження* або *ініціювання* молекули мономера з утворенням активного центру:



Друга стадія – *зростання ланцюга*:



.....



Третя стадія – *обрив ланцюга* з утворенням макромолекули полімеру:



Під час ланцюгової полімеризації на різних її стадіях в реакційній суміші перебувають мономер і макромолекули полімеру проміжних розмірів з активним центром. Зі збільшенням тривалості процесу зростає маса макромолекули полімеру. Швидкість зростання молекулярної маси полімеру за ланцюговим механізмом значно вища, ніж за ступеневим механізмом. Для утворення активного центру на першій стадії ланцюгової полімеризації потрібна значна витрата енергії або вплив хімічних реактивів.

Активним центром ланцюгової полімеризації може бути вільний радикал або іон. В залежності від виду активного центру розрізняють радикальну або іонну полімеризацію.

На першій стадії **радикальної полімеризації** відбувається утворення радикалу. Вільний радикал, який при цьому утворюється, має неспарений електрон. Зростаючий ланцюг також є вільним радикалом або макрорадикалом, який на третій стадії перетворюється в неактивну макромолекулу полімеру - тобто відбувається обрив ланцюга. Відбувається утворення радикалу під впливом наступних факторів: тепла, світла, радіації, хімічних реагентів. Відповідно до цього радикальна полімеризація поділяється на термічну, фотохімічну (ультрафіолетову), радіаційну, хімічну.

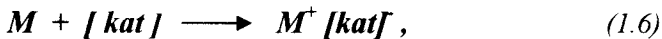
На практиці часто використовують радикальну полімеризацію під дією хімічного ініціатора - речовини, яка розпадається на вільні радикали. Це можуть бути різні пероксидні сполуки, які під дією тепла розпадаються на два радикали. Кількість таких радикалів, які достатньо ввести в реакційну суміш для проведення реакції полімеризації, невелика - лише 0,1 - 1 % від маси мономерів.

Хімічні речовини, які здатні вступати у реакцію з вільними радикалами і, тим самим, обірвати ланцюг (зупиняти реакцію полімеризації) називаються **інгібіторами** полімеризації. Механізм їх дії пов'язаний з реакціями передачі ланцюга і пояснюється наявністю активних домішок у мономері, які і обривають подальший ріст ланцюга.

В іонній полімеризації активним центром виступають іони. Для їх утворення обов'язкова присутність каталізаторів, який ініціює полімеризацію мономерів за іонним механізмом. Тому іонну полімеризацію також називають **каталітичною** полімеризацією. Іонна полімеризація на відміну від радикальної супроводжується гетеролітичним розривом хімічних зв'язків в

мономері. В залежності від заряду іону розрізняють катіонну та аніонну полімеризації.

Якщо каталітична ініціація приводить до зростання ланцюга під дією позитивно зарядженого іону карбонію (карбокатиону), то має місце *катіонна* полімеризація



яка протікає під дією протонодонорних каталізаторів. Каталізаторами утворення іонів виступають речовини, які можуть віднімати у мономера електрон. До таких каталізаторів відносяться кислоти Фріделя-Крафтца - хлориди металів перемінної валентності: $AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3 .

Якщо ж зростання ланцюга викликають негативно зарядженим вуглецевим іоном (карбаніоном), то відбувається аніонна полімеризація



яка здійснюється під впливом оксидів металів, лужних металів, комплексів металів, тобто речовин, які легко віддають електрони.

До іонних типів полімеризації відносять реакції зростання ланцюга, які відбуваються шляхом координації мономера на поверхні каталізатору. При цьому тверда поверхня каталізатора виконує роль матриці, яка забезпечує просторове регулювання ланок у полімерній ланці.

Реакційна система у разі іонної полімеризації часто є гетерогенною (неорганічний або органічний твердий каталізатор і рідкий або газоподібний мономер). Іонні процеси полімеризації протікають з більшою швидкістю, ніж радикальні, і призводять до отримання полімерів високої молекулярної маси. Енергія активації іонної полімеризації нижча, ніж радикальної, і процес протікає з великою швидкістю за відносно низьких температур.

На відміну від радикальної полімеризації, коли ініціатор залишається в полімері, то у процесі іонної полімеризації каталізатор не витрачається і не входить до складу макромолекули полімеру; він підлягає регенерації.

1.4.1 Промислові способи полімеризації

Вибір способу полімеризації визначається вимогами до кінцевого продукту, природою мономеру та ініціатора, а також завданнями, які ставляться перед процесом полімеризації. Відрізняються 5 способів проведення процесу полімеризації, з яких на практиці знайшли використання наступні чотири способи проведення процесу полімеризації: в масі або блоці, в розчині, в емульсії і в суспензії, в твердій фазі.

1. Полімеризація *в масі або блоці* (блокова полімеризація) - це полімеризація мономеру в конденсованій фазі за відсутності розчинника. В цьому випадку реакцію ведуть до практично повного перетворення мономеру у полімер з отриманням моноліту (блоку), що має форму ємності, в яку був залитий вихідний мономер. У блоковій полімеризації можна використовувати як ініціатори радикальної, так і каталізатори іонної полімеризації, які розчинні у мономері. Основною перевагою даного способу є можливість використання блоків полімеру без наступної переробки і відсутність стадії відділення від розчинника. Основний недолік - складність відведення тепла, що виділяється в процесі реакції, особливо за високої в'язкості системи. Питання відводу тепла вирішують шляхом обриву процесу на ранніх стадіях перетворення або проведенням процесів полімеризації у кілька стадій. Так, процес безперервної полімеризації етилену за високого тиску процес зупиняють на невисоких ступенях завершення реакції (10 - 20%), виділяють полімер, що утворився, а непрореагований мономер знову пускають у виробничий цикл. У процесі полімеризації стиролу і

метилметакрилату в масі проблема тепловідведення вирішується проведенням реакції в дві стадії. На першій стадії полімеризації за невисоких температур (до 80 °С) отримують 20-30 % розчини полімеру у власному мономері. На другій стадії температуру реактора підвищують і полімеризацію доводять до повного перетворення мономера у полімер.

2. Полімеризацію *в розчині* проводять або у рідині, в якій розчиняється як мономер, так і полімер, що утворюється, ("лаковий спосіб"), або у середовищі, в якому розчинюється тільки мономер. В останньому випадку полімер випадає в осад і може бути відокремлений фільтруванням. Перевага способу полімеризації в розчині полягає в легкості відводу тепла, що виділяється. Недоліки методу пов'язані з необхідністю додаткових витрат на підготовку розчинника, відділення і регенерацію розчинника, промивання і сушіння отриманого полімеру. Крім того, полімеризацію в цьому випадку важко довести до повного використання мономера і отримати продукт високої молекулярної маси, тому що концентрація мономера безперервно знижується і на кінцевій стадії виявляється дуже малою.

Полімеризацією в розчині за радикальним механізмом отримують полівінілацетат (ПВА), поліакрилонітрил, політетрафторетилен (ПТФЕ), пінополістирол та деякі поліакрилати. Серед іонних і координаційно-іонних процесів необхідно згадати синтез бутадієн-стирольних каучуків на літійорганічних каталізаторах; полімеризацію етилену та інших α -олефінів на каталізаторах Циглера - Натта.

Якщо полімер не розчинний в мономері, то отримуємо полімер у вигляді порошку або пористої маси. Якщо ж полімер розчинний в мономері, то поступово утворюється суцільна маса (блок) за формою реактора.

3. Полімеризація в *емульсії* є одним із найбільш розповсюдженим способом промислового одержання полімерів.

Емульсія - це дисперсна система, яка складається з маленьких краплин рідиною фази, розподілених в іншій рідині (рідина в рідині).

Мономер диспергується в рідині, яка його не розчиняє, утворюючи таким чином емульсію. Полімер, що утворюється з емульсії полімерів, застосовують безпосередньо у виробництві. Наприклад, для проклеювання паперу використовують синтетичний латекс, який одержують полімеризацією в емульсії. Полімер із емульсії виділяють реакцією коагуляції.

4. Полімеризація в *суспензії* є різновидом емульсії і також часто використовується у промисловості для одержання полімерів.

Суспензія – це дисперсна система з твердою фазою, що розподілена але не розчинюється у рідкому середовищі, тобто в цьому способі полімеризації тверді частинки мономеру розподіляються в рідині (розчиннику). До неї додають емульгатори та як правило ініціатори (радикальна полімеризація). Полімер, що утворюється, випадає в осад.

5. В теорії полімеризації розглядається також процес одержання полімерів в *твердій фазі*. Мономером виступає тверда речовина. Особливістю є те, що температура проведення реакції полімеризації наближається до температури плавлення мономеру, а ініціювання (збудження) мономеру досягається радіаційним або фотохімічним методами. При цьому реакція полімеризації іде миттєво (інколи з вибухом). Це відбувається тому, що в твердій фазі молекули мономеру упорядковані стабільно, а при нагріванні до температури плавлення стають рухливими і високо реакційноздатними. Тому цей вид реакції не набув широкого застосування.

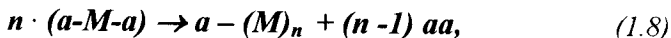
1.5 Одержання полімерів методом поліконденсації

Поліконденсація – це процес з'єднання молекул мономерів однакової або різної будови і хімічного складу, який супроводжується зміною хімічного складу молекул мономеру з виділенням найпростіших низькомолекулярних речовини (H_2O, HCl, NH_4Cl).

Вихідні молекули мономерів повинні мати декілька (принаймні дві) функціональні групи (кислотні, аміногрупи, спиртові). Реакція поліконденсації відбувається за механізмом заміщення. Кожен акт реакції супроводжується участю двох активних функціональних груп.

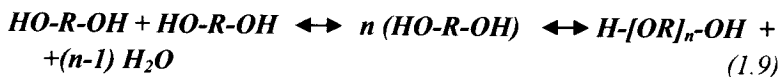
Якщо молекули вихідних мономерів біфункціональні, то утворюються лінійні полімери, якщо ж вони поліфункціональні (три функціональні групи і більше), то утворюються розгалужені або просторові полімери. При цьому мономери, які використовують для отримання полімерів, можуть містити однакові або різні функціональні групи (якщо однакові – гомополіконденсація, різні – гетерополіконденсація). Елементарний склад мономерів і полімерів, що отримуються, різний (на відміну від полімеризації).

Процес гомополіконденсації можна зобразити наступною схемою:



де: a – функціональна група, aa – низькомолекулярний побічний продукт.

Прикладом такого типу реакцій є утворення поліефірів з гліколів:

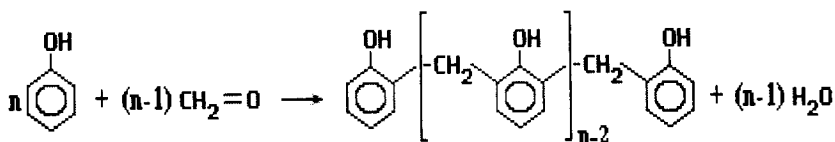


У випадку, коли в поліконденсації беруть участь різнорідні полімери, утворюються гетерополімери:



де: a і b - функціональні групи, ab - низкомолекулярний побічний продукт.

Прикладом реакцій поліконденсації є утворення фенолформальдегідних смол шляхом взаємодії фенолу та формальдегіду:



Як каталізатор використовуються соляна, сульфатна, фосфорна, щавлева кислоти, їдкий натр, аміак, анілін. В залежності від умов поліконденсації і співвідношень молекул фенолу і формальдегіду, отримують різні продукти: **резольні** - (**резол**) (терморективні) або **новолачні** - (**новолак**) (термопластичні) фенолформальдегідні смоли.

Для отримання резолу реакцію поліконденсації проводять у присутності лужних каталізаторів (NaOH, NH₄OH) за надлишку CH₂O, а новолак - кислотних каталізаторів (HCl, H₂SO₄) за надлишку фенолу.

Реакції поліконденсації відрізняються від реакцій полімеризації наступними ознаками:

1. Процес поліконденсації завжди проходить за ступеневим механізмом, при цьому мономері поступово та порівняно повільно вступають у з'єднання один з одним і маса макромолекули збільшується поступово.

2. Кожна стадія реакції не залежить від попередньої, а проміжні продукти можна виділити з реакційного середовища на будь-якій стадії процесу.

3. Реакція поліконденсації є зворотною. Для її проведення потрібна додаткова енергія. Швидкість реакції залежить від температури реакційної суміші, природи і кількості каталізатору, з співвідношення молекул мономера а також від того, як швидко забираються з сфери реакції низькомолекулярні побічні продукти.

4. Співвідношення вихідних мономерів в реакції поліконденсації повинне бути еквівалентним, тобто кількість взаємодіючих функціональних груп повинна бути рівною. За надлишку однієї із них процес закінчується з утворенням полімеру НМ (може відбутися руйнування ВМС).

Для отримання ВМС з низьким ступенем полімеризації у реакційну суміш вносять монофункціональні сполуки, які регулюють молекулярну масу і зупиняють реакцію поліконденсації. Як каталізатор використовують мінеральні і органічні кислоти, солі та оксиди металів, розчини лугів.

1.5.1 Промислові способи поліконденсації

Процес поліконденсації на практиці проводять наступними шістьма способами:

I. Поліконденсація *в розплаві* – цей спосіб найбільш розроблений і поширений. Реакції проводять за температури на 10 – 20 °С вище, ніж температура плавлення полімеру, який синтезується. (зазвичай поліконденсацію в розплаві проводять за температури 200-300 °С.) На початку процес ведуть в атмосфері інертного газу, а на кінцевій стадії у вакуумі (для видалення низькомолекулярних сполук із реакційної суміші). Полімер після проведення реакції застигає у вигляді блоку. Таким способом синтезують поліаміди і поліефіри.

II. Поліконденсація *в розчині* - широко застосовується в промисловій практиці для одержання високоплавких полімерів. Процес проводять в одному розчиннику або в суміші розчинників за нижчої температури, ніж при проведенні реакції в розплаві. Низькомолекулярний побічний продукт, що утворився, відганяють разом з парами розчинника. Для збільшення швидкості цієї реакції вводять каталізатор (органічні або мінеральні кислоти чи луги). Прикладом одержання ВМС способом поліконденсації в розчині є отримання фенол- та карбомідоформальдегідних смол.

III. Поліконденсації *на поверхні розділу двох фаз*. Це - так звана *міжфазна* поліконденсація, під час якої реакція іде на межі розділу рідина – рідина. При цьому кожен мономер розчиняється окремо в своїй рідині (вода і органічний розчинник). Полімер утворюється у вигляді плівки на поверхні розділу фаз, а низькомолекулярний побічний продукт розчиняється в одному з розчинників, з якого його постійно забирають. Тому міжфазна поліконденсація є незворотнім процесом, а полімери мають високу молекулярну масу. В промисловості за цим способом отримують поліаміди.

IV. *Газофазна* поліконденсація – це така поліконденсація, яка іде на межі розділу газ – рідина. При цьому використовуються мономери, які неможливо застосовувати в інших методах отримання ВМС і процес не потребує застосування органічних розчинників, що важливо з точки зору екології.

V. Поліконденсація *в твердій фазі*. Цей спосіб одержання ВМС вивчено недостатньо, але вчені продовжують проявляти до нього теоретичний та практичний інтерес.

VI. *Емульсійна* поліконденсація відбувається у випадку, коли однією із фаз є емульсія. Емульсійна поліконденсація

також вивчена недостатньо і майже не використовується на практиці.

1.6 Характеристика полімерів, що використовуються у виробництві паперу

У целюлозно-паперовій промисловості використовуються такі полімери, які надають поверхні паперу і картону необхідні характеристики або значення ступеня проклеювання, і мають плівкоутворюючі і в'язучі властивості. Полімерні плівкоутворюючі речовини наносяться на папір-основу з метою облагородження картонно-паперової продукції та надання їй таких захисних властивостей, як жиро-, повітро-, водо-, паронепроникність, стійкість до атмосферних і хімічних впливів, здатність до теплового склеювання чи склеювання під тиском для герметизації пакування. Ці властивості мають практично всі полімери, котрі під час нагрівання перетворюються в розчини або переходять у в'язкий стан.

Водо- або жиростійке покриття на папері у вигляді плівок полімеру отримують або випаровуванням розчинника з тонкого шару розчину, який нанесений на паперове полотно, або формуванням розплаву у відповідному формуючому пристрої з наступним охолодженням отриманого комбінованого матеріалу. У плівці полімер перебуває у склоподібному, напівкристалічному чи високоеластичному стані. Для досягнення високоеластичного стану необхідна деяка критична величина молекулярної маси, за якої полімерні плівки будуть мати достатню механічну міцність та гнучкість. Наприклад, мінімальний ступінь полімеризації за якого утворюються міцні плівки з полівінілхлориду становить 500 – 700, з ефірів целюлози – 250 – 300, з поліамідів – 100 – 200. Це пояснюється тим, що полімери, які характеризуються інтенсивною міжмолекулярною взаємодією та меншою гнучкістю ланцюга,

утворюють міцніші плівки за меншої молекулярної маси. Значне підвищення ступеня полімеризації не має практичного значення, тому що міцність матеріалу суттєво не збільшується, проте переробка полімеру ускладнюється внаслідок поганої розчинності чи низької текучості під час нагрівання.

Однією із важливих специфічних властивостей всіх плівкоутворюючих матеріалів є так звана *адгезія*, яка характеризує з'єднання матеріалів з поверхнею, на яку вони нанесені. Розглядаючи адгезійні явища, необхідно також враховувати процес *когезії*, який характеризує взаємодію між собою молекул матеріалу плівки. Когезійна взаємодія протидіє руйнуванню самої плівки. Найкращими плівкоутворюючими матеріалами є ті речовини, у яких адгезійне притягіння до поверхні вище власної когезії. Методи оцінки адгезії базуються на відриванні плівки від поверхні матеріалу, зокрема паперу чи картону.

Для багатьох видів паперу, наприклад, для обгортково-пакувальних і палітурних, має велике значення міцність плівки у процесі експлуатації (багаторазові перегини); для деяких видів суттєве значення має довговічність, тобто відсутність здатності полімерів до старіння. Полімери, які застосовуються для покриття паперу, не повинні бути липкими після затвердіння, не повинні мати запаху, забарвлення, не бути токсичні.

Для забезпечення всіх необхідних властивостей до складу покриттів на основі полімерів вводять різноманітні добавки: пластифікатори, наповнювачі, каталізатори, пігменти, тощо.

З метою підвищення адгезії, збільшення непрозорості покриття, покращення електропровідності покриття або інших властивостей папір-основу піддають ґрунтуванню.

Як плівкоутворюючі речовини у процесах обробки та переробки паперу широко застосовуються поліолефіни, вінільні полімери, поліакрилати, поліаміди, поліуретани, кремній-

органічні полімери, ефіри целюлози, крохмаль та його модифікації.

Поліолефіни – продукти полімеризації неграничних вуглеводнів олефінового ряду (етилену, пропілену, бутилену та ін.). Молекули поліолефінів являють собою довгі лінійні ланцюги з невеликою кількістю коротких і довгих бокових відгалужень. Ці неполярні термопластичні полімери характеризуються високим ступенем кристалічності, що зумовлює їх високу механічну міцність, високі діелектричні властивості та стійкість до дії агресивних речовин (лугів, кислот, органічних розчинників), окрім сильних окисників.

Поліолефіни займають перше місце серед полімерів для отримання комбінованих матеріалів на основі паперу (картону) та полімерів. Термозварюваність покриття поряд з достатньою жорсткістю паперу-основи розширює можливості використання комбінованих матеріалів для пакування на високошвидкісному обладнанні.

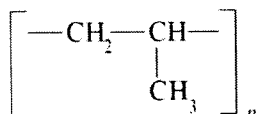
Поліолефіни наносять на папір і картон переважно методом екструзії. Екструдер являє собою гвинтовий прес, який обігривається. Полімерний гранулят за температури близько 300°C перетворюється в гомогенний в'язкотекучий стан і видавлюється крізь головку екструдера з формуючим каналом певного перерізу. Вільна падаюча плівка потрапляє на папір-основу та разом з нею надходить у зазор між холодильним і притискним валиком, звідки виходить ламінований папір.

Поліетилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ – карболанцюговий полімер, який є продуктом полімеризації етилену. За густиною поліетилен поділяють на поліетилен низької густини з кристалічністю 50 – 75 %, який отримують у процесі полімеризації за високого тиску, та поліетилен високої густини з кристалічністю до 80 – 95 %, який отримують за низького тиску.

Для покриття паперу та картону екструдерно-ламінарним способом використовується поліетилен низької густини, який має достатню текучість розплаву для утворення плівки.

Плівки з поліетилену мають високу міцність під час розтягнення поряд з високою хімічною стійкістю, а також зберігають еластичність за низьких температур. Плівка добре зберігається методом термозварювання за 115 – 150 °С, утворюючи шви, що дозволяє застосовувати папір з поліетиленовим покриттям для герметичних упаковок без використання клеїв. Поліетиленові плівки не мають запаху, відрізняються хорошими діелектричними властивостями, високою паро- та водонепроникністю, але газопроникні. Стійкість поліетилену до дії жирів і масел недостатня. Також недоліком поліетилену є його схильність до старіння та зменшення прозорості плівок. Теплостійкість поліетилену порівняно невисока, тому папір з поліетиленовим покриттям не можна використовувати під час стерилізації продуктів і медикаментів.

Поліпропілен – карболанцюговий полімер, який отримують полімеризацією пропілену, та має стереорегулярну структуру (наявність у кожній мономерній ланці одного асиметричного атома):



Поліпропілен має ряд переваг перед поліетиленом: вища термостійкість, 165 – 170 °С, має вищу міцність, масло- та жиростійкість, значно меншу паро- і газопроникність. Поліпропілен утворює більш прозоре покриття з більшим лоском.

Поліпропілен рекомендується застосовувати для виготовлення пакувальних матеріалів, які використовуються за

підвищених температур і для зберігання продуктів з великим вмістом жиру.

Основні показники поліетилену низької густини та поліпропілену наведено у табл.1.1.

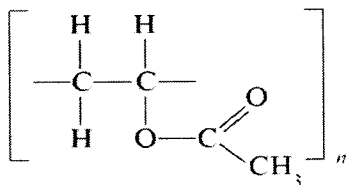
Таблиця 1.1 – Основні показники поліетилену низької густини та поліпропілену

| Показники | Поліетилен | Поліпропілен |
|---|---------------|----------------|
| Середньомасова молекулярна маса | 18000 – 35000 | 80000 – 200000 |
| Ступінь кристалічності, % | 55 – 70 | 73 – 75 |
| Густина, кг/м ³ | 9200 – 9300 | 9000 – 9200 |
| Межа текучості розплаву, г/10 хв за 190°C | 7 – 12 | 0,4 – 10 |
| Відносне видовження під час розриву, МПа | 500 – 800 | 200 – 700 |
| Температура, °C: | | |
| плавлення | 105 – 110 | 160 – 170 |
| крихкості | ≤ -80 | ≤ -10 |
| склування | -70 ÷ -100 | -70 ÷ -20 |
| склеювання | 115 – 150 | 165 – 190 |
| деструкції | 250 | 290 |

Вінільні полімери отримуються під час полімеризації речовин, які містять групу вінілу – $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ –. Більшість сполук даного класу належить до лінійних полімерів, що обумовлює їх хороші плівкоутворюючі властивості.

Отримана плівка характеризується високою щільністю, хорошою адгезійною властивістю, високим лоском і хорошою здатністю до гарячого склеювання.

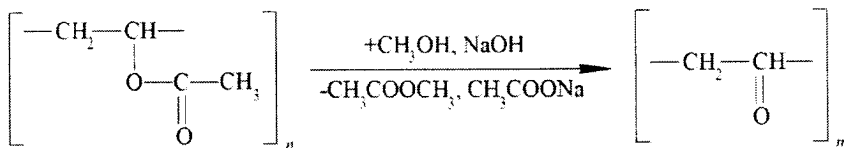
Полівінілацетат (ПВА) – карбонланцюговий лінійний полімер аморфної структури, який отримують шляхом радикальної полімеризації вінілацетату:



ПВА є прозора, безбарвна речовина без запаху, яка розчинна у багатьох розчинниках, трохи набрякає у воді, нерозчинна у бензині і терпенових вуглеводнях. Полівінілацетатні лаки висихають повільно, тому що утримують залишки розчинників, внаслідок чого слід застосовувати низькокиплячі та швидколеткі розчинники. На сьогоднішній день для покриття паперу широко застосовується водна полівінілацетатна дисперсія.

ПВА характеризується високою адгезією до паперу-основи та дає блискучі, еластичні, жиронепроникні плівки, які не жовтіють внаслідок тривалої дії сонячного світла, навіть за підвищених температур. ПВА утворює крихкі плівки, тому обов'язковим є введення пластифікатора. Полівінілацетатні плівки внаслідок наявності складного ефірного зв'язку нестійкі до дії води, яка проникає між ланцюгами полімеру, розсуваючи їх. Внаслідок цього покриття мутніє, а його зв'язок з основою послаблюється. Збільшення вологостійкості покриття досягають введенням до його складу вологостійких смол або біхроматів міді, натрію чи амонію.

Полівініловий спирт (ПВС) – карбонланцюговий лінійний термопластичний полімер, кристалічність якого досягає 45 – 70 %. У промисловості ПВС отримують гідролізом полівінілацетату найчастіше внаслідок дії розчину їдкого натру на розчин ПВА в метиловому спирті. Реакція відбувається за наступною схемою:



ПВС зазвичай випускається у вигляді порошку, який може містити у своєму складі від 1 до 30 % (мол.) залишкових вінілацетатних груп.

ПВС розчинний у воді та нерозчинний в органічних розчинниках за винятком гліколю та гліцерину. ПВС, який містить менше 3 % ацетатних груп (OCOCH_3), не розчиняється в холодній воді (лише набрякає), але розчиняється під час нагрівання до 80 – 85 °С. Максимальну швидкість розчинення у воді має полімер, який містить 10 – 20 % ацетатних груп. Розчинність у холодній воді значно збільшується під час додавання інших полімерів, розчинних у воді (карбоксиметилцелюлози, крохмалю, декстрину та желатину).

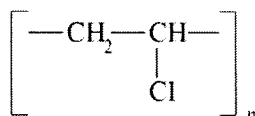
У водних розчинах ПВС структурується. Так, 10 %-ий розчин ПВС через 250 год зберігання стає вдвічі в'язкішим, а при більш тривалому зберіганні перетворюється в гель. Цей процес посилюється із зниженням температури з 30 до 5 °С, збільшенням концентрації ПВС і зі збільшенням молекулярної маси полімеру. Це пояснюється постійним зростанням кількості водневих зв'язків між макромолекулами та ростом надмолекулярних утворень.

ПВС утворює безбарвні та прозорі покриття, які є стійкими до дії світла, органічних розчинників та мають високу газонепроникність. Це пояснюється наявністю водневих зв'язків між ланками макромолекул. Водневі зв'язки ускладнюють дифузію газів через плівку ПВС і запобігають його розм'якшенню.

Покриття на основі ПВС нестійке до дії води. Водорозчинність плівок з ПВС може бути зменшена внаслідок

додавання формальдегіду в розчин полімеру з наступним нагріванням робочого розчину. З цією ж метою можна застосовувати солі алюмінію та хрому. В цих випадках у взаємодію вступають гідроксильні групи полімеру, які знижують його водорозчинність.

Полівінілхлорид (ПВХ) – карболанцюговий лінійний полімер аморфної структури, який отримують емульсійною чи суспензійною полімеризацією вінілхлориду:



ПВХ - біла, тверда за звичайної температури речовина, яка розчиняється у хлорзаміщених аліфатичних вуглеводнях, повністю не розчиняється в ароматичних вуглеводнях, у складних ефірах, кетонах, спиртах, бензині. За температури понад 140 °С ПВХ помітно розкладається з виділенням HCl, за температури -10 °С стає крихким. Додаванням до полімеру стабілізаторів, які здатні зв'язувати хлороводень, можна суттєво підвищити термостабільність полімеру. Як стабілізатори можна використовувати похідні карбіді і солі лужних металів.

Понівінілхлоридні покриття мають високу вологостійкість, непроникність для повітря, деяких газів, водяних парів, масел та жирів. Присутність хлориду в молекулі ПВХ призводить до зниження діелектричних властивостей матеріалу.

Покриття на основі ПВХ застосовують для виробництва пакувальних видів паперу, які використовуються для гігроскопічних продуктів і не потребують газообміну під час зберігання, а також для виробництва вологостійких шпалер.

Полівініліденхлорид – лінійний карболанцюговий полімер кристалічної структури $[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_n$, який отримують радикальною полімеризацією вініліденхлориду. Із

піденхлориду можна отримати міцні, стійкі до дії івків плівки. Однак через труднощі переробки, яка досягнення високої температури розм'якшення, що є о до температури розкладу, він має обмежене гання. Порівняльна характеристика вінільних полімерів а у табл. 1.2.

лиця 1.2 – Показники вінільних полімерів

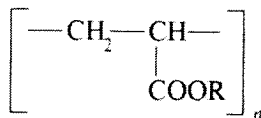
| азник | Полі-вініл-ацетат | Полівіні-ловий спирт | Полі-вініл-хлорид | Полі-вініліден-хлорид |
|---|-------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|
| ьомасова сулярна аса | 10000 – 500000 | 5000 – 250000 | 300000 – 400000 | 10000 – 100000 |
| ь криста-сті, % | 68 | 68 | 68 | 68 |
| на, кг/м ³ | 1190 | 1200 – 1300 | 1350 – 1430 | 1875 |
| не видов-і під час у, мН/м ² | — | 180 – 600 | 150 – 500 | 400 – 600 |
| міцності > розтяг-і, мН/м ² | 56,0 – 71,0 | 63 – 120 | — | 40 |
| атура, °С: | | | | |
| авлення | 38 | 220–232 | 180 – 220 | 185 – 200 |
| ування | 24 – 34 | 85 | 75 – 80 | –17 |
| струкції | 130 | 230 | 140 | 210 – 225 |
| проник-сть, см·с·МПа) | 74,7 | 0,5 | 14,7 | — |

Винільні полімери використовують для нанесення покриття у вигляді розчинів в органічних розчинниках або водних дисперсій, латексів, тому що в'язкість розплавів винільних полімерів висока для швидкісного процесу екструзії, а підвищення температури зазвичай призводить до деструкції полімерів і виділення полівінілхлориду, полівініліденхлориду чи оцтової кислоти. Наносять покриття валиковим або шаберним способом.

Широкого застосування як плівкоутворюючі речовини набули сополімери вінілхлориду та хлористого вінілідену. Для цих сополімерів характерна значна хімічна стійкість і висока водостійкість. Неорганічні кислоти та луги впливають на них дуже слабо, за винятком концентрованої сірчаної кислоти та гідроксиду натрію. Сополімери характеризуються нижчими температурами розм'якшення та кращою розчинністю в органічних розчинниках, ніж полівініліденхлорид.

Змінюючи співвідношення мономерів у сополімері, отримують сополімери з різним ступенем кристалічності, молекулярної маси (від 10000 до 100000) та різними фізико-механічними властивостями. Сополімери вініліденхлориду з хлористим вінілом у залежності від ступеня кристалічності поділяються на дві групи: сополімери зі ступенем кристалічності більше 70 % застосовуються під час виготовлення плівок екструзією; сополімери зі ступенем кристалічності 30 – 60 % використовуються у вигляді лаків або водних дисперсій (латексів).

Поліакрилати – карбонанцогові полімери естерів акрилової кислоти.



де R – алкільний або арильний радикал.

Поліакрилати є безбарвними прозорими термопластичними полімерами від в'язких рідин до твердих або крихких продуктів у залежності від ступеня полімеризації та природи радикалу. Зі збільшенням вуглеводневого ланцюга підвищується м'якість плівки. Метилловий естер утворює найбільш жорстку та майже нелипку плівку. У залежності від основної ланки (мономеру) властивості найбільш розповсюджених поліакрилатів характеризуються показниками, які наведено у табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Характеристики поліакрилатів

| Показник | Метил-акрилат | Етил-акрилат | Бутил-акрилат | Метил-метакрилат |
|-----------------------------------|---------------|--------------|---------------|------------------|
| Температура склування, °С | 8 | -22 – -25 | -52 – -56 | 104 – 105 |
| Міцність під час розтягнення, МПа | 7,0 | 0,33 | 0,02 | 63,5 |
| Відносне видовження, % | 750 | 1800 | 2000 | 4 |

З наведених у табл. 1.3 даних видно, що зі збільшенням довжини ланцюга спиртового радикалу різко знижується температура склування, з одночасним зниженням майже до нуля міцності полімеру та зростанням еластичних властивостей. Сополімеризацією мономерів можна отримати продукти з попередньо відомими властивостями, тому у промисловості є достатньо широкий асортимент акрилатних латексів.

Для нанесення покриттів на папір застосовуються, в основному, водні дисперсії поліакрилатів (латекси). Покриття на основі акрилатів мають високу здатність до сприйняття

друкарських фарб і низьку схильність до пожовтіння. Акрилати використовуються в тих випадках, коли висуваються підвищені вимоги до зовнішнього вигляду, водостійкості, еластичності, стабільності білості та здатності до склеювання продукції. До недоліків акрилатів, окрім високої вартості, слід віднести невисоку поверхневу міцність, що призводить до вискубування покриття при каландруванні на гарячих валах через його невисоку теплостійкість.

Поліаміди – гетероланцюгові високомолекулярні сполуки, які містять повторювані амідні групи – CONH – в основному ланцюзі макромолекули. В цьому відношенні вони схожі до білків. Поліаміди отримують поліконденсацією дикарбонових кислот і діамінів. Поліаміди – це речовини, які легко кристалізуються. Полярний характер амідного зв'язку зумовлює чутливість поліамідів до різних полярних сполук (кислот, лугів, амінів, води). Під час нагрівання поліаміду на повітрі відбувається окисна деструкція. Поліамід відрізняється від інших полімерів своєю гігроскопічністю. В залежності від вологості повітря він може поглинати від 2 до 12 % вологи.

Поліамід наноситься на папір або картон з розплаву чи розчину. Універсальним розчинником для поліамідів є трифторетилловий спирт і 2,2,2,3-тетрафторпропан, які можуть розчинятися в нижчих спиртах (метанолі, етанолі). Висока гігроскопічність поліамідів викликає ускладнення для екструдерного методу нанесення розплаву.

Плівки з поліаміду характеризуються хорошою адгезією до волокнистої основи, хорошою стійкістю до зношення та міцністю на злам, високою паро-, масло- та жиронепроникністю, морозостійкістю.

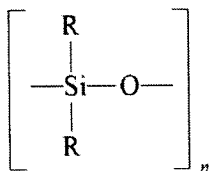
Поліуретани – гетероланцюгові високомолекулярні сполуки, які містять повторювані уретанові групи – OCONH – в

основному ланцюзі макромолекули. Отримують зазвичай методом спільної полімеризації гліколів з діізоціанатами.

Плівки на основі поліуретану мають високу атмосферо- та морозостійкість ($-60 \div -70^\circ\text{C}$). Властивості поліуретанів в основному близькі до властивостей поліамідів, але за діелектричними властивостями, стійкістю до атмосферних впливів і дією мінеральних кислот їх перевершують.

Частіше всього покриття на основі поліуретану наносяться з водних дисперсій. Поліуретанові покриття відзначаються високою адгезією, еластичністю, хорошими бар'єрними властивостями, а також підвищеним опором до стирання. Недоліком поліуретанових покриттів є шкідливий фізіологічний вплив на організм людини.

Кремнійорганічні полімери – високомолекулярні елементарноорганічні речовини, що містять атоми кремнію, які можуть перебувати як в основному, так і в боковому ланцюгах макромолекули. У головному ланцюзі атоми кремнію можуть бути зв'язані з атомами O, N, Al, Ti і C. Для обробки паперу та картону широкого застосування набули лінійні кремнійорганічні полімери з неорганічними ланцюгами макромолекул, обрамленими органічними групами, при цьому головні ланцюги макромолекул складаються з атомів силіцію та кисню. Такі кремнійорганічні полімери називаються поліорганосилоксанами або силіконами та містять в основному ланцюзі атоми силіцію, які чергуються з атомами кисню:



де: R – вуглеводневий радикал.

У промисловості лінійні поліорганосилоксани отримують із відповідних кремнійорганічних сполук, наприклад, диалкілдіхлорисиланів R_2SiCl_2 , методом гідролізу з наступною конденсацією отриманих продуктів у присутності кислотних чи основних каталізаторів. Продукти конденсації мають властивості еластомерів, тобто мають високоеластичні властивості в широкому інтервалі температур, і називаються кремнійорганічними каучуками, які містять кремнійвуглеводний $Si-C$ і силоксановий $Si-O$ зв'язки.

За зовнішнім виглядом кремнійорганічні каучуки (силікони) являють собою безбарвну еластичну масу, здатну до кристалізації. Їх молекулярна маса знаходиться в межах 500 000 – 1 000 000. Силікони мають підвищену хімічну та термостійкість, яка зумовлена значною міцністю силоксанового зв'язку $Si-O$, енергія якого становить 375,06 кДж, тоді як енергія зв'язку $C-C$ в органічних каучуках 246,12 кДж. Силікони відзначаються високою термостабільністю водночас із хорошою холодостійкістю (температури склування від -60 °C до -95 °C), більшою стійкістю до впливу атмосфери та світла, а також високими діелектричними властивостями в широкому діапазоні температур. Вони розчиняються в різних органічних розчинниках, ароматичних та аліфатичних вуглеводнях, галогенпохідних вуглеводнів, кетонах, ефірах.

Кремнійорганічні полімери набули широкого застосування для обробки паперу завдяки своїм високим антиадгезійним властивостям, які зумовлені специфічною орієнтацією їх макромолекул на поверхні паперу.

Силоксанові зв'язки, які властиві цим полімерам, надають покриттю твердості, а вуглеводневі групи органічних полімерів сприяють отриманню гнучкого та еластичного покриття, що має підвищені паро- та водонепроникність, низьку адгезію до багатьох матеріалів, особливо полярного характеру. Тому папір

із силіконовим покриттям успішно застосовується в якості захисної плівки, наприклад для клейкої стрічки, етикеток, у виробництві лейкопластирю. Здатність до легкого відділення силіконових покриттів від клейких продуктів, які вони зберігають, пояснюється тим, що клейкі матеріали мають відносно високу полярність.

Для поверхневої обробки паперу силіконові покриття наносять з розчинів (в толуолі чи ксилолі) або водних дисперсій полімерів на звичайному обладнанні. Для покриттів знаходять застосування поліметилксилосани в незшитому стані з реакційноздатними кінцевими групами. У більшості випадків силіконові сполуки мають затверджувач, який після введення каталізатора зшиває силіконове покриття за підвищеної температури.

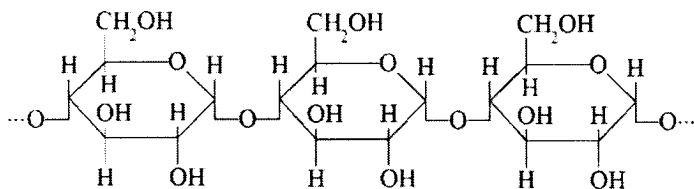
Силікони – фізіологічно безпечні полімери, тому папір із силіконовим покриттям застосовується для пакування продуктів харчування. Низька температура склування і висока термостійкість силіконів дозволяє застосовувати такі пакувальні матеріали в широкому діапазоні температур.

Крохмалі - один із найчисельніших класів водних в'язучих речовин, які застосовуються в паперовому виробництві.

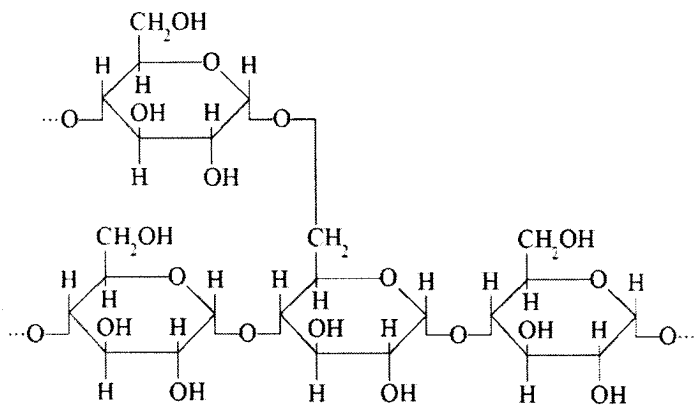
Крохмаль – це суміш полісахаридів, які зустрічаються в рослинах у вигляді зерен. За своєю природою крохмаль близький до целюлози і має таку ж загальну формулу $[C_6H_{10}O_5]_n$.

Полісахариди крохмалю можна розділити на дві головні фракції: амілозу I та амілопектин II (рис. 1.2). Макромолекули **амілози** являють собою лінійні чи малорозгалужені ланцюги із 200 – 1000 залишків D-глюкози, які зв'язані між собою α-глікозидними зв'язками. Молекулярна маса полімеру знаходиться в межах від 32000 до 160000. Крохмаль легко розчиняється у теплій воді та утворює малов'язкі розчини. Амілоза у водних розчинах нестабільна і випадає в осад;

утворює плівки з високою міцністю та еластичністю. Макромолекули **амілопектину** сильно розгалужені, вони містять від 600 до 6000 залишків *D*-глюкози, зв'язаних між собою α -1,4-глюкозидними зв'язками, а в місцях розгалуження



I



II

Рис. 1.2 - Макромолекули амілози (I) та амілопектину (II)

α -1,6-глюкозидними зв'язками та мають високу полідисперсність. Молекулярна маса амілопектину 100 000 – 1 000 000. У воді розчиняється лише під час нагрівання, розчини мають стабільну високу в'язкість і прозорість. Вінілопектин утворює крихкі, неміцні плівки, які легко розчиняються у воді. Співвідношення амілози та амілопектину в крохмалі залежить

від виду рослини. В середньому крохмаль містить 25% амілози та 75% амілопектину.

Крохмаль, амілоза та амілопектин нерозчинні в холодній воді, спирті та ефірі. У процесі нагрівання у воді зерна крохмалю руйнуються з утворенням клейстеру.

Клейстеризація крохмалю – складний процес, який відбувається в три стадії. Перша стадія – крохмальні зерна зворотньо набрякають, приєднуючи невелику кількість води. Друга стадія незворотна – за підвищених температур приєднується все більше води, що супроводжується сильним набряканням зі збільшенням об'єму в сотні разів і підвищенням в'язкості розчину. Набрякання крохмалю відбувається внаслідок розриву водневих зв'язків і гідратації макромолекул полісахаридів. Третя стадія – розчинні полісахариди переходять до розчину, зерна крохмалю втрачають форму, перетворюючись на мішечки, що суспендовані в розчині. Клейстеризація картопляного крохмалю відбувається за температури 55 – 65 °С, пшеничного за 60 – 80 °С, кукурудзяного за 64 – 71 °С, рисового за 70 – 80 °С.

У промислового масштабі крохмаль отримують, в основному, з картоплі та кукурудзи шляхом спеціальної гідротермічної обробки картопляної чи кукурудзяної маси з наступним промиванням, потім відстоюванням (або центрифугуванням) і висушуванням отриманого крохмалю.

Застосування природного крохмалю в якості в'язучої речовини ускладнене у зв'язку з підвищеною в'язкістю його розчинів і схильністю до утворення осаду під час зберігання та охолодження клейстеру. Тому на практиці, в основному, застосовують модифіковані крохмалі: гідролізований кислотами чи ензимами, декстрирований, окиснений, заміщений (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Властивості модифікованого крохмалю

| Крохмаль | Вид обробки | Основні властивості | Застосування |
|-----------------------------|--|--|---|
| Декстрин білий | 125 – 155°C 3 год у присутності мінеральних кислот | Низька в'язкість: 50%-ий розчин білого декстрину за в'язкістю відповідає 5%-му розчину крохмального клею | Для висококонцентрованих крейдованих суспензій (70%-их); у виробництві гумованих і декоративних паперів |
| Камеді | 180 – 190°C 5 – 6 год | Надзвичайно низька в'язкість | Добавка до в'язучих крейдованих суспензій для зниження в'язкості |
| Окиснений | 1 – 2% NaClO 35°C 1,5 – 2% BaO ₂ | Дає еластичну плівку, має більш низьку температуру желатинизації, менш схильний до загущення, має диспергуючу дію на пігменти. | Для машинного способу крейдування; під час нанесення крейдувальної суспензії на проклеювальних пресах |
| Ензиматичний ферментативний | α-амілаза 0,001 - 0,01%, 60 – 70°C 40 хв, дезактивація за 90°C витрати Na ₂ SiO ₃ 1,8% | В'язкість нижче, ніж в окисненого крохмалю, адгезійні властивості вищі | Для крейдування паперу, призначений для високого друку |
| Цианетильований | Акрилонітрил 25°C у | Ступінь заміщення 0,06 – 0,16. В'язкість розчинів невелика, | Як добавка до в'язучих речовин у процесі крейдування |

| | | | |
|----------------------|--------------------------------------|--|---|
| | присутності лугу 4 – 17 год | висока адгезія, плівки прозорі, біологічно більш стійкі, але знижується білість покриття в процесі сушіння, крейдувальна суспензія дуже піниться | |
| Ацетилований | Обробка ангідридом оцтової кислоти | Покриття з високим опором на розрив, біологічна стійкість до дії жирів та масел, більш стійке та темніше за підвищених температур | У процесах крейдування і для поверхневого проклеювання |
| Катіонний | Обробка амінами | Сильні адгезійні властивості, які підвищують опір до вискубування, однак є небезпека коагуляції суспензії, оскільки всі інші компоненти аніонного характеру | У процесах крейдування |
| Диальдегідний | Окиснення солями періодатної кислоти | Містить альдегідні групи біля 2-го і 3-го вуглеводних атомів. Під час сушіння крохмаль переходить у нерозчинну форму, надає покриттю вологостійкості та підвищує опір тертю у вологому стані | Для виробництва крейдованих видів паперу для офсетного друку, для поверхневого проклеювання |
| Етилований (ефірний) | Обробка хлористим етилом | Є хорошою в'язучою речовиною для суспензій низької концентрації | Для крейдувальної суміші на проклеювальному пресі |



Розділ 2

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО РОСЛИННУ СИРОВИНУ

2.1 Основні функції і класифікація рослин

Ще до нашої ери, за часів Аристотеля, людство поділяло весь органічний світ на рослинний та тваринний. Але цей поділ досить умовний, тому що існують також бактерії, водорості, гриби, які строго кажучи не відносяться ні до рослин, ні до тварин. Виходячи із наукових і виробничих проблем целюлозно-паперової галузі, в цьому посібнику розглядаються наступні представники рослинного світу – деревина хвойних і листяних порід та недеревна рослинна сировина, що є сировиною для підприємств галузі.

Завдяки своїй життєдіяльності, зокрема фотосинтезу, рослини щорічно поповнюють органічний світ на **230 млрд. тонн** – це сумарна маса сухих органічних речовин первинної продукції рослин на планеті, з яких 170 млрд. тонн синтезується на континентах, а інші 60 млрд. тонн – утворюються у світовому океані. Рослини виконують наступні **п'ять основних функцій**:

1. Підтримують необхідний для існування мікроорганізмів, тварин та людей рівень кисню в атмосфері шляхом переробки вуглекислого газу на кисень.

2. Відіграють головну роль у кругообігу мінеральних та органічних речовин, що забезпечує безперервне існування життя на Землі. Тільки на континентах рослинний світ включає в свій життєвий цикл 34 млрд. тонн різних хімічних елементів (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al та ін.). При цьому в процесі мінерального живлення трав'янистої рослинності луків і степів щорічно бере участь у кругообігу 500 – 700 кг/га різних хімічних елементів, у той час як ліси використовують тільки 20 – 100 кг/га хімічних речовин. Тому зольність деревини менша зольності НДРС.

3. Рослини суттєво впливають на клімат і формують температурний режим планети. В умовах так званого «парникового ефекту» на земній кулі, викликаного викидами у повітря шкідливих газів, зокрема CO_2 , і збільшенням температури, відбувається плавлення льодовиків і зміна клімату. В процесі фотосинтезу рослини зв'язують вуглекислий газ і виділяють такий необхідний для життя кисень. При цьому вченими встановлено, що тільки молоді ліси зв'язують оксиду вуглецю значно більше, ніж виділяється його в процесі дихання рослин. Старі ж ліси мають негативний баланс виділення кисню, що навіть призводить до збільшення вмісту CO_2 в атмосфері. Крім того, на бідних землях деревина виснажує ґрунт, а інколи викликає зневоднення ґрунтів. Тому, з точки зору деяких екологів, краще вирощувати НДРС і навіть бур'яни, ніж залишати старі плантації деревини.

4. Рослини беруть активну участь у формуванні ґрунтів, запобігають їх ерозії, а також забезпечують відповідний вологісний режим, родючість землі, насичують землю нітрогеном, калієм, фосфором та іншими елементами (особливо бобові рослини: конюшина, люцерна та нові види рослин, які виведені селекціонерами і починають культивуватися).

5. Рослини утворюють поклади корисних копалин (кам'яного та бурого вугілля, сланців, торфу), які є наслідком фотосинтезу та відмирання рослин різних геологічних епох.

Таким чином, рослинність відіграє дуже важливу роль у навколишньому середовищі. В залежності від використання або призначення, рослини класифікуються на наступні основні *чотири групи*:

1. Технічні рослини:

- а) прядильні: льон, коноплі, кенаф;
- б) дубильні: дуб, верба, береза, ялина;

в) ефірно-масляні: коріандр, тмин, аніс, троянда, лаванда (для отримання масел і ефіру);

г) фарбувальні: барбарис – для отримання жовтої фарби, береза – для отримання жовто-зеленої фарби, бузок – для отримання зеленої фарби, спориш – для отримання синьої фарби.

2. Харчові рослини:

а) хлібні рослини: пшениця, рис, жито, кукурудза, інші злакові;

б) овочеві: капуста, морква, буряк;

в) плодові рослини: смородина, виноград, яблуні, груші;

г) кормові трави: конюшина, люцерна, кормовий буряк, канарник очеретяний, суріпиця, нові рослини.

3. Лікарські рослини – для лікування людей, покращення їх стану: ромашка, м'ята перцева, аніс, валеріана.

4. Декоративні рослини – для покращення вигляду приміщень, будівель, територій: одно-, дво- і багаторічні кущі малини, багаторічні трави, квіти.

2.2 Галузі використання рослинної сировини

Деревина як промислова сировина історично використовується в деревообробній промисловості як будівельний матеріал. Із розвитком технологій деревину стали використовувати у наступних виробництвах: деревного вугілля (піроліз), смолокуріння та гідролізне виробництво, ЦПП.

Деревина в цілому має ряд фізико-хімічних властивостей, які зумовлюють застосування деревини як конструкційного матеріалу, так і сировини для хімічної переробки.

Різні ж представники недеревної рослинної сировини (НДРС) мають специфічні властивості, які визначили подальше їх використання. Наприклад, стебла і волокна бавовника і льону

використовують у целюлозно-паперовій промисловості для виробництва спеціальних видів паперу, зокрема банкнотів, а також у текстильній промисловості. Фізичні і хімічні властивості деревини і недеревної рослинної сировини розглядаються у параграфах 2.4 і 2.5. Деревина та недеревна рослинна сировина знайшли широке використання у галузях промисловості, які наведено нижче.

2.2.1 Целюлозно-паперова промисловість

У целюлозно-паперовій промисловості застосовується, перш за все, деревина, технічні та зернові рослини для одержання різних за фізико-механічними показниками волокнистих напівфабрикатів – целюлози і деревної маси.

У наш час близько 88–90% видів паперу і картону виробляють із ВНФ, отриманих із деревини, і тільки 10–12% волокнистих напівфабрикатів – із НДРС. Деревна целюлоза є основною сировиною для виробництва штучного волокна. Наприклад, віскозний шовк виробляють виключно із деревної целюлози, причому з 1 м³ деревини можна одержати 170 – 200 кг віскозної целюлози, з якої в свою чергу одержують 160 – 170 кг шовку. Значна частка віскозного волокна використовується для одержання корду для виробництва авіаційних і автомобільних шин. Віскозний корд у порівнянні з бавовняним має вищі показники термостійкості та міцності.

Також із деревної целюлози одержують етери та естери целюлози. Наприклад, нітроцелюлозу використовують для виробництва лаків, плівок, пластмас, бездимного пороху, ацетилцелюлозу – для виробництва незаймистих кіно- і фотоплівки.

У ЦПП використовується, головним чином, деревина стовбура (60 – 90% деревини), а корені і крона (5 – 20%) знаходять використання у лісохімічній промисловості.

2.2.2 Гідролізне виробництво

Гідролізна промисловість переробляє відходи деревини і рослинної сировини на цінні продукти. В основі гідролізного виробництва є реакція розщеплення полісахаридів рослинної сировини під дією розбавлених (іноді концентрованих) кислот з утворенням таких моносахаридів, як: d-глюкоза, d-ксилоза, d-маноза, d-галактоза та уронових кислот. Їх можуть випускати як товарну продукцію, але частіше переробляють на етиловий спирт, а пентозні цукри — на кормові дріжджі. В результаті дії спеціальних видів бактерій із продуктів гідролізу можна виробляти гліцерин, масляну та оцтову кислоти, бутиловий спирт, ацетон, фурфурол, тощо. Продуктами переробки рослинної сировини у гідролізному виробництві можуть також бути ксиліт – п'ятиатомний спирт $C_5H_{10}O_5$, який заміняє цукор діабетикам, фенол та інші цінні продукти.

В теперішній час виробництво гідролізного спирту, яке мало позитивне значення в економії харчового спирту, економічно недоцільно. Етиловий спирт, який зараз одержують із етилену, має нижчу вартість, ніж гідролізний. Кормові дріжджі із гідролізатів також не можуть конкурувати із синтетичними азотовмісними речовинами, наприклад, сечовиною. Тому більш доцільно використовувати рослинну сировину для одержання деяких вуглеводнів, з яких потім можна одержати багатоатомні спирти, оксикислоти, а також похідні фурану через фурфурол та оксиметилфурфурол.

2.2.3 Лісохімічна промисловість

Лісохімічна промисловість є одним із найстаріших напрямів переробки рослинної сировини. Завдяки термічній переробці (піролізу) рослинної сировини отримують такі важливі продукти, як метиловий спирт, оцтову кислоту, деревне вугілля та інші. В лісохімічній промисловості також використовується

екстрактне виробництво, завдяки якому одержують такі продукти, як скипидар, каніфоль, дубителі. Продукти лісохімічної промисловості застосовується у медицині, парфумерії, побуті, хімічній та інших галузях промисловості. У наш час ці продукти отримують більш економічно вигідним синтетичним і біохімічним методами. Деревне вугілля застосовується для електрометалургійного відновлення вуглецю і виробництва сірковуглецю, CCl_4 , активованого вугілля, які широко використовуються у багатьох галузях промисловості, медицині і побуті. Смоли, що отримуються в результаті піролізу, можуть бути використані для виготовлення різних фенолів, похідних фурану, тощо. Смоли використовують у виробництві пластичних мас і синтетичних волокон.

Важливе значення мають екстрактивні речовини, які виділяються із деревини та зеленої частини рослин. До них належать хлорофіл, фітостерини, вітаміни (С, А, каротин) та інші корисні речовини, які можуть бути використані як лікарські препарати, парфумерні матеріали тощо. Екстракцією кори, деревини, листя і гілок рослин можуть бути виділені дубильні речовини (таніди), які використовуються у процесі виготовлення шкіри, процес дубіння. Із деяких рослинних матеріалів екстракцією виділяють алкалоїди, які можуть бути як лікарськими речовинами, так і отрутою для боротьби із шкідниками.

2.2.4 Виробництво деревних плит і пластиків

Останнім часом активно розвивається напрямок переробки деревини для виробництва різноманітних плит і пластиків. Деревні плити і пластики — це матеріали, в яких певним чином подрібнену деревину змішують із в'язучими речовинами (смолами) і пресують за визначених оптимальних для кожного продукту значень технологічних параметрів. Основну масу

деревобробних підприємств складають деревно-стружкових (ДСП) і деревно-волокнисті (ДВП) плити та ламіновані пластики. Вони знаходять широке застосування для виготовлення меблів, у будівництві, машино-, вагоно- та автомобілебудуванні. Для порівняння: виробництво 1 м³ ДВП дозволяє заощадити 7 м³ ділової деревини, в той час, як для виробництва 1 т целюлози витрачається 2 т (6 – 7 м³) деревини. Важливе значення має також фанера, яка виготовляється із листів шпону і склеюється, як правило, фенолформальдегідними смолами. У процесі виробництва ламінованих пластиків шпон просочується смолою (до 25%), а у виробництві фанери тільки змащується смолою (з витратою до 10% смоли від маси подрібненої деревини).

Отже, деревина та НДРС є джерелом для виробництва паперу, картону, деревних плит, штучних волокон, каніфолі, фізіологічно активних препаратів, дубителів, етилового спирту, фенолів та інших цінних продуктів. До того ж, на відміну від вугілля, нафти і газу, деревина і НДРС є джерелом, яке постійно відновлюється.

Удосконалення технологій хімічної переробки рослинної сировини можливе лише на основі вивчення процесів, які протікають у процесі її переробки. Тому необхідно знати будову, хімічний склад та властивості як деревини і НДРС в цілому, так і окремих їх компонентів. Так, наприклад, деревина майже на 99% складається із органічних речовин, із яких близько 65 – 75% відноситься до полісахаридів, а 22 – 30% лігнін.

Вибір деревної або іншої рослинної сировини залежить від виду і призначення кінцевого продукту і багато в чому визначається хімічним складом і будовою сировини. У целюлозно-паперовому виробництві можна використовувати майже будь-яку волокнисту сировину, в гідролізних виробництвах – бажано із високим вмістом полісахаридів, в лісохімічному виробництві

сировина розглядається як джерело низькомолекулярних продуктів і вуглецю, а у виробництві деревних плит і пластиків деревина використовується як складова частина полімерних композиційних матеріалів.

2.3 Запаси рослинної сировини

Площа лісів, лісистість і запаси деревини материків наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Лісові ресурси світу

| Регіон | Площа лісів (млн. га) | у % до площі лісів світу | Лісистість (%) | Запаси деревини (%) |
|----------------------|-----------------------|--------------------------|----------------|---------------------|
| Європа | 380 | 10 | 34 | 9 |
| Азія | 1050 | 27 | 23 | 28 |
| Північна Америка | 790 | 20 | 29 | 20 |
| Південна Америка | 845 | 22 | 36 | 22 |
| Африка | 660 | 17 | 22 | 17 |
| Австралія та Океанія | 155 | 4 | 10 | 4 |
| Світ у цілому | 3880 | 100 | 26 | 100 |

До десяти найбільш забезпечених лісовими ресурсами країн світу належать Росія, Бразилія, Канада, США, Китай, Австралія, Конго, Індонезія, Перу, Індія, які мають близько 90 % лісових запасів (рис. 2.1 і 2.2).

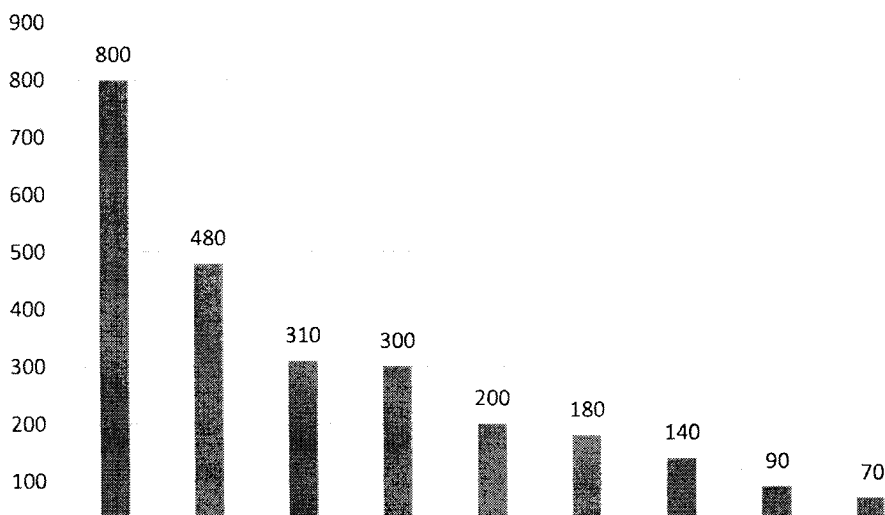


Рис. 2.1 – Лісові площі країн світу, млн. га

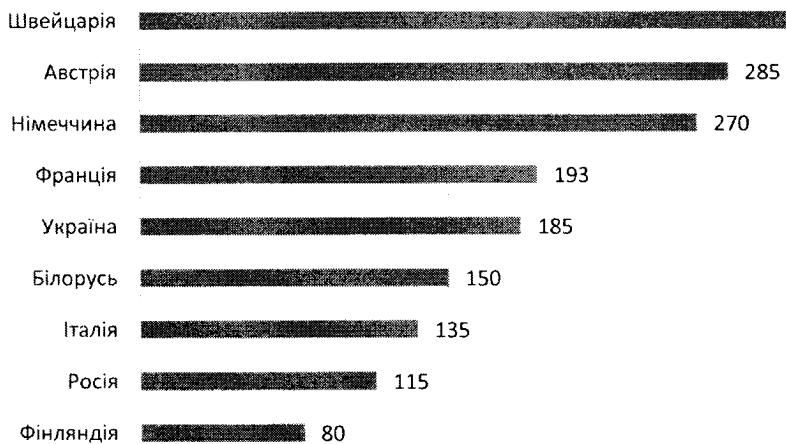


Рис. 2.2 – Середні запаси деревостанів в окремих державах Європи, м³/га

Деякі держави Африки, Центральної Азії, Близького Сходу, Південної Азії та Південної Америки зовсім не мають лісу. У багатьох країнах, що розвиваються, до 80% заготовленої деревини використовується як паливо, тоді як у розвинутих країнах понад 90% є сировиною для різних галузей промисловості.

Для раціонального використання і відтворення лісових ресурсів провідні країни світу здійснюють значну фінансову підтримку лісового господарства, розмір якої залежить від економічного розвитку держави. Наприклад, Європейський Парламент постійно виділяє кошти на заліснення, догляд за насадженнями, покращення стану лісів, тощо.

Лісове господарство України сформувалось під впливом цілої низки факторів: дефіцитність лісових ресурсів, низька якість вітчизняної деревини, нестача інвестиційних ресурсів, застарілість техніки, економічна криза. Ліс заготовляють переважно у Карпатах, Лісостепу й на Поліссі. Величезних збитків лісовій промисловості завдала аварія на Чорнобильській АЕС, що вивела з народногосподарського обігу більш як половину лісових ресурсів України. Все це спонукає фахівців до пошуку внутрішніх сировинних резервів для підвищення рівня забезпеченості потреб країни у продукції лісового господарства і поліпшення показників екологічної безпеки середовища. Обмеженість лісових ресурсів помітно впливає на розміри і внутрішньогалузеву структуру деревообробної галузі, яка посідає провідне місце в межах лісової, деревообробної та целюлозно-паперової індустрії. На неї припадає більша частина підприємств-виробників товарної продукції із деревини.

Нині Україна не має позитивного торгового сальдо з країнами Європи по експорту товарів. Крім того, збільшився обсяг імпорту різних видів паперу (офісного, газетного) і целюлози з Росії і Фінляндії. Це свідчить про велику залежність

українських підприємств від імпортованої целюлозовмісної сировини із деревини. Виготовлення целюлози для паперової промисловості в Україні є довгостроковою перспективою, пов'язаною з розвитком вітчизняної целюлозно-паперової промисловості. Програмою розвитку вітчизняної ЦПП передбачено будівництво двох целюлозних заводів, один – із деревини сосни, другий – із соломи злакових культур.

Найбільшим споживачем деревини в Україні є будівельна галузь. На промислове і житлове будівництво витрачається близько 60% лісоматеріалів і будівельного лісу. Це є великим недоліком, оскільки існує багато альтернативних будівельних матеріалів, використання яких раціональніше за використання деревини, яку можна було б застосувати набагато ефективніше в інших галузях промисловості та побуті.

Багато лісоматеріалів споживають видобувні галузі промисловості, особливо вугільна та залізорудна. Так, наприклад, на 1 тис. тонн добутого вугілля витрачається до 35 м³ лісоматеріалів. Високоякісні круглі лісоматеріали та пиломатеріали використовують у суднобудуванні, для виготовлення телеграфних і спеціальних стовпів.

Аналіз матеріаломісткості продукції свідчить, що із загального обсягу перероблюваної деревної сировини використовується лише 42%, решта йде на паливно-енергетичні потреби або у відходи. В умовах гострого дефіциту цю деревину можливо використовувати як повноцінну сировину для виготовлення різної за споживчими властивостями продукції.

Вітчизняна целюлозно-паперова промисловість виробляє більше 150 видів паперу і картону, але задовольняє потреби держави і населення в картонно-паперовій продукції в середньому лише на 60%. Важливим резервом сировини та альтернативою деревини є такі лісосічні відходи, що майже не використовуються – пеньки, кора, гілки. Ці втрати становлять

1/3 біомаси деревостану, що вирубується. В той же час з цих відходів можна виготовляти паливні брикети, добрива, хімічні препарати. Перспективним заміником деревини також може бути місцева недеревна рослинна сировина: стебла злакових культур та однорічних рослин.

У деревообробній промисловості щорічно утворюється велика кількість відходів. Їх використовують у целюлозно-паперовому і лісохімічному виробництвах, при виготовленні деревостружкових та деревоволокнистих плит.

Деревообробна промисловість України зацікавлена у подальшому ефективному розвитку внутрішнього ринку продукції лісового господарства. Вітчизняні підприємства є та будуть у майбутньому головними споживачами продукції підвідомчих підприємств, на які зорієнтоване виробництво, оскільки деревина є національним ресурсом і повинна працювати на державу і добробут народу.

Реалізація такої стратегії передбачає орієнтацію галузевої структури виробництва на розвиток прогресивних видів продукції, за рахунок реалізації якої можливе відтворення лісових ресурсів на багатоцільовій розширеній основі, розширення лісосировинної бази шляхом інтенсифікації лісогосподарського виробництва, докорінна зміна структури споживання сировини шляхом залучення до виробництва макулатури, соломи, вторинних волокнистих матеріалів, деревних відходів, а також докорінну зміну структури випуску продукції на деревній основі.

Однією із основних характеристик лісу кожної країни є показник *лісистості* території — відношення площі лісу до загальної території. Площа, яка покрита лісом в Україні, становить 10,4 млн. гектарів. При цьому близько 50% площі лісів має режим обмеженого лісокористування, а 14,3% площі лісів займають заповідні ліси. Для України значення показника

лісистості території становить 17,5 %. На думку фахівців оптимальне значення для України повинно бути 20 %. Природний склад лісових насаджень України характеризується наступним розподілом більш ніж 30 видів деревних порід: сосна (34,6 % площі лісів), дуб (27,5 %), бук (8,9 %), ялина (7,3 %), береза (5,7 %), вільха (4,4 %), ясен (2,4 %), граб (1,4 %), ялиця (1,6 %). У регіонах України показник лісистості території має такі значення: Полісся 26 %, Карпати 40 %, Лісостеп 13 %, Крим 10 %.

Загалом, Україна відноситься до малолісистих, або лісодефіцитних країн Європи. На одну людину припадає 0,17 га лісу або 21 м³ деревини. Ліси України поділяються на природні та штучні. Природні лісостани складаються з дерев різного віку. Штучні лісостани складаються з дерев, які були одночасно в один рік висаджені на певних ділянках. У природних лісостанах відбувається природне самовідтворення лісу. Старі дерева відмирають, їхнє місце займають підростаючі дерева. У штучному лісі всі дерева мають однаковий вік, одночасно зростають, перестигають і відмирають. Тому промислове значення мають в основному штучні ліси. Ліси, окрім ринкової вартості, виконують водоохоронні, захисні, санітарно-гігієнічні, оздоровчі, рекреаційні, естетичні та виховні функції.

Загальні запаси лісу в Україні становлять 645,2 млн. м³. За віком лісові насадження поділяють на такі види: *молоді* ліси, запаси яких становлять 408,9 млн. м³ і вони займають 32% вкритої лісом площі; *достигаючі* ліси (135,9 млн. м³ і 13% площі лісів), *стигли або середньовікові* (44% площі лісів) і *зрілі* ліси (11% площі лісових насаджень).

Тривалість вирощування лісових насаджень становить для стиглих березових, грабових, осикових насаджень 40–50 років; соснових, ялинових і ялицевих до 70–90 років, а дубових і букових до 100 – 120 років.

Продуктивність лісу в залежності від ґрунтових умов характеризується ще таким показником як *bonitém лісу* (від лат. *bonitas* — добротність). За продуктивністю лісостани поділяють на 5 класів бонітету, що позначаються римськими цифрами. До I класу відносять найпродуктивніші насадження, до V — найменш продуктивні. Якщо продуктивність лісостанів вища за I або нижча за V клас, то до римської цифри додають літерні позначення (наприклад, Ia, Ib, Va, Vb, тощо). Бонітет лісу можна визначати за загальним запасом деревини або за середнім її приростом, але найбільш вживаним показником продуктивності лісу є середня висота дерев першого ярусу лісового насадження у певному віці. Знаючи середню висоту і вік дерев, за таблицями класів бонітету знаходять бонітет насадження.

В Україні щорічно використовується близько 20 млн. м³ деревини, з яких підприємствами ЦПП споживається тільки 1,7%, в той час як у Франції 20%, а в Німеччині 25% від загального обсягу деревини, що переробляється.

ЦПП не є провідною галуззю господарства України, її валова продукція складає біля 0,5 % від ВВП, в той час, як в розвинутих країнах 3 – 7 %. Одним із провідних показників стану економічного розвитку держави є рівень споживання паперу і картону на душу населення. Цей показник у світі становить 57 кг, в Європі – 110 кг, у США – 330 кг, а в Україні – лише 33,1 кг на душу населення, з яких 21,2 кг паперу і картону на душу населення виробляється вітчизняними підприємствами. Динаміка виробництва і споживання паперу і картону на душу населення за роки незалежності України наведена на рис. 2.3.

Така загальна характеристика вітчизняних лісів свідчить про обмеженість вільних запасів деревини та відчутність її дефіциту для багатьох галузей промисловості. Для покращення цього показника і вирішення проблеми нестачі деревини для

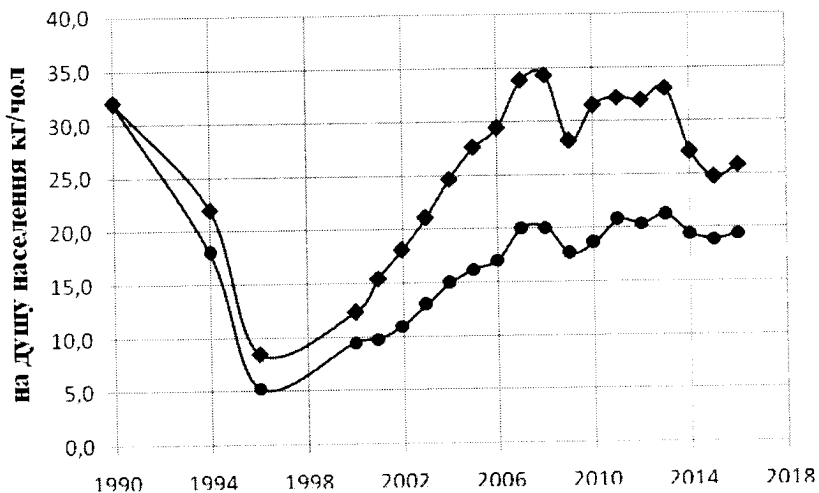


Рис. 2.3 – Споживання (◆) і виробництво (●) паперу і картону на душу населення України по роках

вітчизняних підприємств целюлозно-паперової і деревообробної промисловостей вченими пропонується:

1. Збільшити продуктивність лісів, яка зараз становить від 40 до 70%, а оптимальною вважається 90%. Для цього потрібно вирубувати дерева, які є баластом, і засадити площі високопродуктивними культурами, наприклад, евкаліптом або тополею, що швидко росте.

2. Має бути вироблений якісно новий підхід до плантаційного лісовирощування. Вчені пропонують насаджувати хвойні породи, що швидко ростуть. До них відносяться: ялина європейська, яка в наших умовах набуває нових біологічних властивостей, зокрема має високу інтенсивність росту в молодому віці і швидкість фізіологічного старіння, що дає змогу вирубувати технічно зрілі ялини у 30-річному віці; модринові насадження, котрі мають приріст

деревини на рівні 10 м³ з гектару на рік; дуб північний, який має велику інтенсивність росту, і вже у віці 40 років набуває технологічної зрілості.

3. Необхідно збільшити використання недеревної рослинної сировини (однорічних рослин та відходів сільського господарства), що частково дозволить зменшити витрати деревини у виробництві паперу та картону, гідролізній та хімічних галузях, виробництві паливних брикетів.

Світовий потенційний ресурс *недеревної рослинної сировини* (НДРС) перевищує 1 млрд. тонн. Недеревна рослинна сировина відіграє важливу роль у світовій практиці целюлозно-паперового виробництва. Запаси найбільш перспективних видів сировини у світі становлять (у млн. т.): солома пшенична – 550, рисова – 180, житня – 60, багаса – 55, тростина та бамбук – по 30. Частка недеревної сировини в загальносвітовому використанні волокнистої сировини в целюлозно-паперовому виробництві складає близько 10 % і має тенденцію до збільшення.

Щорічний приріст споживання недеревних видів рослинної сировини для виробництва ВМФ у 1,5–2 рази перевищує приріст споживання деревини. Світовими лідерами з використання в ЦПП відходів сільського господарства та однорічних рослин є Китай, Індонезія, Австралія, Південна Корея, Індія, Японія. Наприклад, у Китайській Народній Республіці, яка займає перше місце у світі за обсягами виробництва паперу та картону, одержують близько 55% волокна із соломи рису та пшениці і 15% із очерету і тростини.

Широко використовують недеревну рослинну сировину і усі високорозвинені країни Європи, котрі відчувають ускладнення з вільними запасами деревини (Італія, Іспанія, Франція, Англія). Україна, як держава з розвинутим сільським господарством, виробляє велику кількість зернових та технічних культур, з яких

в результаті їх переробки можна отримувати волокнисті напівфабрикати для виробництва картонно-паперової продукції. Кожного року в результаті переробки злакових і технічних культур утворюється значна кількість побічних волокнистих продуктів, придатних для виробництва паперу і картону.

Оскільки споживчі якості паперу та картону значною мірою визначаються властивостями вихідних волокнистих напівфабрикатів, які, у свою чергу, залежать від виду рослинної сировини та способу делігніфікації, наведемо коротку порівняльну характеристику недеревної сировини.

У світовій практиці для одержання паперу та картону визнані придатними наступні види недеревної рослинної сировини:

- солома злакових культур (пшениці, жита, рису);
- льоно-конопляні та бавовняні відходи (коротке волокно та костриця);
- стебла технічних культур (льону, конопель, ріпаку, кенафу, бавовни, соняшника);
- переспілі рослини для годівлі тварин (кукурудза, канарник очеретяний);
- дикорослі рослини (тростина, рогіз, очерет);
- різні види ганчір'я (відходи текстильних та швейних виробництв без синтетичних і штучних волокон, старі використані вироби із бавовняних, лляних і конопляних тканин, конопляні мотузки та шпагати).

За вмістом основних компонентів та довжиною волокон недеревну рослинну сировину поділяють на дві групи. До першої належать волокна рослинної сировини, які містять до 85 % целюлози, 1–2 % лігніну і мають міцні та довгі волокна розміром більше 7 мм (бавовна, луб'яні волокна льону та конопель). З цієї найбільш цінної сировини виробляють

спеціальні високоякісні цінні види паперу та целюлозу для хімічної переробки.

До другої групи належить переважаюча за абсолютними запасами частина рослинної сировини. Вона містить 35–62 % целюлози, 10–25 % лігніну, 18–36 % пентозанів. Волокна в неї коротші волокон першої групи та хвойної деревини (довжина 0,3–2 мм). Для цієї групи сировини потрібна складніша хімічна переробка. Волокнисті напівфабрикати, які отримують з такої сировини, можуть бути використані для виробництва багатьох видів паперу та картону.

2.4 Фізичні характеристики рослинної сировини

Деревина — достатньо міцний, але в той же час легкий матеріал. Вона знайшла широке застосування у різних галузях промисловості і побуті завдяки наступним властивостям:

1. Велика міцність за *невеликої щільності*.

Для однорідних тіл щільність визначається як відношення маси тілу до об'єму, який вона займає:

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

Різні породи деревини мають різну щільність (табл. 2.2)

Таблиця 2.2 – Щільність різних представників деревини

| | | | | | | |
|-----------------------|--------|-------|------|-------|--------|-------------------|
| Деревина | ялиця | осика | липа | ялина | сосна | |
| $\rho, \text{г/см}^3$ | 0,33 | 0,4 | 0,45 | 0,46 | 0,47 | |
| клен | береза | дуб | бук | граб | бакаут | Залізне дерево |
| 0,54 | 0,59 | 0,69 | 0,72 | 0,83 | 1,35 | 1,42 |

Щільність деревини залежить від її пористості – чим більша пористість, тим менша вага. Частка клітинних оболонок у

деревині різних порід становить від 20 до 50% від всього об'єму, решту складають порожнини клітин рослини. Об'єм внутрішніх порожнин до об'єму деревини в абсолютно сухому стані у відсотках називають **пористістю** деревини.

Щільність залежить від породи деревини і умов вирощування та визначається анатомічною будовою рослинної сировини, наявністю пустот як в середині волокна, так і в міжклітинному просторі. Неоднакову щільність мають рання і пізня деревина річних кілець – більшу щільність має пізня деревина.

При цьому щільність деревинних волокон завжди більша одиниці і в залежності від методів визначення вона коливається в межах $1,45 - 1,56 \text{ г/см}^3$ (середнє значення становить $1,54 \text{ г/см}^3$).

2. **Висока механічна міцність** одиниці об'єму. Деревина характеризується високим значенням показників механічної міцності. Межа міцності на розрив, наприклад, сосни становить $1,2 \text{ г/см}^2$, а для сталі - $4,5 \text{ г/см}^2$. Але з урахуванням щільності, яка для деревини сосни становить $0,47 \text{ г/см}^3$, а для сталі близько $7,8 \text{ г/см}^3$, міцність на розрив на одиницю об'єму матеріалу, відповідно, будуть становити: для сосни $1,2 : 0,47 = 2,4$; для сталі $4,5 : 7,8 = 0,58$. Тобто на одиницю об'єму міцність на розрив деревини в 4 рази перевищує сталь.

Тому деревина раніше і тепер використовується як будівельний матеріал, який має високі механічні показники, наприклад, будівлі різного призначення, будинки, мости. Наприклад, палі будинків у Санкт-Петербурзі зроблені з деревини модрина.

3. **Низька електропровідність**. Суха деревина погано проводить електричний струм і тому вважається діелектриком. Електропровідність деревини значно змінюється в залежності від її вологості. Опір проходженню електричного струму неоднаковий в поперечному, радіальному та тангенціальному

напрямах. Питомий опір для абсолютно сухої деревини (сосни) поперек волокон становить $2,3 \cdot 10^{15}$ Ом·см, а вздовж волокон $1,8 \cdot 10^{15}$ Ом·см. Є показник діелектрична стала – безрозмірна величина, що характеризує ізоляційні властивості середовища. Вона вказує, у скільки разів взаємодія між зарядами у середовищі більше, ніж у вакуумі. Діелектрична стала для деревини вздовж волокон становить 3,06; а впоперек – 1,96. З підвищенням температури електропровідність зростає. Щоб зменшити електропровідність, просочують деревину різними речовинами (парафіном, мастилами або смолами).

4. **Низька теплопровідність** і теплоємність рослинної сировини. За мікроскопічною будовою деревина є пористою речовиною з великою кількістю пор і порожнин, заповнених повітрям. Тому теплопровідність сухої деревини суттєво нижча металу. Коефіцієнт теплопровідності залежить від вологості, щільності і температури деревини та ряду матеріалів, значення яких наведено у табл.2.3.

Таблиця 2.3 – Коефіцієнт теплопровідності різних матеріалів

| № з/п | Матеріал | Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|
| 1. | Деревина сосна | 0,15 |
| 2. | ДСП | 0,20 |
| 3. | Картон будівельний багат шаровий | 0,13 |
| 4. | Картон теплоізоляційний | 0,04 |
| 5. | Цегла суцільна | 0,67 |
| 6. | Пінопласт АС-4 | 0,04 |
| 7. | Пінополіуретанові панелі | 0,025 |
| 8. | Золото | 318 |
| 9. | Сталь | 52 |

Теплоємність абсолютно сухої деревини менша одиниці і дорівнює 0,33 ккал/кг·°С. Зі збільшенням вологості теплопровідність збільшується і для води становить 1 ккал/кг·°С.

5. **Температура горіння.** Температура горіння деревини теоретично складає приблизно 1590 °С, але на практиці такої температури не досягається внаслідок неповного згорання деревини і втрати теплоти, тому температура горіння сухої деревини не перевищує 1000 – 1025 °С.

6. **Теплотворна здатність** – кількість тепла, що отримується внаслідок згорання 1кг деревини для різних порід деревини. Розрізняють вищу та нижчу теплотворність деревини. Теплотворність деревини називається вищою, якщо враховується теплота конденсації водяної пари, що утворюється в процесі горіння. Теплотворність деревини називається нижчою, якщо не враховується теплота конденсації водяної пари, що утворюється в процесі горіння. Теплота конденсації водяної пари, що утворюється в процесі горіння, називається прихованою теплотою горіння. Вища та нижча теплотворність деревини називаються її абсолютною та робочою теплотворною здатністю відповідно. На практиці ніколи не вдається охолодити продукти згорання до повної конденсації водяної пари. Тому робоча (нижча) теплотворність палива має практичне застосування, тоді як абсолютна (вища) теплотворність використовується тільки в розрахунках теоретичного характеру.

Абсолютна (вища) теплотворна здатність деревини практично не залежить від породи дерева. Вища теплотворна здатність (ВТЗ) деревини визначається як сума теплоти згорання всіх її окремо взятих хімічних елементів і обчислюється за формулою Менделєєва: $Q = 81 C + 300 H - 26 O$, (2.1)

де: C , H і O — відсотковий вміст в паливі вуглецю, водню і кисню.

Оскільки склад абсолютно сухої деревини для будь-якої породи дерева становить 49,5% вуглецю, 6,3% водню, 44,1% кисню, то вища теплотворна здатність буде дорівнювати:

$$Q_{втз} = 81 \times 49,5 + 300 \times 6,3 - 26 \times 44,1 = 4752,9 \text{ ккал/кг.}$$

Масова робоча теплотворна здатність деревини знаходиться в залежності від вологості дров в межах від 720 (за 70% відносної вологості деревини) до 4250 ккал/кг (за 7% відносної вологості деревини).

2.5 Хімічний склад рослинної сировини

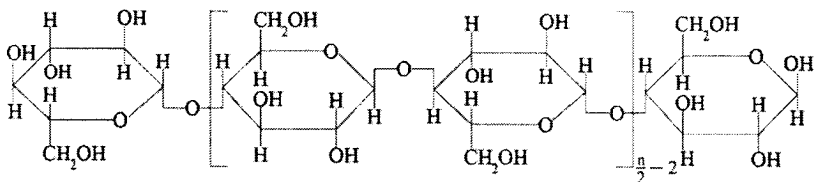
Елементарний склад рослинної сировини визначається шляхом спалювання. Середнє значення вмісту вуглецю складає приблизно 50%, водню – 6,3%, кисню – 42,6% та азоту – 1%. Елементарний склад різних частин рослини неоднаковий. Листя містить вуглецю та кисню менше (40 – 41%), водню (7 – 7,3%) та азоту (3%), що пояснюється вмістом в них великої кількості білкових речовин. Кора відрізняється зниженим вмістом вуглецю та кисню і вищим вмістом водню.

Рослинна сировина являє собою комплекс сполук, органічних і мінеральних речовин, що входять до її складу. Представники рослинної сировини мають наступний усереднений вміст основних компонентів (табл. 2.4).

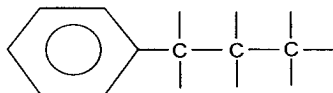
Таблиця 2.4 — Усереднений вміст основних компонентів представників рослинної сировини, %

| Компоненти | Хвойна деревина | Листяна деревина | Однорічні рослини |
|--------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| Целюлоза | 50 | 45 | 40 |
| Лігнін | 28 | 22 | 20 |
| Геміцелюлози | 22 | 28 | 30 |
| СЖВ | 3 – 5 | 3 | 1 – 3 |
| Зольність | 0,3 – 0,7 | 0,3 – 0,7 | 0,5 – 18 |

Целюлоза є головним компонентом рослинної сировини. Целюлоза — це полісахарид, молекули якого складаються із ланок β -D-глюкопіранози, з'єднаних між собою глікозидним зв'язком 1-4. Загальна формула целюлози ($C_6H_{10}O_5$)_n, де n — ступінь полімеризації (n = 1000 — 20000). Формула целюлози за Хеурсом має наступний вигляд:



Лігнін належить до речовин з ароматичною структурою, елементарною ланкою якого є фенолпропанова структурна одиниця C₉:



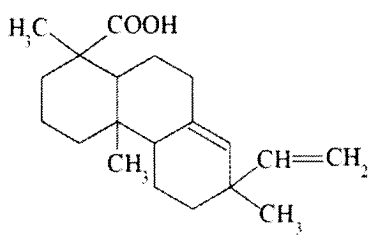
Геміцелюлози — нецелюлозні полісахариди рослин, які здатні екстрагуватися водними розчинами лугів і гідролізуватися розбавленими кислотами в процесі кип'ятіння. Геміцелюлози відносяться до полісахаридів, які легко гідролізуються. Спрощено геміцелюлози умовно поділяються на **пентозани** ($C_5H_8O_4$)_n, представниками яких є ксилан та арабан, та **гексозани** ($C_6H_{10}O_5$)_n, які поділяються на манан і галактан. Геміцелюлози здатні частково розчинятися у слабких розчинах солей і значно легше у порівнянні з целюлозою гідролізуються кислотами. Ступінь полімеризації геміцелюлоз знаходиться в межах 30 — 150.

Смоли, жири, воски (СЖВ) відносяться до екстрактивних речовин, які екстрагуються органічними розчинниками, зокрема спирто-бензольною сумішшю.

Смоли рослинної сировини характерні для хвойних порід деревини та являють собою смоляні кислоти, які мають загальну формулу $C_{19}H_{29}COOH$. Вміст СЖВ у деревині хвойних порід вищий, ніж у листяній деревині. СЖВ розміщуються у хвойній деревині у паренхімних клітинах і смоляних каналах, а у листяній деревині – тільки у паренхімних клітинах. Відрізняється і склад СЖВ різних порід деревини. У СЖВ листяних порід і НДРС практично відсутні смоляні кислоти, а у хвойних порід вони складають 30–40% від маси СЖВ. Масова частка жирів і жирних кислот у СЖВ листяних порід становить 60–90%, а хвойних порід 40–65%.

Смоли (смоляні кислоти) входять до складу живиці, перш за все хвойних порід деревини (особливо сосни). Джерелом смоляних кислот може бути також сульфатне мило – побічний продукт сульфатного виробництва целюлози. Смоляні кислоти, що входять до складу канифолі, це – смолиста маса, яка залишається після перегонки живиці з водяною парою, є неоднакові за хімічною будовою. Пояснюється це тим, що смоляні кислоти є нестійкими сполуками і під дією температури відбувається їх ізомеризація, яка пов'язана із переходом лабільних структур у більш стійкі структури. Тому у живиці містяться так звані первинні смоляні кислоти, а змінені кислоти – вторинні. До первинних смоляних кислот відносяться декстропімарова (D-пімарова) і левопімарова (L-пімарова) кислоти, а із вторинних смоляних кислот найбільш стійку будову має абієтинова кислота (рис. 2.4).

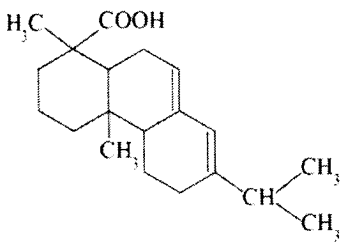
До складу живиці входять також наступні кислоти: неоабієтинова, палюстрова, дегідроабієтинова і декстропімарова. Більш детальну характеристику смоляних кислот наведено у розділі 7.



D-пімарова кислота



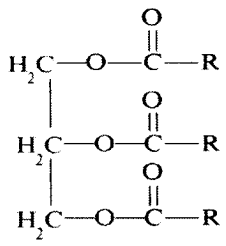
L-пімарова кислота



Абієтинова кислота

Рис. 2.4 – Смоляні кислоти

Жири — це органічні сполуки, які відносяться до складних ефірів (естерів) гліцерину та одноосновних жирних кислот (тригліцериди):

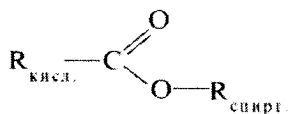


де: R — залишок наступних жирних кислот:

- C₁₅H₃₁COOH — пальмітинова кислота;
- C₁₇H₃₅COOH — стеаринова кислота;
- C₁₇H₃₃COOH — олеїнова кислота;
- C₁₇H₃₁COOH — лінолева кислота;
- C₁₇H₂₉COOH — ліноленова кислота

Жирів у деревині хвойних порід міститься менше (в деревині ялини і сосни, відповідно, 0,3 і 0,9%), ніж у листяних (1,2% в деревині берези та осики); нижча і масова частка восків (0,08 – 0,09% порівняно з 0,2 – 0,3% у листяній деревині). Значні кількості жирів рослин накопичуються в насінні та плодах, а воски беруть участь в утворенні кутикули – тонкої гідрофобної плівки на поверхні покривних тканин рослин. Більш детальну характеристику жирів наведено у розділі 7.

Восками називають різні за складом і походженням речовини, що мають здатність надавати водовідштовхувальні властивості і характерний блиск поверхням, які вони покривають. До складу рослинних восків входять сполуки різних класів, молекули яких мають відносно довгий ланцюг (вуглеводні, вищі жирні кислоти і спирти, складні ефіри), однак переважним компонентом є складні ефіри вищих жирних кислот і одноатомних спиртів (вищих аліфатичних спиртів, стеринів і терпенових спиртів):



Внаслідок цього воски близькі за хімічним складом до жирів, але їх етерний зв'язок більш стійкий і важче гідролізується, ніж у жирах. Вищі спирти (C₁₆...C₂₈) можуть також знаходитися в деревині у вільному стані, а в деяких породах вони етерифіковані феруловою кислотою. Вуглеводневі компоненти воску представлені головним чином *n*-алканами, що утворюються при декарбоксілюванні вільних жирних кислот, і тому, на відміну від кислот, вони мають непарне число атомів вуглецю (від C₁₁ до C₃₃).

Зольність характеризує вміст мінеральних речовин у рослинній сировині, частина яких хімічно зв'язана з органічними компонентами рослин. В процесі спалювання і

прожарювання рослинної сировини утворюється зола, хімічні сполуки якої відрізняються за складом від мінеральних речовин рослин. Кількість золи залежить від умов вирощування, ґрунту, породи і віку рослини. Для деревини зольність становить 0,3–0,7%, а для однорічних рослин змінюється в широких межах - від 0,5 до 18%. Кора, листя і корені дерев містять більше мінеральних речовин, ніж стовбур: кора 6–7%, листя 3,5–4%, корені 4–5%. Зольність рослинної сировини складається, в основному, із мінеральних солей, катіонами яких є найбільш розповсюджені у земній корі елементи: Са, Mg, К, Na, Fe, Mn, Al. Як аніони солей виступають залишки наступних кислот: кремнієвої, вугільної, азотної, фосфорної, сульфатної, соляної. Розрізняють розчинну і нерозчинну у воді частини золи. Водорозчинна частина складає 10–25% всієї кількості золи і містить переважно калієві та натрієві солі вугільної, азотної, соляної кислот (поташ, соду), а нерозчинна частина – сполуки кальцію, магнію, заліза вищеперерахованих мінеральних кислот.

Хімічний склад найбільш поширених представників хвойної і листяної порід деревини та недеревної рослинної сировини, що знаходять використання у ЦПП для одержання волокнистих напівфабрикатів та виробництва паперу і картону, наведено у табл. 2.5 і 2.6.

Як видно з даних табл. 2.5, кількісний склад основних компонентів деревини різниться між хвойними і листяними породами і навіть одного типу біомаси. За хімічним складом недеревні види рослинної сировини також відрізняються від деревини. За приблизно однакового загального вмісту вуглеводів (холоцелюлози) в недеревних видах рослинної сировини менший вміст лігніну, але більший вміст геміцелюлоз, особливо пентозанів, і значно більше мінеральних речовин (більша зольність), ніж у деревині.

Таблиця 2.5 – Хімічний склад деревини, %

| Деревина | Целюлоза | Лігнін | Розчинність у | | СЖВ | Пентозани | Зольність |
|-----------------|----------|--------|---------------|------|------|-----------|-----------|
| | | | воді | NaOH | | | |
| хвойні породи | | | | | | | |
| Модрина | 50,0 | 26,8 | 4,9 | 13,4 | 1,4 | 7,8 | 0,4 |
| Сосна | 47,0 | 27,5 | 6,7 | 19,4 | 3,4 | 10,4 | 0,2 |
| Ялина | 46,1 | 28,5 | 7,3 | 18,3 | 2,9 | 10,7 | 0,2 |
| Ялиця | 42,8 | 29,3 | 2,3 | 9,6 | 2,7 | 9,0 | 0,4 |
| листяні породи | | | | | | | |
| Береза паперова | 44,7 | 19,4 | 1,5 | 14,2 | 2,8 | 23,3 | 0,5 |
| Береза жовта | 46,8 | 24,3 | 7,2 | 21,1 | 4,7 | 19,2 | 0,4 |
| Бук | 51,2 | 21,0 | 1,5 | 14,7 | 1,8 | 20,2 | 0,5 |
| В'яз | 55,2 | 20,5 | 1,6 | 14,3 | 2,0 | 16,2 | 0,4 |
| Дуб | 39,5 | 25,1 | 8,9 | 26,4 | 1,25 | 21,8 | 0,7 |
| Клен | 44,5 | 22,8 | 4,4 | 17,9 | 2,5 | 17,1 | 0,7 |
| Липа | 48,2 | 20,0 | 2,4 | 19,9 | 4,1 | 16,6 | 0,7 |
| Осіка | 49,7 | 20,1 | 8,4 | 18,5 | 2,8 | 19,9 | 1,3 |
| Тополя | 51,0 | 21,9 | 2,8 | 22,2 | 2,7 | 16,2 | 0,9 |

Таблиця 2.6 – Хімічний склад НДРС, %

| Сировина | Целюлоза | Лігнін | Розчинність у | | СЖВ | Пентозани | Зольність |
|---------------|----------|--------|---------------|------|-----|-----------|-----------|
| | | | воді | NaOH | | | |
| Багасса | 59,0 | 20,4 | 5,2 | 1,1 | 0,5 | 20,6 | 1,2 |
| Бавовник: | 38,7 | 22,5 | 7,5 | 18,3 | 3,9 | 19,2 | 4,6 |
| волокно | 62,9 | 11,8 | 2,1 | 15,9 | 4,2 | 23,5 | 4,5 |
| стебло | 36,3 | 25,9 | 8,8 | 26,2 | 3,0 | 18,2 | 4,8 |
| Житня солома: | 45,2 | 19,3 | 9,9 | 36,9 | 5,9 | 26,2 | 4,6 |
| стебло | 55,8 | 19,8 | 7,9 | 34,9 | 4,6 | 25,6 | 3,6 |
| листя | 41,7 | 17,4 | 10,8 | 36,5 | 7,2 | 26,3 | 7,3 |
| колос | 38,9 | 14,0 | 16,3 | 38,2 | 5,1 | 28,0 | 7,1 |
| Канарник | 39,4 | 24,3 | 8,5 | 24,9 | 5,6 | 36,0 | 4,3 |
| очеретяний: | | | | | | | |
| міжвузля | 41,0 | 25,0 | 6,8 | 15,3 | 5,5 | 36,0 | 2,5 |
| листя | 37,0 | 22,0 | 12,2 | 22,5 | 6,8 | 35,7 | 6,0 |
| вузли | 40,0 | 26,0 | 8,3 | 18,1 | 5,2 | 38,3 | 3,5 |
| Кенаф | 52,4 | 15,9 | 8,9 | 26,1 | 2,2 | 25,5 | 3,3 |
| Коноплі: | 46,2 | 17,0 | 6,9 | 25,0 | 2,2 | 20,2 | 2,6 |
| луб | 67,8 | 6,5 | 3,8 | 20,8 | 1,9 | 15,6 | 1,5 |
| костриця | 42,2 | 12,5 | 5,1 | 22,9 | 3,7 | 21,7 | 2,9 |
| Кукурудза | 42,6 | 17,9 | 11,8 | 18,7 | 3,5 | 25,7 | 4,7 |
| Льон: | 59,6 | 10,9 | 4,1 | 13,6 | 4,7 | 16,8 | 2,4 |
| волокно | 69,5 | 6,1 | 3,7 | 13,4 | 3,6 | 5,1 | 1,5 |
| костриця | 42,0 | 23,6 | 5,2 | 19,4 | 5,2 | 25,1 | 2,8 |
| Міскантус | 42,9 | 24,4 | 6,1 | 24,4 | 4,8 | 23,4 | 2,7 |

Продовження табл. 2.6

| Сировина | Целюлоза | Лігнін | Розчинність у | | СЖВ | Пентозани | Зольність |
|----------------------|----------|--------|---------------|------|-----|-----------|-----------|
| | | | воді | NaOH | | | |
| Пшенична | | | | | | | |
| солома: | 44,3 | 16,5 | 10,1 | 38,4 | 5,2 | 26,7 | 6,6 |
| стебло | 46,2 | 18,6 | 6,0 | 36,2 | 4,6 | 26,4 | 4,2 |
| листя | 42,3 | 15,2 | 9,8 | 40,1 | 6,5 | 27,4 | 9,4 |
| колос | 39,0 | 17,6 | 12,0 | 42,2 | 7,0 | 31,2 | 8,6 |
| Ріпак: | | | | | | | |
| стебло | 35,6 | 22,9 | 11,6 | 25,6 | 4,8 | 25,5 | 3,3 |
| корінь | 28,3 | 27,7 | 10,9 | 31,5 | 2,4 | 25,1 | 5,4 |
| стручки | 22,6 | 12,8 | 18,3 | 29,2 | 4,0 | 23,8 | 4,0 |
| Рисова солома: | 40,8 | 12,2 | 10,7 | 38,6 | 5,9 | 23,4 | 17,2 |
| стебло | 42,0 | 11,6 | 8,6 | 38,2 | 5,5 | 24,5 | 15,2 |
| листя | 36,9 | 12,7 | 12,3 | 42,3 | 7,1 | 21,1 | 21,6 |
| волоті | 33,6 | 17,4 | 17,8 | 48,2 | 5,4 | 27,3 | 17,2 |
| Рогіз | 45,7 | 23,0 | 7,5 | 28,6 | 1,9 | 25,0 | 5,9 |
| Сорго однорічне | 38,0 | 18,4 | 26,3 | 43,8 | 4,4 | 20,5 | 3,0 |
| Сорго багаторічне | 49,0 | 17,6 | 11,2 | 29,9 | 1,4 | 18,4 | 3,5 |
| Сорго цукрове | 49,3 | 16,2 | 11,3 | 32,2 | 1,8 | 22,7 | 4,4 |
| Соя | 42,0 | 18,7 | 11,3 | 32,2 | 2,8 | 24,6 | 4,1 |
| Очерет | 41,8 | 21,0 | 7,2 | 18,3 | 1,2 | 22,7 | 4,4 |
| Тростина звичайна | 41,8 | 21,0 | 6,7 | 23,6 | 1,2 | 22,7 | 4,4 |
| Тростина цукрова | 48,5 | 18,9 | 10,8 | 40,1 | 0,8 | 21,8 | 2,8 |
| Щавнат | 42,9 | 22,5 | 1,4 | 27,3 | 3,5 | 21,9 | 5,1 |

В однорічних рослинах і сільськогосподарських культурах найбільш цінною частиною є стебло. Вміст целюлози та довжина елементарних волокон в ньому найбільші, а вміст золи – найменший. Інші морфологічні частини цих видів сировини (листя, суцвіття, колосся, волоті) менш цінні, а в окремих випадках і шкідливі, в основному, через високий вміст золи та оксиду кремнію, котрий міститься в ній і призводить до великих технологічних ускладнень під час виробництва напівфабрикатів і знижує їхню якість. Сучасна ЦПП має необхідні технічні можливості і технологічні прийоми для ефективної переробки цієї специфічної сировини в найбільш доцільні види продукції.

У загальній кількості недеревної сировини, що використовується в ЦПП, перше місце за обсягами переробки займає солома злакових культур, особливо пшенична, житня та рисова. Злакові культури — це одно-, дво- або багаторічні рослини, у яких стебло має набір порожнистих циліндричних міжвузлів, а листя розташовується почергово або у два ряди. Основна хлібна культура у світі – пшениця, яра та озима, має порожнисте стебло, плоске листя, 3 – 7 квіткових колосків у вигляді дворядного колосу. Жито має схожу з пшеницею будову і являє собою кущ з висотою стебла 60 – 200 см і формою куща від лежачої до прямостоячої. За останні роки інтерес до використання рослинної сировини (однорічних рослин та відходів сільського господарств) зріс, що пов'язане з покращенням методів заготівлі, зберігання та транспортування цієї сировини, а також з підвищенням вартості деревини. Використання пшеничної соломи целюлозно-паперовою промисловістю дасть можливість раціонально використовувати відходи сільського господарства, зберігати дефіцитну деревину та отримувати солom'яні волокнисті напівфабрикати, придатні для виробництва картонно-паперової продукції.

Потрібно зазначити, що хімічний склад рослинної сировини змінюється під час *гниття*. Так, наприклад, ядрова частина деревини більш стійка до гниття, ніж заболонна. Гниття відбувається під дією двох видів грибків: білих гнилей, які діють на лігнін та вуглеводи; і бурих гнилей, які діють на вуглеводи. При цьому спостерігається збільшення росту грибків із збільшенням вологості та температури. Хімічний склад здорової та враженої бурюю гниллю деревини наведено в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Хімічний склад здорової та враженої хвойної деревини, %

| Деревина | Целюлоза | Лігнін | Пентозани | Розчині речовини |
|----------------------|----------|--------|-----------|------------------|
| Здорова | 50 | 28 | 11 | 6,7 |
| Вражена бурюю гниллю | 13 | 46 | 5,0 | 31,8 |

Тому процес гниття рослинної сировини суттєво зменшує вміст у ній найбільш цінних компонентів - полісахаридів.

2.6 Термічна деструкція компонентів рослиної сировини

Термічна деструкція або піроліз рослинної сировини відбувається під час її нагрівання до високих температур без доступу повітря. Піроліз є одним із процесів хімічної переробки рослинної сировини, під час якого відбувається глибока деструкція високомолекулярних компонентів рослинної сировини — полісахаридів і лігніну з утворенням низькомолекулярних продуктів. Термоперетворення цих компонентів включають безліч різноманітних реакцій — термічної деструкції, гідролітичної деструкції, дегідратації, що супроводжуються реакціями ізомеризації, диспропорціонування, окиснення, а також вторинними процесами полімеризації,

переважно конденсаційної. Останні ведуть до ускладнення і укрупнення молекул.

Продуктами піролізу є неконденсовані гази, леткі рідкі продукти, вугільний залишок. Склад і кількість різних продуктів піролізу деревини залежать від хімічного складу рослинної сировини, від температури, тривалості, а також середовища, в якому здійснюється піроліз.

Процес піролізу умовно підрозділяють на чотири стадії:

1. Як нагрівання рослинної сировини до 150–160°C відбувається головним чином її сушіння, тобто видалення води, яка міститься в рослинній сировині. Розкладання компонентів рослинної сировини йде дуже поволі і на цій стадії її хімічний склад практично не змінюється і летючих продуктів не утворюється.

2. За подальшого нагрівання рослинної сировини до 280 °C йде розкладання найменш стійких її компонентів з виділенням води, діоксиду і оксиду вуглецю, оцтової кислоти. Ендотермічні реакції вимагають підведення теплової енергії.

3. За температури вище 280 °C починається стадія піролізу, що закінчується приблизно за 400 °C. На цій стадії відбуваються екзотермічні реакції термічної деструкції полімерів рослинної сировини з виділенням великої кількості теплоти і утворенням основної маси газоподібних і рідких продуктів розкладу, спочатку CO₂, інших неконденсованих газів, оцтової кислоти, метанолу, а потім смол. У залишку від піролізу виходить вугілля (деревне для піролізу метану).

4. За температури 450–600 °C відбувається прожарювання деревного вугілля з виділенням лише дуже невеликих кількостей газів і рідких продуктів.

Частіше для піролізу використовують деревину. Хімічні процеси, що відбуваються під час піролізу деревини, дуже складні і до кінця не досліджені. Процес піролізу деревини та її

компонентів вивчають за допомогою різних інструментальних методів термічного аналізу. Для ідентифікації і кількісного визначення продуктів термічної деструкції використовують різні хроматографічні методи. При вивченні механізму деструкції широко застосовують метод спектроскопії електронного парамагнітного резонансу, а для дослідження змін хімічної і фізичної структури деревини та її компонентів – методи рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-, УФ-, ЯМР– спектроскопії.

Основні продукти піролізу деревини – гази, рідкий піролізат (жижка) і вугілля, як показує вивчення термічної деструкції окремих полімерів деревини (целюлози, геміцелюлоз, лігніну), утворюються зі всіх компонентів деревини, але в різних кількісних співвідношеннях. Неконденсовані гази складаються із CO , CO_2 , H_2 , нижчих насичених і ненасичених вуглеводнів.

Жижка є емульсією піролізної смоли у водному розчині різних рідких продуктів піролізу. З численних продуктів термічної деструкції полісахаридів, що містяться в жижці, промислове значення має, головним чином, оцтова кислота. У невеликих масштабах випускають метанол і так звані спиртові розчинники. Оцтова кислота і метанол отримуються, в основному, з геміцелюлоз.

У жижці, що відстоялася, в емульгованому стані знаходяться нелеткі смолисті речовини, які входять до складу так званої розчинної смоли. Вони утворюються в результаті піролізу полісахаридів. До їх складу входить, в основному, левоглюкозан — продукт термічної деструкції целюлози та інші сполуки, що утворилися під час вторинних реакцій конденсації. Відстійна смола складається з нелетких нерозчинних у воді сполук, які утворилися у результаті піролізу лігніну.

Деревне вугілля — нелеткий вуглецевий залишок, що утворюється в процесі піролізу всіх високомолекулярних компонентів деревини, але внесок лігніну в утворення вугілля

більший, ніж полісахаридів. Деревне вугілля — важливий промисловий продукт піролізу деревини. Він знаходить застосування в кольоровій металургії, у виробництві феросплавів, для отримання сірковуглецю та активованого вугілля.

Процес термічного розкладу включає в себе цілий ряд змін компонентів у деревині в результаті хімічних перетворень: ізомеризації, розщеплення молекул — крекінгу, а також реакцій конденсації і полімеризації. Тобто піроліз завжди проходить у напрямку перетворення нестійких високомолекулярних речовин у більш стійкі.

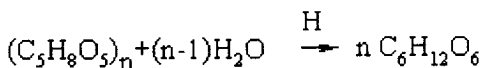
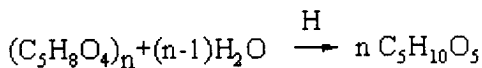
Малоцінну деревину використовують для газифікації (отримання генераторного газу) і енергохімічної переробки з одночасним отриманням газу і рідких продуктів. Перспективним процесом вважають зрідження деревини з отриманням рідкого палива – замітника нафтопродуктів. Умови протікання піролізу в газогенераторі істотно відрізняються від розкладу в замкнутому просторі – реторті. Цей процес наближений до умов розкладу в вакуумі, тому що у газогенераторі струмінь газу відносить малолеткі продукти і запобігає їх розкладу. Продукти розкладу відновлюються H_2 з утворенням більш стійких продуктів – CH_4 і C_2H_6 . Головним джерелом утворення CH_3COOH є геміцелюлози через їх більш низьку термостійкість і меншу щільність упаковки в порівнянні з целюлозою. Метанол утворюється в основному за рахунок метоксильних груп лігніну – OSi_3 .

2.7 Гідроліз рослинної сировини

Сировиною для гідролізних виробництв теоретично можуть бути усі види рослин: голонасінні (хвойні деревні породи) або покритонасінні (листяні деревні породи і сільськогосподарські культури). Але в залежності від виходу з них цукрів у результаті

кислотного гідролізу, рослини можуть використовуватися в різних виробництвах. Так, деревину листяних порід і сільсько-господарські відходи, які містять велику кількість пентозанів, ефективніше застосовувати у виробництві пентозних цукрів та їх похідних – фурфуролу і ксиліту, тоді як деревина хвойних порід дає в процесі гідролізу більш високий вихід гексозних цукрів і тому може бути використана для виробництва етанолу.

Гідролізна промисловість займає друге місце за обсягом переробки деревини після целюлозної та хімічної промисловостей. Головними продуктами переробки рослинної сировини під час гідролізу є моносахариди (глюкоза, ксилоза, галактоза, маноза). Вони можуть бути перероблені біохімічними методами в етиловий спирт, ацетон, оцтову, масляну, молочну, лимонну кислоти, гліцерин, кормові дріжджі та інші цінні продукти. Відходом гідролізного виробництва є технічний лігнін, який, на жаль, поки не знайшов широкого застосування, але розглядається вченими як сировинна база для одержання речовин ароматичного характеру. Наявність в молекулах целюлози і геміцелюлози глікозидних зв'язків 1 – 4 робить їх здатними до гідролітичної деструкції під дією розчинів кислот. Реакції гідролізу полісахаридів зводяться до наступних рівнянь:



Полісахариди деревини мають складну надмолекулярну структуру, тому їх можна розділити на дві групи: полісахариди, які легко гідролізуються, та полісахариди, які важко гідролізуються. До першої групи відносять такі полісахариди, які здатні гідролізуватися у розчинах розбавлених кислот за температури 100 °С, зокрема аморфна частина целюлози та значна частина геміцелюлоз.

До другої групи відносять такі полісахариди, які здатні гідролізуватися у розчинах концентрованих мінеральних кислот за нормальної та підвищеної температури, зокрема, невелика частина геміцелюлоз і кристалічна частина целюлози.

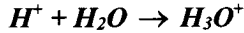
Процес гідролізу полісахаридів до моносахаридів (цукрів) проходить через ряд проміжних продуктів з поступовим зменшенням ступеня полімеризації:

*Целюлоза → гідроцелюлоза → целодекстрини →
олігосахариди → глюкоза*

У розбавлених і концентрованих розчинах кислот гідроліз відбувається за різними схемами. В розбавлених розчинах гідролітична деструкція полісахаридів проходить гетерогенно, в той час, як у концентрованих розчинах і целюлоза, і геміцелюлози розчиняються відразу і процес відбувається у гомогенному середовищі. Швидкість гідролізу в гомогенному середовищі вища, тому надмолекулярна структура не впливає на здатність полісахаридів до гідролізу. Швидкість гідролізу зростає прямо пропорційно активності кислоти. Якщо каталітичну активність соляної кислоти HCl у реакції гідролізу прийняти за 1, то активність H₂SO₄ в 2 рази нижча, ніж HCl (0,5); а активність H₃PO₄ становить лише 0,1. За каталітичною активністю кислоти можна розмістити в наступний ряд:

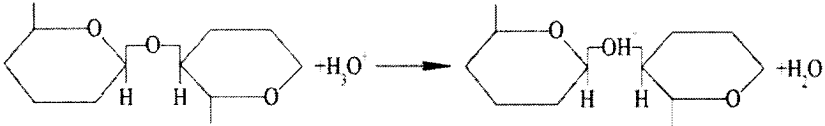
HCl > HI > HBr > H₂SO₄ > HNO₃ > CH₃COOH

Чим більша концентрація кислоти у розчині, тим швидше відбувається процес гідролізу. В промисловості як каталізатор частіше застосовують HCl або H₂SO₄. Швидкість гідролізу збільшується також із підвищенням температури. Тому, регулюючи концентрацію кислоти і температуру гідролізу, можна забезпечити різні швидкості реакцій і вихід цукрів. Каталізатором процесу гідролізу рослинної сировини служать іони водню, точніше іони гідроксонію:

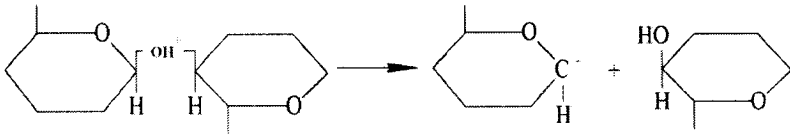


Електронний механізм дії іона гідроксонію відбувається за наступною схемою:

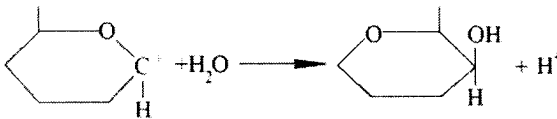
1) Протонування глікозидного зв'язку:



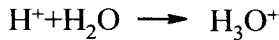
2) Послаблення глікозидного зв'язку й утворення іону карбонію:



3) Іон карбонію приєднує воду та віддає протон:



4) Утворення нової молекули гідроксонію:



Гідроліз проводять або слабкими розчинами кислот (0,5 – 1%) за високих температур (150 – 180 °С) або міцними концентрованими кислотами за низьких температур. В промисловості цей процес проводять в гідролізаторах з тиском 15 – 16 атм. Наприклад, гідроліз тирси деревини відбувається 0,3 – 0,5% розчином H_2SO_4 за температури 180°С. Гідролізат, який виділився, нейтралізують, охолоджують і в кристалічному вигляді одержують моносахариди, або піддають подальшій обробці для отримання C_2H_5OH і CH_3COOH . Наприклад, гексозні цукри перетворюють за наступною схемою у етиловий спирт: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2 \uparrow$

Пентозні цукри перетворюють на кормові дріжджі за допомогою ферментів: $C_5H_{10}O_5 \rightarrow$ *кормові дріжджі*. Загальну схему гідролізу рослинної сировини наведено на рис. 2.5.

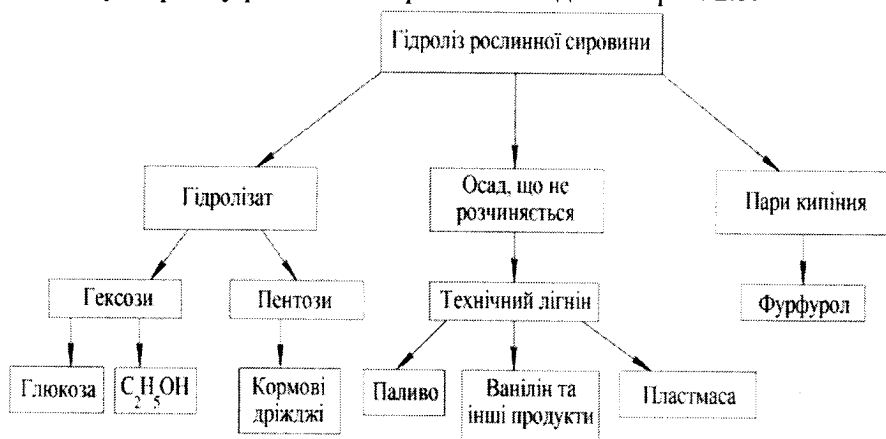


Рис. 2.4 – Загальна схема гідролізу рослинної сировини

В результаті гідролізу під дією спеціальних видів бактерій одержують гліцерин, масляну та оцтову кислоти, бутиловий спирт, ацетон тощо. У випадку використання рослинної сировини з великим вмістом пентозанів гідролізом одержують фурфурол. Продуктами переробки рослинної сировини у гідролізному виробництві можуть також бути ксиліт, фенол та інші цінні продукти. Виробництво гідролізного спирту, яке мало раніше важливе значення за рахунок економії харчового спирту, зараз стає економічно недоцільним, оскільки етиловий спирт, який зараз одержують із етилену, має нижчу вартість, ніж гідролізний. Кормові дріжджі із гідролізітів також не можуть конкурувати із синтетичними азотовмісними речовинами. Тому гідроліз більш доцільно використовувати для одержання деяких вуглеводнів, з яких потім можна одержати багатоатомні спирти, оксикислоти, а також похідні фурану через фурфурол та оксиметилфурфурол.

Розділ 3

МОРФОЛОГІЯ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

3.1 Загальні поняття про будову рослинної сировини

Представники різних видів рослинної сировини мають різну морфологію. Морфологія (від грецької морφή «форма» і λογία «наука») – наука про форму і будову. Основними представниками рослинної сировини є дерева і недеревна рослинна сировина. Дерева складаються із трьох основних частин: коренів, стовбура і гілок (крони). **Корені** надають дереву стійкості, пропускають у стовбур і крону розчинені у воді мінеральні речовини. Деревина коренів за своєю будовою відрізняється від деревини стовбура більш вузькими річними кільцями з добре розвинутими елементами, що проводять поживні речовини. Деревина коренів має меншу об'ємну вагу, меншу міцність і більшу водопроникність, ніж деревина стовбура. **Стовбур** створює опору для крони, є провідною системою, акумулює запаси поживних речовин і кожного року утворює нове річне кільце.

Стовбур зовні покритий корою, яка складається із двох шарів: зовнішнього мертвого – **кірки** і внутрішнього живого – **лубу або флоєми**. Під час росту дерева нові шари мертвих клітин деревини - **ксилеми** і флоєми утворюються за рахунок клітин **камбію** (рис. 3.1).

Кірка захищає дерево від зовнішніх впливів, а луб виконує провідні функції. Кора складає від 7 до 20 % об'єму стовбура і використовується як сировина для виробництва екстрактів. У **кроні** здійснюється фотосинтез органічних речовин деревини, необхідних для забезпечення життєдіяльності дерева. Деревина

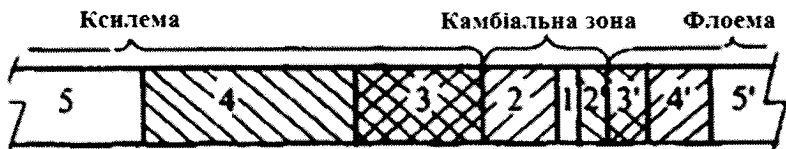


Рис. 3.1 - Схема утворення ксилеми і флоеми з клітин камбію:
 1 - камбіальні ініціали; 2,2' - материнські клітини ксилеми і флоеми; 3,3' – молоді клітини ксилеми і флоеми; 4,4' - дозріваючі клітини ксилеми і флоеми; 5,5' – зрілі клітини ксилеми і флоеми.

коренів, стовбура і крони відрізняються одна від одної як за хімічним складом, так і за анатомічною будовою.

Деревина, як продукт життєдіяльності живого організму, складається переважно із мертвих клітин (ксилеми або *прозенхіми*) – волокон витягнутої форми з потовщеними одеревенілими стінками.

Волокниста будова деревини дає можливість отримувати із неї волокнисті напівфабрикати, (наприклад, технічну целюлозу, напівцелюлозу, деревну масу) для виробництва з них товарів широкого споживання (паперу і картону, продукції хімічної і фармацевтичної галузей тощо). Основу морфології ксилеми та її стінок складають високомолекулярні органічні сполуки – рослинні полімери: целюлоза, геміцелюлози і лігнін.

Ріст стовбура дерева у товщину відбувається за рахунок живих клітин *камбію* – дуже тонкого шару меристематичних клітин, які розташовані між ксилемою та флоемою (рис. 3.1). Ці клітини утворюють живий шар, який оточує стовбур, гілки та коріння дерева.

У процесі поділу материнської клітини камбію виникають дві дочірні клітини, одна з яких зберігає здатність до подальшого росту і залишається камбіальною клітиною. Поділ клітин камбію приводить до формування вторинних тканин - ксилеми і флоеми та росту дерева в товщину. Корковий камбій дає початок

утворенню особливої вторинної покривної тканини - перидерми, що бере участь у формуванні зовнішньої частини кори – корку. Будова камбію і процеси, що відбуваються в ньому, досить складні. Клітини камбію мають різну форму, утворюють нові клітини різними способами і забезпечують, тим самим, утворення як вертикально розташованих, так і горизонтальних анатомічних елементів. Розміри і число клітин камбію збільшуються з віком. В період спокою камбій є дуже вузьким прошарком між ксилемою і флоемою, а навесні по обидві сторони однорідного шару накопичуються шари похідних клітин, які утворюють камбіальну зону. У цій зоні перехід від камбію до ксилеми або флоеми відбувається поступово. Розрізняють початкові клітини двох типів: веретеновидні і променеві. Веретеновидні клітини поздовжні, дещо сплюснуті в радіальному напрямі, із загостреними кінцями. З них утворюються вертикально розташовані анатомічні елементи ксилеми і флоеми (поздовжні елементи). В результаті поділу веретеновидних клітин в поперечному напрямі утворюються поздовжньо розташовані ряди клітин - тяжі вертикальної (осьової) паренхіми. Променеві клітини коротші, майже ізодіаметричні, вони дають початок поперечно розташованим елементам, тобто клітинам променів ксилеми і флоеми.

Після диференціації нових клітин, що знову з'явилися, з виникненням клітин того або іншого типу утворюються постійні тканини, які виконують певні функції у ксилемі або флоемі.

Поживні речовини, що необхідні для утворення нових клітин (з активних камбіальних клітин, в яких протікає ряд хімічних реакцій), надходять від листя дерева. За формою кінцевий продукт являє собою ряд повністю диференційованих клітин, міцно з'єднаних одна з одною. У періоди високої продуктивності (наприклад, в період весняного зростання) для утворення повністю диференційованої клітини необхідно 12 – 14

днів. В інші періоди року процес може відбуватися значно довше, але тоді кількість частково розвинених клітин є меншою.

За нормальних умов росту розвиток клітин ксилеми з камбію складається з чотирьох основних фаз: поділ клітини; збільшення дочірніх клітин до розміру зрілої клітини; розвиток вторинної стінки (потовщення стінки); здерев'яніння (лігніфікація).

Поділ клітини відбувається за двома механізмами: тангенціально-поздовжній (*периклінальний*), який призводить до збільшення діаметра стовбура, і псевдопоперечний (*антиклінальний*), який пов'язаний зі збільшенням обхвату дерева (рис. 3.2).

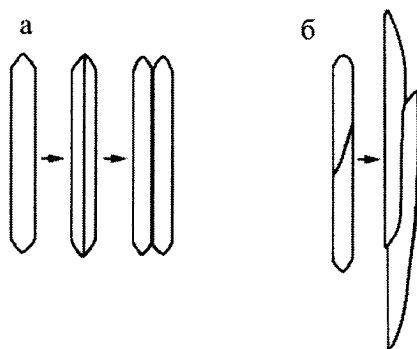


Рис.3.2 – Схематичне зображення поділу камбіальних клітин:

а – периклінального на радіально-поздовжній поверхні;

б – антиклінального на тангенціально-поздовжній поверхні

Периклінальний поділ кожної початкової клітини призводить до утворення дочірніх клітин або на стороні флоеми, або на стороні ксилеми. На боці ксилеми вони можуть продовжувати ділитися з утворенням чотирьох клітин, з яких найбільш віддалена від центру функціонує як початкова клітина камбію. Іноді внутрішня пара клітин (або навіть обидві пари)

може ділитися повторно. Це явище спостерігається в періоди найбільшої активності камбію. Вихідна стінка материнської клітини під час збільшення розмірів дочірніх клітин розривається, але її залишки можна спостерігати.

Збільшення дерева в обхваті досягається за рахунок псевдопоперечного або антиклінального поділу, внаслідок якого утворюються нові ряди камбіальних клітин. Під час збільшення дерева в обхваті не спостерігається послідовного правильного ряду антиклінальних поділів, за якого виникало б суворо необхідне для цієї мети число клітин. Хоча камбіальні клітини можуть досить часто включатися в процес антиклінального поділу, багато дочірніх клітин, які утворюються, через деякий час зникають. Однак деревний стовбур здатний швидко реагувати на різні зміни в умовах росту. Якщо, наприклад, є умови, сприятливі для надзвичайно великого збільшення в обхваті, то відразу ж утворюються необхідні для цього клітини.

Збільшення розмірів клітини відбувається у всіх дочірніх клітин незабаром після свого утворення із значним розширенням у радіальному напрямку. Це розширення клітин може досягати сотень відсотків. Довжина клітин також збільшується.

Подовження клітин деревини хвойних порід становить зазвичай не більше 20%, тоді як подовження клітин деревини деяких листяних порід може досягати декількох сотень відсотків. Збільшення в довжину, вочевидь, обмежується кінцями клітини, які проникають між сусідніми клітинами. Часто подовження клітин відбувається стрибкоподібно, що іноді визначається положенням і поведінкою сусідніх клітин.

Поряд зі швидким збільшенням радіальних і поздовжніх розмірів дочірніх клітин, які знаходяться у ксилемі, спостерігається активний ріст клітинних стінок. За допомогою електронної мікроскопії було виявлено присутність в первинній стінці мікрофібрил целюлози. Шляхом хімічного аналізу

встановлено, що вміст целюлози в камбіальній зоні досить низький (близько-25%).

Слід підкреслити, що остаточні розміри клітини визначаються саме на цій стадії. Кінцева довжина повністю диференційованих клітин залежить від довжини первинних клітин, з яких вони виникли, і від ступеня подовження на початкових стадіях диференціації. На цій стадії деякою мірою може також відбуватися зчеплення волокон.

Потовщення клітинної стінки можна розглядати як стадію синтезу целюлози в процесі розвитку клітин ксилеми з камбію. Частина клітинної стінки, що утворюється після припинення збільшення поверхні клітини, тобто після припинення радіального розширення і подовження, називають **вторинною стінкою** (див. п. 3.5). Докази утворення вторинної стінки на ранніх стадіях розвитку були отримані візуально. Це явище підтверджують також вимірювання середньої довжини клітин в зоні диференціації.

Здерев'яніння (лігніфікація) клітини спочатку виявляється в кутах між суміжними клітинами за рахунок відкладання лігніну або лігніноподібних речовин. На більш пізній стадії диференціації лігнін з'являється в первинній стінці, спочатку вздовж тангенціальних сторін, а потім уздовж радіальних. Лігніфікація не починається одночасно в усіх клітинах і в однакових місцях. Процес цей значною мірою відбувається індивідуально. Із застосуванням ультрафіолетової мікроскопії і дослідженням самих зрізів в поляризованому світлі показано, що в зоні диференціації тканин сосни променистої існує залежність між здерев'янінням і потовщенням клітинної стінки (тобто синтезом вуглеводів). Показано, що ширина зони диференціації тканин сосни становила приблизно 45 клітин.

На цій стадії вторинна стінка вже повністю утворилася і клітини є повністю зрілими. Слід відмітити певне відставання

лігніфікації від синтезу целюлози та інших полісахаридів. Здерев'яніння, можливо, є частиною механізму, який лімітує ріст клітин шляхом зв'язування лігніну з іншими компонентами клітинної стінки, метаболізм яких регулюється такими, наприклад, речовинами, як ауксин.

Коли волокнисті елементи припиняють свій розвиток (після збільшення розмірів клітини, потовщення клітинної стінки і здерев'яніння), клітина відмирає. Однак в порожнині клітини залишаються обривки цитоплазми і сполучена з ними так звана **бородавчата мембрана**.

Крім того, у ряду деревних порід з цими обривками можуть бути асоційовані деякі жирові речовини. Клітини вертикальної і променевої паренхіми залишаються живими у ксилемі. У багатьох дерев порожнини цих клітин можуть містити зерна крохмалю.

Розрізняють дві групи деревини: деревина хвойних порід, які відносяться до відділу **голонасінних** (*Gymnospermae*), і деревина листяних порід, що відносяться до відділу **покритонасінних** (*Angiospermae*). В літературі часто хвойні породи називають «м'якими», а листяні – «твердими». Однак не всі хвойні породи є м'якими і не всі листяні породи – твердими. Ця термінологія вказує лише на приналежність деревини до того чи іншого ботанічного класу.

На сьогодні група хвойних (*Coniferae*) налічує понад 65 родів, що включають приблизно 600 видів. Деревя цієї групи ростуть здебільшого у північній помірній зоні, хоча деякі представники хвойних зустрічаються і в тропічних районах.

До групи покритонасінних належить понад 13 тисяч родів, а кількість видів на сьогоднішній день перевищує 270 тисяч. Представники цієї групи рослин зустрічаються в усіх лісових районах світу, але особливо багато їх у тропічній зоні.

Основна відмінність між хвойними та листяними групами деревини полягає в тому, що у деревині листяних порід присутня більша кількість елементів. Деревина хвойних порід не містить судин. Зазвичай, хвойні породи містять довгі волокнисті елементи (3 – 8 мм), які називаються *трахеїдами*. Трахеїди довші, ніж волокнисті елементи листяних порід. Залежно від породи довжина волокнистих елементів листяних порід зазвичай коливається від 0,7 до 2 мм. Промені у листяній деревині часто значно більші, ніж у хвойній, і в багатьох випадках навіть видимі неозброєним оком.

Деякі хвойні породи мають вертикальні *смоляні ходи*, які за зовнішнім виглядом можна сплутати із судинами листяної деревини. Однак, на відміну від судин, смоляні ходи менші за розмірами, завжди оточені епітеліальними клітинами та менш чисельні. Променеві та клітини вертикальної паренхіми деяких листяних порід, внаслідок розвитку, набувають спеціального призначення і дають початок характерним масляним клітинам, гумі-ходам тощо.

Основними елементами тканини ксилеми є *волокна* (рис. 3.3). Вони орієнтовані вздовж стовбура і надають деревині міцності. Повністю дозрілі волокна частково накладаються одні на одних. Довжина цих клітин (в межах 0,5 - 8 мм) у багато разів більша поперечних розмірів. Іншими структурними елементами є *промені*, які йдуть в ксилемі до центру дерева, а у флоемі – до периферії. Окремі клітини променів, які за формою нагадують цеглинки, є значно коротшими, ніж волокна. Довжина клітин променів дорівнює або незначно перевищує їх діаметр; вони розміщуються безперервним ланцюгом (рис. 3.3,а – 3.3,з).

Клітини, які входять до складу променів, називають клітинами *променевої паренхіми*. Крім променевої паренхіми, багато деревних порід містять вертикальну паренхіму, клітини якої подібні до клітин променевої паренхіми. Окремі клітини

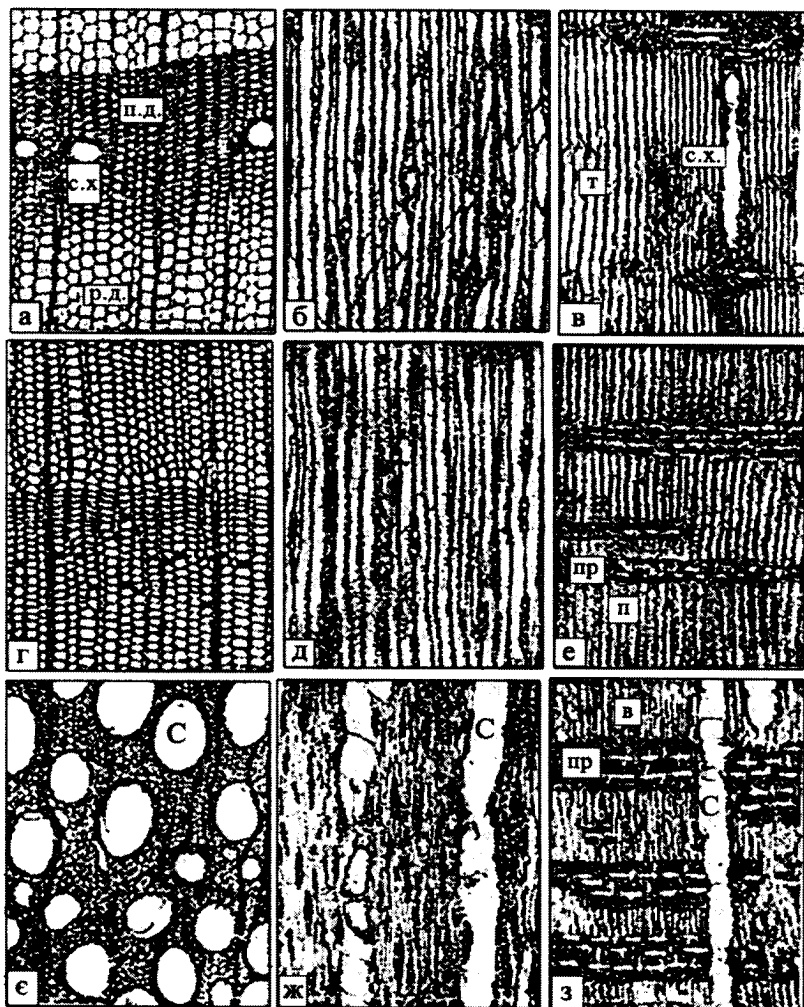


Рис. 3.3 — Мікрофотографії поперечного, тангенціального та радіального зрізів деяких порід деревини: а – в (ялиця); г – д (сосна); є – з (евкаліпт); р. д. – рання деревина; п. д. – пізня деревина; с. х. – вертикальний смоляний хід; т – трахеїди; пр – клітини променевої паренхіми; п – пори; в – волокна; с – судини.

вертикальної паренхіми можуть з'єднуватися в безперервні ланцюжки, які, розміщуючись паралельно до волокон, утворюють нитки, довжина яких дорівнює довжині волокон.

Оскільки клітини деревини мають переважно витягнуту форму і розташовуються шарами, вигляд деревини змінюється в залежності від напрямку зрізу. Тому анатомічну будову деревини звичайно вивчають в трьох напрямках щодо осі стовбура: поперечному (торцевому), що йде перпендикулярно до осі стовбура; поздовжньому (радіальному) – який розсікає стовбур через серцевину по його діаметру; і тангенціальному – рівнобіжному осі стовбура по хорді (рис. 3.4).

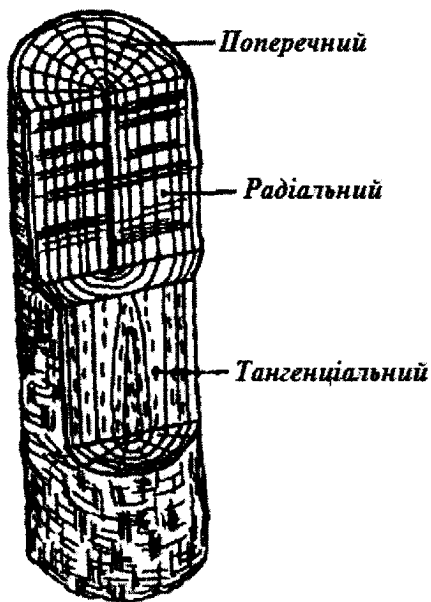


Рис.3.4 – Зрізи деревини

На поперечному зрізі стовбура (рис. 3.4) видно *серцевину* – пухку, механічно слабку тканину діаметром 1...6 мм; деревину – головну частину стовбура, що складається з концентричних кругів – *річних кілець* (шарів), і зовнішнього захисного шару – кори. На межі між деревиною і корою (лубом) знаходиться тонкий живий шар клітин камбію.

Річні кільця (шари приросту) можна помітити через відмінність в будові їх ранньої та пізньої частин (рис. 3.3, а і з). Пізня частина кільця зазвичай є щільнішою і здається більш

темною у порівнянні з ранньою його частиною. Менш щільна частина річного кільця з клітинами великих розмірів, що утворюється під час весняного росту дерева, називається *весняною* деревиною. Пізня або *осіння* деревина визначається як більш щільна частина річного кільця, яка утворюється в кінці сезону росту та має клітини менших розмірів (рис. 3.5).

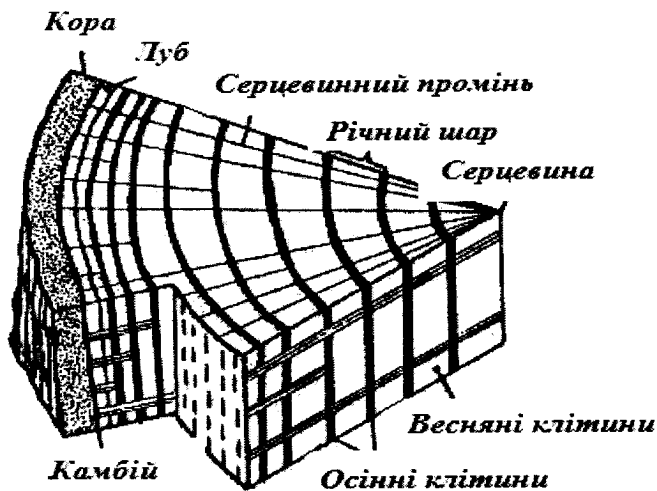


Рис. 3.5 – Діаграма будови деревини

Дерева, що ростуть в помірній зоні, мають деревину з чіткими відмінностями між ранньою і пізньою деревиною для кожного сезону зростання. Дерева, які ростуть у тропічній зоні, навпаки, не мають таких відмінностей. Ріст дерев протягом року у тропічній зоні відбувається без значних коливань і тому ознаки зон росту відсутні. Така деревина більш однорідна за будовою, ніж деревина з чітко помітними річними кільцями.

У деяких порід деревини річний шар складається з внутрішньої, більш широкій, світлій і м'якої частини – ранньої

(весняної) деревини, і зовнішньої, більш тонкої, твердої і щільної частини – пізньої (осінньої) деревини. Оскільки річні кільця – це щорічне наростання деревини, кількість їх на поперечному зрізі в основі стовбура визначає вік дерева. По мірі просування до вершини дерева число річних кілець зменшується і біля самої вершини залишається одне кільце. Ширина річного шару для різних порід деревини неоднакова і коливається від 1 мм у самшиту до 10 мм у тополі. На радіальному зрізі річні шари видно у вигляді прямих ліній, рівнобіжних осі стовбура, на тангенціальному – у вигляді парабол (див. рис. 3.4).

У хвойних порід річні кільця добре видні на всіх зрізах, а в більшості листяних порід (берези, осики, липи) річні шари розрізняються слабо. Деревина більшості порід має світле забарвлення, але в деяких, крім світлої, прилягаючої до кори частини, яка називається *заболонню*, є темнозабарвлена частина, яка називається *ядровою*.

Відповідно до цього, всі породи поділяються на *ядрові* (модрина, сосна, дуб, тополя) і *без'ядрові* (береза, осика, липа). У більшості деревних порід ядрова деревина відрізняється від заболонної за кольором: ядрова зазвичай є темнішою. Така зміна кольору пов'язана з відкладенням у порожнинах клітин і в клітинних стінках різноманітних екстрактивних речовин. Заболонна деревина багатьох дерев являє собою порівняно вузьку зону.

На зрізах деяких порід деревини добре видні світлі, розбіжні від серцевини до кори по радіусах лінії – *серцевинні промені*, що служать для проведення води і поживних речовин у горизонтальному напрямку і для збереження запасу поживних речовин узимку.

Серцевинні промені, в залежності від породи деревини, бувають вузькі, в один чи декілька рядів клітин, і широкі, видимі

без мікроскопа, смужки шириною 0,25...0,5 мм. Висота променя досягає 8 см. Уздовж променя йдуть міжклітинники, через які в деревину проникає повітря крізь пластинки кори – єдині шляхи сполучення стовбура з атмосферою.

Клітини однакової будови, що виконують одну і ту ж функцію, утворюють тканини. У деревині містяться тканини трьох основних типів, які виконують *механічну, провідну і запасуючу функції*. Механічну функцію виконують товстостінні прозенхімні клітини. Провідну функцію забезпечують тонкостінні широкопорожнинні елементи. У заболоні відбувається рух води з розчиненими мінеральними речовинами вгору по стовбуру (від коріння до листя). Рух соків, що містять продукти фотосинтезу, вниз по стовбуру відбувається в лубі, звідки поживні речовини надходять серцевинними променями до камбію і заболоні. Паренхімні клітини виконують дуже важливу для фізіології дерева функцію зберігання резервних поживних речовин.

Паренхімні клітини більш короткі і широкі (довжина приблизно рівна ширині і складає 0,01 - 0,1 мм). Паренхімні клітини в деревині живі. Жива клітина має три частини: оболонку; живу масу - протопласт; вакуолі. У рослинних клітин формування оболонки (клітинної стінки) обумовлене діяльністю протопласту. Вакуолі - це порожнина з клітинним соком. Вакуолі в клітинах утворюються і збільшуються в об'ємі під час зростання клітин. Протопласт (протоплазма) складається з цитоплазми і включених в неї органел.

Цитоплазма є основним протоплазматичним компонентом, до складу якого входять вода (70 – 80 % і більше), білки (до 60 % від маси сухої речовини), жири (до 20 – 24 %), вуглеводи (до 20 – 24 %), мінеральні речовини (до 6 – 8 %).

Органели - це протоплазматичні тільця різного розміру: ядро, пластиди, мітохондрії. Ядро містить нуклеїнові кислоти (ДНК і РНК);

воно є центром процесів синтезу, регулює життєві функції і служить носієм спадкових властивостей клітини завдяки хромосомам, які містяться в ньому. Для рослин характерна наявність пластид, які виконують функції, пов'язані з фотосинтезом, і класифікуються залежно від наявності пігментів. Дрібніші тільця мітохондрії грають важливу роль в дихальній активності, запасають і передають енергію. У органелах клітин утворюються ферменти - біокаталізатори синтезу органічних речовин та інші білки, синтезуються полісахариди і т.д.

Цитоплазма структурно неоднорідна. Її відмежовують від клітинної стінки поверхнева плазматична мембрана - плазмалема, а від вакуолі - вакуолярна мембрана (тонопласт). Усередині цитоплазми також існують мембранні структури (ендоплазматична мережа і диктіосоми), а також гранули, названі рибосомами. Ендоплазматична мережа створює в живій клітині велику внутрішню мембранну поверхню, на якій закріплюються ферменти і проходять реакції, пов'язані з обміном речовин. Диктіосоми (тільця Гольджі) виконують секреторні функції, зокрема, пов'язані з утворенням клітинної стінки і вакуолів. Рибосоми є глобулярними макромолекулами рибонуклеопроteidів, що беруть участь в процесі синтезу білка.

У живій клітині в результаті життєдіяльності протопласту активно відбуваються складні хімічні процеси, що становлять метаболізм клітини, тобто постійні перетворення і обмін речовин з іншими клітинами і зовнішнім середовищем. При цьому формується клітинна стінка і відкладаються запасні поживні речовини. Обмін речовин і регуляторні процеси, пов'язані з життєдіяльністю, приводять до диференціації клітин, тобто до структурних змін, необхідних для виконання клітиною тих або інших функцій. Диференціація - остання фаза росту клітини. При відмиранні клітина та її вміст розпадається і залишається тільки стінка, що оточує порожнину, заповнену повітрям, водою, а іноді екстрактними речовинами.

3.2 Анатомічна будова деревини хвойних порід

Хвойні породи еволюційно з'явилися на земній кулі раніше за листяні і мають простішу однорідну будову деревини, яка складається майже цілком з клітин одного типу (рис. 3.6).

Основними анатомічними елементами деревини хвойних порід є прозенхімні клітини - трахеїди, що складають до 90-95% її об'єму. Це довгі клітини із стінками різної товщини (рис. 3.7).

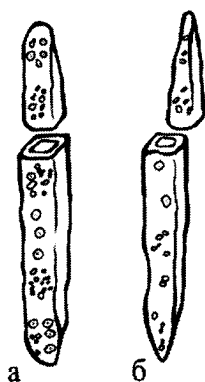


Рис. 3.7 – Трахеїди весняні (а) та осінні (б)

У поперечному перерізі трахеїди найчастіше мають прямокутну, а іноді п'яти- або шестикутну форму. Кінці трахеїд звичайно є косозрізани із загостреним або з

закругленими кінцями. У дереві трахеїди розташовані головним чином вертикально (уздовж осі стовбура). Довжина трахеїд зазвичай складає 1,5...5 мм (з коливаннями для представників

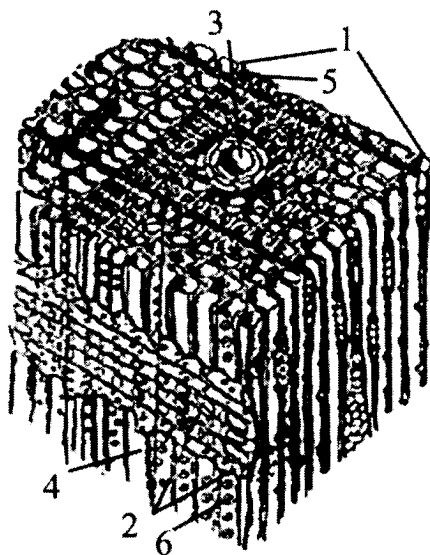


Рис. 3.6 – Мікроструктура хвойної деревини:

1 – річний шар; 2 – серцевинний промінь;
3 – вертикальний смоляний хід; 4 – ранні трахеїди; 5 – пізні трахеїди; 6 – облямована пора

окремих сімейств від 0,5 до 11 мм) і шириною 0,02...0,08 мм. Деревину хвойних порід розглядають в целюлозно-паперовому виробництві як довговолокнисту. Основні біологічні функції трахеїд - проведення води по стовбуру (весняні трахеїди) і надання йому міцності (осінні трахеїди).

Ранні (весняні) трахеїди (рис. 3.7, а) виконують провідну функцію, мають ширші порожнини і тонкі стінки з численними облямованими порами. Пізні (осінні) трахеїди виконують механічну функцію, мають товщі стінки, вузьку порожнину і загострені кінці (рис. 3.7, б).

Між трахеїдами проходять серцевинні промені і смоляні ходи, за деяким виключенням, наприклад, у деревині ялиці смоляні ходи відсутні. Серцевинні промені складаються з паренхімних клітин і виконують запасуючу функцію. Смоляні ходи, вистелені усередині дрібними паренхімними клітинами, мають вид округлої порожнини, заповненої живицею (смолою). Смоляні ходи, що йдуть уздовж стовбура серед трахеїд, називаються вертикальними. Смоляні ходи, розташовані усередині серцевинних променів, називаються радіальними чи горизонтальними. Горизонтальні смоляні ходи розташовані серед паренхіми серцевинних променів і зазвичай бувають утворені тільки двома шарами клітин: епітелієм і шаром мертвих клітин. Довжина горизонтальних ходів збільшується з віком по мірі наростання деревини і лубу. Діаметр горизонтальних смоляних ходів приблизно в 2,6 - 3 рази менший діаметра вертикальних ходів. Горизонтальні смоляні ходи перетинаються з вертикальними, утворюючи єдину смолоносну систему. На поперечному зрізі вони добре видні у вигляді крапок, а на поздовжньому – у вигляді рисок і ліній.

Паренхімні клітини складають тільки 3 – 5 % об'єму хвойної деревини. Вони мають округлу чи багатогранну форму (у вигляді барилець), у більшості випадків тонкі стінки і приблизно

однакові розміри в трьох напрямках (0,01 - 0,1 мм). Середні розміри паренхімних клітин такі: довжина до 160 мкм, ширина 15 мкм, висота 21 мкм. У дереві, яке росте, в межах заболоні паренхімні клітини живі і виконують функцію збереження запасних поживних речовин.

Паренхімні клітини в деревині хвойних порід представлені, в основному, паренхімою серцевинних променів і смоляних ходів. Паренхімні клітини мають тонку оболонку і широку порожнину і слугують для накопичення, збереження і проведення поживних речовин. Основними речовинами, які зберігаються у паренхімних клітинах, є жири і крохмаль. Паренхімних клітин у хвойній деревині менше, ніж у листяній, тому, що частина запасних поживних речовин, які споживаються рослиною навесні, зберігається в хвої.

Сполучення поживними речовинами між суміжними клітинами у деревині хвойних порід відбувається через *пори*. Пори бувають прості, облямовані і напівоблямовані (рис. 3.8 і 3.9).

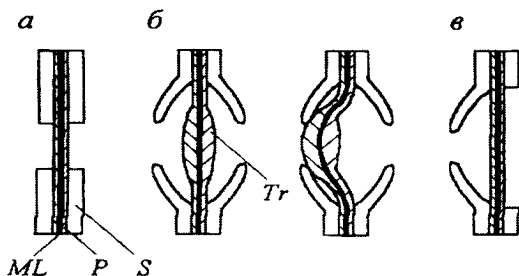


Рис. 3.8 – Будова пор (у розрізі): *a* – проста пора; *б* – облямована пора з торусом (*Tr*) у різних положеннях; *в* – напівоблямована пора

Пори слугують для пересування вологи з трахеїди в трахеїду і відіграють суттєву роль під час просочування трісок варильним розчином у процесі одержання технічної целюлози. Пори не є вільними отворами, у них зберігається тонка первинна стінка мембрана, що виконує роль напівпроникної перегородки.

У деяких облямованих порах видні *торус* (рис. 3.9,б) і маргінальна зона. Облямівка утворюється нависаючим виступом оболонки, а торус відіграє роль клапана, що може закривати пору.

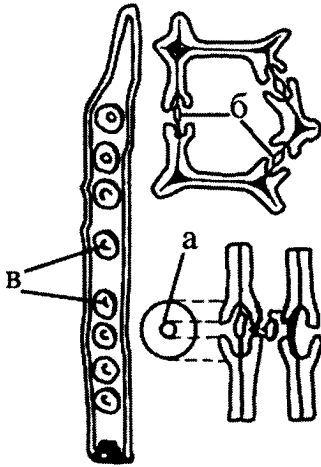


Рис. 3.9 – Облямовані пори

Кожній порі в оболонці однієї клітини відповідає пара сусідньої клітини, тобто завжди існує пара пор.

Мембрана, що розділяє пори, не є суцільною, вона пронизана дрібними отворами, що ведуть із клітини в клітину.

3.3 Анатомічна будова листяної деревини

Деревина листяних порід деревини має більш складну будову, ніж хвойних, тому, що утворена з великої кількості різних клітин, будова яких значно відрізняється для кожного виду листяних порід деревини. Деревина листяних породи складається (рис. 3.10) із клітин, які виконують три функції: провідну (*судини і клітини судинних трахеїд*); механічну (*волокна лібриформу і волокнисті трахеїди*); запасуючу (паренхімні клітини серцевинних променів і вертикальної паренхіми).

Судини - це трубки, що тягнуться уздовж стовбура, які складаються з окремих клітин (члеників) довжиною 0,4...0,7 мм, із широкою порожниною і тонкою оболонкою. Стінки клітин у місці їхнього контакту відсутні (осика, дуб) чи мають сходову перфорацію (береза).

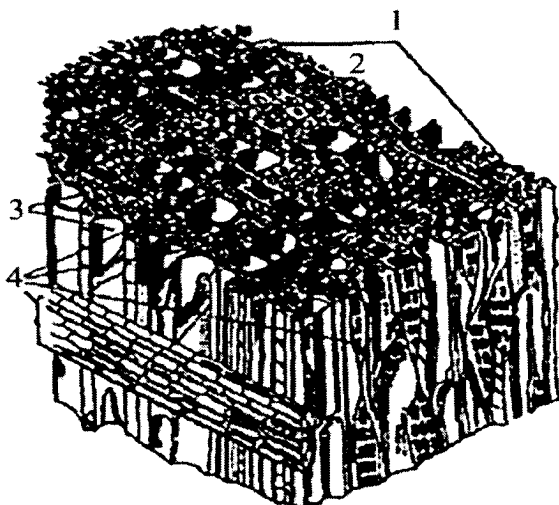


Рис. 3.10 – Мікроструктура листяної деревини:
 1 – річний шар; 2 – лібриформ; 3 – судини; 4 – серцевинні промені

Стінки судин мають облямовані і прості пори. Облямовані пори численні і мають округлу, щілиноподібну чи багатогранну форму. Довжина судин у стовбурі дерева складає від 2 см до 1 м і більше. Судини розміщуються в деревині поодинокі або групами. У залежності від характеру розміщення і розмірів порожнин судин, у річному шарі деревини листяні породи розділяються на розсіяносудинні (судини майже однакового розміру і рівномірно розподілені по зоні річного кільця, як у осики і берези), і на кільцесудинні (судини різного розміру, причому великі зосереджені в ранній деревині річного шару, як, наприклад, у дуба).

Складність будови деревини листяних порід полягає в тому, що їй властиві перехідні форми від судин до трахеїд (судинні трахеїди) і від трахеїд до волокон лібриформу (волокнисті трахеїди). Тому судинні трахеїди виконують функцію проведення

води, а волокнисті трахеїди - механічну функцію. Трахеїди листяних порід відрізняються від волокон лібриформу меншою товщиною оболонки і наявністю облямованих пор. Судинні трахеїди нагадують членики судин із зони пізньої деревини з торцевими стінками. В усіх стінках судинних трахеїд є велика кількість облямованих пор. Волокнисті трахеїди - це товстостінні волокна з облямованими порами, вузькою порожниною і загостреними кінцями. Вони виконують як механічні, так і водопровідні функції. Довжина трахеїд 1,0... 1,5 мм.

Лише механічні функції в листяних породах виконують волокна лібриформу. Це клітини веретеноподібної форми з товстими здрев'янілими стінками, вузькою порожниною і малим числом простих, косо розташованих щілиноподібних пор. Довжина їх коливається від 0,5 до 1,7 мм при ширині 0,02...0,03 мм. Пори волокон прості, щілиноподібної форми. Товщина оболонки клітин складає 3,5...4,9 мкм.

Паренхімні клітини листяних порід деревини за формою, розмірами і призначенням не відрізняються від паренхімних клітин хвойної деревини. Вони утворюють серцевинні промені, які у листяних породах розвинуті значно сильніше. Паренхімні клітини серцевинних променів із дрібними простими порами в оболонках трохи витягнуті в радіальному напрямку і мають майже однакову довжину в промені у берези, осики, дуба і бука. Товщина оболонок у паренхімних клітин складає 2...4,5 мкм.

Для целюлозно-паперової промисловості з кількісних показників анатомічних елементів деревини найбільш важливе значення мають розміри трахеїд хвойних і волокон лібриформу листяних порід. Ці показники коливаються не тільки для різних порід деревини, але й у межах однієї породи (табл. 3.1). Більш рівномірну будову має деревина ялини, тому що вона містить незначний відсоток пізньої деревини (20%), яка складається з

Таблиця 3.1 – Розміри основних анатомічних елементів хвойної і листяної деревини

| Порода | Довжина, мм | Ширина, мм | Товщина стінки, мм |
|--------------------|-------------|--------------|--------------------|
| Трахеїди | 2,0 – 4,4 | 0,025 – 0,07 | 0,002 – 0,007 |
| Волокна лібриформу | 0,8 – 1,7 | 0,02 – 0,5 | 0,02 – 0,04 |

товстостінних трахеїд. Деревина модрини найменш однорідна і відрізняється більшим вмістом пізньої деревини (до 47 %) з товстими клітинними стінками. Від розмірів волокон залежать їх паперотворні властивості. Нерівномірність будови волокон хвойних порід (різна товщина клітинної стінки ранніх і пізніх трахеїд) негативно позначається на якості паперу.

Ранні трахеїди легше формуються, утворюють більш однорідний лист паперу, мають кращі поглинаючі властивості, що є їх позитивною властивістю при виготовленні друкарських і деяких інших видів паперу.

3.4 Будова і хімічний склад кори

Кора складає значну частку (від 6 до 25%) загального об'єму дерева, залежно від породи, віку та умов зростання деревини. Чим більший діаметр стовбура, тим більше кори. З віком відносний об'єм кори зменшується. Погіршення умов зростання приводить до збільшення частки кори.

Вміст та розмір цих частин кори залежить не тільки від породи деревини, але варіюється між окремими деревами одного і того ж вигляду і навіть в межах індивідуального дерева. Тканини лубу проводять соки (розчини органічних речовин) вниз по стовбуру. Тканини кірки забезпечують захист від зовнішніх умов. Кора хвойних дерев має простішу будову в порівнянні з корою

листяних дерев. Будова кори пов'язана з утворенням її тканин з двох вторинних меристем - камбію і коркового камбію (фелогену). Під час поділу клітин камбію, разом з утворенням клітин ксилеми, з'являються клітини лубу (флоеми), які, подібно до кліток ксилеми, диференціюються для виконання різних функцій. У флоемі, як і в ксилемі, хоч і слабкіше, помітні кільця приросту шириною 0,1... 0,7 мм за ширини самого лубу звичайно в межах 3... 10 мм.

У лубі (флоемі) присутні три типу клітин і, відповідно, тканин, котрі з них формуються: сіткоподібні елементи, які утворюють провідні тканини; паренхімні клітини, що запасують поживні речовини; склеренхімні клітини, які утворюють механічні тканини. При цьому, в порівнянні з ксилемою, більшу частку у лубі складають живі клітини.

Найважливіша провідна тканина лубу складається з ситоподібних елементів – ситоподібних клітин у хвойних дерев і ситоподібних трубок у листяних. Ситоподібні клітини - вузькі довгі клітини, котрі створюють поздовжні ряди, які з'єднані між собою через пористі ситоподібні поля в стінках клітин на їх кінцях. Через дрібні численні пори проходять цитоплазмові нитки. Провідна система лубу листяних дерев більш розвинена. У ній утворюються ситоподібні трубки з клітин-члеників, які сполучаються один з одним через пористі (з найкрупнішими порами) ситоподібні пластинки на поперечних стінках.

Таким чином, провідні елементи лубу хвойних дерев нагадують ранні трахеїди, а у листяних дерев - судини, але, на відміну від трахеїд і судин, ситоподібні елементи містять живий протопласт (у ньому лише руйнуються ядро і деякі інші органоїди), і їх стінки не лігніфіковані. Ситоподібні елементи зазвичай відмирають до кінця вегетаційного періоду і сплющуються, а в наступному сезоні утворюються нові елементи.

Другий вид тканин лубу - лубова (флоемна) паренхіма, яка виконує провідні і запасуючі функції, і складає основну масу тканин лубу. Паренхімні клітини з тонкими нелігніфікованими стінками утворюють лубові (флоемні) промені, ксилему, що є продовженням серцевинних променів, і вертикальну лубову паренхіму. У лубових променях деяких порід (наприклад, ялиці) є горизонтальні смоляні ходи.

Механічну функцію виконують склеренхімні клітини, до яких відносяться волокна лубу і склереїди. Лубові волокна - довгі клітини з загостреними кінцями і товстими стінками, які нагадують волокна лібриформу, але більшої довжини. Клітинні стінки у них зазвичай лігніфіковані, але у меншій мірі, ніж у деревних волокон, а можуть і не мати лігніну. Вміст лубових волокон дуже сильно коливається залежно від деревної породи. Як правило, їх менше в лубі хвойних дерев у порівнянні з листяними, але зустрічаються виключення. У деяких однорічних покритонасінних рослин (льон) лубові волокна мають дуже велику довжину. Склереїди, головним чином кам'янисті клітини, - короткі широкі клітини, які утворюються з паренхімних клітин в результаті потовщення клітинних стінок і значної їх лігніфікації. Вміст таких клітин вищий в корі хвойних дерев, ніж у листяних. Вони і беруть на себе опорну функцію. Форма склереїд у різних деревних порід досить різноманітна.

Схематично будова кори показана на рис. 3.11. На початку росту дерева з первинної верхівкової меристеми разом з первинною бічною меристемою - прокамбісом утворюються первинні покривні тканини - епідерміс і розташована під ним первинна кора, що складається з шарів коленхіми і паренхіми. У молодих дерев епідерміс складається з одного ряду клітин епідерми, покритого ззовні гідрофобною воскоподібною речовиною-кутином. Коленхіма складається з клітин з потовщеними нелігніфікованими стінками і виконує опорну

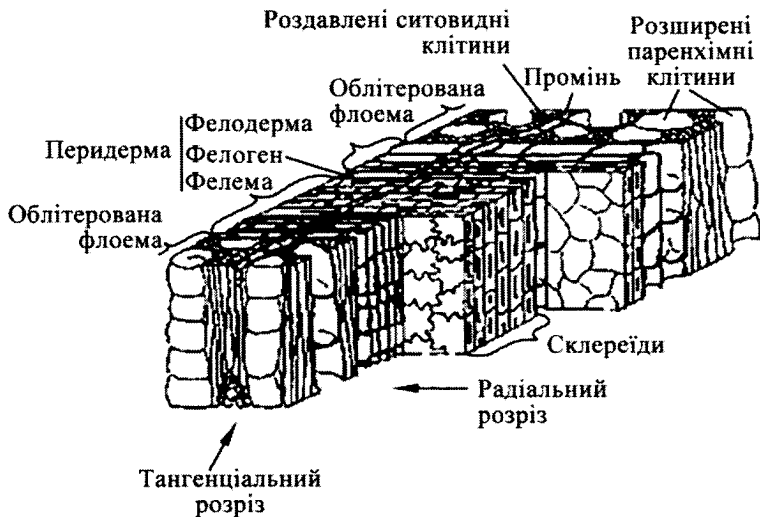


Рис. 3.11 – Схема анатомічної будови кори

(механічну) функцію. З прокамбію в результаті ділення його клітин формуються первинна флоема і первинна ксилема. До кінця першого вегетаційного періоду починається вторинне зростання. З прокамбію утворюється вторинна бічна меристема - камбій, а з нього, у свою чергу, вторинна ксилема і флоема. Під епідермою з'являється тонкий шар коркового камбію (фелогену), в результаті ділення клітин якого утворюється нова тканина - перидерма. Епідерміс поступово руйнується і врешті-решт повністю замінюється перидермою, що дає початок зовнішньому покривному шару кори. Перидерма складається з трьох шарів: коркового камбію (фелогену); коркової паренхіми (фелодерми); коркової тканини (фелеми). Фелодерма утворюється в результаті ділення клітин фелогену з внутрішньої сторони, а фелема - із зовнішньої сторони. Клітки фелодерми - паренхімні клітини,

схожі на клітини лубової паренхіми. Фелодерма розвинена менше, ніж фелема.

Процес утворення перидерми багатогранний. У ряду деревних порід фелоген продовжує функціонувати тривалий час, забезпечуючи рівномірне наростання шару фелеми, що призводить до утворення товстого шару корку замість типової кірки, як, наприклад, у коркового дуба, а також у дугласової ялиці, або до утворення гладкого еластичного зовнішнього шару кори, як, наприклад, у берези, осики, ялиці. Стінки кліток корку (фелеми) відрізняються особливою будовою і складом. Вони мають три шари. Зовнішній шар є лігніфікованим, а внутрішній шар складається практично з чистої целюлози, в той час як середній шар містить характерну для коркової тканини речовину - суберин, причому шари суберину чергуються з шарами коркового воску, що і забезпечує гідрофобність корку. У стінках клітин коркової тканини берези міститься бетулін, що надає зовнішньому шару кори берези - бересті - характерного білого кольору.

У більшості деревних порід, починаючи з певного віку, шар коркової тканини відмирає, а в глибині кори закладаються нові шари перидерми. У флоемі відбуваються зміни, пов'язані із старінням і утворенням ядрової деревини. У зовнішній частині флоєми спостерігається так звана облітерація - сплющення ситоподібних клітин або трубок і закупорювання їх пористих пластинок, внаслідок чого первинна флоєма повністю відмирає. Облітерована вторинна флоєма при цьому переривається шарами нової перидерми неправильної форми, які з'являються. У цьому процесі клітки фелогену утворюються в результаті ділення живих паренхімних клітин флоєми, що відновлюють меристематичну активність. Новий шар фелогену, в свою чергу, дає нові шари фелодерми і фелеми з подальшим відмиранням клітин корку і т.д. В результаті такого процесу утворюється складний неоднорідний

комплекс тканин, що складаються переважно з мертвих клітин - зовнішня основна частина кірки. Цей шар має характерний вигляд з тріщинами. У різних видів сосни кора ззовні утворює луски. По мірі зростання дерев в товщину кора зовні поступово відшаровується.

Хімічний склад кори відрізняється від хімічного складу деревини. В корі великий вміст речовин, які розчинні в гарячій воді, менший вміст целюлози (10 – 20%), лігніну (18 – 27%), пентозанів (6 – 12%). В корі є багато дубильних речовин, барвників, суберину (жироподібна речовина, яка є ефіром гліцерину і стеаринової кислоти). Також в корі великий вміст уронових кислот (вони входять до складу пектинових речовин – це комплекс вуглеводних речовин, які складаються з пектинів, арабану, галактану). Ці речовини виконують важливу роль у процесі росту рослини.

З кори отримують дубителі, які використовують у шкіряній промисловості, також кору використовують як паливо.

Лігнін в тканинах кори розподілений менш рівномірно, ніж в деревині. Зовнішній шар кори більш лігніфікований, ніж внутрішній. Найбільш лігніфіковані стінки кам'янистих клітин. Лігнін також міститься в стінках волокон і деяких типів паренхімних клітин флоєми і кірки. Розподіл лігніну серед різних типів клітин в корі має сильні видові відмінності. Лігнін кори більш схильний до конденсації, ніж в деревині цієї ж породи, що деякою мірою підтверджується даними по делігніфікації кори. Кора важче делігніфікується, ніж деревина.

Суберин, як компонент зовнішнього шару кори, є продуктом сополіконденсації, головним чином, вищих (C_{16} – C_{24}) насичених і ненасичених аліфатичних дикарбонових кислот з гідроксициклатами. Участь в поліконденсації мономерів з трьома і більше функціональними групами (карбоксільними, гідроксільними) призводить до утворення складного поліефіру з

сітчастою структурою. Деякі дослідники допускають існування і простих ефірних зв'язків. В результаті суберин неможливо виділити з кори в незміненому вигляді, оскільки він не екстрагується нейтральними розчинниками, а складноефірні зв'язки роблять його вельми лабільним компонентом. З кори суберин виділяють у вигляді суберинових мономерів після омилення водним або спиртовим розчинами лугу і розкладання залишку (суберинового мила) мінеральною кислотою.

Суберин міститься в перидермі. Він локалізується в коркових клітинах, будучи складовою частиною клітинної стінки. Коркові тканини коркового дуба містять 40 - 45% суберину, а коркові клітини берези бородавчастої - 43% суберину. Масова частка суберину в зовнішньому шарі кори рідко перевищує 2 - 3%, але є деревні породи, які відрізняються високим вмістом суберину. У вище перелічених деревних породах суберинові мономери складають 20 - 40% маси зовнішньої частини кори. Характерною особливістю коркової тканини берези - берести - є накопичення разом з суберином тритерпенового спирту - бетуліну. Склад суберинових мономерів дуже різноманітний. Окрім згаданих вище дикарбонових і гідроксикислот, до складу суберинових мономерів входять одноосновні жирні кислоти, одноатомні вищі жирні спирти (до 20% маси суберину), фенольні кислоти, дилігноли (димери фенілпропанових одиниць).

Обробкою заздалегідь проекстрагованої нейтральними розчинниками кори 1%-им водним розчином NaOH екстрагується до 15 - 50% матеріалу, який є групою фенольних речовин з кислими властивостями. Це дало привід назвати їх *поліфенольними кислотами*. Проте в них виявлені не карбоксильні, а карбонільні групи. Після осадження з лужного розчину підкисленням мінеральними кислотами поліфенольні кислоти стають частково розчинними у воді і полярних органічних розчинниках. Ймовірно, «поліфенольні кислоти» - полімерні

речовини флавоїдного типу, які здатні в лужному середовищі зазнавати перегрупування з появою карбонільних груп.

Слід підкреслити, що істотні відмінності в будові і хімічному складі деревини і кори обумовлюють необхідність роздільної переробки цих складових частин біомаси дерева, як з технологічної, так і з економічної точки зору. Проте існуючі методи видалення кори (обкорування) пов'язані з втратами деревини. У відходах обкорування разом з корою міститься значна кількість деревини, що ускладнює хімічну переробку такої сировини. Різноманітність існуючих у корі хімічних сполук робить привабливою ідею її екстракції з одержанням цінних компонентів. Розвиток даного напрямку утилізації кори стримується відносно низьким вмістом екстрагованих компонентів. Внаслідок цього основні напрями переробки кори все ще обмежені її використанням на паливо, у сільському господарстві і т.п. Рідкісні приклади використання кори окремих деревних порід для виділення дубильних речовин, виробництва корку, отримання дьогтю (з берести берези) і виділення з кори дерев ялиці ялицевого бальзаму, не покращують, на жаль, загальну картину неефективного використання цінних органічних сполук, що містяться в корі.

3.5 Будова листя рослин

Листя рослин виконує ряд важливих функцій, що знаходить відображення в його будові і хімічному складі. Воно здійснює фотосинтез, випаровування води і газообмін (поглинання і виділення діоксиду вуглецю і кисню).

В асиміляційних тканинах листя CO_2 з атмосфери перетворюється під дією світла на органічні сполуки – відбувається реакція фотосинтезу. Побічним продуктом фотосинтезу є кисень, який виділяється в атмосферу. Додаткову енергію і цілий ряд хімічних сполук деревні рослини одержують в

результаті дихання, під час якого відбувається окиснення органічних речовин. У протилежність фотосинтезу, під час дихання поглинається кисень, а виділяється CO_2 як один з кінцевих продуктів окиснення.

Листя дуже різноманітне за формою і будовою, але його можна розділити на дві групи: листя покритонасінних рослин, зокрема листяних дерев і інших рослин цього відділу, які використовують як сировину для хімічної переробки; листя голонасінних рослин (хвойних дерев). Основною частиною листя, в якій здійснюються його функції, є листова пластинка. У хвойних дерев форма листової пластинки найчастіше голковидна або лусковидна, в поперечному перетині плоска, три- або чотиригранна, напівкругла, овальна. Довжина хвоїнок у ялини звичайної 1,5 - 2,0 см, у кедра сибірського 8 - 13 см, а у деяких порід, наприклад, у сосни довгохвойної може досягати 20 - 30 см (у молодих рослин навіть до 45 см). Голковидне листя зазвичай розташовується на вкороченому пагоні пучкові. Число хвоїнок на пагоні складає 1 - 5. Пластинчасте листя у листяних дерев значно різноманітніше за формою і розмірами. Тривалість життя листя у листопадних дерев і однорічних рослин декілька місяців, а у вічнозелених - до 1,5-5 і навіть 15 років, після чого вони замінюються новими.

Листя має покривні, основні і провідні тканини. Зовні листя покрите первинною покривною тканиною - епідермою. Основні тканини, тобто тканини, що становлять основну масу листя, називають мезофілом. Мезофіл складається з паренхімних клітин з добре розвиненою пігментною системою пластид і слугує асиміляційною тканиною. Провідні тканини листя - ксилема і флоєма - утворюють провідні пучки. Структура голчатого листя має свої особливості. На рис. 3.12 як приклад зображені поперечні зрізи листя берези і хвої сосни.

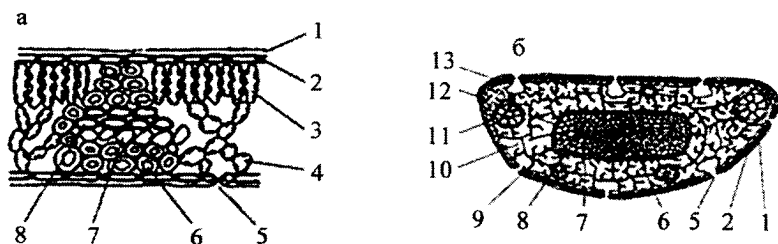


Рис. 3.12 – Поперечні зрізи листя берези (а) і сосни (б):

1 - епідерма; 2 - кутикула; 3 - стовпчаста паренхіма; 4 - губчаста паренхіма; 5 – гирло; 6 - склеренхімні волокна; 7 - флоєма; 8 - ксилема; 9 - трансфузорна тканина; 10 - складчаста паренхіма; 11 - смоляний хід; 12 - ендодерма; 13 – гіподерма

Епідерма складається з одного шару (рідше з декількох) сплюснутих пластиноподібних клітин, щільно зчеплених між собою. Зовні епідерма покрита гідрофобною кутикулою, яка зазвичай складається з трьох шарів. Зовнішній шар утворений воском, що являє собою суміш сполук з довгими лінійними молекулами (складних ефірів вищих жирних кислот і вищих аліфатичних спиртів, вільних вищих жирних кислот, гідроксикислот, аліфатичних вуглеводнів, спиртів і кетонів). Його називають епітїкулярним воском. Під ним лежить шар зануреного у віск кутину. Кутин є основним полімером кутикули. Він схожий за будовою з суберином, тобто це складний поліефір сітчастої будови, утворений переважно насиченими і ненасиченими жирними кислотами, насиченими і ненасиченими гідроксикислотами, які можуть додатково мати одну або дві гідроксильні групи. Внутрішній шар кутикули, окрім кутину і воску, містить полісахариди.

У голчатого листя під епідермою розташовується щільний шар клітин гіподерми, які подібні до волокон і мають товсті стінки. Гіподерма відноситься до склеренхімних (механічних) тканин (гіподермальна склеренхіма). Вміст цієї тканини варіюється у

різних породах хвойних дерев. У епідермі є численні гирла (десятки і навіть сотні на 1 мм^2), через які відбувається газообмін.

Мезофіл в пластинчастому листі підрозділяється на стовпчасту паренхіму з витягнутими клітинами і губчасту паренхіму з великими міжклітинниками. У хвої клітини мезофілу зазвичай щільно стиснуті з утворенням складок в клітинних стінках. Такий тип фотосинтезуючих клітин називається складчастою паренхімою. Паренхімні клітини мезофілу містять пластиди, так звані хлоропласти - тільця дискovidної форми (розміром 3 - 10 мкм) зеленого кольору, розташовані по периферії цитозолу впритул до плазмалеми. Хлоропласти здатні синтезувати зелені пігменти - хлорофіли і жовті - каротиноїди. Подібний тип паренхіми називають хлоренхімою. Міжклітинники мезофілу забезпечують інтенсивний газообмін між зовнішнім повітрям і фотосинтезуючою тканиною. Крім того, з поверхні клітин вода спочатку випаровується з міжклітинників, а потім через гирла транспортується. Епідерма разом з кутикулою захищає мезофіл від значної втрати води.

У мезофілі хвої проходять смоляні ходи, вистелені тонкостінними епітеліальними клітинами і оточені зовні склеренхімними волокнами з потовщеними здерев'янілими стінками. Кількість ходів залежить від деревної породи і від умов зростання. У хвої сосни смоляні ходи особливо розвинені, тоді як у тиса взагалі відсутні (так само як і гіподерма).

Листя пронизане прожилками, які включають один або декілька провідних пучків, утворених клітинами первинної ксилеми і первинної флоєми. Уздовж прожилок групуються склеренхімні волокна. Флоємна паренхіма розвинена сильніше ксилемної. Ксилема звернена до морфологічно верхньої сторони листя, флоєма - до нижньої. Ксилема утворена трахеїдами. У паренхімних клітинах ксилеми накопичується крохмаль. Флоєма складається з паренхімних клітин і ситоподібних трубок. У флоємі

є альбумінові клітини з густою цитоплазмою, багатою білками. Провідні тканини хвої об'єднані в провідний циліндр, який зазвичай містить два провідні пучки і відмежований від клітин мезофіла ендодермою. Провідні пучки оточені трансфузійною тканиною, яка складається з живих паренхімних нездерев'янілих клітин із стінками і трахеїд з тонкими, здерев'янілими стінками. Трансфузійні трахеїди і клітки трансфузійної паренхіми утворюють дві взаємопроникні системи. Провідні пучки іноді відділяються від трансфузійної тканини дискретним шаром склеренхіми. Трансфузійна тканина здійснює пересування органічних речовин і води між провідним пучком і мезофілом. Ендодерма, що оточує трансфузійну тканину, складається з товстостінних клітин, які іноді містять крохмаль. Даний шар клітин чітко виражений в хвої дерев сімейства соснових і деяких інших хвойних порід. Вторинні стінки клітин ендодерми просочені суберином і лігніфіковані.

Функції хвої (фотосинтетична активність), смолистість і механічні властивості залежать від кількісного співвідношення асиміляційних, провідних і механічних тканин, яке, у свою чергу, залежить від деревної породи, але коливається навіть в межах одного і того ж роду. Так, провідна система найбільш розвинена в хвої різних видів сосни і слабо у ялини. Модрина і ялиця займають проміжне положення.

Розвиток листя, у тому числі і хвої, складний процес, пов'язаний з діленням меристематичної клітини, подальшим ростом клітин, що знов утворилися, їх диференціацією і розвитком провідної системи. Через певний час відбувається опадання листя перед настанням зими. У хвойних дерев одночасного щорічного опадання листя немає (за винятком модрини), але періодично частина хвої відмирає і замінюється новою. Анатомічна будова деревини, що входить в деревну зелень, загалом не відрізняється від будови деревини стовбура (стебла).

3.6 Особливості будови недеревної рослинної сировини

За морфологічним та хімічним складом різні частини недеревної рослинної сировини нерівноцінні для целюлозно-паперової промисловості. Як видно із наведених у табл. 3.2 даних, найбільш поширені у целюлозно-паперовій промисловості представники рослин мають різне кількісне співвідношення своїх складових частин.

Таблиця 3.2 - Вміст наземних органів рослин в сировині, %

| Рослини | Частини рослин | | |
|---------------------|----------------|-----------|------------|
| | Стебло | Листя | Колосся |
| Пшениця | 57... 73 | 18... 30 | 1 ... 10 |
| Жито | 65 ...72 | 13 ...29 | 5 ... 14 |
| Рис | 32...56 | 39 ...49 | 4...6 |
| Кенаф | 88,0 | 10,0 | 2,0 |
| Тростина | 60... 82 | 15 ... 38 | 0,5 ... 12 |
| Канарник очеретяний | 60,0 | 37,0 | 3,0 |

Відносний вміст морфологічних частин рослин може коливатись в залежності від виду рослини, вегетативного періоду та способу збору. Із даних табл. 3.2 також видно, що найбільший відсоток припадає на стебло (56...88 %), яке є найбільш цінною частиною рослини для потреб ЦПП.

Однорічні рослини містять волокна менш однорідні, ніж деревина. У них наявна значна кількість (до 50 %) луб'яних волокон, що мають довгі, тонкі, стрічкоподібної форми клітини з загостреними кінцями, які нагадують волокна лібриформу деревини листяних порід. Це найбільш цінні волокна, що мають гарні паперотворні властивості. Поряд з ними в однорічних рослинах міститься до 50 % малоцінних для паперового виробництва коротких клітин покривного шару - епідермісу,

паренхімних, судинних, спіральних та інших клітин. Ці клітини збільшують засміченість паперу, зменшують його однорідність та фізико-механічні показники. Розміри волокон однорічних рослин у порівнянні з волокнами хвойної і листяної деревини наведено у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 - Розміри рослинних волокон

| Вид сировини | Довжина L, мм | Ширина b, мкм | Відношення L:b |
|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Хвойна деревина | 1,3...5,6 | 17...47 | 76...120 |
| Листяна деревина | 0,8...1,7 | 17...45 | 40...80 |
| Солома: | | | |
| жита | 0,2...1,4 | 10...19 | 35...74 |
| пшениці | 0,3... 2,0 | 10...17 | 20...110 |
| рису | 0,3...0,9 | 10...15 | 30...82 |
| Льон: | | | |
| костриця | 0,3...1,0 | 14...18 | 30...50 |
| луб'яні волокна | 9...70 | 5...38 | 200...1800 |
| Коноплі | 5...55 | 15...28 | 35...870 |
| Тростина | 0,5...1,2 | 15...16 | 45...90 |
| Кенаф | 0,7...5 | 20...22 | 55...100 |
| Бавовник | 0,8...1,9 | 18...20 | 40...100 |
| Бавовна | 3...100 | 12...38 | 180...1500 |

Як видно з даних табл. 3.3, відношення довжини волокон до їхньої ширини у однорічних рослинах такого ж порядку, як і у деревині (окрім луб'яних волокон льону та конопель, а також волокон бавовни та рамі). Для більшості представників однорічних рослин довжина волокон стебел близька до довжини волокон деревини листяних порід і менша довжини волокон хвойної деревини та бавовняних волокон. За шириною волокна однорічних рослин трохи поступаються волокнам листяної та в 2...3 рази тонші, ніж волокна хвойної деревини.

Загальний вигляд основних елементів хвойних і листяних порід деревини наведено на рис. 3.13.

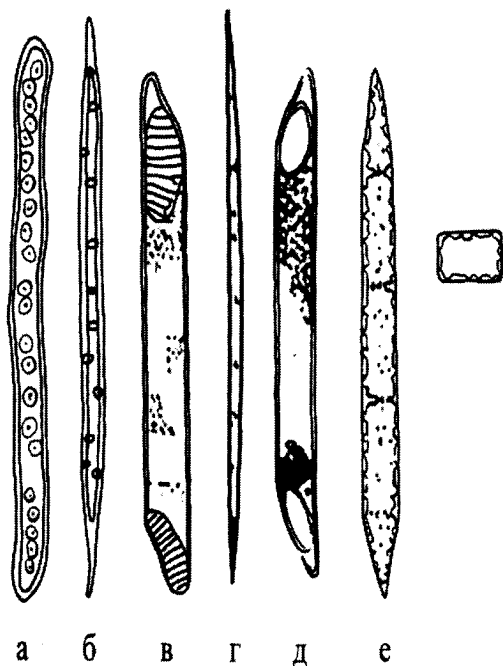


Рис. 3.13 —
Анатомічні
елементи деревини
хвойних і листяних
порід:
а - рання трахеїда;
б - пізня трахеїда;
в - членок судини з
множинною
перфорацією;
г - волокно
лібриформу;
д - членок судини з
простою
перфорацією;
е - паренхімний
тяж і паренхімна
клітина

3.7 Ультрамiкроструктура клітинної стінки волокна

Знання ультрамiкроструктури клітинної стінки волокна необхідне для управління процесами одержання целюлози. Основу речовини клітинних стінок рослинної сировини складає целюлоза. Макромолекули целюлози в клітинних стінках мають визначене взаємне розташування, яке утворює надмолекулярну структуру целюлози, одиницею якої є целюозна фібрила - пучок макромолекул, орієнтованих в одному напрямку. Напрямок целюозної фібрили можливий по осі волокна, або по спіралі довкола нього. У залежності від товщини пучка

розрізняють макрофібрили (видимі в оптичний мікроскоп), мікрофібрили й елементарні фібрили, які видимі тільки в електронний мікроскоп (рис. 3.14).

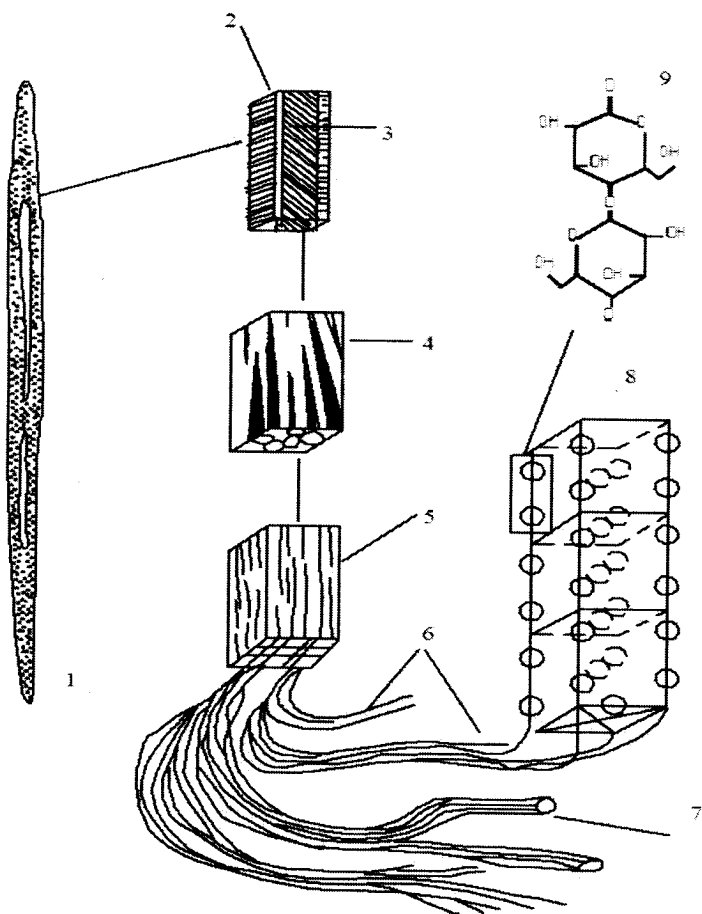


Рис. 3.14 – Будова волокна: 1 – волокно; 2 – первинна стінка;
3 – тришарова вторинна стінка; 4 – макрофібрил;
5 – мікрофібрила; 6 – целюлозні молекула; 7 – міцели;
8 – макромолекула целюлози; 9 – целобіоза

У кутах клітини можна спостерігати деяке потовщення з паралельно орієнтованих мікрофібрил. Товщина мікрофібрил у первинній стінці дещо менша, ніж у вторинній стінці. У вторинній стінці розташування мікрофібрил може бути дуже різним. На основі досліджень методом поляризаційної мікроскопії встановлено, що вторинна стінка зрілих трахеїд і волокон складається із трьох шарів з різними оптичними властивостями. На поперечному зрізі зовнішній і внутрішній шари вторинної стінки мають подвійне променезаломлення, тоді як у середнього шару цієї властивості немає. Навпаки, на поздовжньому зрізі середньому шару властиве подвійне заломлення променів, у той час як зовнішньому та внутрішньому – ні.

Клітинна стінка волокон складається з ряду оболонок, які відрізняються фізичною організацією, хімічним складом і властивостями. У стінці клітини розрізняють первинну оболонку P і вторинну S , що у свою чергу поділяється на три шари: зовнішній S_1 , середній S_2 і внутрішній S_3 (рис. 3.15 і 3.16). Шари S_1 і S_3 є порівняно вузькими шарами, а S_2 може мати різну товщину в залежності від породи деревини і місця розташування клітини в дереві. Зазвичай цей шар товщий, ніж S_1 або S_3 .

На основі серії досліджень встановлено, що в зовнішньому і внутрішньому шарах вторинної стінки мікрофібрили спрямовані під великими кутами до поздовжньої осі клітини. А в середньому шарі цей кут порівняно малий. Оскільки вміст целюлози у вторинній стінці набагато вищий, ніж у первинній стінці, мікрофібрили у вторинній стінці і особливо в шарі S_2 упаковані значно щільніше, ніж у первинній стінці.

Електронномікроскопічні дослідження стінки показали, що з боку порожнини клітини шар S_3 покритий тонким шаром, який

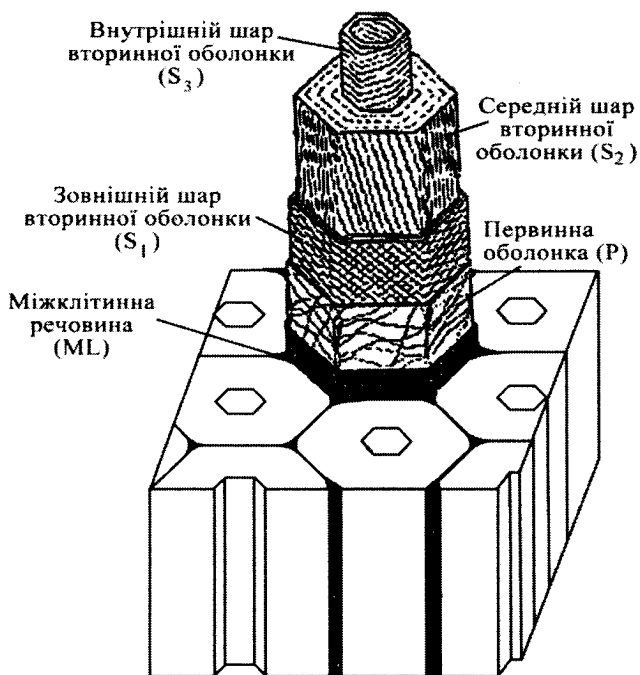


Рис. 3.15 – Ультрамiкросструктура клітинної стінки волокна

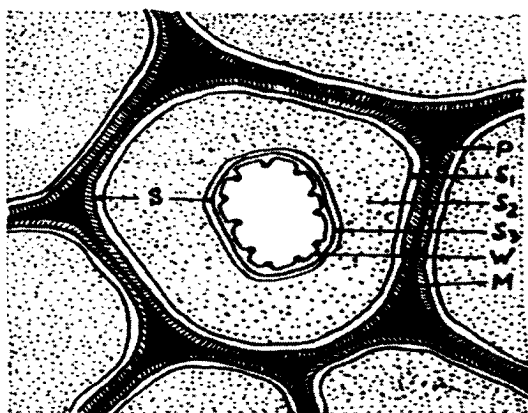


Рис. 3.16 – Будова клітинної стінки волокна

складається з мембрани і горбкуватих утворень. Цей шар називається бородавчатим (*W*) і спостерігається майже у всіх видів хвойних і в багатьох листяних порід деревини.

Співвідношення окремих шарів та оболонок між собою має приблизно таку залежність $(M + P) : S_1 : S_2 : S_3 = 2 : 10 : 78 : 10$ (табл. 3.4), де: *M* – міжклітинна речовина; *P* – первинна оболонка; *S*₁ – зовнішній шар вторинної оболонки; *S*₂ – середній шар вторинної оболонки; *S*₃ – внутрішній шар вторинної оболонки; *W* – внутрішній бородавчатий шар.

Таблиця 3.4 – Товщина та об'ємна маса оболонок клітини волокна

| | P | S ₁ | S ₂ | S ₃ | W | Σ |
|--------------------|-----------|----------------|----------------|----------------|-------|--------------|
| Товщина (мкм) | 0,3 | 0,1- 0,35 | 1,7 - 3,7 | 0,1 - 0,15 | 2,5 | 2,5 - 4,5 |
| Об'ємна маса, % | 7 - 14 | 5 - 10 | 73 - 84 | 2 - 4 | 0,002 | ~100 |

Клітинна стінка анатомічних елементів деревини, волокон технічної целюлози та інших волокнистих напівфабрикатів має складну будову, пов'язану з розподілом у клітинній стінці високомолекулярних хімічних компонентів. Первинні оболонки сусідніх клітин скріплені між собою міжклітинною речовиною. У зрілій деревині міжклітинна речовина і первинна оболонка сильно лігніфіковані. У звичайному мікроскопі міжклітинний шар не розрізняється і лише у вигляді вузької смужки проглядається серединна пластинка (*ML*), що складається з міжклітинної речовини (*M*) і двох сусідніх первинних оболонок *P* (рис. 3.17).

Для вивчення будови клітинної стінки застосовують, окрім світлової, мікроскопію в ультрафіолетовому і поляризованому

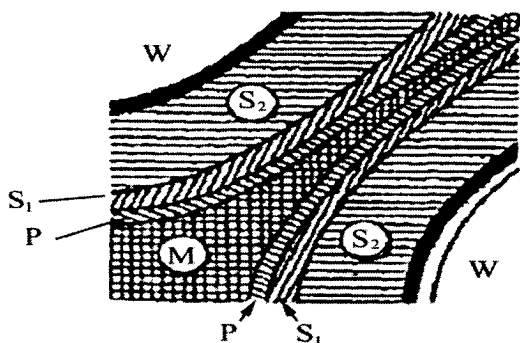


Рис. 3.17 – Серединна пластинка (позначення як на рис. 3.15)

світлі, а також флуоресцентну мікроскопію. Для дослідження тонкої будови клітинної стінки - ультраструктури (субмікро-структури) використовують, головним чином, електронну мікроскопію із застосуванням растрових електронних мікроскопів (РЕМ). Ці дослідження мають важливе значення для розуміння змін, що відбуваються з анатомічними елементами деревини і іншої рослинної сировини, а також в клітинній стінці в процесах делігніфікації і інших процесах хімічної і хіміко-механічної переробки деревини (рис. 3.18).

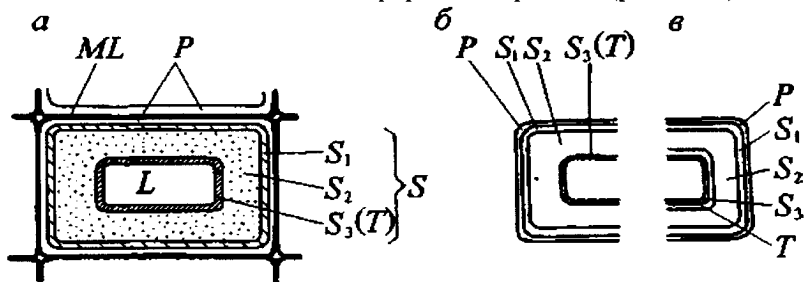


Рис. 3.18 – Поперечний розріз клітинної стінки: а – трахеїди (у деревній тканині); б - трахеїди і волокна лібриформу; в - паренхімної клітини; L – бородавчатий шар (люмен), інші позначення як на рис. 3.15

В період розвитку клітини міжклітинна речовина складається з пектинових речовин; у зрілій клітині після одеревіння клітинної стінки основним компонентом стає лігнін. Шар міжклітинної речовини аморфний; його товщина складає 0,2 - 0,5 мкм з потовщеннями в кутах клітини. Серединна пластинка (міжклітинна речовина) - це самостійне утворення, а не шар клітинної стінки. У місцях контакту декількох клітин (в кутах клітин) містяться капілярні простори - міжклітинники.

Товщина самої клітинної стінки варіюється в широких межах від 1 до 10 мкм залежно від породи дерева. Клітинна стінка складається з двох основних структурних частин: первинної стінки *P* і вторинної стінки *S*. Первинна стінка - тонкий шар, який в період збільшення поверхні клітини є єдиною оболонкою, що укладає в себе протопласт. Товщина первинної стінки 0,1 - 0,3 мкм. Цей шар складається з целюлози, геміцелюлоз, пектинових речовин, білків і лігніну, що відкладається в період одеревіння. Лігнін з'являється спочатку в первинній стінці в кутах клітини, потім в міжклітинній речовині і всій первинній стінці, після чого поступово лігніфікується вторинна стінка. Міжклітинна речовина і первинні стінки двох суміжних клітин тісно зростаються між собою, утворюючи серединну пластинку (складну серединну пластинку $P + ML + P'$).

Складна серединна пластинка, в основному, складається з лігніну (60...90%), а інші 10...40% складають пектини, геміцелюлози, целюлоза і неорганічні сполуки. Завдяки аморфній будові лігніну і пектинів серединна пластинка швидше за інші шари піддається впливу кислот і лугів, набряканню і наступному розчиненню під час варіння.

Первинна оболонка (*P*) є першим шаром клітинної стінки. Вона так само сильно лігніфікована, як і серединна пластинка, але близько 1/3 об'єму в ній займає целюлоза.

В період потовщення клітинної стінки в результаті діяльності протоплазми утворюється вторинна стінка, яка на думку ряду дослідників у свою чергу складається з трьох шарів: зовнішнього шару S_1 , середнього шару S_2 і внутрішнього шару S_3 . Однак ряд дослідників вважає, що останній шар S_3 відрізняється від вторинної стінки особливою структурою і хімічним складом і повинен розглядатися як індивідуальний шар волокон. При цьому шар S_1 забезпечує опір стисненню, а шар S_2 - розтягуванню уздовж волокон. Паперотворні властивості целюлозних волокон обумовлюються основним шаром клітинної стінки, тобто шаром S_2 .

Стінки судин і паренхімних клітин за орієнтацією мікрофібрил дещо відрізняються від стінок волокон трахеїд. Певні особливості в орієнтації целюлозних мікрофібрил характерні для клітинних стінок реактивної деревини.

Целюлозні мікрофібрили в клітинній стінці утворюють каркас (фібрилярну арматуру), поміщений у лігніновуглеводну (лігніногеміцелюлозну) матрицю. Лігніновуглеводна матриця є взаємним накладенням трьох сітчастих систем: сітчастої структури, утвореної хімічними зв'язками в лігніні; сітки, утвореної хімічними зв'язками між лігніном і геміцелюлозами; а також сітки водневих зв'язків у лігніні, геміцелюлозах і між ними. У цій матриці лігнін аморфний і ізотропний, а геміцелюлози частково можуть перебувати і усередині мікрофібрил між ланцюгами целюлози.

Мікрофібрили целюлози розташовані у вигляді досить рихлої сітки. На внутрішній стороні стінки мікрофібрили орієнтовані приблизно під прямим кутом до поздовжньої осі клітини, а в зовнішніх шарах вони більш-менш розкидані, але мають деяку тенденцію до паралельного розташування по відношенню до осі клітини.

Розподіл основних компонентів рослинної сировини між основними шарами клітин наведено на рис. 3.19.

Пектинові речовини – комплекс вуглеводних речовин, що складається із пектинової кислоти, арабана і галактана. Пектинова кислота – це метильована полігалактуронова кислота, що складається із ланцюгів α -D-галактуронової кислоти, які з'єднані глюкозидним зв'язком 1-4. Пектинові речовини відіграють важливу роль у процесах росту клітини і входять до складу первинної оболонки (P) та серединної пластинки (ML) з вмістом до 20% від їх об'єму. Після утворення шарів S (S_1 , S_2 ,

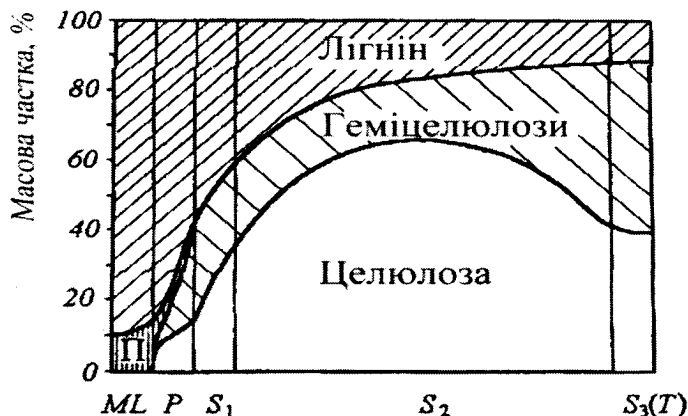


Рис. 3.19 – Схема розподілу основних компонентів деревини в клітинній стінці (П – пектинові речовини)

S_3) і збільшення кількості целюлози, кількість пектинових речовин зменшується до 3,0% (у шарах ML+P+S). У фібрилі (мікрофібрилі) є ділянки (зони) з високим ступенем упорядкованості макромолекул целюлози, які називаються **кристалічними**. Також є зони, де макромолекули целюлози

перебувають в неупорядкованому (хаотичному) стані. Такі ділянки називаються **аморфними** (рис. 3.20).

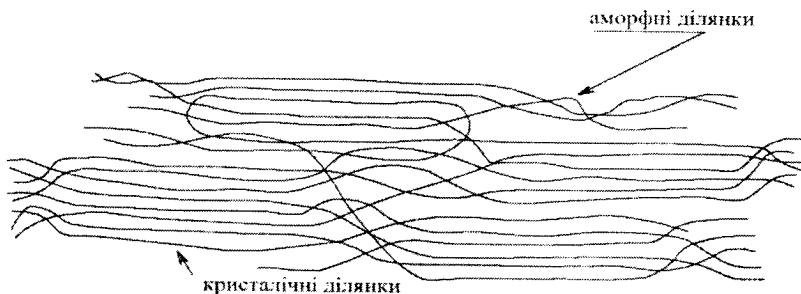


Рис. 3.20 – Кристалічні та аморфні ділянки целюлози

Мікрофібрили целюлози переплітаються між собою, утворюючи пухку сітку, проміжки якої заповнюють лігнін і геміцелюлози. Товщина первинної оболонки незначна — близько 0,3 мкм. Більшу частину клітинної стінки складає вторинна оболонка, переважним компонентом якої є целюлоза. Целюлозні мікрофібрили щільно упаковані і розташовані паралельно одна одній, утворюючи окремі ламели. У зовнішньому, середньому і внутрішньому шарах вторинної оболонки мікрофібрили орієнтовані під визначеними кутами до осі волокна. Результат такої їхньої орієнтації – утворення спіральної структури.

Клітинна стінка, не дивлячись на високу щільність упаковки її компонентів, не є абсолютно щільною і бере участь в сорбції води з повітря, хімічних реагентів з розчинів. Гідрофільність компонентів клітинної стінки та особливості її ультраструктури роблять можливим набрякання деревних і целюлозних волокон у воді і водних розчинах. Так, звільнені від лігніну целюлозні волокна набрякають у воді в поперечному напрямі на 20 - 30%, тоді як їх подовження складає всього 1 - 2%. У 17 - 18%-му розчині NaOH набрякання окремого целюлозного волокна по

діаметру досягає 70%, а в поздовжньому напрямі волокно навіть коротшає.

Під час набрякання волокон целюлози в її розчинниках, наприклад, в мідно-аміачному реактиві, спостерігається утворення характерного здуття (балонів або намиста), яке зумовлене особливостями спіральної структури шарів клітинної стінки. Спочатку волокно набухає рівномірно, а потім в шарах Р і S_1 утворюються тріщини, в які проникає розчинник. Первинна стінка Р при цьому відшаровується, спірально направлені мікрофібрили шару S_1 ковзають по шару S_2 і утворюють перетяжки, а шар S_2 , набрякаючи, утворює характерне здуття (рис. 3.21).

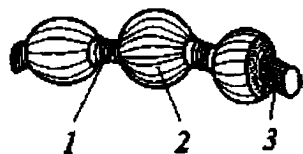


Рис. 3. 21 — Схема набрякання целюлозного волокна з утворенням «намиста»: 1 - перетяжка з мікрофібрил шару S_1 ; 2 - набряклий шар S_2 ; 3 - шар S_3 .

Якщо ж шари Р і S_1 обережно видалити, целюлозне волокно набрякатиме рівномірно.

Розділ 4

ЦЕЛЮЛОЗА

Целюлоза є найпоширенішим відновлюваним рослинним органічним полімером на Землі. Щорічний її кругообіг становить 230 млрд.т, з яких 170 млрд.т целюлози утворюється на суші. Целюлоза — головний структурний полісахарид клітинних стінок рослинних клітин. З неї утворена бавовна (100%), лляні волокна (80%), джути (60...70%) та деревина (40...50%). Целюлоза також виявлена у клітинах зелених водоростей і грибів. Оцтовокислі бактерії (*Acetobacter xylinum*) і споріднені їм види можуть синтезувати целюлозу. Целюлозу можна отримати із сільськогосподарських рослин, таких як жито, ячмінь, солома пшениці та вівса, стебла кукурудзи, цукрової тростини тощо.

Взагалі, целюлоза — це волокниста, міцна речовина, яка відіграє суттєву роль в підтриманні структури стінки клітин. Целюлоза, будучи основним компонентом клітинних стінок, багато в чому визначає будову і властивості рослинної сировини. У харчовій промисловості застосовується тільки фізично чи хімічно модифікована целюлоза.

Вперше целюлоза була відкрита та виділена Ансельмом Пайєном у 1838 році. Він встановив, що стінка клітини деревини не є однорідною хімічною речовиною, а містить інкрустуючу речовину лігнін і однорідний в усіх рослинах полісахарид, стійкий до дії HNO_3 і NaOH , який назвав целюлозою (від лат. *Cellula* – клітина, клітковина).

Целюлоза нерозчинна у воді, розбавлених лугах і органічних розчинниках. Препарати целюлози зі ступенем полімеризації менше 200 розчинні у 10...12% розчині NaOH , а зі ступенем полімеризації менше 1000 — у 85% фосфорній кислоті. Целюлоза розчинна в мідноаміачному розчині або

реактиві Швейцера $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, а також у комплексних сполуках Cd, Cr, Ni з етилендіаміном $(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$:

кадоксен $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2](\text{OH})_2$;

куоксен $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2](\text{OH})_2$;

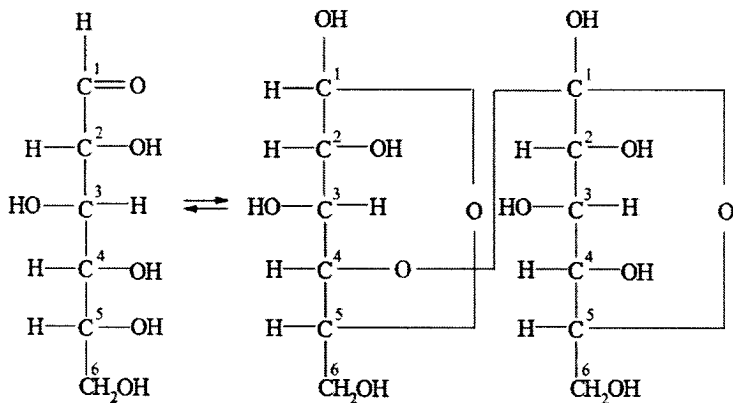
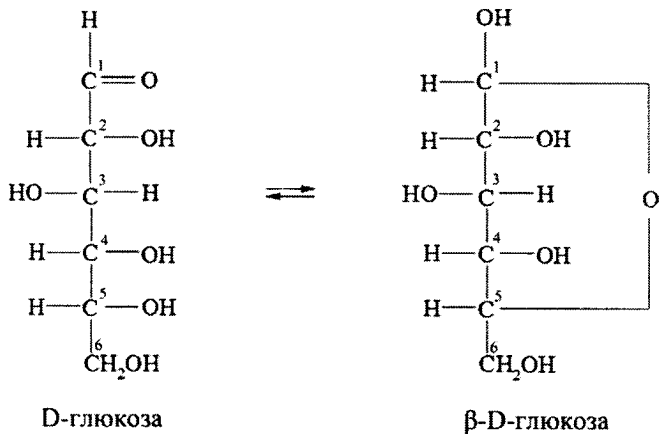
ніоксен $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2](\text{OH})_2$.

Дослідження целюлози продовжуються, з'являються нові відомості про її фізичні та хімічні властивості, біосинтез, будову та структурні особливості, що надихає на отримання нових результатів для багатьох галузей промисловості. Фізичні, фізико-хімічні і хімічні властивості целюлози залежать як від хімічної будови целюлози, так і від її фізичної структури — форми макромолекул, міжмолекулярної взаємодії, надмолекулярної структури і фазового та релаксаційного (фізичного) станів.

Целюлоза — лінійний гомополісахарид, макромолекули якого побудовані з мономерних ланок ангідро- β -D-глюкопіранози (залишків β -D-глюкози), з'єднаних 1-4 глікозидним зв'язком.

Целюлоза має емпіричну формулу $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, де n — ступінь полімеризації. Ступінь полімеризації целюлози змінюється в межах 1000...20000 в залежності від виду і умов вирощування рослинної сировини, способу і умов одержання целюлози.

Зв'язок між C_1 і C_5 через кисень утворює піранозне кільце, а зв'язок окремих залишків β -D-глюкози через атом кисню між C_1 і C_4 атомами вуглецю (через так званий 1-4 глікозидний зв'язок) утворює макромолекулу целюлози. 1-4 глікозидний зв'язок надає макромолекулі целюлози витягнутої стрічкоподібної форми.



Будова макромолекули целюлози визначена формулою, що запропонована Хеурсом (рис. 4.1):

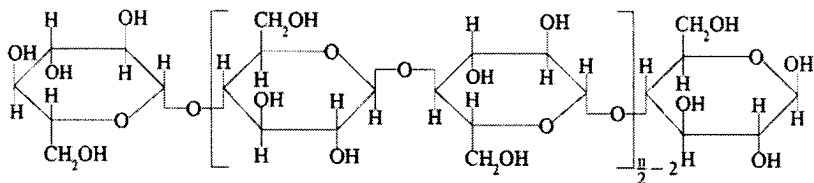


Рис. 4.1 — Макромолекула целюлози за Хеурсом

Кожна друга ланка целюлози обернена на 180° , що забезпечує утворення міжмолекулярних зв'язків між атомами водню паралельних ланцюгів (рис. 4.2).

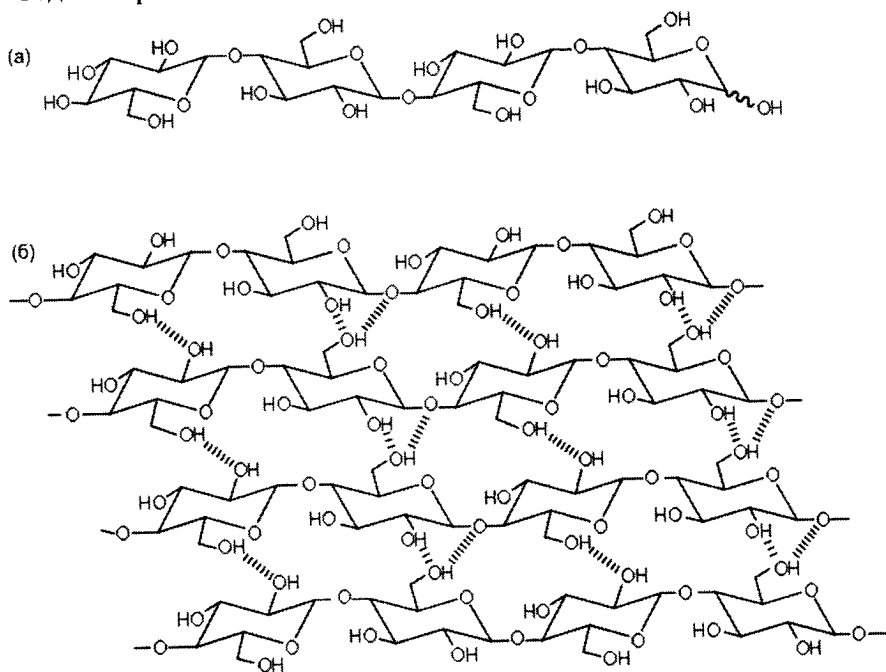
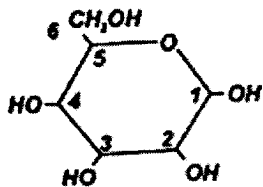


Рис 4.2 — Основні структури целюлози: а — ланки, які повторюються; б — міжмолекулярні водневі зв'язки

Целюлоза — стереорегулярний полімер: її ланцюг має регулярну будову і всі асиметричні атоми вуглецю — суворо певну конфігурацію.



В кожному елементарному ланцюгу є первинний гідроксил біля 6-го атома вуглецю і два — вторинні біля C_2 та C_3 атомів вуглецю.

У природі целюлоза не зустрічається як окрема молекула, а існує у вигляді угруповань окремих волокон. Це пояснюється тим, що целюлоза синтезується як окрема молекула, яка далі підлягає процесу скручування в ієрархічному порядку під час фотосинтезу. Зазвичай, близько 36 окремих молекулярних угруповань об'єднуються разом, щоб утворити більшу одиницю, елементарну фібрилу (протофібрилу), які об'єднуються у мікрофібрили, котрі далі утворюють целюлозне волокно. Однак, целюлоза з різних джерел може мати різну структуру залежно від умов біосинтезу. Поєднана дія біополімеризації, скручування та кристалізації відбувається у розетковидному плазматовому мембранному комплексі, що має діаметр 30 нм (рис. 4.3), і керується особливими ензимними кінцевими комплексами, які діють як біологічні фільтри.

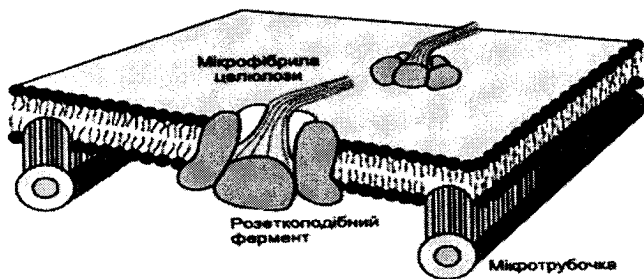


Рис. 4.3 — Орієнтація мікротрубочок, які контролюють розміщення целюлози в клітинній стінці

Оскільки всі целюлозні ланки в одній мікрофібрилі мають розтягуватись комплексом з однією швидкістю, кристалізація під час синтезу целюлози дуже схожа до полімеризації кінцевими комплексами. Кінцеві комплекси вважаються целюлозними синтезними комплексами, але механізм реакції синтезу целюлози вважається досить суперечливим. Структура

целюлозних мікрофібрил свідчить, що для її синтезу та угруповання необхідна координаційна активність близько 36 центрів. Однак, різні целюлозні структури різних організмів свідчать, що ензимний комплекс є модульним. Останні докази з живих клітин вказують, що мікротрубочки чинять прямий ефект на орієнтацію відкладень целюлози за особливих умов, але мікротрубочки непотрібні для орієнтованого відкладення целюлози за інших умов (рис. 4.3).

В процесі біосинтезу ланки целюлози групуються в мікрофібрили, які мають поперечний розмір від 2 до 20 нм, залежно від джерела целюлози. Явище угруповання відбувається переважно за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, внутрішньо- та зовнішньомолекулярних водневих зв'язків (рис. 4.2). Якщо кінцеві комплекси не порушуються, то вони можуть утворювати необмежену кількість мікрофібрил, що мають обмежену кількість дефектів і аморфних ділянок. Прийнято вважати, що аморфні ділянки поширені у вигляді ланцюгових зміщень на сегментах вздовж елементарних фібрил, де фібрили деформуються по внутрішньому натягу та починають скручуватися і відхилятися (рис. 4.4).

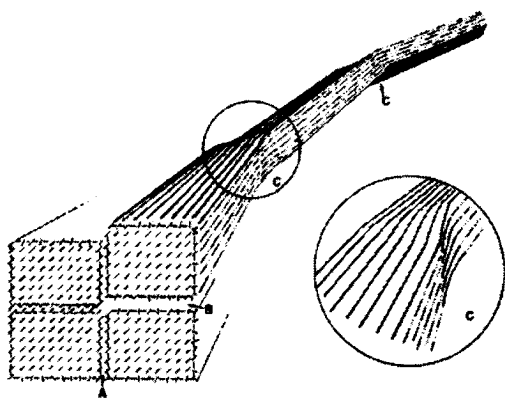


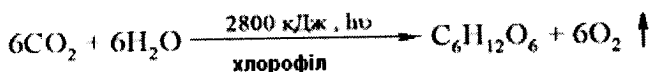
Рис. 4.4 —
Мікроструктура
елементарних
фібрил та
розтягнутих їх
ділянок (с)

4.1 Фотосинтез полісахаридів в рослинах

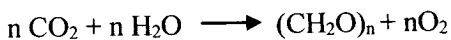
Целюлоза є продуктом засвоєння вуглекислоти із повітря рослинами у процесі фотосинтезу. Синтез моноцукрів в зелених рослинах за механізмом фотосинтезу проходить за участі CO_2 , H_2O і речовин, які входять до складу ґрунту, наприклад, гумінових кислот.

Фотосинтез — процес вуглеводного харчування рослин з утворенням органічних речовин і з накопиченням у них енергії сонячного світла, яка поглинається зеленим пігментом — хлорофілом, що міститься в хлоропластах листа.

Сумарна реакція фотосинтезу з утворенням сахарози і виділенням кисню має наступний вигляд:

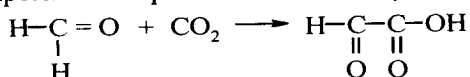


Сахароза – є дисахаридом, який складається із D-глюкози і фруктози. Ключовою фотохімічною реакцією є відновлення CO_2 до формальдегіду, з наступним перетворенням формальдегіду у стабільний стан.

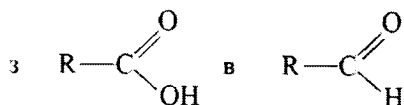


Між основною реакцією фотосинтезу з утворенням сахарози і реакцією утворення першого продукту відновлення — формальдегіду, спостерігається довгий ланцюг ферментоактивних реакцій, в яких беруть участь все нові і нові молекули CO_2 . В цьому процесі чергуються реакції карбоксиметилювання (так звані «темна» реакція) і відновлення («світла» стадії фотосинтезу).

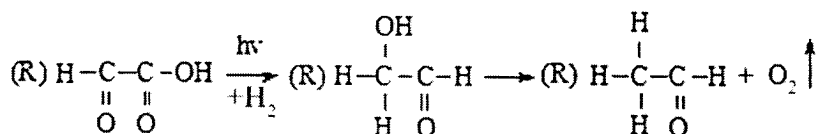
Реакція карбоксиметилювання («темна реакція») відбувається за рахунок органічних речовин в листі з утворенням проміжної карбоксивмісної сполуки типу R-COOH:



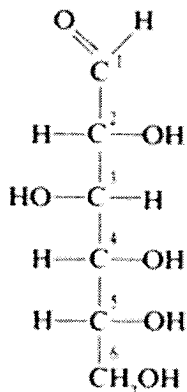
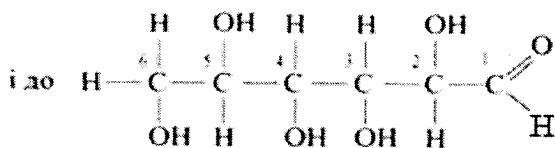
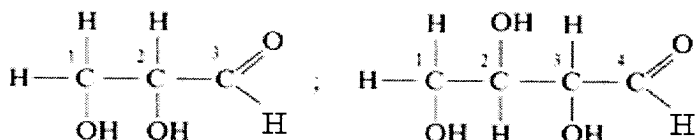
Потім відбувається так звана «світла реакція» — реакція відновлення:



«Світла» реакція (реакції відновлення) відбувається під дією світла і призводить до реакції відновлення карбоксивмісних речовин з виділенням кисню:

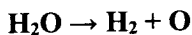


і так далі до утворення вуглеводів з різною кількістю атомів вуглецю у молекулі :



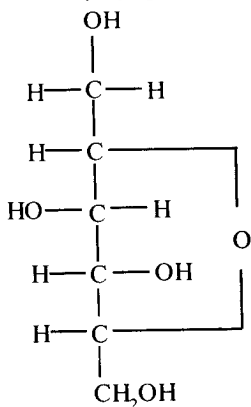
D-глюкоза

У реакції відновлення важливу роль відіграє хлорофіл, який поглинає енергію сонячного світла $h\nu$ і забирає водень у молекул води:

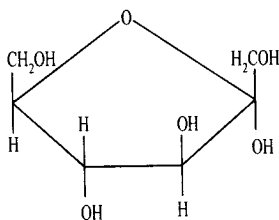


Потім хлорофіл віддає водень (який був поглинутий у води) на відновлення карбоксильного стану сполук і необхідну для проведення реакції фотосинтезу енергію (2800 кДж/моль).

У процесі фотосинтезу як первинний продукт утворюється сахароза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), а з неї потім утворюються інші вуглеводи та уронові кислоти, які беруть участь в синтезі полісахаридів (целюлози, геміцелюлози). Синтезовані вуглеводи перетворюються також на лігнін, жири, білки, вітаміни та інші компоненти рослинної сировини. Сахароза відіграє важливу роль у транспортуванні вуглеводів у рослинах та їх перетворенні у запасуючі речовини. Сахароза є дисахаридом, який утворений залишками D-глюкози та фруктози (фруктовий цукор) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Фруктоза існує у формі 5-членного циклу фруктофуранози:



Фрукторфураноза

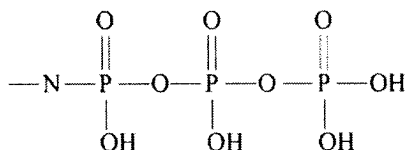


Просторова будова фруктофуранози

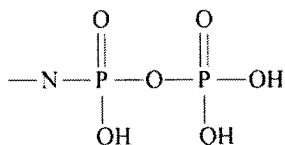
Реакції фотосинтезу відбуваються у присутності ферментних систем, які виконують роль каталізаторів. **Ферменти** — речовини білкової структури або білки, що мають функціональні групи різних типів. У залежності від типів реакції, в яких вони беруть участь, ферменти класифікуються на шість класів:

1. Оксиредуктози (каталізатори реакції окиснення — відновлення);
2. Оксиферази (каталізатори росту ланцюгів —C—C—C—);
3. Гідролази (каталізатори реакції гідролізу);
4. Ліпази (каталізатори реакції розщеплення зв'язків C—C, C—S, C—N);
5. Ізомерази (каталізатори реакції перегрупування в молекулах полісахаридів);
6. Лігази (каталізатори реакції утворення зв'язків C—O, C—S, C—N).

У біосинтетичних процесах важливу роль відіграють фосфорні естери цукрів і нуклеїнових кислот (ДНК — дезоксирибонуклеїнова кислота і РНК — рибонуклеїнова кислота). Фосфорні естери утворюються внаслідок дії на цукри **аденозинтрифосфату (АТФ)**:



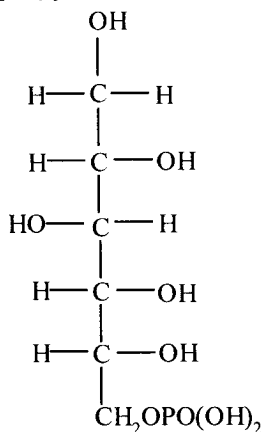
АТФ віддає манозі один залишок H_3PO_4 і перетворюється в **аденозиндифосфат (АДФ)**:



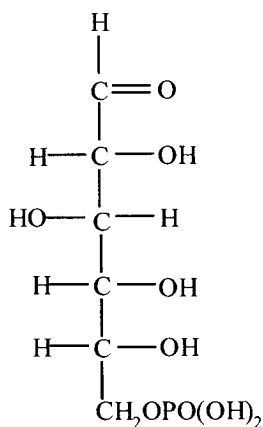
АДФ і АТФ — сполуки, які мають високу реакційну здатність і макроенергетичні зв'язки —P—O—P—. У реакціях передачі залишку H_3PO_4 ці зв'язки розриваються з виділенням великої кількості енергії. Внаслідок перетворення АТФ у АДФ виділяється енергія, яка необхідна для зв'язування амінокислот з РНК та ДНК.

У результаті перетворення формальдегіду під впливом АТФ і АДФ та дії світла, утворюються такі вуглеводні сполуки як монофосфат глюкози і монофосфат фруктози.

Потім у результаті складних біохімічних реакцій утворюються інші гомополісахариди (глюкоза та геміцелюлози), лігнін, жири, білки, вітаміни та інші компоненти рослинної сировини. Більш детально механізми і реакції, які характеризують процес фотосинтезу, описано у спеціальній літературі.



Монофосфат фруктози



Монофосфат глюкози

4.2 Конформації молекул целюлози

Целюлоза як полярний гетероланцюговий полімер, для якого характерна сильна внутрішньо- і міжмолекулярна

взаємодія, належить до жорстколінійних полімерів. Проте, ланцюги целюлози не є абсолютно жорсткими. У неї, як у всіх полімерів, можливі конформаційні перетворення двох видів: конформаційні перетворення макромолекул і конформаційні перетворень мономерних (глюкопіранозних) ланок.

Формула макромолекули целюлози за Хеуорсом відображає її хімічну суть, але не відображає її геометричну будову. Відомо, що піранозна структура не є плоскою в просторі, а може для зменшення внутрішньої напруги структури приймати конформації «крісла» і «ванни».

Конформації «крісла» позначаються *CI* і *IC* (від англ. «*Chair*» — крісло), а «ванни» - літерою *B* (від англ. «*Bath*»). Всього існує вісім конформацій — дві «крісла» та шість «ванн» (рис. 4.5).

Конформаційні перетворення макромолекул обумовлені внутрішнім обертанням глюкопіранозних ланок навколо глікозидних зв'язків. Ці конформаційні перетворення і надають ланцюгам целюлози гнучкість. Внаслідок нагрівання і пластифікування целюлози її ланцюг набуває сегментальної рухливості. Особливо сильно гнучкість виявляється у розчинах. У твердому стані ланцюги целюлози мають витягнуту форму, а в розчинах утворюють клубки.

У заміщених циклогексанів також існує 8 основних конформацій: дві конформації «крісла» і шість конформацій «ванни». Розрахунки енергії для різних форм шестичленного циклу показують, що плоский глюкопіранозний цикл (у якому валентні кути вуглецю сильно відхиляються від тетраедричного кута $109^{\circ}28'$) енергетично не вигідний і прагне прийняти більш стійку конформацію. Глюкопіранозний цикл може приймати дві основні стійкі конформації типу крісла (рис. 4.6, а і б), які переходять одна в іншу через проміжні форми (напівкрісла, форми твісту або скрученої ванни, і

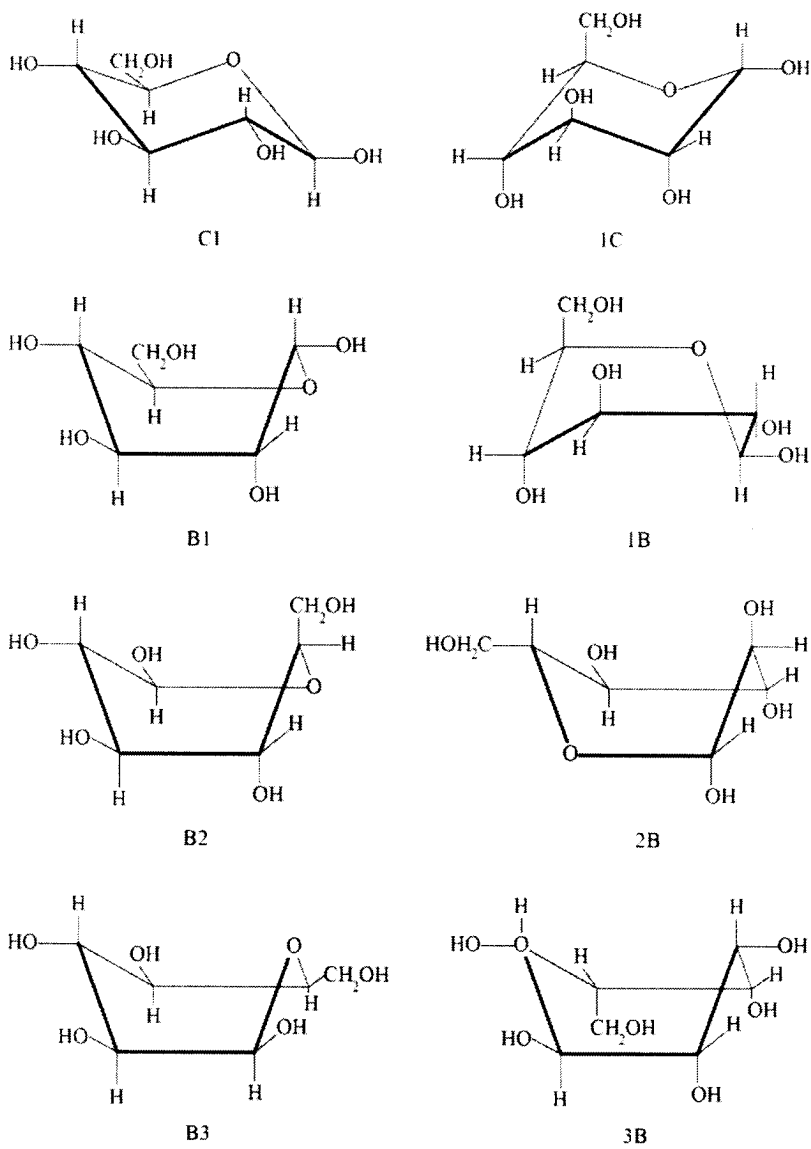


Рис. 4.5 — Конформації молекул целюлози

ванни). У конформаціях крісла чотири атоми глюкопіранозного циклу ($C_{(2)}$, $C_{(3)}$, $C_{(5)}$ і O) копланарні, тобто знаходяться в одній площині — площині порівняння. Для позначення двох конформацій крісла прийняті символи $1C$ (4C_1) і $1C$ (1C_4).

У конформації крісла $1C$ у β -D-глюкопіранози всі атоми водню орієнтовані аксіально, а всі гідроксильні групи, зокрема група CH_2OH , — екваторіально (рис. 4.6, а). Аксіальні зв'язки направлені паралельно осі симетрії шестичленного піранозного циклу, перпендикулярній уявній «середній» площині циклу, яка проходить через центри всіх шести зв'язків, що утворюють цикл (рис. 4.6, в).

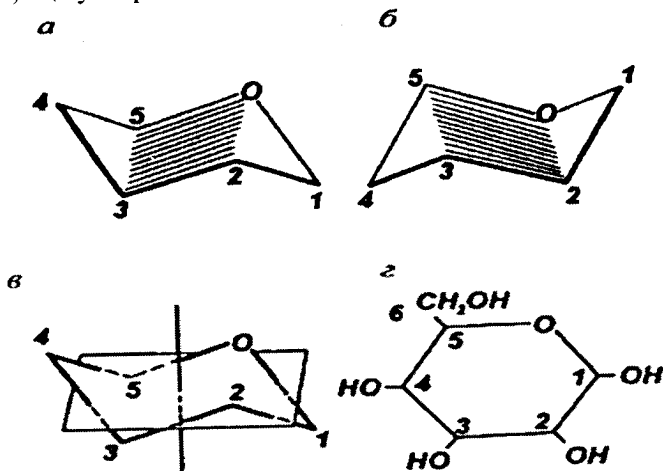


Рис. 4.6 — Конформації ланки β -D-глюкопіранози: а — крісло $1C$ (площина порівняння заштрихована); б — крісло $1C$; в — крісло $1C$ (з «середньою» площиною і віссю симетрії); г — проекція крісла $1C$ на «середню» площину

Екваторіальні зв'язки розміщуються під кутом $109^\circ 28'$ до аксіальних зв'язків (і осі симетрії) і знаходяться приблизно в площині порівняння. У конформації крісла $1C$ аксіальні і екваторіальні замісники міняються місцями. З двох конформацій крісла енергетично стійкіша конформація $1C$. У

конформації С1 цикл β -D-глюкопіранози в «середній» площині відділений рівномірним кільцем із гідроксильних груп, як це було видно на його проекції (рис. 4.6, г). Екваторіальні гідроксильні групи краще створюють глікозидні зв'язки, краще естерифікуються і алкілюються, ніж аксіальні. Конформація глюкопіранозного циклу достатньо жорстка і не змінюється після введення об'ємних замісників. У целюлози в природному стані ланки β -D-глюкопіранози в макромолекулах перебувають в найбільш стійкій конформації крісла С1 (рис. 4.7).

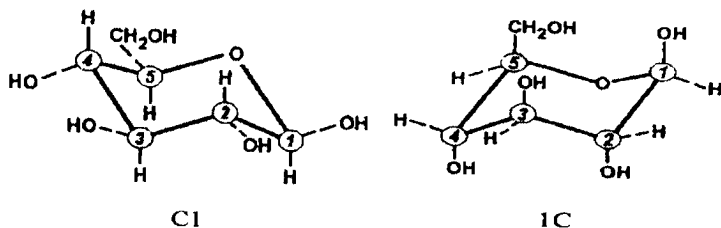


Рис. 4.7 — Розташування гідроксильних груп у ланках целюлози конформації С1 (екваторіальне) і 1С (аксіальне)

На відміну від крохмалю (амілози), макромолекули якого побудовані з ланок α -D-глюкопіранози, у целюлози конформація ланок забезпечує витягнуту конформацію ланцюга відповідно до стереохімічної формули. Вважається, що у природних волокнах ланки целюлози не плоскі, а приймають найбільш стійку для глюкопіранозного циклу конформацію С1 (рис. 4.8).

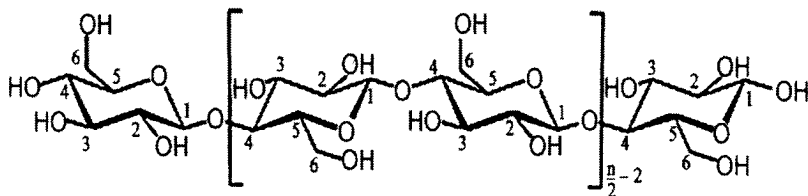


Рис. 4.8 — Макромолекула целюлози

Витягнута конформація ланцюга целюлози закріплюється внутрішньомолекулярними водневими зв'язками, а також міжмолекулярною взаємодією, як буде показано далі.

Жорстка конформація глюкопіранозного циклу допускає лише деяке варіювання в зчленуванні ланок за допомогою глікозидних зв'язків і обертання груп CH_2OH навколо зв'язку $\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(5)}$ (поворотну ізомерію). Проте в деяких випадках, наприклад, в розчинах, в ході хімічних реакцій, можливий перехід ланок в енергетично менш вигідну конформацію. Так, можливий перехід крісла C1 в більш реакційноздатну конформацію (перехід внаслідок гідролізу в конформацію напівкрісла, а в результаті термічної деструкції — в конформацію крісла 1C).

Більш стійкою є конформація «крісла». Розглянемо її на прикладі циклогексану C_6H_{12} . У цій конформації макромолекули целюлози мають меншу внутрішню енергію, а атоми вуглецю розміщені по три у двох паралельних площинах, перпендикулярно до яких проходить вісь симетрії третього порядку. Таке ж розташування спостерігається і в молекулах циклогексану (рис. 4.9).

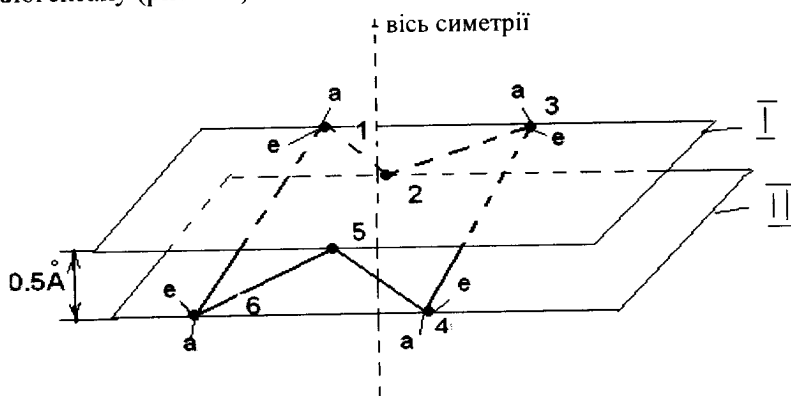


Рис. 4.9 — Аксіальне (а) та екваторіальне (б) розташування зв'язків $\text{C}-\text{H}$ в молекулі циклогексану

Відстань між площинами I і II становить близько $0,5\text{\AA}$. Зв'язок C—H та C—OH можуть мати або аксіальне розташування (паралельно осі симетрії), або перпендикулярне (екваторіальне), точніше під кутом симетрії $109,5^\circ$.

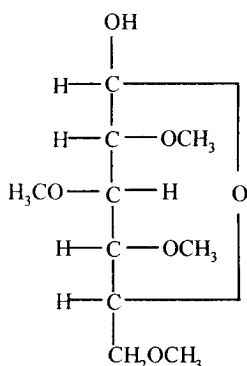
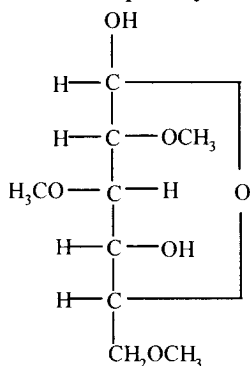
В конформації C1 гідроксильні групи знаходяться в екваторіальному, а у 1C — в аксіальному положенні. Це приводить до того, що конформації мають різну реакційну здатність. В екваторіальному положенні (конформація C1), гідроксильні групи мають підвищену реакційну здатність, тому що стеричні, або просторові умови здійснення реакції більш вигідні. Тому для піранозного кільця целюлози конформація C1 більш вигідна і найбільш характерна для хімічних реакцій, зокрема реакцій етерифікації.

Конформації глюкопіранозних ланок целюлози, а також конформації її ланцюгів, вивчають за допомогою рентгено-структурного аналізу, інфрачервоної- та ЯМР-спектроскопії, конформаційного аналізу. Експериментальні дані і результати розрахунків показують, що в ланцюзі целюлози кут, утворений валентними зв'язками атома кисню глікозидного зв'язку (кут C(1) – O – C(4)), перевищує нормальний валентний кут атома кисню. Отже, ланцюг целюлози перебуває не в гранично витягнутому стані, а в дещо «зігнутий» формі. При цьому створюються необхідні відстані для утворення внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків. У результаті виникнення міцних регулярних міжмолекулярних H-зв'язків жорсткі витягнуті ланцюги целюлози утворюють високовпорядковану надмолекулярну структуру — кристалічну решітку.

4.3 Середні елементарні ланки макромолекули целюлози

Вперше у 1819 році французький хімік Анрі Браконно́ та російський вчений Ф. Фогель виявили, що внаслідок кислотного гідролізу целюлоза утворює тільки молекули D-глюкози. Але

довго не могли встановити, як саме молекули глюкози з'єднані в целюлозі між собою, і лише у 1825 р. російський хімік Герман Іванович Гесс довів, що целюлоза складається з β -D-глюкопіранозних одиниць, отримавши після метилювання триметилглюкопіранозу:



2,3,6-триметилглюкопіраноза 2,3,4,6-тетраметилглюкопіраноза

Хеуорс пізніше перегонкою у вакуумі довів, що в результаті метилювання целюлози отримують наступні продукти: 99% 2,3,6-триметилглюкопіранози і близько 0,5% виходу має продукт 2,3,4,6-тетраметилглюкопіраноза.

Гідроксили, які беруть участь в реакції метилювання, надають целюлозі слабокислі властивості та обумовлюють реакції етерифікації, причому внаслідок реакції етерифікації одержують етери з трьома замісниками. Тобто в кожному елементарному ланцюгу міститься тільки три гідроксильні групи, що підтверджує циклічну (піранозну) будову елементарної ланки целюлози. Таким чином, реакцією метилювання целюлози доведено, що гідроксил біля 4-го атома вуглецю найбільш стійкий до реакції метилювання. Порівняна стійкість целюлози до метилювання свідчить про піранозну структуру ланки целюлози, тобто про наявність внутрішнього

містка між 1-м і 5-м атомом вуглецю. Піранозні кільця з'єднані між собою глікозидним зв'язком 1-4.

Під час метилювання целюлози метилюються гідроксильні зв'язки біля 2, 3, і 6 атомів вуглецю, а глікозидний зв'язок 1-4 не підлягає метилюванню. Передостаннім продуктом гідролізу целюлози є *целобіоза* — $C_{12}H_{22}O_{11}$ (рис. 4.10), яка має два

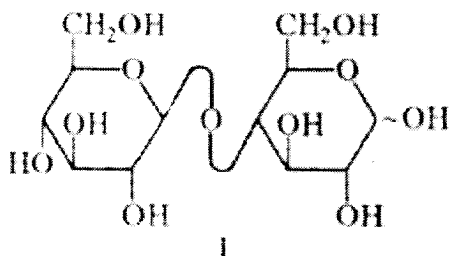
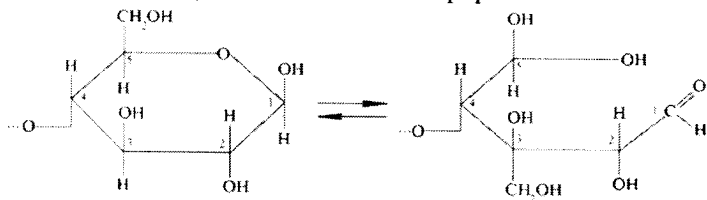


Рис. 4.10 - Целобіоза

залишки D-глюкози, які з'єднані між собою β -глікозидним зв'язком. Цей зв'язок стійкий до дії ферментів мальтози, що підтверджено інфрачервоною спектроскопією.

4.4 Кінцеві ланки в макромолекулі целюлози

Дві кінцеві ланки ланцюга макромолекули целюлози відрізняються від середніх ланок. Ліва ланка містить, у порівнянні з тими, які містяться посередині, додатковий гідроксил біля четвертого вуглецевого атома. Права кінцева ланка має біля першого вуглецевого атома напівацетальну групу, яка може існувати в альдегідній формі:

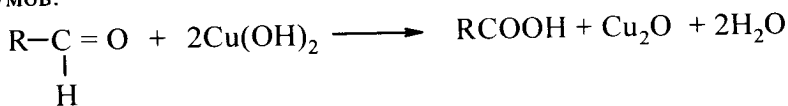


Напівацетальна група правої ланки целюлози у водному середовищі може існувати в альдегідній формі, на відміну від лівої ланки. Гідроксил біля першого вуглецевого атома

називають глікозидним або напівацетальним і він відрізняється від усіх інших своїми особливими властивостями. Він здатний метилюватися метанолом, при цьому зникають альдегідні властивості целюлози, які знову відновлюються під час видалення метилу в процесі гідролізу. Наявність тільки однієї альдегідної групи на всю макромолекулу целюлози дає можливість приблизно визначити кількість та розміри макромолекул в різноманітних целюлозних матеріалах шляхом визначення його відновлювальної здатності.

Відновлювальна здатність характеризується мідним числом.

Мідним числом називається кількість міді в грамах, яка відновлюється із двохвалентного стану в одновалентний і осаджується у вигляді закису міді під час взаємодії 100 грамів абсолютно сухої целюлози з реактивом Фелінга за стандартних умов:



Зазвичай, чим більше коротких макромолекул в целюлозному матеріалі, тим мідне число буде більшим. Тому природні целюлози мають дуже низьке мідне число, на рівні 0,1 грамів; а мідне число технічних целюлоз становить 2...5 грамів.

Відносно будови целюлози можна зробити такі висновки:

1. Целюлоза — це жорсткий ланцюговий полімер стереорегулярної будови.
2. Елементарною ланкою макромолекули целюлози є залишок глюкози, що підтверджено гідролізом целюлози з утворенням 99% D-глюкози від теоретичного значення.
3. Кожна середня ланка целюлози містить тільки три гідроксили, один з яких первинний у C₆ та два — вторинні - у C₂ і C₃.

4. Елементарні ланки мають піранозну форму, які з'єднані β -глікозидним зв'язком 1-4. Всі глікозидні зв'язки практично рівноцінні.
5. Целюлоза містить альдегідну відновлювальну групу в правій кінцевій ланці, що доведено відновленням міді за реакцією з реактивом Фелінга і характеризується мідним числом.
6. Існує вісім конформацій целюлози: дві конформації «крісла» і шість — «ванни». Конформація C1 є найбільш енергетично вигідна.

4.5 Водневий зв'язок у целюлозі

Водневим зв'язком називається особливий вид міжмолекулярної взаємодії, яка здійснюється між атомами водню та іншими електронегативними атомами (O, N, F, Cl, тощо). Енергія водневого зв'язку перебуває в інтервалі між енергією хімічного зв'язку і силами Ван-дер-Ваальса та становить 1...10 ккал/моль (4 – 40 кДж/моль).

Водневий зв'язок у макромолекулі целюлози обумовлений наявністю в кожній елементарній ланці трьох гідроксильних груп. При цьому у макромолекулі целюлози розрізняють внутрішньомолекулярний і міжмолекулярний водневий зв'язок.

Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок утворюється між: а) воднем гідроксильної групи біля третього (C₃) атома вуглецю та киснем, який міститься в піранозному кільці сусідньої ланки (зв'язок O₃H...O₅) (рис. 4.11, а); б) між киснем гідроксильної групи біля шостого атома вуглецю групи CH₂OH і воднем гідроксильної групи біля другого атома вуглецю сусідньої ланки O₍₂₎H...O₍₆₎; в) зв'язок між гідроксилом 6-го атома вуглецю та киснем у піранозному кільці (рис. 4.11,а).

Міжмолекулярний водневий зв'язок (рис. 4.11,б) між сусідніми макромолекулами целюлози можливий між воднем і киснем гідроксильних груп однієї та іншої макромолекули.

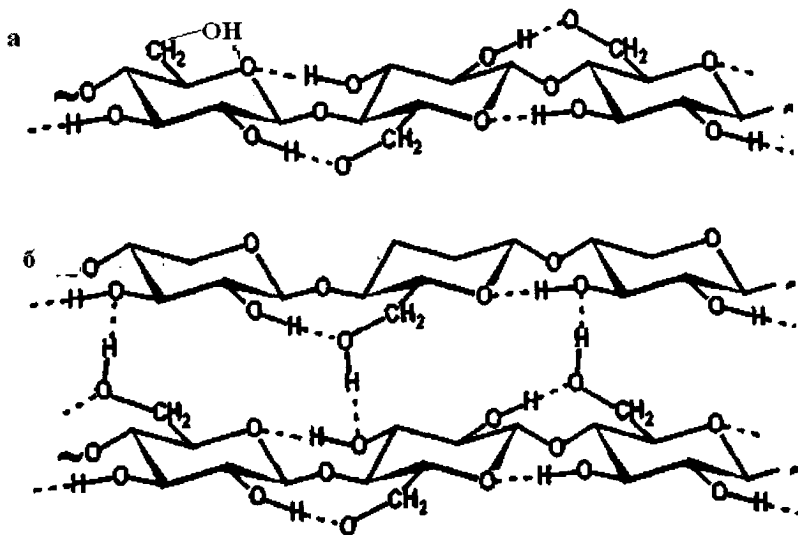


Рис. 4.11 — Внутрішньомолекулярні (а) і міжмолекулярні (б) водневі зв'язки в молекулах целюлози

До міжмолекулярних зв'язків відносять, головним чином, зв'язки;

а) $O_6H \dots O_3$ - зв'язок між воднем CH_2OH -групи одного ланцюга і киснем OH -групи біля 3-го атома вуглецю іншого ланцюга;

б) допускають також існування зв'язку $O_6H \dots O_5$ - зв'язки між CH_2OH -групою одного ланцюга і киснем піранозного кільця іншого ланцюга;

в) можливий зв'язок $O_6H \dots O_4$ - зв'язок між воднем CH_2OH -групи одного ланцюга і глікозидним киснем сусіднього ланцюга.

Крім водневих зв'язків, між макромолекулами целюлози діють сили Ван-дер-Ваальса, які, на відміну від валентних сил, відносять до слабких далекодіючих сил з енергією до 1 ккал/моль. Велика кількість гідроксильних груп в макромолекулі целюлози зумовлює високу сумарну енергію водневих зв'язків. Водневі зв'язки між ОН-групами утворюються внаслідок зближення їх атомів кисню на відстань 0,25...0,28 нм.

На відстанях близько 0,27...0,28 нм утворюються «слабкі» зв'язки, а на відстанях близько 0,25-0,26 нм — «сильні» водневі зв'язки. Існування міжмолекулярних Н-зв'язків, що розрізняються за міцністю, пояснюється особливістю набрякання і розчинення целюлози — слабка набрякання у воді, сильніше в лугах і можливість необмеженого набрякання (розчинення) в комплексних розчинниках целюлози. Водневий зв'язок має велике значення у таких продуктах як наноцелюлоза.

Внутрішньомолекулярні водневі зв'язки в межах одного ланцюга і міжмолекулярні водневі зв'язки між сусідніми глюкопіранозними ланками додають жорсткості макромолекулі целюлози.

Існування поворотної ізомерії в результаті обертання СН₂ОН-груп навколо зв'язків C₍₆₎ — C₍₅₎ обумовлює можливість перерозподілу Н-зв'язків.

Водневі зв'язки вивчаються методом інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектр целюлози у діапазоні валентних коливань гідроксильних груп має широку інтенсивну смугу поглинання з максимумом в області 3400 см⁻¹, що відповідає коливанням ОН-груп, сполучених Н-зв'язками. Ця смуга утворюється накладанням окремих смуг поглинання ОН-груп, Н-зв'язків різного типу, які беруть участь в утворенні молекули. Тому спектри різної целюлози в даній області можуть

відрізнятися один від одного. Проте ідентифікація смуг окремих типів Н-зв'язків є складним завданням. Максимум виникає за частоти коливань близько 3650 см^{-1} і є дуже слабким, або відсутнім, що вказує на відсутність вільних гідроксильних груп. Таким чином, практично всі гідроксильні групи целюлози беруть участь в утворенні водневих зв'язків.

Для оцінки міцності Н-зв'язків з метою порівняння зразків целюлози розраховують відносно інтегральну інтенсивність (відношення площ, обмежених кривою в областях смуг поглинання), користуючись внутрішнім стандартом — смугою поглинання C-H -груп у молекулі целюлози в області 2900 см^{-1} . Енергію Н-зв'язків оцінюють за положенням максимуму смуги поглинання.

Водневі зв'язки в молекулі целюлози мають дуже важливе значення. Вони визначають фізичну структуру целюлози (форму макромолекул, фазові і релаксаційні стани, надмолекулярну структуру) і впливають на всі властивості целюлози — фізичні, фізико-хімічні і хімічні (хімічну реакційну здатність).

В молекулі целюлози у твердому стані виникає регулярна система Н-зв'язків і, внаслідок цього, кристалічна решітка, утворюються мікрофібрили, фібрили і клітинна стінка в цілому. Через високу енергію, яка зумовлена Н-зв'язками і перевищує міцність ковалентних зв'язків у макромолекулах, плавлення целюлози неможливе і за нагрівання відбувається деструкція. Висока енергія когезії ускладнює підбір розчинників. Виділена з деревини целюлоза розчиняється лише у деяких розчинниках, енергія міжмолекулярної взаємодії яких перевищує енергію когезії целюлози. Утворення Н-зв'язків між ланцюгами целюлози і молекулами води має важливе значення під час поглинання целюлозою гігроскопічної вологи в процесі виробництва паперу. Спрощену схему значення ролі водневого

зв'язку у виробництві паперу на папероробній машині (ПРМ) можна подати наступним чином (рис. 4.12).

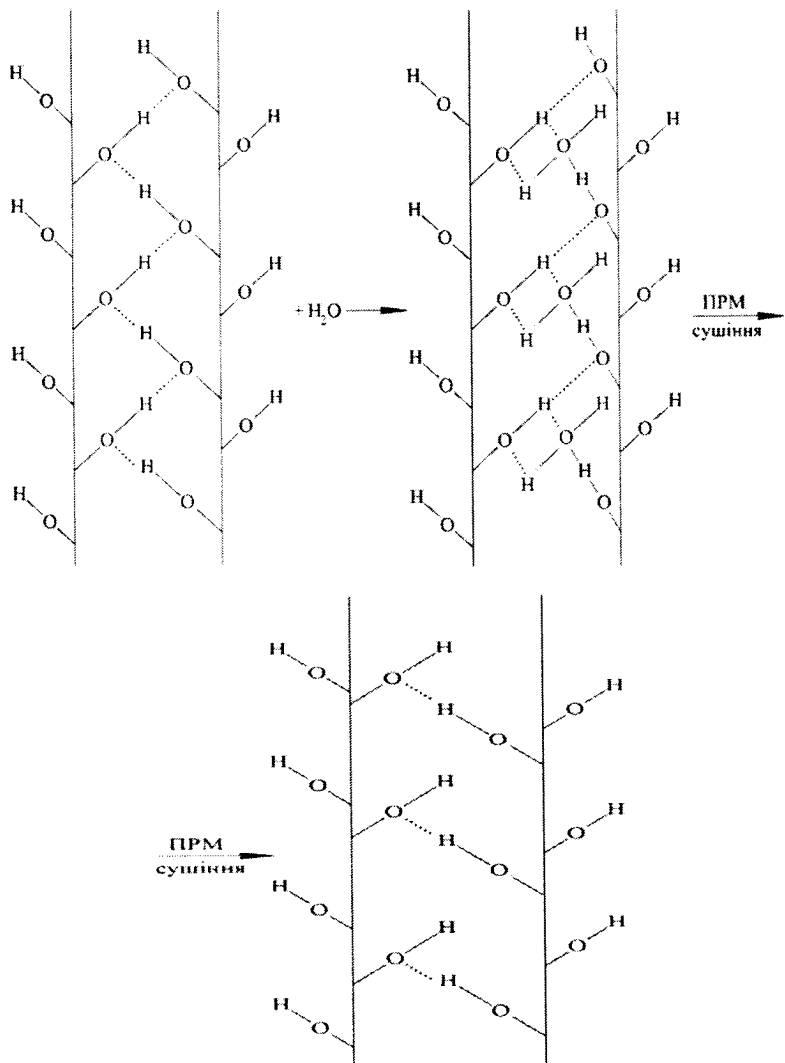


Рис. 4.12 - Роль водневого зв'язку у виробництві паперу на папероробній машині

Внаслідок набрякання целюлозних волокон у гідророзбивачі вода всмоктується вволокнами целюлози, вони набрякають і зв'язок між окремими макромолекулами стає менш міцним. В процесі формування паперового полотна на сітковому столі ПРМ основна частина води втрачається (відсмоктується) із паперової маси. Цей процес втрати волоконном води продовжується у пресовій частині ПРМ, а потім в сушильній її частині. У процесі сушіння паперу на папероробній машині вода випаровується і між макромолекулами целюлози знову утворюється міцний водневий зв'язок. Якщо порівняти силу міжмолекулярної взаємодії з енергією хімічних зв'язків:

| | |
|-------|------------------|
| C — H | 62,8 ккал/моль |
| C — C | 85,5 ккал/моль |
| C = C | 101,1 ккал/моль, |

то виявиться, що енергія водневого зв'язку $H \cdots OH$ порівняно невелика (1...10 ккал/моль). Але з урахуванням того, що в кожній елементарній ланці целюлози міститься три гідроксильні групи, які здатні утворювати водневий зв'язок, і кожна макромолекула має 500...1000 елементарних ланок, то енергія водневого зв'язку на кожному макромолекулу целюлози буде дорівнювати: $3 \times (500 \dots 1000) \times (1 \dots 10)$ ккал/моль = 15... 30 тис. ккал (60...120 МДж). Така велика енергія водневих зв'язків у целюлозі забезпечує кінцеву міцність паперу і картону.

Висока енергія H-зв'язків, особливо у кристалічних ділянках, знижує хімічну реакційну здатність целюлози, роблячи вирішальний вплив на швидкість дифузії реагентів в целюлозне волокно. Механічні властивості технічної целюлози і паперового аркуша визначаються міжволоконними зв'язками, що виникають, зокрема, в результаті утворення H-зв'язків між макромолекулами целюлози на поверхнях фібрил і волокон.

Поверхня целюлозних волокон за рахунок гідроксильних груп має негативний електричний заряд. У процесі формування

паперового полотна на папероробній машині для перезарядження часток целюлози додають сульфат алюмінію, поліаміни та інші хімічні допоміжні речовини.

4.6 Надмолекулярна структура целюлози

Надмолекулярна структура є одним із тих факторів, який визначає властивості целюлози. В цілому целюлоза має добре розвинену надмолекулярну структуру і більш чи менш міцні ділянки у вигляді пучків макромолекул, фібрил, мікрофібрил та інших надмолекулярних утворень. Для целюлози, як і для інших полісахаридів кристалічної будови, характерна структурна неоднорідність, тобто наявність областей з високо впорядкованим кристалічним розташуванням макромолекулярних ланцюгів та областей з крихким, аморфним їх розташуванням. За хімічним складом усі види целюлози не відрізняються від природної, різниця тільки в будові, тобто розташуванні макромолекул у кристалічній решітці целюлози.

В залежності від походження та характеру обробки целюлозного волокна співвідношення кристалічних і аморфних ділянок целюлози буде змінюватись.

Як показав аналіз рентгенограм, целюлоза характеризується різними надмолекулярними структурами, які називаються Cell I, Cell II, Cell III, Cell IV і Cell X (рис. 4.13).

Аналіз рентгенограм свідчить про те, що в різних природних целюлозах, таких як бавовна, льон, коноплі, рамі, спостерігається однакова кристалічна структура, яка називається Cell I (природна целюлоза). Розрізняють рентгенограми Cell II, яка відрізняється від Cell I. Cell II називають ще „гідратцелюлоза”, але це не зовсім точна назва, тому що вона не містить зв'язаної H_2O . Термін гідратцелюлоза увів англійський дослідник Джон Мерсер, який у 1844 р. відкрив процес покращення властивостей бавовняних ниток та тканин шляхом

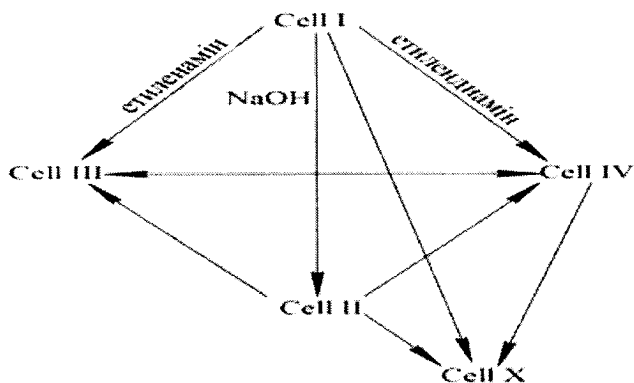


Рис. 4.13 - Надмолекулярні структури целюлози

їх обробки розчином NaOH концентрацією 12-25% з наступним відмиванням лугу. Cell II (гідратцелюлозу) отримують хімічною регенерацією, яка складається із розчинення целюлози I в розчиннику, а потім осадженням у воду. Такими розчинниками є розчини комплексів важких металів та амінів, в основному мідноаміачні комплекси (реагент Швейцера, також відомий як куоксам) або куприетилендіамін, тіоціанат аміаку або аміну, тіоціанат гідразину, хлорид літію/N,N-диметилацетамід, та N-метилморфолін-N-оксид/вода. Cell II отримують також мерсеризацією — процесом, названим на честь винахідника Джона Мерсера. Цей процес складається із просочування природної целюлози концентрованим розчином гідроксиду натрію концентрацією від 12 до 25% та отримання целюлози II після видалення розчинника. Інші реактиви, наприклад, азотна кислота (65 %), також здатні конвертувати природну целюлозу в целюлозу II. Деякі нетипові бактерії здатні до біосинтезу целюлози II. Cell II знаходить широке застосування в процесах отримання етерів та естерів, віскозних волокон та мідноаміачних плівок (целофан).

В процесі мерсеризації незворотно змінюється фізичний вигляд матеріалу — він стає шовковистим (завдяки підсиленню відбивання світла). Цей процес широко застосовується у хімічній і текстильній галузях. При цьому у целюлозному волокні відбувається перетворення кристалічної решітки Cell I у решітку Cell II через проміжну адитивну сполуку — лужну целюлозу або алкаліцелюлозу, яка після промивання перетворюється у Cell II — гідратцелюлозу.

Cell II — відрізняється від Cell I підвищеною здатністю сорбувати воду і барвники, більшою дифузією реагентів та більшою швидкістю процесу гідролізу, більшою реакційною здатністю целюлози. Cell II має меншу щільність і кристалічність, ніж Cell I. Cell II, друга по вивченості, існує в моноклінній формі $P2_1$ ($a = 8.10 \text{ \AA}$, $b = 9.03 \text{ \AA}$, $c = 10.31 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, та $\gamma = 117.10^\circ$). Під час конверсії Cell I в Cell II гідроксильні групи обертаються з *tg* до *gt* конформації (рис. 4.14), що потребує змін у водневих зв'язках.

Три найбільш вірогідні просторові позиції гідроксиметильних груп в молекулі целюлози визначаються просторовим розміщенням $O_6 - C_6$ зв'язку по відношенню до зв'язків $O_5 - C_5$ та $C_4 - C_5$. Ці три конформації називаються відповідно *gt*, *gg* і *tg* (рис. 4.14).

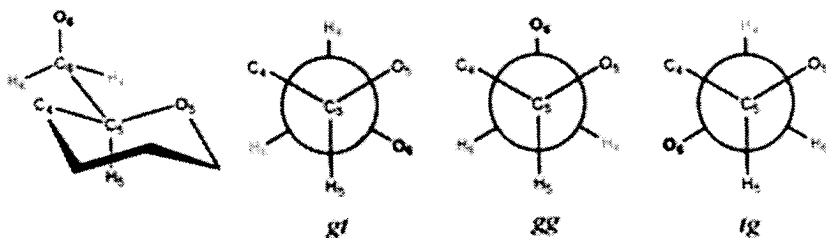


Рис. 4.14 — Три найбільш вірогідні конформації гідроксиметильних груп

На відміну від целюлози Cell I, яка має паралельне розташування ланцюгів, у целюлози II розташування антипаралельне, що призводить до більшої стабільності структури, роблячи її більш придатною для текстильної та паперової промисловості. Конверсія целюлози I в II вважається незворотною, але відомі випадки часткової регенерації I з II.

Якщо Cell I і Cell II обробити аміаком (газом чи рідиною) або різними амінами, то утвориться Cell III після видалення розчинника. Форма целюлози Cell III може бути одержана із природної целюлози обробкою рідким аміаком або безводним етиленаміном. Cell III відрізняється від Cell I підвищеною реакційною здатністю, наприклад — гідрофільністю, і має меншу щільність, ніж Cell I.

Cell III залежить від початкової сировини, Cell I чи II, таким чином можливе утворення Cell III_I або III_{II}. Їх будова подібна, за виключенням меридіальних напруженостей. Cell III_I існує в моноклінній P2₁ формі ($a = 4.450 \text{ \AA}$, $b = 7.850 \text{ \AA}$, $c = 10.31 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, та $\gamma = 105.10^\circ$) з одним ланцюгом на комірку, показуючи паралельне розташування, як і в Cell I. Однак гідроксиметильні групи знаходяться в конформації gt, а водневі зв'язки подібні до целюлози Cell II.

Точна структура целюлози III_{II} ще не встановлена, але нещодавні спектроскопічні дослідження показують, що целюлоза III_{II} є неупорядкованою структурою. Ця структура, в основному, складається з кристалічної форми (просторова група P2₁; $a = 4.450 \text{ \AA}$, $b = 7.640 \text{ \AA}$, $c = 10.36 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, та $\gamma = 106.96^\circ$), в якій один ланцюг розташований антипаралельно, а друга структура, як видно з ЯМР досліджень (просторова група P2₁; $a = 4.450 \text{ \AA}$, $b = 14.64 \text{ \AA}$, $c = 10.36 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, та $\gamma = 90.05^\circ$). Крім того, форми Cell III_I та III_{II} можуть повертатися до своєї початкової структури після нагрівання у вологому середовищі.

Поліморфи Cell IV_I і Cell IV_{II} утворюються після нагрівання целюлози III_I та III_{II}, відповідно, до 260 °С в гліцерині. Ці форми також можуть повертатися до Cell I та Cell II. Було показано, що целюлоза IV існує в первинних стінках клітин. Cell IV одержують також обробкою бавовняної целюлози етилендіаміном.

Cell III, Cell IV та Cell X як кінцеві продукти широкого застосування поки не отримали.

Надмолекулярна будова целюлози залежить від умов технологічних операцій отримання целюлози із рослинної сировини після лужного предгідролізу, варіння, вибілювання. Наявність кристалічних ділянок в целюлозі обумовлює високу механічну міцність та нерозчинність волокон за рахунок сильної міжмолекулярної взаємодії між гідроксильними групами та атомами водню (і це пояснює щільне пакування макромолекул целюлози). Аморфна частина обумовлює набрякання та реакційну здатність целюлози за рахунок легшого проникнення води та хімікатів у целюлозне волокно.

Структурна неоднорідність целюлози, окрім рентгеноструктурного аналізу, також визначається наступними фізико-хімічними методами:

- 1) інфрачервоною спектроскопією;
- 2) сорбцією йоду (або води);
- 3) дейтеруванням (дейтерій заміщує водень тільки у тих гідроксильних групах, які не мають водневого зв'язку).

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що довжина найменшого кристалічного структурного елемента целюлози — *елементарної комірки* складає 10,3 Å, що відповідає довжині молекули целобіози. На основі кількісної обробки рентгенограм були сконструйовані можливі кристалічні комірки целюлози, з яких найкращою визнана *моноклінна модель Мейєра — Міша* (рис. 4.15):

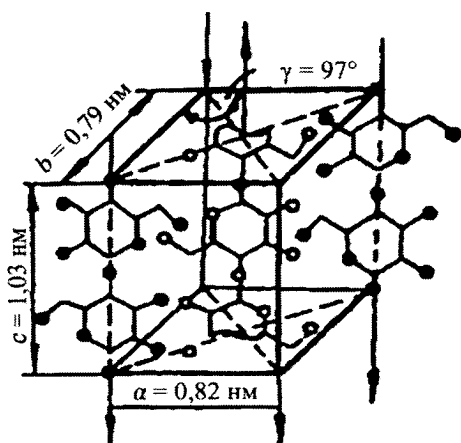


Рис. 4.15 - Моноклінна модель елементарної комірки Мейера — Міша

Целюлозні ланцюги молекули целобіози у моноклінній моделі Мейера – Міша розміщуються паралельно осі один до одного. При цьому мають взаємно протилежні напрями. Відстань між атомами вуглецю у зв'язку С — С дорівнює 1,34 Å. Відстань між атомами різних ланцюгів визначає характер тих сил, які утримують кристалічну решітку целюлози в тривимірному просторі. Найбільші сили (головних валентностей) діють вздовж поздовжньої осі елементарної комірки (у напрямі розміщення молекули целобіози).

Між ребрами елементарної комірки по осі а, які перебувають на відстані $a = 0,82$ нм (8,2 Å), піранозні кільця сусідніх молекул целобіози перебувають на відстані 0,25 нм (2,5 Å), що обумовлює утворення сильних водневих зв'язків між ними. В іншому напрямі (ось b) на відстані 0,79 нм (7,9 Å) між ланцюгами молекули целобіози діють більш слабкі сили Ван-дер-Вальса. З урахуванням моноклінної моделі елементарної комірки, будова клітини рослинної сировини буде мати наступний вигляд (рис. 4.16).

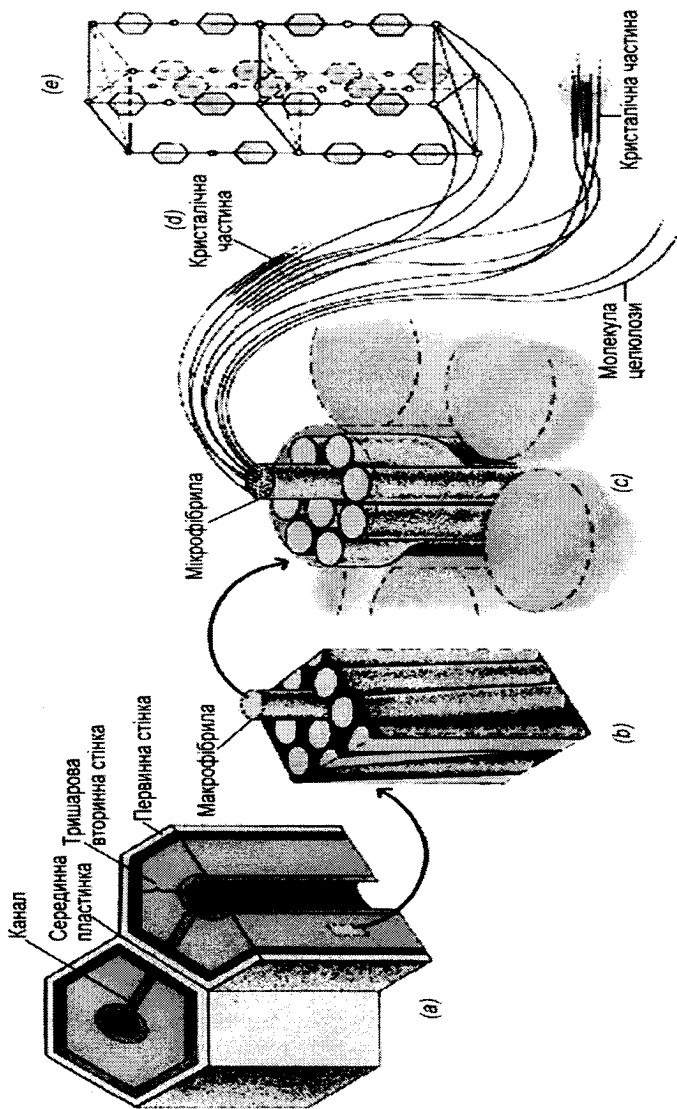


Рис. 4.16 – Будова клітини рослинної сировини

В процесі біосинтезу близько 36 окремих макромолекул целюлози угруповуються в елементарні фібрили, які мають поперечний розмір близько 5 нм, в залежності від джерела утворення целюлози. Клітинна стінка містить приблизно 15 млн. елементарних фібрил. Елементарні фібрили об'єднуються у фібрили діаметром 20-50 нм. Завдяки наявності гідроксильних груп утворюється велика кількість переплетених молекул. Макромолекули целюлози у клітинних стінках мають відповідне взаємне розташування, яке створює надмолекулярну структуру целюлози. Найменшим елементом кристалічної структури целюлози є так звана елементарна комірка, довжина якої відповідає довжині молекули целобіози і дорівнює 10,3 Å.

Елементарні комірки входять до складу макромолекул целюлози. Із макромолекул целюлози утворюються елементарні фібрили — міцели, а вони утворюють мікрофібрили і макрофібрили, в залежності від товщини пучка макромолекул, які входять до їх складу (рис. 4.16). Тому можна сказати, що целюлозна фібрила — це пучок макромолекул целюлози, який орієнтований в одному напрямку. Як правило, цей напрям відповідає осі волокна, або фібрила розташовується по спіралі навкруг волокна. Процес фібриляції волокон призводить до зменшення поперечного розміру волокон, що сприяє зміцненню паперового листа.

Макрофібрили можна побачити в оптичному мікроскопі, мікрофібрили і елементарні фібрили — тільки у електронному мікроскопі. Фібрили (мікрофібрили) містять зони з високим ступенем впорядкованості макромолекул — так звані кристалічні ділянки, а також зони із невпорядкованим розташуванням макромолекул — так звані аморфні ділянки.

Явище угруповання відбувається переважно за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, внутрішньо- та зовнішньо-молекулярних

зв'язків. Якщо кінцеві комплекси не порушуються, то вони можуть утворювати необмежену кількість мікрофібрил, що мають обмежену кількість дефектів і аморфних ділянок. Була запропонована низка моделей ієрархії мікрофібрил з метою опису надмолекулярної структури целюлози, які включають кристалічну структуру, розміри та дефекти кристалів, структурні показники аморфних ділянок, розміри волокнистих утворень і т.д. Ці моделі відрізняються переважно в описі організації та поширення аморфних чи менш впорядкованих ділянок в мікрофібрилі. Прийнято вважати, що аморфні ділянки поширені у вигляді ланцюгових зміщень на сегментах вздовж елементарних фібрил. У впорядкованих ділянках целюлозні ланцюги щільно сформовані в кристали, які стабілізуються більш складними і сильними водневими зв'язками. Водневі зв'язки та молекулярне розміщення в целюлозі можуть сильно різнитися, що може давати початок для целюлозних поліморфів та аломорфів, залежно від відповідного джерела, методу отримання чи обробки. Шість конвертованих один в один поліморфів целюлози було визначено як структури I, II, III_I, III_{II}, IV_I та IV_{II}.

Вважається, що природна целюлоза має одну кристалічну структуру целюлозу Cell I, але відоме існування двох поліморфів під назвами I α та I β , які було встановлено в 1984р. методом поперечної поляризації зразка. В залежності від походження целюлози, ці два поліморфи існують в різних співвідношеннях: I α домінує в целюлозі з бактерій та водоростей, а обидві I α та I β присутні у целюлозі вищих рослин.

В обох структурах I β та I α целюлозні ланцюги мають паралельну конфігурацію, але мають відмінність у вигляді водневих зв'язків, яка свідчить про різницю кристалічної будови. I α відповідає триклінній P1 комірці ($a = 6.717 \text{ \AA}$, $b = 5.962 \text{ \AA}$, $c = 10.400 \text{ \AA}$, $\alpha = 118.08^\circ$, $\beta = 114.80^\circ$, та $\gamma = 80.37^\circ$), яка

містить лише один ланцюг на комірку. Тоді, як $I\beta$ існує в моноклінній $P2_1$ комірці, що містить два целюлозних ланцюги на комірку ($a = 7.784 \text{ \AA}$, $b = 8.201 \text{ \AA}$, $c = 10.38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, та $\gamma = 96.5^\circ$). Целюлоза I (α і β) має шари, які розташовані паралельно та гідроксиметильні групи в tg конформації. Таким чином, їх Об атом направлений до гідроксильних груп атома O2 сусіднього залишку, що утворює другий водневий зв'язок між залишками. Якщо целюлоза зігнута в ортогональній площині до водневих зв'язків, то утворюється горизонтальне розміщення шарів один до одного. Кут згинання 39° є достатнім для викликання конверсії $I\alpha$ в $I\beta$, особливо, коли вигин шарів мікрофібрил моделюється у вигляді концентричних круглих дуг. Необхідною умовою є те, що всі мікрофібрили, створені кінцевими комплексами, мають бути різко закручені перед утворенням паралельної конфігурації по відношенню до внутрішньої стінки клітин. Таким чином, кристалічна форма найбільш імовірно буде сильно змінена перед тим, як целюлоза буде з'єднана із клітинною стінкою. Така поліморфна різниця була вперше доведена ІЧ-спектроскопією та електронною дифракцією, в подальшому підтверджена методом ^{13}C ЯМР і поляризацією зразка.

4.7 Хімічні властивості целюлози

Будова целюлози свідчить про можливі напрями її хімічних реакцій і перетворень. Довга макромолекула целюлози може бути розщеплена на менші частинки, як за місцем глікозидних зв'язків 1-4, так і за місцем інших зв'язків, наприклад, C – C, O – H, міцність яких неоднакова. Зв'язки вуглець - кисень (C – O) існують як між окремими піранозними кільцями, так і всередині кожної елементарної ланки за місцем 1-5.

Дослідами показано, що найслабшим зв'язком є глікозидний зв'язок 1-4, а найміцнішим зв'язок C — C.

Деструкція або руйнування макромолекул целюлози призводить до зниження ступеня полімеризації і може бути викликана наступними факторами:

- 1) дією світла і тепла;
- 2) гідролітичною дією кислот при нагріванні (гідролітична деструкція);
- 3) дією окисників;
- 4) дією лугів за підвищених температур;
- 5) нагріванням до високих температур;
- 6) дією соляної кислоти;
- 7) ацетолізом (взаємодією з оцтовим ангідридом);
- 8) алкоголізом (дією спиртів);
- 9) дією різних ферментів, бактерій і грибків (біологічна деструкція целюлози).

Крім вищезазначених факторів, деструкція целюлози може відбуватися за рахунок механічного впливу на целюлозу, а також дією інших хімічних реагентів, наприклад, реакцією гідрогенолізу (дією водню в присутності каталізатора).

4.7.1 Фототермічна деструкція

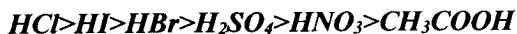
Під дією температури і світла спостерігається термічна деструкція макромолекул целюлози із розривом глікозидного зв'язку 1-4, що призводить до зменшення ступеня полімеризації целюлози. Вже за температури близько 100°C відбувається зміна деяких фізичних властивостей целюлози, вона стає темнішою, втрачає гнучкість, з'являється крихкість, хоча хімічні властивості не змінюються. Видима деструкція целюлози (обвуглення) починається за температури 160°C, хоча при цьому виділення газів не відбувається. Целюлозне волокно здатне витримувати короточасне нагрівання до 200...300°C. Нагрівання бавовни до 120...130°C протягом декількох місяців призводить до її повного обвуглення. Вважають, що

екзотермічний процес розкладу целюлози починається за температури 275°C, при чому температура реакції самовільно підвищується на 80°C і вище. Під час цієї фази розкладу целюлози виділяються всі основні продукти її розпаду: CO₂ (10...12%); CO (3...4%); CH₄ (0,2...0,4%); H₂O (30...35%); CH₃COOH (1... 3%); дьоготь (4... 9%); інші органічні речовини (5...10%); вугілля (30...40%).

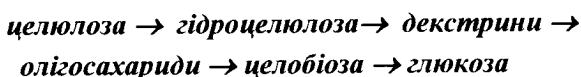
Дія світла (фотохімічна деструкція) руйнує плівки лаків целюлози, зменшує міцність матеріалів із целюлозних волокон. Експериментально доведено, що дія сонячного світла впродовж трьох місяців зменшує міцність бавовняних тканин на декілька відсотків.

4.7.2 Гідролітична дія кислот

Гідролітична деструкція (гідроліз) целюлози відбувається, як правило, під дією кислот. За реакційною активністю кислоти розміщені у наступний ряд:



Під час гідролітичної деструкції целюлози відбувається розщеплення глікозидного зв'язку 1-4, при цьому отримуємо продукти з різним СП. Тобто целюлоза перетворюється у її похідні з меншим ступенем полімеризації за наступною схемою:



Гідроцелюлоза (або целюлоза А) — це продукт часткового поверхневого гідролізу целюлози, який являє собою суміш мало зміненої целюлози з нерозчинними та частково гідролізованими у воді продуктами. При цьому суміш має нижчу міцність, підвищену гігроскопічність, підвищену кількість альдегідних

груп та підвищену розчинність у лугах (ступінь полімеризації гідроцелюлози становить близько 1000).

Декстрини — це продукти гіролізу целюлози зі ступенем полімеризації менше, ніж у гідроцелюлози (СП декстринів знаходиться в межах 10...30). Декстрини є продуктами розкладу довгих макромолекул целюлози. Вони мають більшу кількість альдегідних груп і розчинні у воді. Декстрини використовуються як проклеюючі речовини, наприклад, у технологічному процесі виготовлення паперу та картону.

Олігосахариди — це полісахариди зі ступенем полімеризації від 3 до 10. Відповідні олігосахариди мають специфічну назву: целотриоза (СП = 3), целотетроза (СП = 4), целопентоза (СП = 5), целогексоза (СП = 6). Олігосахариди розчинні в лугах і у воді.

Целобіоза — є передостаннім продуктом в гідролітичній деструкції целюлози і має СП = 2.

Глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) — є кінцевим продуктом гідролізу целюлози і крохмалю. Порівняння процесів гідролізу целюлози і крохмалю схематично наведено на рис. 4.17.

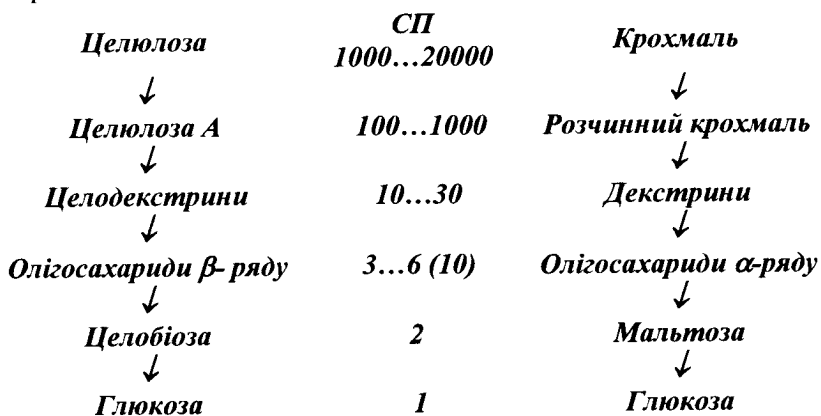
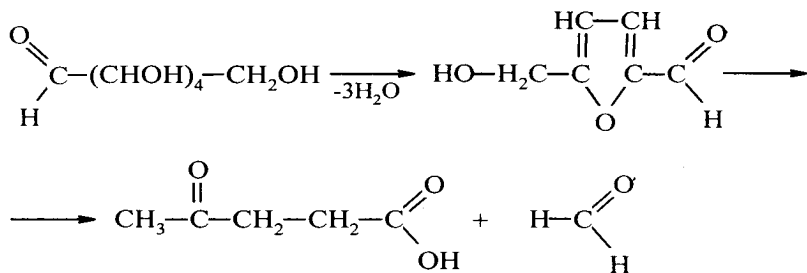


Рис. 4.17 – Схема утворення продуктів гідролізу целюлози і крохмалю

Часто реакція гідролізу супроводжується розпадом утвореної глюкози, яка в результаті дегідратації перетворюється в оксиметилфурфурол:



Внаслідок гідролізу целюлози концентрованими кислотами в умовах гострої нестачі води утворюються не моносахариди, а за рахунок процесу реверсії цукрів (протилежна гідролізу реакція) утворюються олігосахариди (СП = 3...6) і декстрини (СП = 10...30).

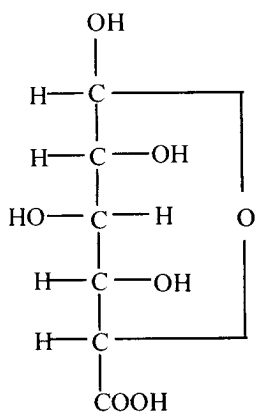
4.7.3 Дія окисників на целюлозу

Під дією різних окисників, перш за все кислот або кисню в присутності лугів, целюлозне волокно втрачає міцність і свою волокнисту структуру. При цьому воно отримує здатність розчинятись в розбавлених лугах. Волокно має високу відновлюючу здатність і дає характерні для альдегідів реакції. Так, реакцією целюлози з реактивом Фелінга визначається мідне число, яке характеризує кількість альдегідних груп, довжину макромолекул і, тим самим, ступень полімеризації целюлози.

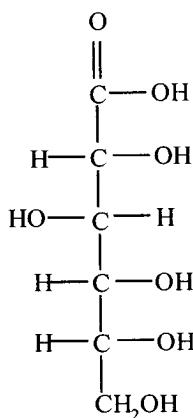
Крім того, усі препарати окисненої целюлози мають також кислі властивості, які проявляються у здатності реагувати з лугами, фарбуватися основними барвниками, але не фарбуватися кислими барвниками. За даними елементарного аналізу,

кількість кисню в окиснених препаратах целюлози збільшується у порівнянні з природною целюлозою.

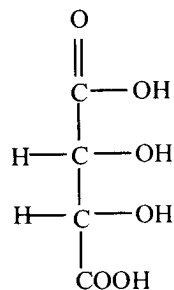
Окиснена целюлоза має технічну назву *оксицелюлоза*. Вона (так саме, як і гідроцелюлоза) є складною сумішшю чистої целюлози з продуктами її окиснювального розщеплення. Навіть простою обробкою лугом оксицелюлоза може бути розділена на целюлозу та результати її окиснення. Як препарати окиснення целюлози були виділені наступні кислоти: глюкуронова, глюконова і винна:



Глюкуронова кислота



Глюконова кислота

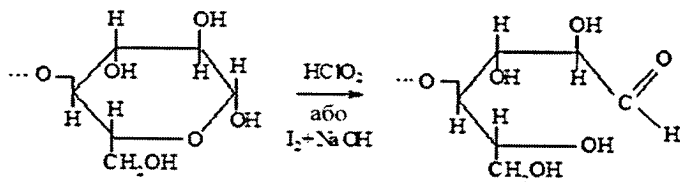


Винна кислота

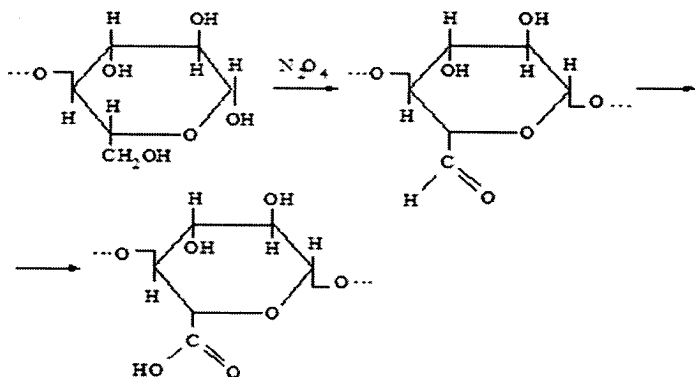
Процес окиснення целюлози є реакцією, в якій беруть участь усі функціональні групи: первинні та вторинні гідроксили, альдегідні групи, кисневі містки глікозидного зв'язку. Тому підбором відповідних окисників та умов окиснення можна провести вибіркове окиснення тих чи інших функціональних груп, тобто реакція може відбуватися за різними напрямками:

1-й напрям окиснення: можливо окиснити альдегідні групи целюлози в кислотні, тобто відбувається окиснення альдегідної

групи біля С1. При цьому інші первинні та вторинні гідроксильні групи та глікозидний зв'язок залишаються без змін. Таке окиснення можна здійснити під дією хлористої кислоти або йоду в присутності луку, що призводить до розриву піранозного кільця з утворення карбоксильної групи у першого вуглецевого атома – глюконової кислоти за реакцією:

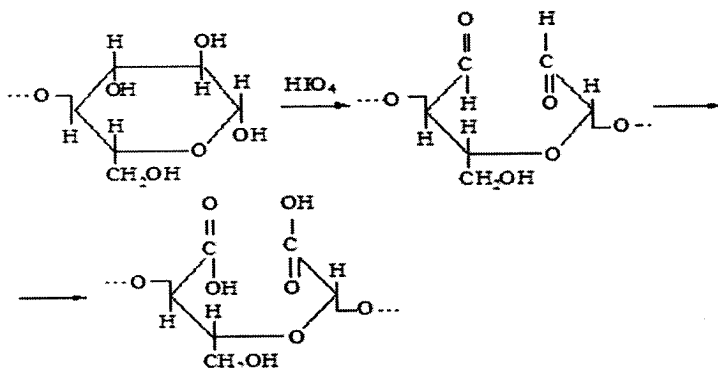


2-й напрям окиснення: можна окиснити тільки первинні гідроксильні групи біля С6, при цьому вторинні гідроксильні групи не беруть участі у реакції окиснення і целюлоза не підлягає деструкції. Таке окиснення проводиться з діоксидом азоту за безперервної циркуляції газу з утворенням глюкуронової кислоти:



Сучасними окисниками первинних гідроксильних груп є ТЕМПО – 2,2,6,6 – тетраметил-1-піперидиноксид, PINO – гідроксіфталімід, Охоне – калієва сіль персульфатної кислоти.

3-й напрям окиснення: відбувається окиснення тільки вторинних спиртових гідроксильних груп біля С2 і С3, при цьому первинні гідроксильні групи та глікозидні зв'язки не окиснюються. Таке окиснення проходить за участю йодної кислоти:



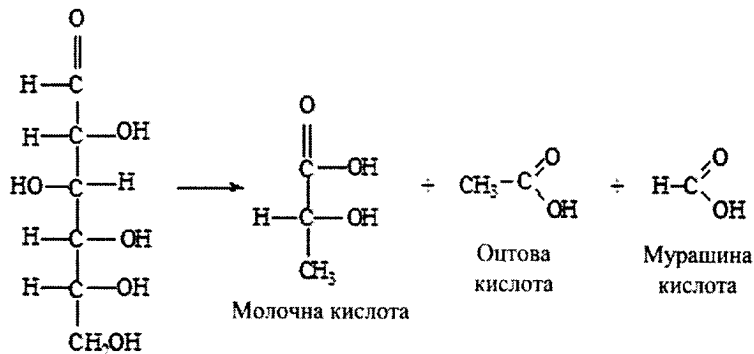
4.7.4 Розщеплення целюлози під дією лугів

Целюлоза відносно стійка до дії лугів. На цій стійкості базується натронний та сульфатний способи отримання целюлози, а також очищення целюлози від різноманітних домішок, наприклад, процес облагороджування целюлози, який дозволяє розчинити геміцелюлози і мінеральні речовини та перевести їх до розчину. Луги не завдають целюлозі значних змін, навіть за підвищення температури до 160°C і відповідному високому тиску. Вищі температури призводять до розщеплення целюлози, особливо в присутності кисню повітря. На процес розщеплення целюлози лугом впливають такі фактори, як: концентрація лугу і кисню, тиск, температура і тривалість процесу. Розглянемо напрями взаємодії целюлози з лугом.

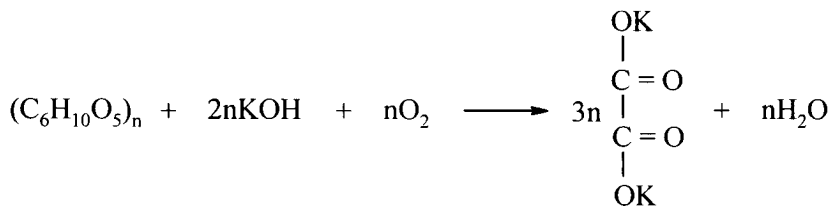
1-й напрям: внаслідок тривалого нагрівання целюлози за 180 °C з 15%-им розчином лугу вона утворює лужну целюлозу

або алкаліцелюлозу, яка після промивання перетворюється у Cell II — гідратцелюлозу із ступенем полімеризації до 1000.

2-й напрям: внаслідок нагрівання целюлози за 250 °C з лугом, який має концентрацію 20 %, отримують ряд органічних кислот: молочну, оцтову та мурашину. Деструкція целюлози за таких умов призводить до утворення D-глюкози, яка потім розкладається на названі продукти:



3-й напрям деструкції: у результаті сплавлення очищеної целюлози з лугами (частіше KOH) за температури 270...280 °C целюлоза перетворюється в калієві солі щавлевої кислоти (з виходом 90...92 %) за реакцією:



Цей метод був винайдений для отримання щавлевої кислоти із деревини. Щавлева кислота використовується для боротьби з накипом та іржею. Внаслідок дії лугів на целюлозу за високих температур утворюються аліфатичні речовини, в основному кислоти.

4.7.5 Дія на целюлозу соляної кислоти

Дія на целюлозу соляної кислоти призводить до утворення продуктів різного ступеня деструкції в залежності від концентрації соляної кислоти і температури. Так під дією сухого хлориду водню під тиском відбувається глибока деструкція целюлози з утворенням речовин, які мають характер декстринів (СП = 10...30) і легко гідролізуються розбавленою соляною кислотою до D-глюкози. Вважається, що внаслідок дії сухого хлориду водню відбувається розщеплення целюлози на молекули глюкозидхлориду, які потім омилюються невеликою кількістю води в D-глюкозу за наступною схемою (рис. 4.18).

Слабка соляна кислота (3...5 %) за кімнатної температури упродовж однієї години не чинить значного впливу на целюлозу. Але внаслідок тривалої дії відбувається помітне ослаблення міцності целюлозних волокон. Якщо ж кип'ятити таким розчином целюлозу впродовж двох діб, то целюлоза перетвориться на D-глюкозу. Соляна кислота концентрацією 35...40 % протягом однієї години не викликає значної зміни целюлозного волокна, але під час тривалої її дії целюлоза перетворюється в гідроцелюлозу (целюлозу А) із ступенем полімеризації до 1000. Якщо ж на целюлозу подіяти надконцентрованою соляною кислотою (40...42 %), вона повністю розчинить целюлозу, причому на першій стадії пройде процес її фізичного розчинення (без зміни стану волокна, без гідролізу), а на другій стадії під час тривалої її дії відбувається гідроліз целюлози до D-глюкози (впродовж декількох годин).

4.7.6 Ацетоліз целюлози

Ацетолізом називається процес розпаду речовин типу простих ефірів (етерів) на більш прості складові, який здійснюється оцтовим ангідридом у присутності сірчаної кислоти або хлориду цинку ($ZnCl_2$):

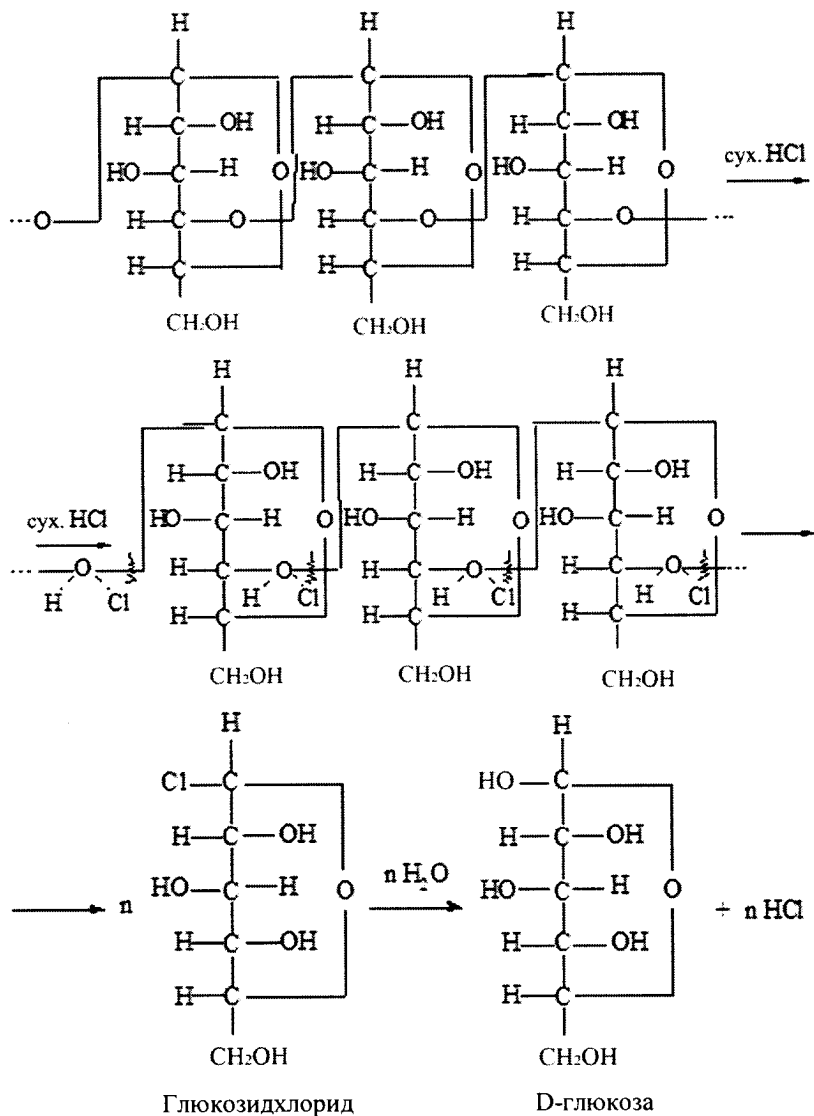
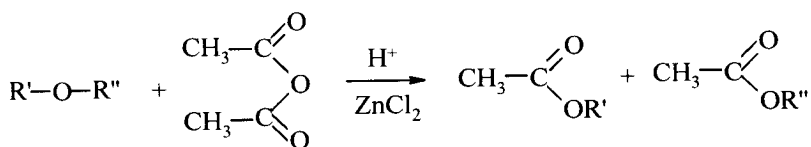
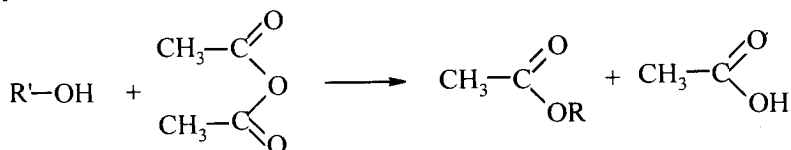


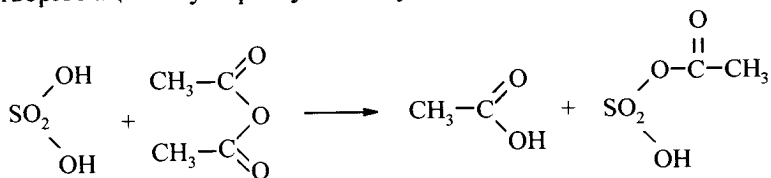
Рис. 4.18 – Деструкція целюлози під дією сухого хлориду водню



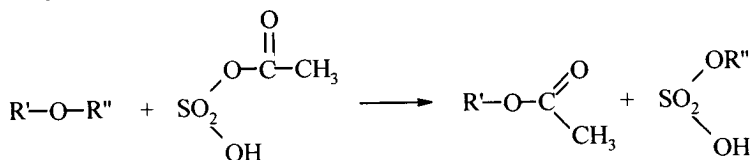
Внаслідок дії оцтового ангідриду в присутності сірчаної кислоти протікає процес не тільки ацетолізу, тобто деструкції глюкозидного зв'язку 1-4, але й паралельно з ним іде процес ацетилювання усіх трьох гідроксильних груп целюлози, які існують у кожному елементарному ланцюзі, за наступним рівнянням:



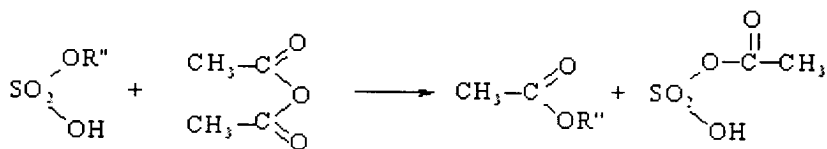
Таким чином, продукти ацетолізу завжди будуть ще і продуктами ацетилювання. Сульфатна кислота в цьому процесі є каталізатором, який у результаті взаємодії з оцтовим ангідридом утворює ацетилсульфатну кислоту:



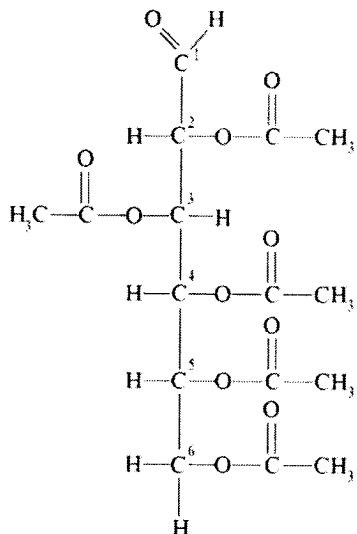
Отримана ацетилсульфатна кислота реагує з новими молекулами целюлози з утворенням естеру сірчаної кислоти:



Естер сірчаної кислоти реагує з оцтовим ангідридом з утворенням нових молекул ацетилсульфатної кислоти,



яка вступає в реакцію з новими молекулами целюлози для



пентаацетилглюкоза

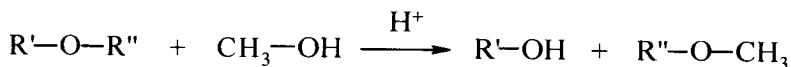
утворення кінцевого продукту процесу повного ацетолізу — пентаацетилглюкози.

Таким чином, сірчана кислота не використовується в процесі ацетолізу і може призводити до руйнування целюлози. Роль сірчаної кислоти полягає також у набряканні целюлозного волокна і сприянні проникненню оцтового ангідриду всередину волокон целюлози, що супроводжується показаною реакцією ангідриду з целюлозою.

На процес ацетолізу впливають наступні фактори: кількість оцтового ангідриду та кислоти, тривалість і температура процесу.

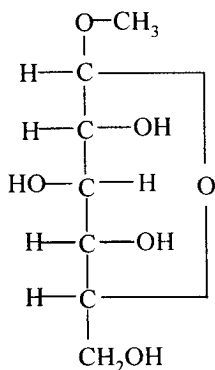
4.7.7 Алкоголіз целюлози

Алкоголіз — це процес розриву глікозидних зв'язків целюлози під дією спиртів (як і у процесі ацетолізу). Але продуктами цього процесу є етери целюлози відповідного спирту, наприклад, внаслідок дії CH_3OH на целюлозу отримуть метилцелюлозу за наступною реакцією:



Каталізатором цієї реакції, як і в випадку гідролізу, є мінеральні кислоти. Поряд з процесом алкоголізу відбувається приєднання спиртового радикала за місцем утворення глікозидного гідроксилу (за місцем розриву зв'язку 1-4), а гідроксили у C₂, C₃ і C₆ не метилюються. Тобто відбувається процес метилювання (чи етилювання у випадку взаємодії із етиловим спиртом) з приєднанням відповідного радикалу до молекул целюлози.

Наприклад, у процесі алкоголізу в присутності соляної кислоти метиловим спиртом утворюється метилглюкозид з виходом близько 95% від теоретичного його значення:



4.7.8 Розщеплення целюлози під дією бактерій

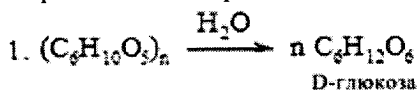
Бактерії та грибки розщеплюють целюлозу, перетворюючи її в газоподібні та розчинні у воді продукти. Як продукти деструкції целюлози під дією бактерій і грибків можна назвати оцтову кислоту, етиловий спирт, масляну кислоту та інші. Цей процес може бути використаний для переробки целюлозовмісних відходів у цінні технічні продукти.

Але процес розщеплення целюлози під дією грибків призводить також до негативного ефекту руйнування дерев'яних будівель та конструкцій, залізничних шпал, телеграфних

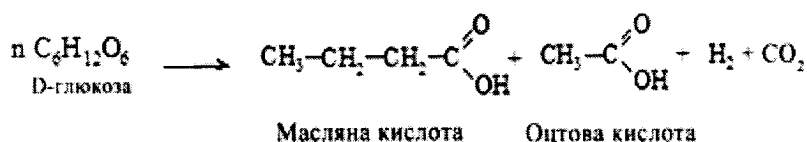
стовпів, тобто до передчасного розщеплення целюлозовмісних товарів широкого споживання.

Бактерії, які руйнують целюлозу, поділяються на *анаеробні*, які діють без дії кисню, та *аеробні*, для існування яких потрібен кисень повітря.

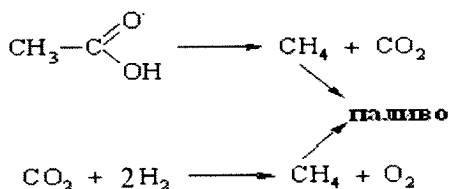
Процес бродіння, викликаний анаеробними бактеріями, протікає у дві стадії: спочатку відбувається гідроліз целюлози до утворення D-глюкози під дією ензиму целюлози, який виробляється анаеробними бактеріями:



а потім целобіоза або D-глюкоза піддаються подальшому бродінню з утворенням при цьому масляної та оцтової кислот, водню, CO₂, метану та інших продуктів за реакцією:

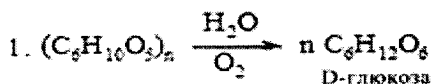


Під впливом ферментів оцтова кислота перетворюється у метан за реакцією:

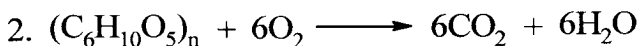


Метан є одним з найпоширеніших видів палива, виробництво якого із рослинної сировини активно розвивається. Реактори, в яких утворюється метан, називаються «метатенками».

В аеробному процесі під дією аеробних бактерій та кисню повітря відбувається окиснення целюлози спочатку до D-глюкози



а потім її деструкція з утворенням діоксиду вуглецю і води:



Таким чином, в аеробному процесі не утворюється ніяких корисних продуктів (типу CH_4), а навпаки, відбувається забруднення довкілля вуглекислим газом.

Крім бактерій, руйнування целюлози може відбуватись під дією різноманітних грибків і гнилів. Цей процес відбувається як у живому дереві, так і у свіжозрубаному. Деревина, пошкоджена гнилями, втрачає свою міцність, стає пористою, легкою, часто без труднощів розтирається пальцями. Під впливом різноманітних грибків відбуваються глибокі зміни у хімічному складі деревини. Існує два види грибків та гнилей. Під дією бурих гнилей руйнується целюлоза і в такій деревині переважаючим компонентом залишається лігнін. Під дією білих гнилей, навпаки, в основному, руйнується лігнін, а деревина збагачується целюлозою. Щороку в лабораторіях світу відкриваються нові штами бактерій і грибків, дія яких направлена на лігнін з одержанням целюлози. Це так званий біологічний спосіб одержання целюлози, який описано у спеціальній літературі.

4.7.9 Реакції етерифікації целюлози

Целюлоза належить до багатоатомних спиртів. Кожна елементарна ланка целюлози має три гідроксильні групи (одну

первинну біля C_6 і дві вторинні біля C_2 і C_3). Наявність гідроксильних груп характеризує здатність целюлози до утворення простих ефірів (етерів) та складних ефірів (естерів), тобто до реакції етерифікації. Первинні гідроксильні групи легко утворюють естери, тоді як вторинні етерифікуються не повністю. Для етерифікації первинних спиртових груп використовуються різні органічні кислоти. Для повної етерифікації целюлози використовуються ангідриди або хлорангідриди цих кислот. Повна етерифікація целюлози відбувається поступово, тому не можна виділити продукти суворо окремого ступеня етерифікації.

Властивості естерів змінюються теж поступово, до утворення продуктів з максимальним ступенем етерифікації — триестерів целюлози. Ступінь етерифікації целюлози визначається таким показником як ступінь заміщення γ . Цей показник характеризує кількість гідроксильних груп на 100 залишків D-глюкози, які заміщені або беруть участь в реакції етерифікації. Теоретично ступінь заміщення γ знаходиться в межах від 0 до 300.

Про етери та естери целюлози більш детально описано в розділах 9 і 10.

Розділ 5

ГЕМИЦЕЛЮЛОЗИ

5.1 Загальні відомості, термінологія, класифікація

До геміцелюлоз відносять групу нецелюлозних полісахаридів (рис.5.1) вищих рослин, які здатні екстрагуватися з них водними розчинами лугів і гідролізуватися розбавленими кислотами під час кипіння. У холодній воді геміцелюлози не розчиняються, на відміну від водорозчинних полісахаридів, пектинових речовин, слизей.

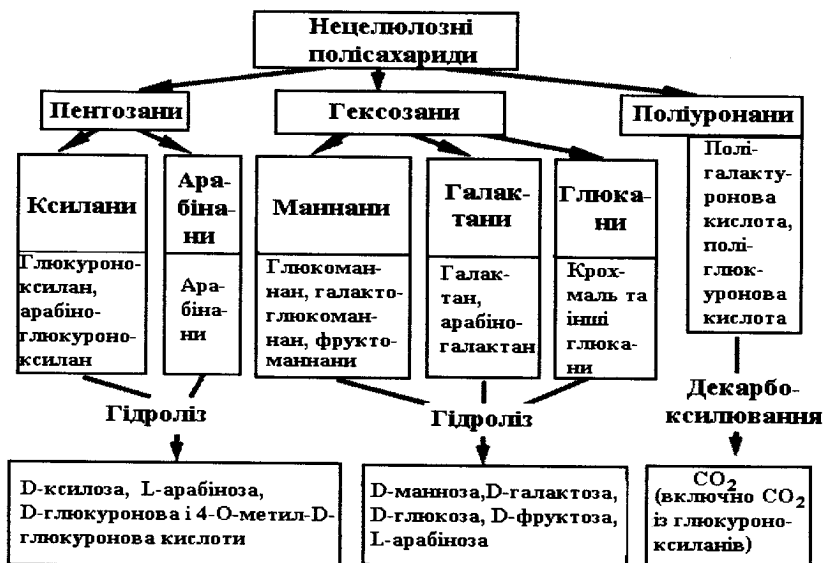


Рис.5.1 - Класифікація нецелюлозних полісахаридів

Порівняно недавно вважали, що геміцелюлози рослинної сировини являють собою гомополімери: *пентозани* (ксилан і арабан) загальною формулою $(C_5H_8O_4)_n$ і *гексозани* (манан і

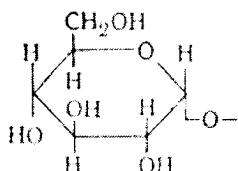
галактан) загальною формулою $(C_6H_{10}O_5)_n$. У результаті подальших досліджень було встановлено, що гомополімерні полісахариди не характерні для геміцелюлоз деревини. До їх складу входять сополімерні, змішані полісахариди, макромолекули яких побудовані із залишків різноманітних моносахаридів, у тому числі уронових кислот, наприклад 4-О-метилглюкуроноарабоксилани.

Макромолекули геміцелюлоз рослинної сировини містять як елементарні ланки залишки порівняно небагатьох полісахаридів, а саме *D*-глюкопіранози, *D*-манопіранози, *D*-галактопіранози, *D*-ксилопіранози, *L*-арабофуранози, *D*-галактуронової, *D*-глюкуронової та 4-О-метил-*D*-глюкуронових кислот (рис. 5.2).

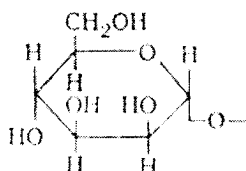
Під час складання назв змішаних полісахаридів головний моносахарид вказується останнім. Наприклад, *галактоглюкоманан* — полісахарид із переважанням в макромолекулі ланок манози, *арабоглюкуроноксилан* — полісахарид з переважанням залишків ксилози, який містить залишки арабінози та глюкуронової кислоти.

Однак, незважаючи на те, що макромолекули полісахаридів геміцелюлоз рідко складаються із залишків будь-якого одного моносахариду, в літературі та під час аналізу рослинної сировини продовжують користуватися термінами *пентозани* та *гексозани*, а також термінами *манани*, *ксилани*, *галактани*.

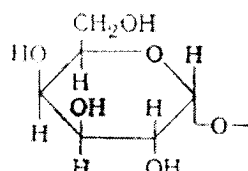
Під терміном *пентозани* розуміють змішані полісахариди геміцелюлоз, головний ланцюг яких складається із залишків галактози; *гексозани* — полісахариди геміцелюлоз, головний ланцюг яких складається із ланок гексоз; *манани* — гексозани, головний ланцюг яких складається з ланок манози; *галактани* — гексозани, головний ланцюг яких складається з ланок галактози; *ксилани* — пентозани, головний ланцюг яких складається з ланок ксилози; *арабани* — пентозани, головний



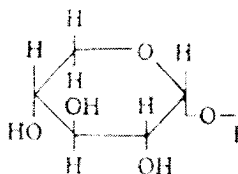
Залишок
D-глюкопіранози



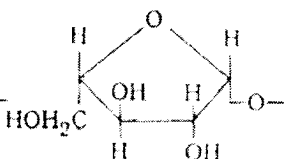
Залишок
D-маннопіранози



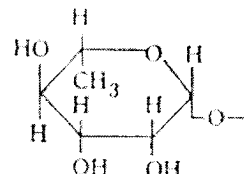
Залишок
D-галактопіранози



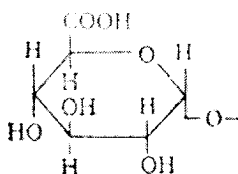
Залишок
D-ксилопіранози



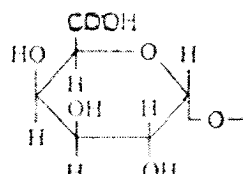
Залишок
L-арабофуранози



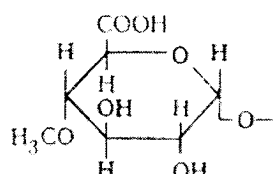
Залишок
L-рамнопіранози



Залишок
D-глюкуронової
кислоти



Залишок
D-галактурунової
кислоти



Залишок
4-*O*-метил-*D*-глюкуронової
кислоти

Рис. 5.2 – Елементарні ланцюги макромолекул геміцелюлоз

ланцюг яких складається з ланок арабінози. Таким чином, макромолекули геміцелюлоз включають залишки гексоз, пентоз, метилпентоз і уронових кислот.

Макромолекули геміцелюлоз відрізняються природою залишків моносахаридів, які входять до їх складу, характером зв'язку між ними, молекулярною масою та ступенем розгалуження.

За хімічним характером геміцелюлози поділяються на дві групи: кислі та нейтральні. До складу макромолекул кислих полісахаридів входять *уронові кислоти*, з'єднані із залишками пентоз і гексоз. Геміцелюлози рослинної сировини поділяють на три основні групи: ксилани, манани та галактани. Всі вони, подібно до целюлози, мають між елементарними ланками основного ланцюга 1→4 β-зв'язок. Саме завдяки цій подібності будови їх важко розділяти. Всередині кожної групи окремі представники можуть дуже відрізнятись за хімічним складом і за деякими деталями структури.

Ксилани містять уронові кислоти, тому їх відносять до кислих геміцелюлоз, а галактоглюкоманани — до нейтральних. На цьому базується хроматографічний метод розділення цих геміцелюлоз.

Під час вивчення хімічного складу рослинної сировини в поняття геміцелюлози включають усі полісахариди, крім водорозчинних полісахаридів і целюлози. Геміцелюлози разом з целюлозою складають *холоцелюлозу*. За ступенем полімеризації (30...200) геміцелюлози займають проміжне положення між крохмалем і целюлозою.

Макромолекули геміцелюлоз, разом із залишками пентоз і гексоз, містять також залишки уронових кислот, які, утворюючи бокові розгалуження, входять до складу макромолекул полісахаридів у піранозній формі.

Доведено, що гексуронові кислоти є продуктами окиснення гексоз. Таким чином, з *D*-глюкози може утворюватися β-*D*-глюкуронова кислота, з *D*-манози — β-*D*-мануронова кислота і т.д. Однією з найважливіших реакцій уронових кислот є декарбоксілювання, в результаті чого утворюються моносахариди з меншою кількістю вуглецевих атомів, наприклад з *D*-глюкуронової кислоти утворюється *D*-ксилоза.

Зв'язки між залишками моноз у молекулах полісахаридів здійснюються через кисень першого атома вуглецю з атомом вуглецю другого залишку, який перебуває в положенні 4, 2, 3 або 6 (рис. 5.3).

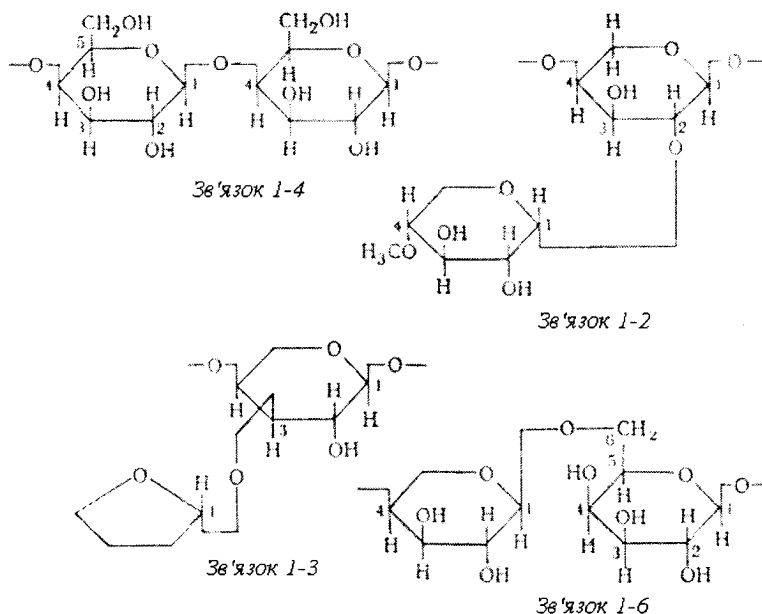


Рис. 5.3 - Зв'язки між залишками моноз у молекулах полісахаридів

Найбільш широко розповсюдженими є полісахариди геміцелюлоз, ланки головного ланцюга яких з'єднані зв'язком 1—4. Залишки пентоз і гексоз бокових розгалужень найчастіше сполучені зв'язком 1—3 чи 1—2. До складу багатьох полісахаридів, окрім уонових кислот, входять також ацетильні та метоксильні групи. Найявність у молекулах геміцелюлоз ацетильних груп чітко встановлено та показано, що вони

входять до складу 4-О-метилглюкуронооксиланів, глюкомананів і галактоглюкомананів. У листяній деревині ацетильні групи зв'язані з 4-О-метилглюкуронооксиланом і їх вміст складає 12...19 % від полісахариду.

Метоксильні групи входять до складу молекул значної частини полісахаридів геміцелюлоз. Наприклад, дуже розповсюджені в рослинних тканинах 4-О-метилглюкуронооксилани містять від 1,5 до 3 % метоксильних груп. Метоксильні групи можуть приєднуватися до молекул полісахаридів етерним зв'язком за рахунок гідроксильних груп залишків моноз або етерним зв'язком за рахунок карбоксильних груп уонових кислот. Останні сполуки легше піддаються омиленню. Під час нагрівання полісахаридів з 10 %-им розчином сірчаної кислоти метоксильні групи, з'єднані етерним зв'язком, відщеплюються з утворенням метанолу. У хімії вуглеводів для графічного зображення структурної формули полісахаридів використовуються умовні позначення компонентів, які утворюють їх молекулу. Найбільш широко застосовуються такі міжнародні символи:

| | |
|--|---|
| <i>D</i> -Глюкоза <i>D</i> -Gl | 4-О-метил- <i>D</i> -глюкуронова кислота 4-О-Ме-GlA |
| <i>D</i> -Галактоза <i>D</i> -Gal | Ацетильна група О-Ас |
| <i>D</i> -Ксилоза <i>D</i> -Xyl | <i>L</i> -Рамноза <i>L</i> -Rha |
| <i>D</i> -Маноза <i>D</i> -Man | <i>L</i> -Фукоза <i>L</i> -Fu |
| <i>L</i> -Арабіноза <i>L</i> -Ara | <i>D</i> -Фруктоза <i>D</i> -Fru |
| <i>D</i> -Глюкуронова кислота <i>D</i> -GlA | Метоксильна група О-Ме |
| <i>D</i> -Галактуронова кислота <i>D</i> -GalA | |

Перед символічним позначенням залишку вуглеводу ставиться літера α або β , яка вказує на належність полісахариду до α - чи β -форми. Після символічного запису поміщають літеру p , яка відповідає піранозній формі полісахариду, або f , яка означає фуранозну форму моносахариду. Символи з'єднують стрілками та цифрами, що показують зв'язок між залишками моноз. У випадках, коли порядок зв'язку залишків моносахаридів не встановлений, їх символи сполучають пунктирною лінією.

Приклади позначень компонентів вуглеводів:

| | |
|--|--|
| β -D-Манp-1→4- β -D-Glp | β -D-манопіранозил-1→4- β -D-глюкопіраноза; |
| β -D-Хулp-1→4- β -D-Хулp | β -D-ксилопіранозил-1→4- β -D-ксилопіраноза; |
| 4-O-Me- α -G1A-1→2- β -D-Хулp | 2-O-(4-O-метилглюкуроно-піранозил)-D-ксилопіраноза |

Масова частка геміцелюлоз в деревині складає в середньому 20 ... 30 %, але може коливатися і в більш широких межах - від 15 до 40 %. У листяних породах вміст геміцелюлоз в середньому в 1,5...2 рази вищий, ніж у хвойних. Вміст геміцелюлоз у різних представниках недеревної рослинної сировини складає від 25 до 45 %. Коливання вмісту геміцелюлоз в межах роду або навіть одного і того ж ботанічного виду рослинної сировини з різних місць зростання досить значні.

Склад геміцелюлоз деревини хвойних і листяних порід різний. Листяні породи містять значно більше пентозанів (17 ... 25 %, іноді до 30% і навіть вище), ніж хвойні породи (5...13 %), і лише невелику частку гексозанів (0,5 ... 6%). Хвойні ж породи містять більше гексозанів (8...20%), ніж пентозанів.

Геміцелюлози листяних порід представлені переважно ксиланами (в основному глюкуронооксианом). Решта нецелюлозних полісахаридів міститься в невеликих кількостях. До складу хвойних порід входять арабіноглюкуроноксиан, глюкуроноксиан, глюкоманнан, галактоглюкоманнан, арабіногалактан.

5.2 Фізичні і хімічні властивості геміцелюлоз

Полісахариди геміцелюлоз характеризуються певним ступенем впорядкованості, який значно залежить від природи моносахаридних залишків, які утворюють макромолекулу.

Зв'язок полісахаридів геміцелюлоз з фібрилами целюлози в складі клітинних стінок рослин обумовлений міжмолекулярними водневими зв'язками.

Ступінь полімеризації полісахаридів геміцелюлоз в більшості випадків перебуває в діапазоні 30-150. Геміцелюлози мають вищий ступінь полідисперсності, ніж целюлоза.

Розчинність геміцелюлоз залежить від ступеня полімеризації, ступеня розгалуженості, вмісту функціональних груп, які входять до макромолекули - карбоксильних, ацетильних, метоксильних.

Макромолекули геміцелюлоз містять значну кількість вільних високополярних гідроксильних груп. Тому вони практично нерозчинні у слабополярних органічних розчинниках (метанол, етанол, ацетон) і розчинні в диметилсульфоксиді, диметилформаміді, воді та, значно краще, в розчинах лугів. Це обумовлено частковою іонізацією макромолекул полісахаридів, а, отже, і кращою гідратацією геміцелюлоз. Арабіногалактан і арабіноксиани легко розчинні у воді, глюкоманнан і глюкуроноксиани відносяться до важкорозчинних полісахаридів. На розчинність також впливають наявність зв'язків з лігніном і локалізація геміцелюлоз в клітинній стінці.

Хімічні властивості геміцелюлоз визначаються будовою їх молекул. Порівняно детально вивчені поведінка гідроксильних груп у взаємодії з гідроксидами металів з утворенням етерів та естерів, в ряді реакцій заміщення, поведінка напівацетальних зв'язків у реакціях гідролізу, амонілізу, стійкість до окиснення, ендіольний розпад в присутності гідроксидів металів, піроліз.

Структурні особливості речовин, що утворюються внаслідок дії гідроксидів лужних та інших металів на гідроксильні групи полісахаридів геміцелюлоз, вивчені ще недостатньо. За низьких температур ймовірно утворення алкоголятів ксиланів, мананів, галактанів і поява малостійких комплексів. По мірі підвищення температури проходить лужний гідроліз по глікозидних зв'язках і перетворення кінцевих відновних груп залишків моносахаридів.

Використанням відомих методів введення алкоксильних груп можна отримувати різні етери полісахаридів ГМЦ. Обробкою диметилсульфоксидом у лужному середовищі або йодистим метилом в присутності оксиду срібла отримують метильовані ксилани, манани, галактани. Ступінь заміщення залежить від умов і тривалості взаємодії, а отримані продукти розчиняються в ацетоні, спирті і хлороформі.

Відомі ксантогеновий, цианетилловий та інші похідні ксиланів. Етиловий і бензиловий ефіри полісахаридів ГМЦ здатні утворювати плівки з задовільною механічною міцністю на розрив, хорошим значенням діелектричної сталої та іншими показниками, близькими до значень ефірів целюлози.

Обробкою лужного розчину ксилану, виділеного з поверхневих шарів зерна вівса, рису, монохлороцтовою кислотою за 65 °С, нейтралізацією надлишку гідроксиду розчином оцтової кислоти і висадженням етиловим спиртом, отримували однозаміщену натрієву сіль карбоксиметилксилану. Цю сіль також отримувати шляхом прямого впливу

монохлороцтової кислоти на лужний розчин ГМЦ.

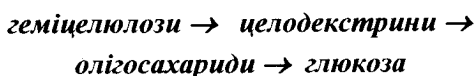
Натрієві солі отриманих карбоксиметилксилану, як і КМЦ, розчиняються у воді, здатні утворювати плівки, відрізняються поверхневою активністю, яка зростає по мірі зростання вмісту залишку гліколевої кислоти в макромолекулі.

Обробкою ксиланів та інших полісахаридів ГМЦ оцтовим ангідридом, хлорангідридом оцтової кислоти, сумішшю оцтового ангідриду і піридину утворюються ацетилксилани і ацетилполісахариди різного ступеня заміщення. Ацетилксилани розчиняються в спиртах, хлороформі, моноетаноламіні, піридині. Можливе отримання складних ефірів полісахаридів ГМЦ і різних мінеральних кислот, у тому числі азотнокислого, ортофосфорного, сірчаного тощо.

Також гідроксильні групи полісахаридів ГМЦ можна замінити на залишки азотовмісних сполук, що призводить до посилення іонообмінних властивостей полімерів.

Глікозидні зв'язку полісахаридів ГМЦ здатні приєднувати воду, аміак, інші низькомолекулярні полярні сполуки. Серед цих реакцій найбільш вивчений процес гідролізу, який широко використовується у промисловості для одержання моносахаридів. У розбавлених і концентрованих кислотах гідроліз проходить по-різному. У розбавленій кислоті *гідроліз* полісахаридів починається гетерогенно. Для проведення гідролітичної деструкції для геміцелюлоз необхідна температура близько 100°C , в той час як для целюлози – $160\text{...}190^{\circ}\text{C}$.

Гідроліз геміцелюлоз протікає відносно швидко через стадії утворення тих же проміжних продуктів (за виключенням стадії утворення гідроцелюлози), що і під час гідролізу целюлози, з поступовим зменшенням ступеня полімеризації:



При повному гідролізі вуглеводної частини рослинної сировини одержують суміш моносахаридів: пентоз (D- ксилози, L- арабінози) і гексоз (D- манози, D- галактози).

Гідроліз полісахаридів рослинної сировини концентрованими мінеральними кислотами проводять за температури 20-30 °С. Для гідролізу використовують сірчану кислоту концентрацією 70-80% або соляну кислоту концентрацією 40-42%. Під час гідролізу концентрованими кислотами всі полісахариди набухають і розчиняються в концентрованій кислоті. Гідроліз йде гомогенно і швидко. Кислота спочатку проникає через пори в порожнини клітин, потім в клітинні стінки, викликаючи набухання стінок клітин. Далі починається розчинення і гідроліз полісахаридів: спочатку геміцелюлоз, потім целюлозанів і целюлози. При гідролізі концентрованими кислотами розчинення випереджає гідроліз.

У випадку нестачі води в реакційній суміші реакція гідролізу протікає не до кінця, тому продуктами гідролізу є олігосахариди, а не моносахариди.

Під час гідролізу рослинної сировини розбавленими кислотами має місце низький вихід моносахаридів внаслідок їх розкладання. При гідролізі концентрованими кислотами вихід моносахаридів вище, але здійснити такий гідроліз складніше (необхідна регенерація кислоти, застосування кислотостійкого обладнання).

Найменша стійкість в реакціях гідролізу характерна для зв'язків арабіноза - ксилоза, що призводить до першочергового накопичення арабінози в гідролізатах ГМЦ і дуже повільно гідролізується зв'язок, що з'єднує уронові кислоти і ксилозу. Як наслідок цього, в розчинах, які одержують низькотемпературним гідролізом ксиланів, накопичуються не тільки моносахариди, а й альдобіуронові та альдотриуронові кислоти.

Глікозидні зв'язки полісахаридів ГМЦ також взаємодіють з **аміаком**. У цьому процесі одночасно протікає кілька реакцій: нейтралізація вільних карбоксильних груп, руйнування естерних зв'язків, що призводить до відщеплення ацетильних груп і утворення оцтовокислого амонію, амоніоліз глікозидних зв'язків. Зі значною швидкістю взаємодіють з аміаком кінцеві відновні групи полісахаридів по механізму ендіольних перетворень. У результаті утворюються N-глікозиди, амінокислоти, імідазоли, в тому числі оксіметилімідазоли. З підвищенням температури швидкості перетворень збільшуються, розвиваються вторинні реакції з утворенням п'ятичленних і шестичленних гетероциклічних сполук, ряд яких відзначається значною фізіологічною активністю. Тому аміачна обробка рослинної кормової сировини при підвищених температурах йде в суворо контрольованих умовах, які перешкоджають формуванню в ньому імідазолів.

Процес **окиснення** полісахаридів ГМЦ досить складний. Його направленість, склад продуктів, які утворюються, залежать від особливостей окисника, умов обробки і від будови полісахариду.

Наприклад, при окисненні арабіноглюкуроноксирана, виділеного з пшеничної соломи, киснем повітря в лужному середовищі паралельно проходить ряд реакцій. Серед них - деструкція полісахариду по редуруючому кінцевому моносахаридному залишку, розпад макромолекули по глікозидних зв'язках, окиснення по вторинних гідроксильних групах з утворенням кетонних угруповань, подальше окиснення первинних продуктів розпаду. Серед речовин метаболітів окиснення цього ксилану знайдені молочна, гліколева, метасахаринава кислоти, лактон диоксималяної кислоти та інші сполуки.

Ряд окисників вуглеводів, наприклад, йодна кислота, її солі

мають селективну здатність впливу. Так, йодна кислота, її натрієва, калієва солі окиснюють α - глікольні угруповання вуглеводів та інших органічних речовин, що призводить до появи діальдегідполісахаридів або низькомолекулярних речовин, що містять дві альдегідні групи.

Дослідженням процесу *піролізу* ксилану, виділеного з соломи кукурудзяних стрижнів, встановлено, що в абсолютно сухому стані він починає руйнуватися при нагріванні близько 200°C. Ймовірно, утворюються моносахариди з подальшим розпадом з утворенням фурфуролу, оксиметилфурфуролу і продуктів їх подальшого перетворення. У процесі піролізу утворюються кислоти: мурашина, оцтова, пропіонова, масляна, валеріанова та її ізомер, капронова і ряд ненасичених сполук.

Серед продуктів піролізу глюкуроноксилану деревини берези знайдені ароматичні речовини: фенол, ізомери крезолу і ін. У складі летючих нейтральних речовин знайдені метиловий спирт, ацетон, оцтовий альдегід, алліловий спирт, ряд вуглеводнів.

5.3 Методи виділення геміцелюлоз

Для виділення геміцелюлоз їх вилучають водними розчинами лугів або безпосередньо з рослинної сировини, або з холоцелюлози. Цей метод застосовують іноді для визначення сумарного вмісту геміцелюлоз, хоча і неможливо досягти їх кількісного виділення в незміненому стані і без домішок.

Без попередньої делігніфікації з деревини листяних порід можна мати з великим виходом тільки ксилан. Деревину перед виділенням геміцелюлоз або ж перед виділенням з неї холоцелюлози попередньо звільняють від екстрактивних речовин. З цією метою проводять обробку водою для видалення водорозчинних речовин, у тому числі і нецелюлозних полісахаридів, потім спирто- толуольною сумішшю для

видалення смоли, додатково розчином оксалату амонію для видалення нерозчинних у воді пектинових речовин.

Використання як вихідного матеріалу холоцелюлози полегшує виділення геміцелюлоз, але збільшує похибку визначення, оскільки під час делігніфікації деревини окисниками відбувається не тільки окиснення лігніну, але і окисна деструкція геміцелюлоз. У результаті знижується вихід препаратів геміцелюлоз і їх ступінь полімеризації, а внаслідок окиснення спиртових груп утворюються карбонільні і карбоксильні групи.

Повнота вилучення геміцелюлоз лугом залежить від виду лугу, концентрації лужного розчину, температури і тривалості обробки. У більшості методів використовуються розчини гідроксидів натрію або калію. Застосування різних гідроксидів дозволяє здійснювати фракційне розчинення геміцелюлоз. Для максимального вилучення геміцелюлоз рекомендуються: послідовна обробка різними лугами; обробка розчином будь-якого одного гідроксиду, але зростаючої концентрації; обробка за різних температур та тривалості.

Залежність розчинності від концентрації лугу дозволяє здійснювати більш-менш селективне вилучення. Так, для виділення ксиланів можна використовувати разову обробку 4...5%-ими розчинами NaOH або KOH при кімнатній температурі. Манани вилучаються важче ксиланів, причому глюкоманан важче, ніж галактоглюкоманан. Для їх виділення застосовують багаторазову обробку 4 ... 5 % -ми розчинами лугів або обробку гарячим 10 % - им розчином NaOH. Можна також проводити вилучення мананів холодним 17,5 ... 18 % - им розчином NaOH або 24...30%-им розчином KOH. Розчин гідроксиду натрію завдяки великим розмірам гідратованого катіона натрію має вищу розчинну здатність, ніж розчин гідроксиду калію. Це також можна використовувати для

збільшення вибіркової вилучення геміцелюлоз. Обробку лужними розчинами, особливо гарячими, рекомендують проводити в атмосфері азоту, щоб уникнути окиснення полісахаридів киснем повітря.

Для осадження препаратів геміцелюлоз з лужних розчинів останні підкислюють оцтовою кислотою і осаджують геміцелюлози спиртом (етанолом). Поступове збільшення частки спирту в розчині геміцелюлоз дозволяє проводити фракційне осадження. Можна також використовувати діаліз (при цьому відбувається видалення з розчину низькомолекулярних сполук), ультрафільтрацію, осадження солями важких металів (барію, свинцю).

Для очищення і розділення геміцелюлоз застосовують також різні види хроматографії (адсорбційну, розподільну, іонообмінну, гель-хроматографію).

З метою збереження в препаратах геміцелюлоз ацетильних груп, для вилучення геміцелюлоз з холоцелюлози замість розчинів лугів використовують диметилсульфоксид (ДМСО) - розчинник з високою розчинною здатністю по відношенню до лігніну (саме тому необхідна попередня делігніфікація деревини перед вилученням геміцелюлоз за допомогою ДМСО). Одержані препарати геміцелюлоз можуть містити домішки лігніну. Крім того, виділені геміцелюлози зазвичай мають досить багато золи (до 10 ... 12 %), яка утворюється під час спалювання, в основному, за рахунок ацетатів калію або натрію, а також відповідного металу, зв'язаного у вигляді солей уронічних кислот. Тому, визначаючи сумарний вміст геміцелюлоз, необхідно вносити поправки.

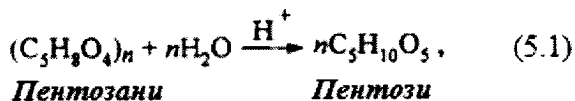
5.4 Пентозани

Пентозани - це полісахариди, макромолекули яких побудовані, головним чином, з ланок пентоз і можуть бути

представлені спрощеною загальною формулою $(C_5H_8O_4)_n$. Представниками пентозанів є ксилани і арабінани.

Пентозани, головним чином ксилани, широко поширені у рослинному світі. Вони містяться у всіх деревних породах і іншій рослинній сировині. У деревині листяних порід масова частка пентозанів (17...28% і вище) більша, ніж в деревині хвойних порід (5...14%), в очереті - 24...25%. Високий вміст пентозанів характерний для сільськогосподарських відходів. Масова частка пентозанів складає: у стрижнях кукурудзяних качанів 32...34%, вівсяному лушпинні 31...33%, пшеничній і житній соломі 23...27%, рисовій соломі 23...24%; бавовняному лушпинні 20...21%, стеблах бавовнику 18... 19%, соняшниковому лушпинні 17... 18%, рисовому лушпинні 16... 17%.

Вміст пентозанів в деревині і іншій рослинній сировині знаходять непрямими способами. Індивідуальні пентозани в перерахунку умовно на ксилани і арабінани визначають гідролізом пентозанів до пентоз з подальшим хроматографічним аналізом моносахаридів. Сумарний вміст пентозанів визначають за фурфуролом, який утворюється обробкою деревини соляною кислотою з масовою часткою HCl 12...20%. За цих умов пентозани гідролізуються до пентоз за реакцією:



Пентози в результаті дегідратації (відщеплення трьох молекул води) перетворюються на фурфурол (2-фуральдегід), який відганяється з водяною парою (рис. 5.4). Реакція гідролізу пентозанів до пентоз протікає значно швидше, ніж дегідратація

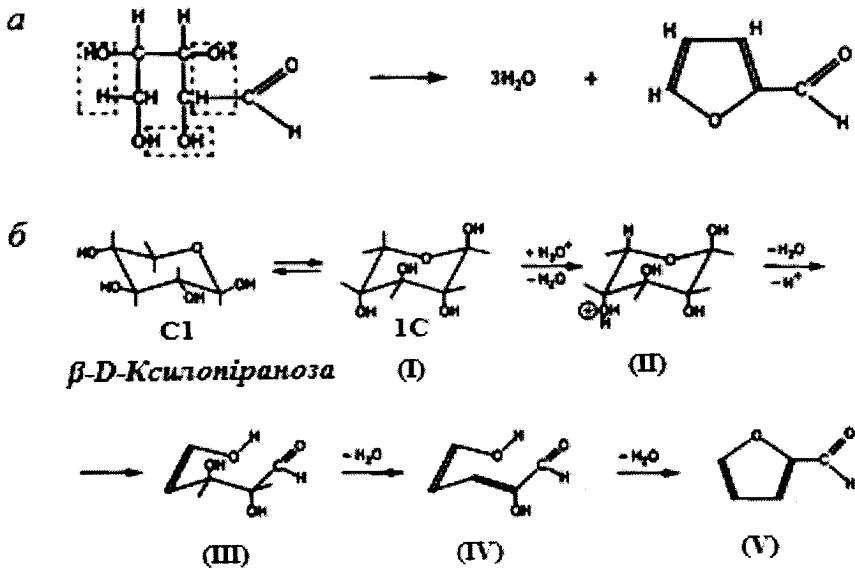


Рис. 5.4 - Утворення фурфуролу з пентоз

пентоз до фурфуролу. Тому друга реакція визначає швидкість всього процесу перетворення пентозанів у фурфурол.

Механізм реакції отримання фурфуролу з пентоз (послідовність відщеплення трьох молекул води) повністю ще не з'ясований. Каталізатором, як і під час гідролізу пентозанів, служить протон (іон гідроксонію).

Визначення пентозанів за фурфуролом не можна вважати абсолютно точним. Вихід фурфуролу в порівнянні з теоретичним знижується в результаті його розкладання, утворення гуміноподібних речовин, конденсації з лігніном і іншими фенольними з'єднаннями, наприклад, танінами. Чим більша швидкість виведення фурфуролу з реакційного середовища, тим менше протікають реакції його розкладання і інші реакції. Для розрахунку масової частки пентозанів в деревині і іншій рослинній сировині доводиться користуватися

емпіричними таблицями і коефіцієнтами перерахунку, залежними від досліджуваного рослинного матеріалу, що також вносить помилки до результатів аналізу. Крім того, джерелом помилок можуть стати інші леткі сполуки, які утворюються в умовах визначення і відгоняться разом з фурфуролом.

Вміст фурфуролу в дистилаті визначають гравіметричними (ваговими), титриметричними (об'ємними), фотоколориметричними, спектрофотометричними і хроматографічними методами. Проте жоден з існуючих методів не є абсолютно точним і в розрахунках доводиться користуватися емпіричними даними.

Серед полісахаридів геміцелюлоз найбільш поширені **ксилани**. Вони містяться у всіх деревних породах, злаках і інших рослинах. Ксиланами називають полісахариди, макромолекули яких побудовані, головним чином, з ланок ксилози - залишків β -D-ксилопіранози. Усі ксилани є змішаними полісахаридами. Виключенням є однорідний ксилан (гомоксилан) очерету альфа (еспарто).

У деревині листяних порід ксилани є переважаючими полісахаридами геміцелюлоз. Для листяних дерев характерна присутність глюкуроноксилану. Це - розгалужений полісахарид, головний ланцюг якого побудований із залишків β -D-ксилопіранози, з'єднаних глікозидними зв'язками 1 \rightarrow 4. Бічними відгалуженнями служать залишки 4-O-метил-D-глюкуронової або D-глюкуронової кислот, приєднані до головного ланцюга α -глікозидними зв'язками 1 \rightarrow 2 (рис. 5.5).

У деревині хвойних порід присутні арабіно-глюкуроноксилани (арабіно-4-O-метилглюкуроноксилани). Вони більш розгалужені, ніж глюкуроноксилани листяних дерев, і як бічні відгалуження разом із залишками 4-O-метил-D-глюкуронової і D-глюкуронової кислот (одна ланка кислоти на 3...5 ланок ксилози), приєднаннях α -глікозидними зв'язками

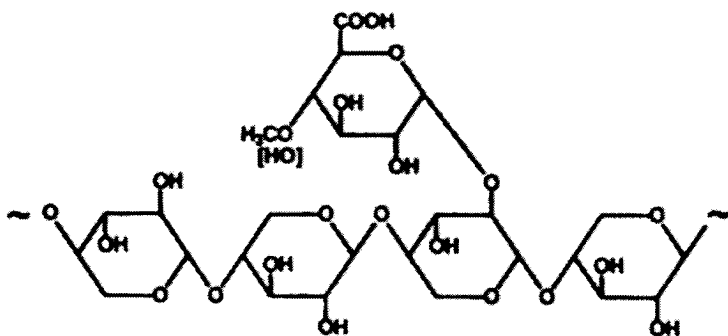


Рис. 5.5 - Фрагмент макромолекули глюкуроноксилану
(ацетильні групи не показані)

1→2, містяться залишки α -L-арабінофуранози, приєднані до головного ланцюга глікозидними зв'язками 1→3 (рис. 5.6.) У деревині хвойних порід разом з арабіноглюкуроноксиланом іноді міститься в невеликих кількостях і глюкуроноксилан.

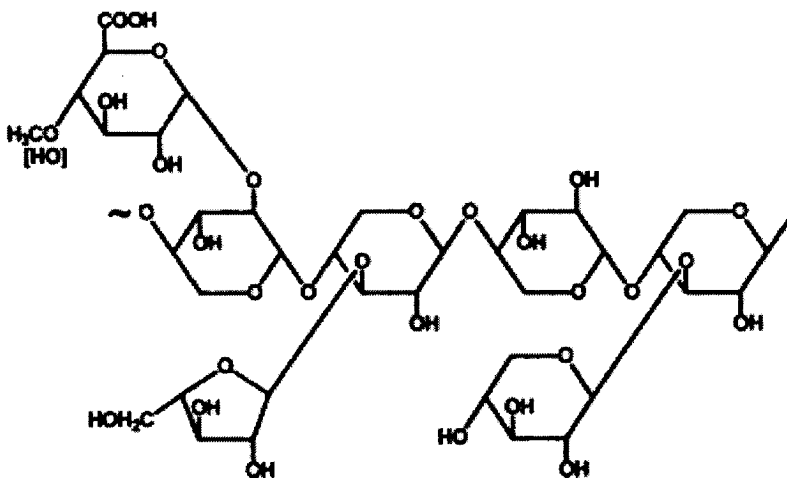


Рис. 5.6 - Фрагмент макромолекули арабіноглюкуроноксилану

Масова частка глюкуроноксиану в деревині листяних порід складає в середньому 20...30%, арабіноглюкуроноксиану в деревині хвойних порід від 5 до 11%.

Арабани - це полісахариди, макромолекули яких побудовані головним чином з ланок арабінози.

Арабан, виділений з цукрового буряка, є розгалужений полісахарид, головний ланцюг якого побудований з ланок α -L-арабінофуранози, з'єднаних глікозидними зв'язками 1→5. До головного ланцюга глікозидними зв'язками 1→3 приєднані бічні відгалуження - одиничні ланки α -L-арабінофуранози. Структурна формула арабана показана на рис. 5.7.

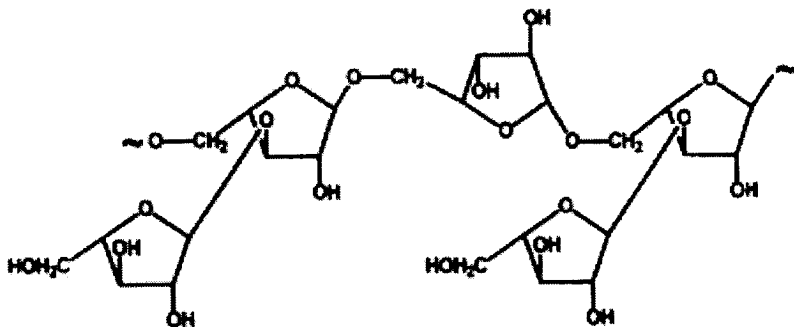


Рис. 5.7 – Фрагмент макромолекули арабана

Арабан взагалі широко поширений в природі і у великих кількостях присутній в рослинах, багатих пектиновими речовинами.

Під час гідролізу деревини всю арабінозу практично знаходять в продуктах гідролізу частини, яка легко гідролізується. Вихід арабінози складає 1...1,9% з деревини хвойних порід і до 4,2% з листя.

У чистому вигляді арабан виділений з цукрового буряка, яблук, земляного горіха, цитрусових і, в невеликій кількості

(0,31%), з деревини одного з видів сосни - сосни приморської (*Pinus pinaster*). Виділений арабан - білий порошок, легко розчинний у водних розчинах лугів і у воді. Ступінь полімеризації арабана невеликий і залежить від джерела виділення; так, у арабана цукрового буряка СП складає близько 40...50.

5.5 Гексозани

Макромолекули мананів побудовані, головним чином, з ланок манози - залишків β -D-манопіранози. Однорідні манани (гомоманани) зустрічаються рідко. Широко поширені змішані манани, переважно розгалужені, з гетерополімерним головним ланцюгом, що складається з ланок D-манози і D-глюкози, тобто глюкоманани. Манани є головними полісахаридами геміцелюлоз в деревині хвойних порід. У деревині листяних порід вміст мананів незначний.

Простішими з них є глюкоманани деревини листяних порід. Їх ланцюги складаються з ланок - залишків β -D-манопіранози і β -D-глюкопіранози, з'єднаних глікозидними зв'язками 1 \rightarrow 4. Ланцюги таких глюкомананів або лінійні, або слабо розгалужені. Як бічні відгалуження містяться залишки β -D-манопіранози, приєднані до головного ланцюга зв'язками 1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3 або 1 \rightarrow 6.

Структурна формула глюкоманана наведена на рис. 5.8.

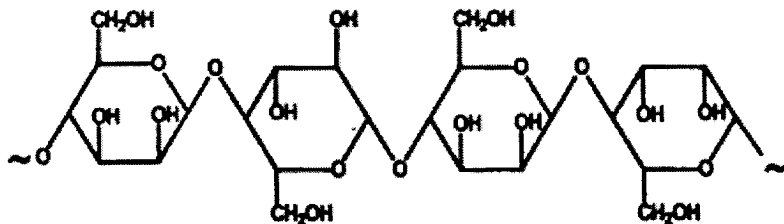


Рис. 5.8 - Фрагмент ланцюга лінійного глюкоманана

Ступінь полімеризації глюкомананів листяних порід деревини невеликий і складає в середньому від 60...70 до 100. Масова частка мананів в деревині листяних порід складає від 1% у деревині берези до 3...4% в деревині інших порід.

У деревині хвойних порід містяться різні манани - глюкоманани і галактоглюкоманани в кількостях до 20%. Склад і будова мананів хвойних дерев залежать від породи деревини.

Галактоглюкоманани - це розгалужені полісахариди, головні ланцюги яких побудовані із залишків β -D-манопіранози і β -D-глюкопіранози, сполучених глікозидними зв'язками 1 \rightarrow 4. Як бічні відгалуження присутні залишки α -D-галактопіранози, приєднанні глікозидними зв'язками 1 \rightarrow 6. Можлива також наявність бічних ланок β -D-манопіранози. Бічні відгалуження можуть також приєднуватися зв'язками 1 \rightarrow 3. Структурна формула галактоглюкоманана наведена на рис. 5.9.

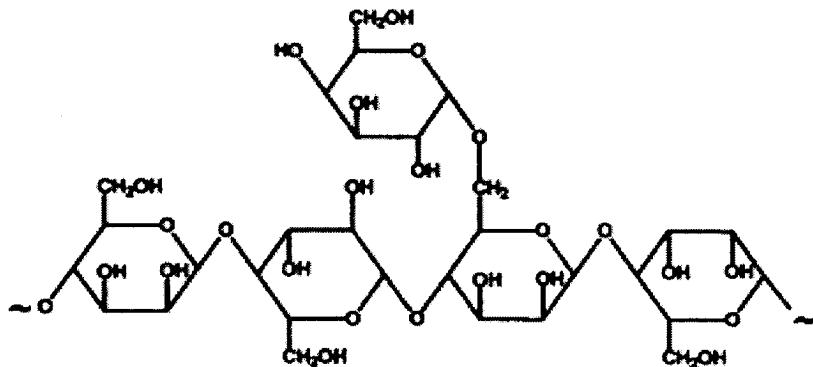


Рис. 5.9 - Фрагмент макромолекули галактоглюкоманана (ацетильні групи не показані)

Макромолекули мананів в хвойній деревині ацетильовані: масова частка ацетильних груп складає від 5 до 8%. Ацетильні групи можуть перебувати в будь-яких вільних положеннях

ланок D-манози, тобто біля $C_{(2)}$, $C_{(3)}$ і $C_{(6)}$. Іноді ацетильованими виявляються ланки D-глюкози.

У деревині однієї і тієї ж породи можуть бути присутніми різні фракції галактоглюкомананів: лугорозчинні і водорозчинні. Відмінності в розчинності зумовлені більшим розгалуженням водорозчинних галактоз - глюкомананів, а також різним СП (P_n коливається від 20...30 до 100... 140) і доступністю мананів в клітинній стінці.

Арабіногалактани мають високий ступінь полідисперсності і містять фракції із СП від 100 до 600, які можуть дещо розрізнятися і за хімічним складом. У модрині арабіногалактан переважно міститься в ядровій деревині. Наприклад, в ядрі модрини даурскої масова частка арабіногалактана складає 15...30%, тоді як в заболоні тільки близько 1%.

Масова частка арабіногалактанів в інших хвойних породах, в порівнянні з модриною, значно менша - від 1 до 3%.

У деревині листяних порід знаходять в невеликих кількостях (1...1,5%) арабіногалактани, ланки рамнози, що містять у складі бічних відгалужень рамноарабіногалактани, а іноді галактуронорамногалактани.

Арабіногалактан впливає на переробку деревини модрини в целюлозно-паперовому виробництві. Для покращення умов делігніфікації деревини модрини сульфатним способом і підвищення показників якості отримуваної технічної целюлози арабіногалактан заздалегідь видаляють паровим або водним передгідролізом.

Препарати арабіногалактану для дослідницьких цілей виділяють з деревини модрини екстрагуванням гарячою водою з подальшим осадженням етанолом. Виділений арабіногалактан є білим аморфним порошком.

5.6 Поліуроніди

Поліуроніди - полімерні вуглеводи, макромолекули яких (лінійні ланцюги або головні ланцюги розгалужених макромолекул) побудовані, головним чином, з мономерних ланок - залишків гексуронової кислоти. Такі ланцюги можуть бути як власне гексуроносами (поліуроновими кислотами), так і їх метильованими похідними. Ланки гексуронової кислоти входять також до складу бічних відгалужень кислих полісахаридів - глюкуронозиланів, а також галактуриногалактанів і тому подібне. Гексуронани в рослинах, у тому числі і в деревних породах, входять до складу високомолекулярних гідрофільних екстрактних речовин - пектинових речовин, а також камеді (гумі) і слизів.

Уронові кислоти. При кислотному гідролізі деревини в гідролізатах, крім пентоз і гексоз, завжди містяться уронові кислоти - D- глюкуронова (як похідна глюкози), 4-O-метил-D-глюкуронова і D- галактуринонова (як похідна галактози) (рис.5.2).

D- глюкуронова кислота входить до складу ксиланів (глюкуронозилану, арабіноглюкуронозилану). Метильована D-галактуринонова кислота є складовою частиною пектинової кислоти, яка входить до складу пектинових речовин, що містяться в серединній пластинці. 4-O-метил-D-глюкуронова кислота утворюється в результаті гідролізу кислих ксиланів - глюкуронозилана деревини листяних порід і арабіноглюкуронозилана деревини хвойних порід.

Вміст уронових кислот в деревині невеликий, причому листяні породи містять уронових кислот більше (3,5...6%), ніж хвойні (1,8...4,9%).

Завдяки наявності COOH - груп, уронові кислоти мають більшу гідрофільність, тому вони підвищують гідрофільність целюлозних волокон і позитивно впливають на розмелювання целюлозної маси.

Уронові кислоти входять також до складу камедей (гумі), багатьох слизів (мукополісахаридів) та інших неспецифічних полісахаридів.

Методи *визначення загального вмісту уронових кислот* в деревині засновані на реакції їх декарбоксілювання під дією сильних мінеральних кислот. Зазвичай використовують 12...19%-ий розчин HCl. Одночасно відбувається гідроліз полісахаридів. Ланки уронових кислот при цьому перетворюються на ланки пентоз, з яких після гідролізу глікозидних зв'язків і дегідратації виходить фурфурол. Проте вихід фурфуролу з ланок уронових кислот складає тільки 35...40% від теоретичного.

Подальший аналіз зводиться до визначення диоксиду вуглецю гравіметричними або титрометричними методами, які ґрунтуються на поглинанні CO_2 гідроксидами калію, натрію або барію. За кількістю CO_2 , що виділився при декарбоксілюванні, розраховують вміст уронових кислот в деревині, зазвичай в перерахунку на гексуронани. Склад уронових кислот визначають аналізом гідролізату хроматографічними методами.

Пектинові речовини (пектини) - комплекс вуглеводних речовин кислого характеру, що містить як головний компонент пектинову кислоту, а також арабінан і галактан. Пектинові речовини широко поширені в природі; у порівняно великих кількостях вони містяться в соках, плодах, корінні, стеблах і листі багатьох рослин, а також в лігніфікованих тканинах деревних рослин.

У рослинах зустрічаються розчинні і нерозчинні в холодній воді пектинові речовини. Розчинні пектини містяться в соках рослин, причому в особливо великих кількостях у фруктових і ягідних соках. Нерозчинні в холодній воді пектини - протопектин містяться в тканинах коріння, коренеплідів

(морква, буряк і так далі), плодів (яблука, груші, вишні, цитрусові і ін.), причому їх масова частка може досягати 10...25% і більше по відношенню до сухої маси. У волокнах текстильних рослин (льон, бавовна) і соломі злаків масова частка пектинів складає лише 0,5...2%. Розчинні і нерозчинні пектинові речовини взаємозв'язані і можуть в рослинних тканинах переходити одна в одну.

Молекулярна маса пектинів коливається від 3000 до 280000.

У деревині вміст пектинових речовин невеликий. Їх масова частка зазвичай складає 0,5... 1,5% (рідко до 3...4%).

Пектинові речовини в деревині входять до складу складної середньої пластинки і в зрілих тканинах разом з лігніном забезпечують скріплення клітин в тканину. Пектини містяться також в торусах мембран облямованих пор. Гідрофільні властивості пектинів в період росту рослин відіграють важливу роль у водному обміні. Зв'язана пектиновими речовинами вода не замерзає і важко випаровується, тому пектини надають молодим рослинам і тканинам стійкість до замерзання і засухи.

Основним компонентом всіх пектинових речовин є пектинова кислота. Спочатку вважали, що вона є частково метильованою полігалактуроновою кислотою, тобто гомогалактуранан (рис.5.10). Нині вважають, що вона є гетерогалактурананом – рамногалактурананом.

Макромолекула рамногалактуранана побудована із ланцюгів α -D-галактуронової кислоти в піранозній формі, з'єднаних глікозидними зв'язками 1— \rightarrow 4, які включають ланки α -L-рамнопіранози.

Питання про зв'язок між пектиновою кислотою і арабінанами і галактанами, які входять в комплекс пектинових речовин, остаточно ще не з'ясовано. Ймовірно, між ланцюгами рамногалактурананів, арабінанів і галактанів існують хімічні зв'язки.

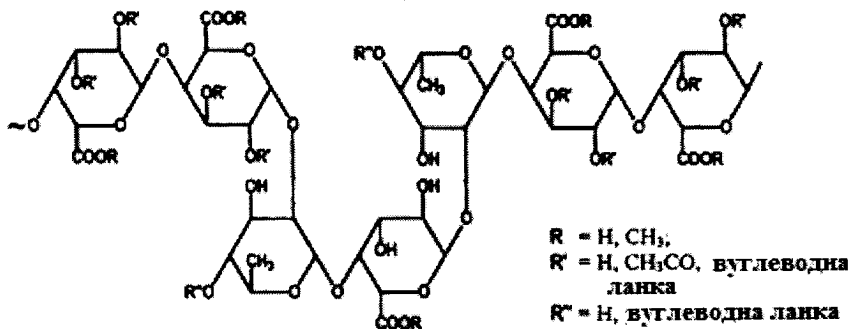


Рис. 5.10 - Фрагмент ланцюга пектинової кислоти

Виділення і визначення пектинових речовин. Пектинові речовини з рослинних тканин можна екстрагувати гарячою водою, але повніше вилучення забезпечується гарячими водними розчинами оксалату або цитрату амонію, які сприяють видаленню катіонів кальцію і магнію, що зв'язують ланцюги пектинової кислоти поперечними містками. З водних розчинів пектинові речовини осаджують етанолом у вигляді пластівців або холодців. Для очищення їх повторно розчиняють у воді і осаджують у вигляді кальцієвої солі (пектинату кальцію).

Для кількісного визначення поліуронідної (кислої) фракції пектинових речовин можна використовувати гравіметричний кальцій-пектатний метод. Для одночасного кількісного визначення в деревині масової частки і складу пектинових речовин запропонований спектрофотометричний метод.

Камеді і слизи. До камеді (гумі) належать водорозчинні полісахариди і поліуроніди, утворення яких пов'язане з патологічними процесами, що виникають внаслідок механічних або біологічних пошкоджень кори дерев і тканин інших рослин. Камедь, таким чином, виконує захисні функції. До камедоносних відносять деякі плодіві дерева (вишню, сливу і ін.), але, головним чином, представники таких дерев належать до

тропічних сімейств. Найбільш відома аравійська камедь (гуміарабік), що виділяється аравійською акацією. Камеддю є суміші нейтральних і кислих гетерополісахаридів і поліуронидів складної будови, таких, що містять в своєму складі ланки різних моносахаридів і гексуронових кислот. Склад і будова камеді вивчені недостатньо.

Слизи - полісахариди, споріднені камеді, але присутні в непошкоджених рослинах (у корі, корінні, листі, насінні). Слизи, на відміну від камеді, є продуктами нормального метаболізму і виконують запасуючу функцію, а також сприяють утримуванню води в тканинах.

5.7 Використання геміцелюлоз

Геміцелюлози широко використовуються для:

- 1) хімічної переробки з одержанням моносахаридів, фурфуролу, оксиметилфурфуролу, органічних кислот, багатоатомних спиртів та інших сполук;
- 2) мікробіологічної переробки моносахаридів з отриманням кормових дріжджів, етилового спирту та інших продуктів;
- 3) виділення разом із целюлозою (целюлози високого виходу і напівцелюлози).

На основі геміцелюлоз отримують ряд низькомолекулярних сполук. З цією метою використовуються реакції гідролізу геміцелюлоз, а потім дегідратації, окиснення, відновлення.

З сировини, що містить пентозани, виробляють дріжджі, фурфурол, ксилозу, ксиліт і ін. Сировиною є листяна деревина, відходи деревини, сільськогосподарські відходи: бавовняне лушпиння, кукурудзяні качани, соняшникове лушпиння, тощо.

Основним напрямком переробки сировини є виробництво дріжджів і фурфуролу на основі цукрів, отриманих методом гідролізу. Ксилан є основним вихідним полісахаридом для

отримання фурфуролу. Швидкість утворення і вихід фурфуролу залежать від будови моносахаридів і для ксилози вони досягають більшого значення, ніж для арабінози. Крім пентоз, джерелом фурфуролу служать поліуронові кислоти, які легко гідролізуються до уронових кислот, що після декарбоксиметилування утворюють пентози і далі – фурфурол.

Пентозні гідролізати геміцелюлоз листяної деревини і однорічних рослин використовуються для отримання ксилози і її окиснення в ксилотриоксиглутарову кислоту. Для цього нейтралізовані і випарені гідролізати окиснюють 48 - 50 % - им розчином азотної кислоти, яка, розпадаючись, виділяє кисень і окиснює пентози в кислоту за схемою (рис.5.11).

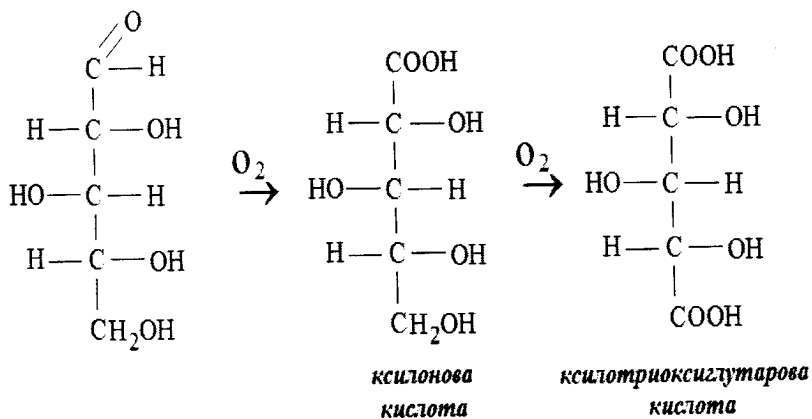


Рис.5.11 - Окиснення пентозанів до ксилонової і ксилотриоксиглутарової кислот

Утворення ксилотриоксиглутарової кислоти супроводжується побічними реакціями, в результаті яких отримують щавелеву кислоту та інші сполуки. Ксилотриоксиглутарова кислота - тверда речовина, яка легко розчиняється в воді, важче - в спирті. За харчовими якостями ця кислота аналогічна лимонній та винній кислотам.

Очищені випарені пентозні гідролізати використовують для виробництва багатоатомних спиртів: ксиліту, гліцерину, етиленгліколю.

Для отримання ксиліту 15- 20%-ий водний розчин ксилози за температури 115-120 ° С гідрують воднем з тиском 50-150 кгс/см² у присутності нікелевих каталізаторів за схемою, наведеною на рис. 5.12:

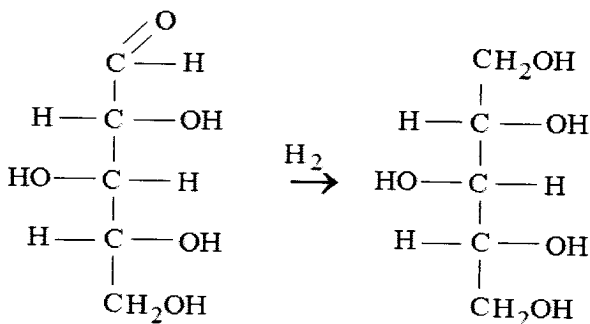


Рис 5.12 - Схема одержання ксиліту

Ксиліт - безбарвна кристалічна речовина, яка розчинна у воді та ряді органічних розчинників. При нагріванні ксиліту вище 150 °С і надлишкового тиску водню, в присутності каталізаторів, проходить розщеплення вуглець-вуглецевих зв'язків і приєднання водню (гідрогеноліз) з утворенням етиленгліколю, гліцерину, метанолу.

Пентозні і гексозні цукри гідролізатів геміцелюлоз засвоюються різними штамами кормових дріжджів та інших мікроорганізмів і широко використовуються для виробництва кормових дріжджів.

Гексозні цукри - продукти розпаду гексозанів геміцелюлоз, що містяться в гідролізатах і сульфітних щолоках, використовують для одержання етилового спирту, ацетону, органічних кислот.

5.8 Вплив геміцелюлоз на властивості целюлозних матеріалів

У результаті проведення варіння целюлози будь-яким способом геміцелюлози піддаються деструкції і переходять до розчину. Частина ж геміцелюлоз зберігається в технічній целюлозі і після варіння та вибілювання. Присутність геміцелюлоз у волокнистих напівфабрикатах впливає на такі найважливіші для паперового виробництва характеристики, як здатність волокон до розмелювання і утворення міцних міжволоконних зв'язків, міцність окремих волокон, процеси зневоднення паперової маси, проклеювання, сушіння паперу.

Під час сульфатного та сульфітного варіння целюлози геміцелюлози піддаються деструкції і продукти їх розкладу переходять до розчину. Частково перетворені геміцелюлози залишаються в целюлозі після її виділення та впливають на якість як целюлози, так і продуктів її подальшої переробки (паперу, волокон).

У процесі кислого сульфітного варіння геміцелюлози розчиняються, а потім гідролізуються з утворенням продуктів з різним ступенем деполімеризації: олігосахаридів і моносахаридів. Прості цукри нестійкі та вступають у подальші реакції з утворенням альдонових і, можливо, сульфонових кислот. Під час варіння на амонієвій основі процес деструкції пов'язаний з дією аміаку на моносахариди з утворенням імідазолу, його похідних та інших азотовмісних сполук.

Порядок накопичення вуглеводів у розчині сульфітного щолоку зумовлений різною стійкістю напівацетальних зв'язків полісахаридів до кислотного гідролізу. В першу чергу відбувається відщеплення та накопичення в щолоках арабінози за рахунок дуже низької стійкості зв'язку, який з'єднує її із ксилозою у ксилані. Частково гідролізовані ланцюги ксилану та

інших полісахаридів унаслідок великої кількості водневих зв'язків і сорбції залишаються в сульфатній целюлозі.

У процесі сульфатного варіння геміцелюлози розчиняються у лужних розчинах. Деструкція геміцелюлоз відбувається переважно по відновлюваних кінцях макромолекул. При цьому відбувається послідовне відщеплення ланок з кінця макромолекули, який має альдегідну групу, і утворення органічних кислот типу сахаринових і більш низькомолекулярних: молочної, мурашиної. Можлива і одночасна деструкція глікозидних зв'язків, причому в умовах лужного варіння більше розпадаються β -ксилозиди (ксилани), ніж β -глюкозиди. В цих умовах дуже легко руйнуються і зв'язки між уроновими кислотами та ксиланом, що полегшує кристалізацію ксиланів на целюлозі та їх проникнення в малодоступні ділянки целюлози. Цей ксилан більш стійкий до лужної екстракції та залишається в целюлозі після варіння.

У целюлозі після лужного варіння виявлено глюкуроноксилани і арабглюкуроноксилани, які містять значно менше уронових кислот. Технічні целюлози та напівцелюлози містять значну кількість геміцелюлоз: сульфатна — до 6,7 %; сульфатна жорстка — до 8 %; сульфатна вибілена — до 5 %. Склад геміцелюлоз, які містяться у виділених целюлозах, різний і залежить від природи вихідної сировини та методу варіння.

Сульфатні целюлози містять більше геміцелюлоз, ніж сульфатні, але менше, ніж бісульфатні і бісульфатно-натронні. Для сульфатних целюлоз характерний найбільший вміст залишків ксиланів, для сульфатних і бісульфатних — мананів.

Вплив ГМЦ на здатність волокон до розмелювання і їх паперотворні властивості визначаються не лише їх кількісним вмістом в технічній целюлозі, але і складом, хімічною будовою, їх просторовим розташуванням в стінках целюлозних волокон, характером взаємозв'язку з іншими компонентами. У свою

чергу, ці характеристики пов'язані із способом виробництва того або іншого напівфабрикату та сировини, з якої він був виготовлений.

Вміст певної кількості ГМЦ забезпечує фібрилювання волокон під час розмелювання волокнистої маси без надмірного зменшення їх довжини, необхідні властивості для утворення зв'язків між волокнами в папері, його міцність.

ГМЦ, будучи більш гідрофільними, ніж целюлоза, сприяють набряканню, пластифікації і фібрилюванню волокон технічної целюлози та інших волокнистих напівфабрикатів, знижують час і витрату енергії на розмелювання, сприяють утворенню зв'язків між волокнами і підвищенню механічної міцності паперу.

ГМЦ сильніше набрякають у воді в порівнянні з високомолекулярною целюлозою. Особливо сильно збільшують набрякання і розм'якшення волокон ГМЦ, багаті уроновими кислотами. Карбоксильні групи, що містяться в ГМЦ, також підвищують їх гідрофільність. Вони дисоціюють з утворенням іонів H^+ і COO^- . Останні залишаються на поверхні волокон і надають їм негативний заряд, який посилюється кінцевими альдегідними групами, що містять негативно заряджений кисень. Целюлоза, адсорбуючи іони OH^- , набуває слабого негативного заряду, чому сприяють підвищення рН і розмелювання, що приводить до збільшення площі поверхні.

ГМЦ, які розсіяні між целюлозними фібрилами по всій стінці волокна, здатні перешкоджати міцному зчепленню фібрил (з'єднанню водневими зв'язками), у зв'язку з чим целюлозні волокна, багаті ГМЦ, легко розпадаються на фібрили.

Дж. Кларк відзначає, що ГМЦ між целюлозними елементами завдяки особливостям просторової конфігурації полісахаридних ланок перешкоджають бічному зближенню і з'єднанню целюлозних ланцюгів в клітинній стінці, сприяють виникненню площин розшарування, а також притягають воду

сильніше, ніж сама целюлоза. Коли під час розмелювання структура волокна розпушується, в нього проникає додаткова кількість води, яка жадібно притягується новими доступними поверхніми аморфних гідрофільних ГМЦ. Наявність глюкоманана сприяє виникненню слабких зон між целюлозними елементами в стінках волокон і, тим самим, легшому розщеплюванню волокон і їх фібриляції в процесі розмелювання.

Оскільки у присутності ГМЦ целюлоза краще фібрилюється, поверхня волокон стає доступнішою для резинатів алюмінію. Під час сушіння паперу, очевидно, в комплексах резинатів алюмінію — ГМЦ відбувається таке переміщення, при якому ГМЦ адсорбуються на волокнах і сприяють процесу склеювання.

ГМЦ позитивно впливають на такі фізико-механічні властивості паперу, як розривна довжина, опір продавлюванню, опір зламу, об'ємна маса, прозорість, і негативно — на пористість, світлонепроникність, постійність розмірів паперу. ГМЦ, зокрема пентозани, негативно впливають на білість целюлозних матеріалів.

У той же час, існує думка, що ГМЦ викликають пожовтіння паперу лише в тому випадку, якщо вони окиснені (тобто за наявності в них карбоксильних груп).

Папір, отриманий зі значно розмеленої целюлози з високим вмістом геміцелюлоз, схожий на плівку та називається пергаментом.

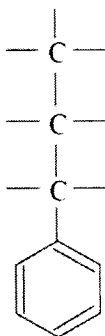
Наявність геміцелюлоз у целюлозі для хімічної переробки негативно впливає на її якість.

Розділ 6

ЛІГНІН

6.1 Загальна характеристика лігніну

Лігнін — це ароматична частина рослинної сировини, яка складається із поліфункціональних високомолекулярних сполук ароматичної природи, побудованих з фенілпропанових структурних одиниць:



Лігнін проявляє гідрофобні властивості, на відміну від гідрофільних властивостей, характерних для полісахаридів.

Макромолекула лігніну утворюється не з однорідних структурних одиниць, як целюлоза, а з великої кількості різних похідних фенілпропанових одиниць.

Зв'язки, які виникають між структурними елементами фенілпропанових одиниць внаслідок утворення лігніну в рослинах, призводять до утворення полімерів нерегулярної будови. Лігніни різних порід деревини і недеревної рослинної сировини помітно відрізняються за будовою один від одного.

Умовно всі лігніни поділяють на 3 групи:

- 1) лігнін хвойних порід деревини;
- 2) лігнін листяних порід деревини;
- 3) лігнін недеревної рослинної сировини.

Лігніни хвойних порід однорідні і більш вивчені.

Лігнін накопичується в рослинах в процесі життя клітин рослини (в процесі лігніфікації). Лігнін є кінцевим незворотнім продуктом обміну речовин в рослинах, який пов'язаний із зупинкою життєдіяльності клітин. Найбільша кількість лігніну розташована в міжклітинній пластинці клітин листяної деревини та у шарі S_2 клітинної стінки хвойних порід деревини.

Природний лігнін — нестійка (лабільна) речовина, яка змінюється під впливом температури і дії хімічних реагентів. Тому немає такого методу, який дозволяв би повністю видалити лігнін з рослини без зміни його хімічних та фізичних властивостей.

Препарати лігніну, які мало змінюються у порівнянні з природним лігніном, називають *нативним* лігніном. До нативних відносять лігнін Б'єркмана (лігнін механічного розмелювання) і лігнін Браунса, який одержують екстракцією етиловим спиртом із рослинної сировини.

Природні лігніни мають наступні властивості:

1. Легко окиснюються. Ця властивість лігніну використовується в процесах вибілювання целюлози.

2. Легко взаємодіють з хлором. Цю властивість лігніну використовують в реакціях хлорування і в хлорно-лужному способі отримання целюлози.

3. Розчиняються в лугах при нагріванні. Ця властивість лігніну використовується в процесах отримання целюлози в лужному середовищі (натронний, сульфатний, нейтрально-сульфатний, деякі органосольвентні способи делігніфікації).

4. Розчиняються у водних розчинах сірчистої кислоти і її солей. Ця властивість лігніну використовується у сульфатному і бісульфатному способах отримання целюлози.

5. Сстійкість до гідролітичної дії мінеральних кислот (під час гідролізу рослинної сировини відбувається гідроліз полісахаридів, а не лігніну).

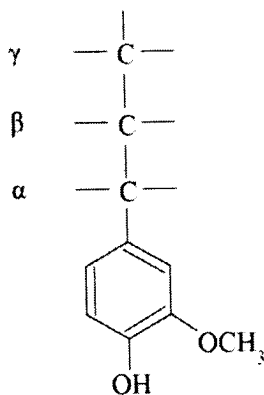
Нативний лігнін має велику кількість метоксильних груп, які є джерелом утворення метанолу в процесах варіння целюлози.

Кількість лігніну в різних представниках рослинної сировини залежить, зокрема, від виду рослин, і складає для хвойних порід деревини 25...30 % від маси абс.сух. сировини, для листяних порід 20...22 % та недеревної рослинної сировини — 15...22 % від маси абс.сух. сировини.

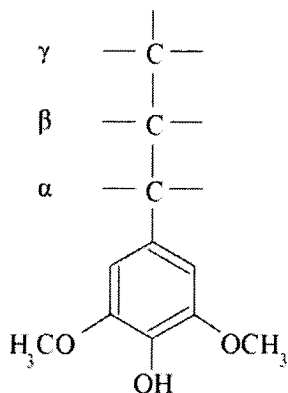
У рослинах лігнін виконує роль цементуючої речовини, яка зв'язує молекули полісахаридів і заповнює порожнечу між фібрилами целюлози та геміцелюлоз.

Значення лігніну полягає в утворенні міцних структур рослинної тканини, наданні рослинам гідрофобності та стійкості рослин до дії хімікатів, захисту їх від пошкодження мікро- та макроорганізмами.

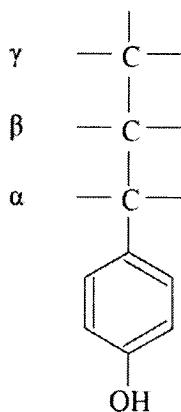
Лігнін різних рослин має складну будову. Лігнін хвойних порід деревини переважно складається з *гваяцилпропанових структурних одиниць*:



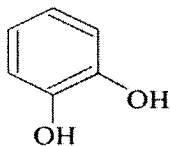
Листяні лігніни разом з гваяцилпропановими одиницями містять *сирингілпропанові структурні одиниці*:



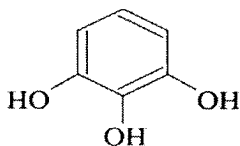
До складу однорічних рослин входять як гваяцилпропанові, так і сирингілпропанові структурні одиниці, а також **оксипарафенілпропанові структурні одиниці:**



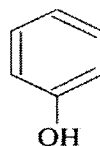
Перераховані вище фенілпропанові структурні одиниці лігніну є похідними нижченаведених фенолів (**пірокатехіну**, **пірогалолу**, **фенолу**), які входять до структур лігнінів хвойних і листяних порід деревини, а також однорічних рослин.



Пірокатехін

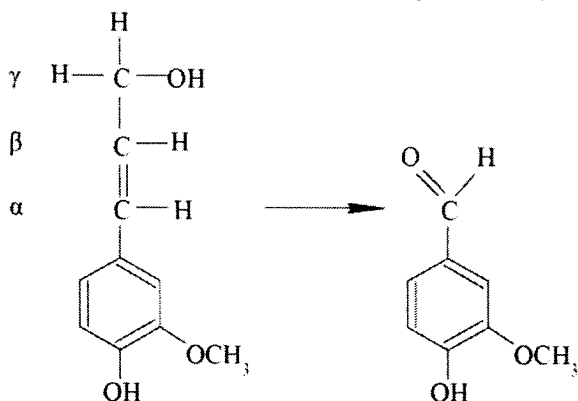


Пірогалол



Фенол

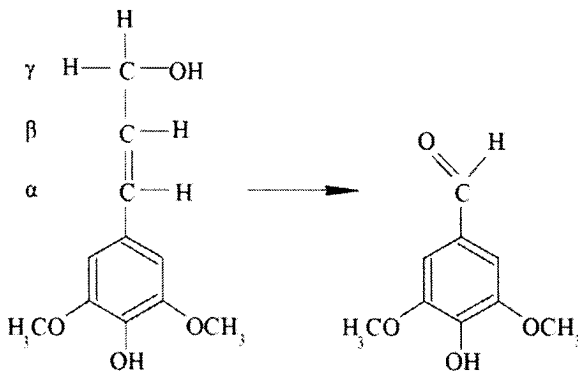
Представником лігнінів хвойних порід деревини є *коніферилловий спирт*, який може перетворюватись у *ванілін*:



Коніферилловий спирт

Ванілін

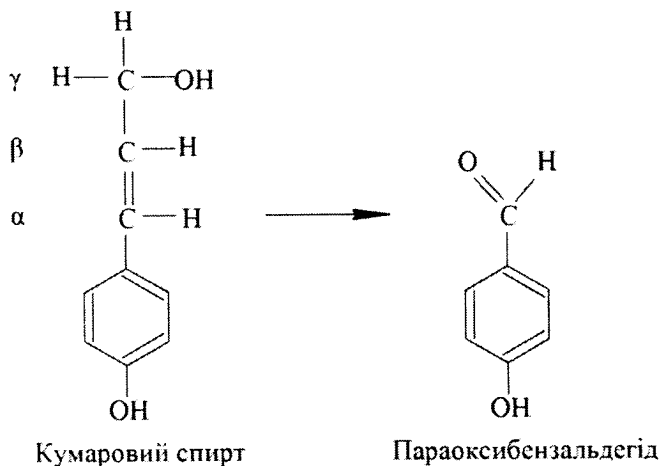
Представником лігнінів листяних порід деревини є *синаповий спирт*, який перетворюється у *бузковий альдегід*:



Синаповий спирт

Бузковий альдегід

Представником лігнінів однорічних рослин є **кумаровий спирт**, який перетворюється у **параоксибензальдегід**:



6.2 Типи зв'язків в макромолекулах лігніну

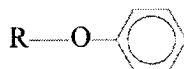
Між елементарними ланками в макромолекулах лігніну існує два типи зв'язків — прості етерні зв'язки та вуглець-вуглецеві зв'язки. Вважається, що ці два типи зв'язків перебувають у співвідношенні 50 на 50%.

У макромолекулах лігніну існують наступні види **простих етерних зв'язків**:

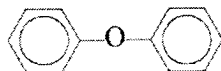
1) алкіл - алкільний



2) алкіл - арильний

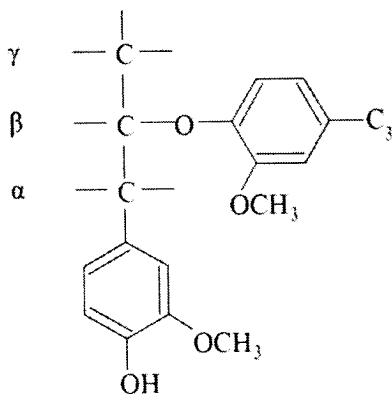


3) діарильний
(арил - арильний)



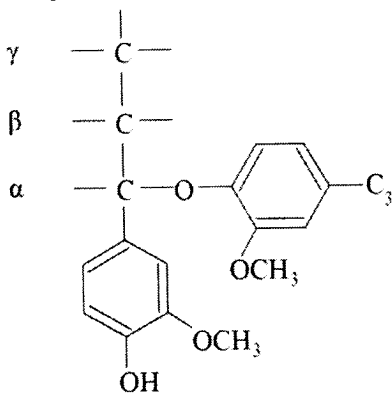
Найбільш розповсюдженим є β - алкіл - арильний етерний зв'язок, який утворюється завдяки гідроксильній групі у β - положенні (біля 2-го вуглецевого атома пропанового ланцюга)

однієї молекули лігніну та киснем фенольного гідроксилу іншої ланки:



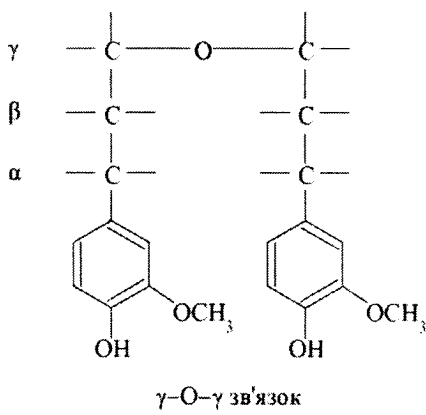
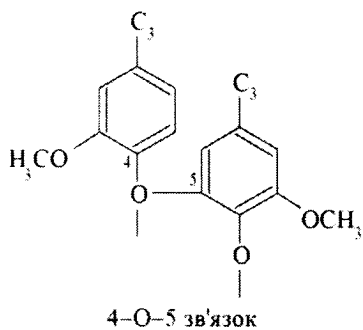
β -O-4 зв'язок

Крім β - алкільного етерного зв'язку, в лігніні є невелика кількість α - алкіл - арильних зв'язків:



α -O-4 зв'язок

Також існує алкіл - алкільний (наприклад, γ - O - γ зв'язок) та арил - арильний (наприклад, 4 - O - 5) етерний зв'язок:

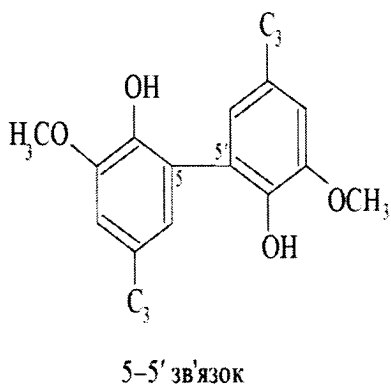
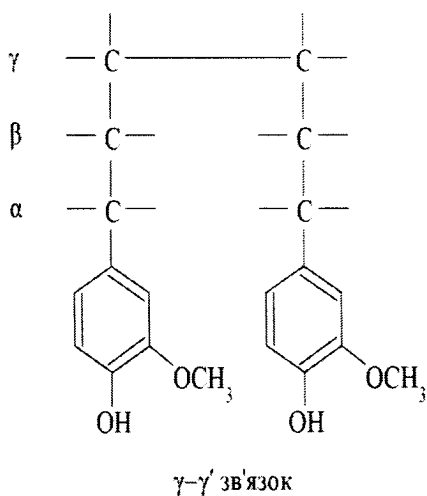
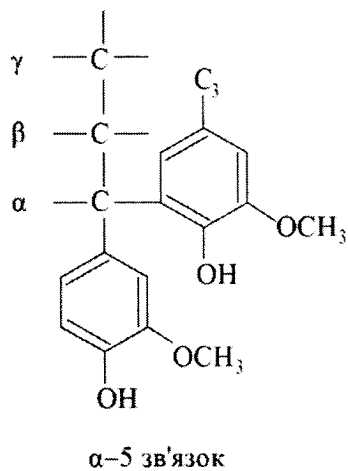
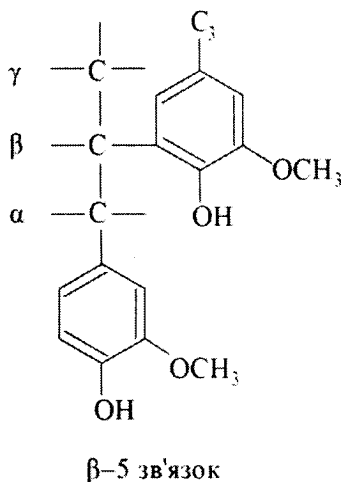


Їх існування у макромолекулах хвойного і листяного лігніну довели вчені Фрейденберг і Німц. Вважається, що біля 70% фенольних гідроксилів у природному лігніні беруть участь в утворенні простого етерного зв'язку, а 30% фенольних гідроксилів залишаються вільними.

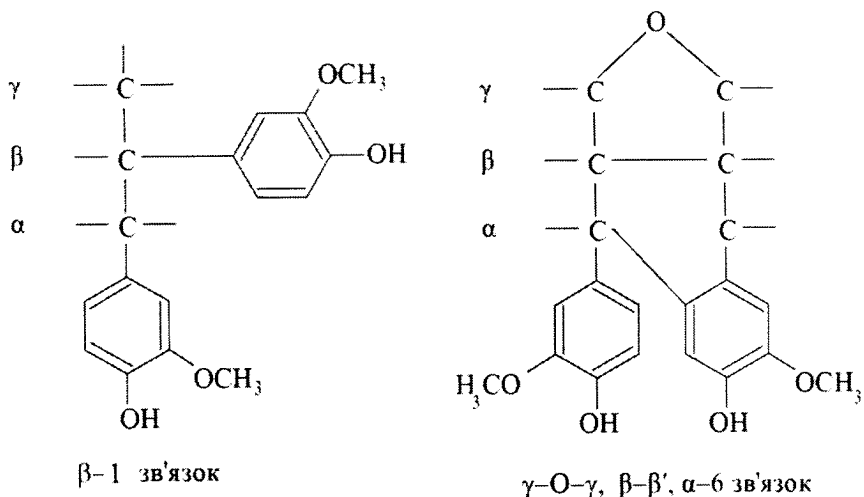
Вуглець-вуглецевий зв'язок між окремими елементами ланцюга лігніну є головною перешкодою для деструкції макромолекул лігніну на мономери під час різноманітних хімічних реакцій, що відбуваються під час одержання целюлози, перш за все, реакції делігніфікації. Існують наступні три види вуглець - вуглець зв'язків:

- 1) алкіл - алкільний;
- 2) алкіл - арильний;
- 3) діарильний (арил - арильний).

Найбільш поширеними серед вуглець-вуглець зв'язків є β -алкіларильний зв'язок (наприклад, β - 5 і α - 5), алкіл - алкільний (γ - γ) та діарильний 5 - 5' зв'язки:



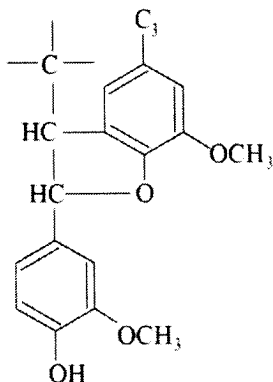
Існують і більш складні варіанти вуглець - вуглецевих зв'язків між окремими структурними одиницями лігніну:



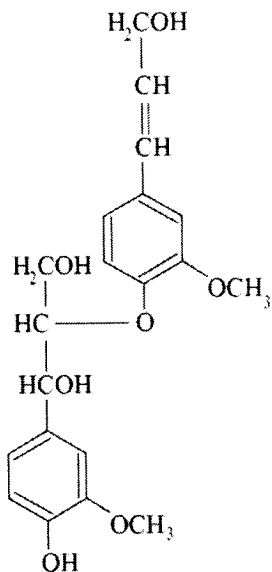
6.3 Найважливіші димерні структури

Фрейденберг показав, що утворення лігніну з *n*-оксикоричних спиртів відбувається за радикальним механізмом. До складу лігніну хвойної деревини за Фрейденбергом входять наступні димерні структури:

1) *фенілкумарова структура*:

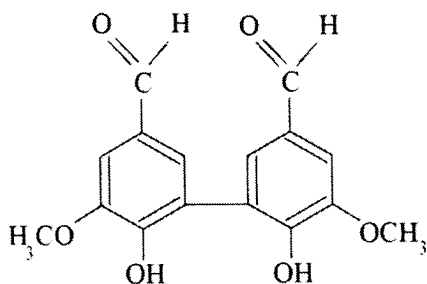


2) *гваяцилглицерин – β - коніфериловий спирт*:



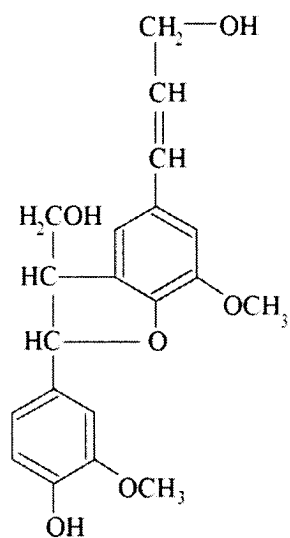
Гваяцилглицерин- β -коніферилловий спирт

3) *дегідродиванілін:*

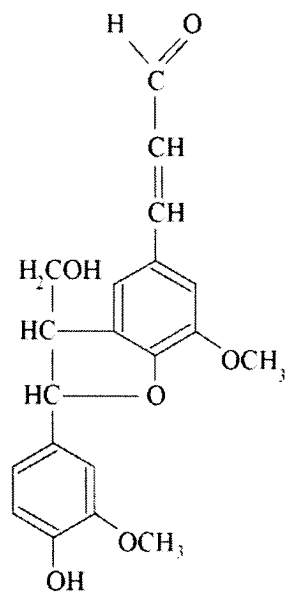


Дегідродиванілін

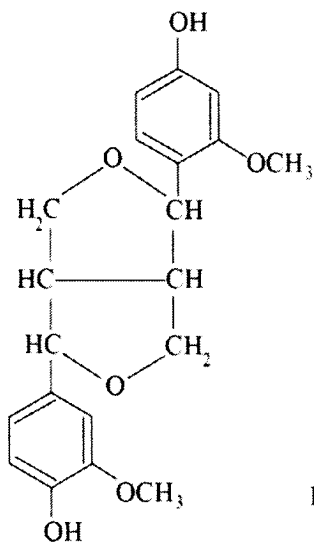
4) *дегідродиконіферилловий спирт* (альдегід), D або L-*пінорезинол:*



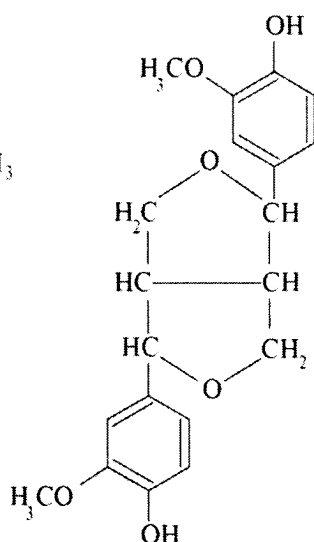
Дегідроконіфероловий спирт



Дегідроконіфероловий альдегід



D-пінорези́нол



L-пінорези́нол

Лігнін листяних порід може містити всі основні типи структур, які подібні до структур лігніну хвойних порід деревини. Так, наприклад, наявність у лігніні листяних порід структури пінорезинольного типу підтверджується виділенням синрингілрезинолу.

Фрейдєнберг на основі багаторічних фундаментальних праць з дослідження лігніну, вивчення біосинтезу лігніну поза рослиною, а також узагальнення даних інших досліджень сконструював схему макромолекули лігніну ялини, яка складається з 18 структурних ланок (рис. 6.1).

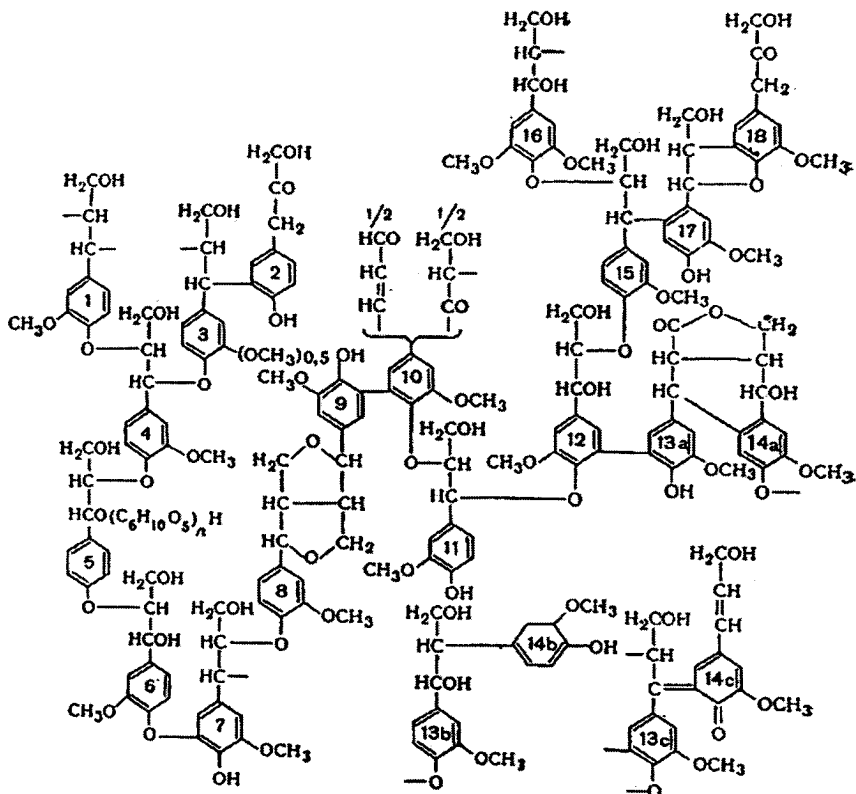


Рис. 6.1 — Схема фрагменту макромолекули ялинового лігніну за Фрейдєнбергом

Фрейденберг рекомендує розглядати схему не як догму, а як спробу наближення до істини. Схема відображає можливі структурні елементи природного хвойного лігніну та типи зв'язку між ними, але не претендує на вичерпне відтворення будови його макромолекули. Однак, на даному етапі розвитку хімії лігніну, формула Фрейденберга дає наочне уявлення про будову цього складного природного полімеру та є найбільш значним досягненням хімії лігніну.

Для побудови схеми фрагменту макромолекули лігніну було вибрано 18 основних одиниць і 4 додаткових: 13b, 13c, 14b, 14c.

Ланки 3 та 10 представлені у двох варіантах. Порядок розміщення окремих структур у схемі вибраний довільно. Фрейденберг вважає, що під час синтезу лігніну як природного, так і штучного, це відбувається з певною часткою випадковості. Молекули полілігнінів не будуються як молекули білків за допомогою матриць.

Склад елементарної ланки природного хвойного лігніну за схемою Фрейденберга відповідає формулі $C_9H_{7,15}O_2(H_2O)_{0,43}(OCH_3)_{0,92}$ з молекулярною масою 182,5. З 18 ланок схеми 14 ланок припадає на залишки коніферилового спирту, 3 ланки (2, 3, 5) — на залишки п-кумарового спирту та одна ланка (16) — на залишок синапового спирту. Більше 3/4 усіх ланок мають спиртові гідроксили: первинні та вторинні. Усі ланки містять фенольні гідроксили: вільні (2, 7, 9, 11, 13a, 17) та етерифіковані (решта ланок), ланки β - алкіларильні (1, 4, 5); α - алкіларильні (4, 7, 11).

Карбоксильні кетонні групи містяться у ланках 2, 10, 18. Варіант ланки 10 має альдегідну групу. Ланки 1, 3, 4, 6, 7, 8, 11 і 15 внаслідок нітробензольного окиснення можуть утворювати ванілін. Схема дозволяє пояснити утворення всіх кислот, які утворюються в результаті перманганатного окиснення.

Усі ланки схеми, за винятком ланок 1 і 4, відрізняються одна від одної, що є характерною властивістю лігніну.

6.4 Функціональні групи лігнінів

Для лігніну характерна наявність наступних функціональних груп:

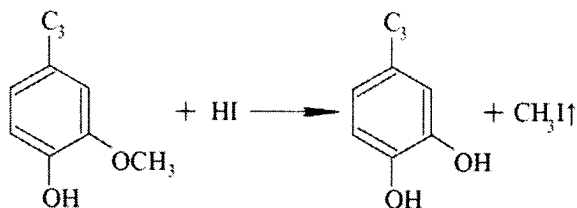
- | | |
|--|---------------------------|
| 1) метоксильні групи | — OCH_3 ; |
| 2) гідроксили фенольні та аліфатичні групи | — OH ; |
| 3) карбонільні групи | — $\text{C} = \text{O}$; |
| 4) карбоксильні групи | — COOH . |

Препарати видалених лігнінів відрізняються від природного лігніну за складом та молекулярним вмістом різних функціональних груп. Поряд з хімічними методами для визначення функціональних груп лігніну використовують фізичні та фізико-хімічні методи дослідження, такі як інфрачервона спектроскопія, ультрафіолетова спектроскопія, метод ядерного магнітного резонансу, методи хемосорбції, потенціометричного титрування.

Метоксильні групи ($-\text{OCH}_3$) є критерієм чистоти лігніну. У природному лігніні хвойних порід вміст метоксилів складає 16%, в лігнінах листяних порід деревини 22%. Різниця в їх кількості обумовлена наявністю у відповідних лігнінах різної кількості гваяцил- та сирингілпропанових структурних одиниць. Для порівняння, вміст метоксилів для хвойних лігнінів в препаратах ЛМР (лігнін механічного розмелювання) складає 14,7...15,8%. Тобто, в процесі виділення лігніну із рослинної сировини кількість метоксильних груп знижується.

Суть методу визначення вмісту метоксильних груп у лігніні полягає у послідовному виконанні наступних операцій:

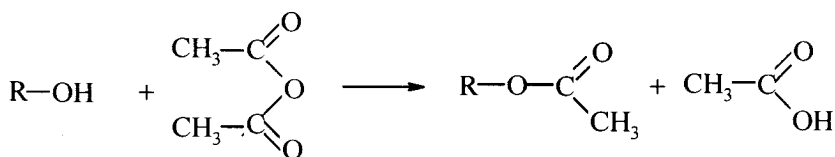
1. Відщеплення метоксильних груп в процесі нагрівання лігніну з концентрованою йодистоводневою кислотою за реакцією:



2. Визначення кількості метоксильних груп у лігніні вагово-об'ємним методом за кількістю йодистого метилу, який виділився в процесі реакції, та відіганого у струмені вуглекислого газу.

Гідроксильні групи (—OH) в макромолекулах лігніну присутні у вигляді аліфатичних та фенольних гідроксилів. Причому, співвідношення вільних та етерифікованих гідроксильних груп складає приблизно 30:70 %.


Методи кількісного визначення гідроксилів ґрунтуються на ацетилюванні лігніну оцтовим ангідридом у середовищі піридину за реакцією:



Оцтову кислоту, яка виділяється в процесі реакції, відтитрують розчином луґу, визначають кількість зв'язаної оцтової кислоти і за цією кількістю визначають кількість гідроксильних груп, присутніх у лігніні.

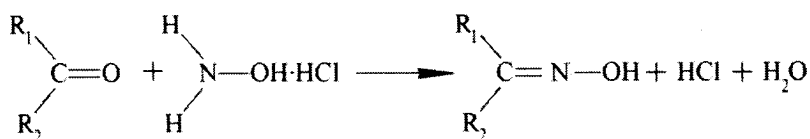
Для різних лігнінів загальний вміст гідроксильних груп знаходиться в межах 10...11%. За даними Адлера, в природному лігніні основну частину гідроксилів складають аліфатичні гідроксили: 0,86 моль, з них 0,36 моль первинні і 0,5 — вторинні. До первинних відносяться гідроксили біля γ -вуглецевого атома. Всі гідроксильні групи є активними

функціональними групами і беруть участь у багатьох хімічних реакціях лігніну. Але найбільш активним є гідроксил біля α -вуглецевого атому пропанової частини структурної одиниці лігніну – форма так званого бензилового спирту.

Карбонільні групи ($-\text{C}=\text{O}$) лігніну беруть участь в реакціях конденсації, сульфування, відновлення, метилювання, каталітичного гідрування та в багатьох інших процесах. Вони також зумовлюють більшість кольорових реакцій лігніну, оскільки, як і інші хромофорні групи ($\text{C}=\text{C}$; $\text{C}=\text{N}$; ; $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), мають у своєму складі π електрони, що здатні під дією енергії світла переходити з однієї орбіти на іншу. Ці переходи і фіксує людське око як матеріали з різним кольором.

Для кількісного визначення карбонільних груп використовують наступні реакції із солянокислим гідроксиламіном; відновлення бісульфітом; методом спектроскопії в УФ та у видимій областях.

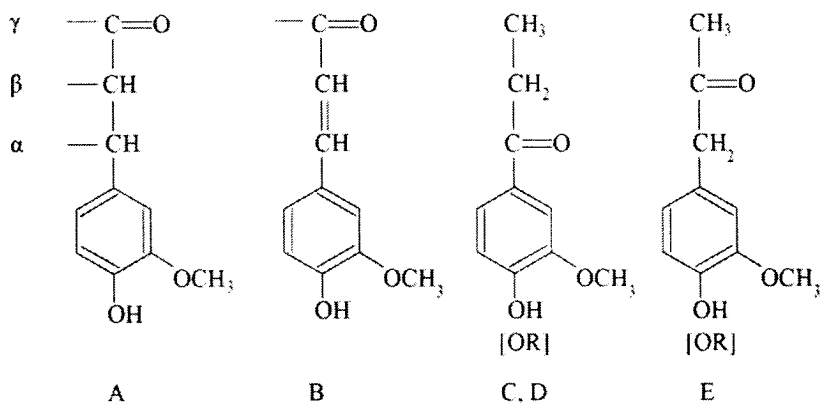
Наявність карбонільних груп визначають за допомогою реакції з гідроксиламіном солянокислим, в результаті якої утворюється оксим і виділяється HCl :



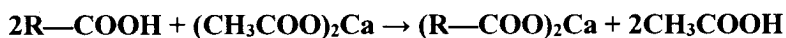
Соляну кислоту, яка виділилась, відтитрують розчином NaOH і за кількістю визначеної соляної кислоти визначають кількість карбонільних груп у лігніні.

Загальна кількість карбонільних груп в лігніні перебуває в межах 1,27...0,92 мг-екв/г.

За даними Адлера, в ЛМР містяться наступні типи карбонільних груп:



Карбоксильних груп ($-\text{COOH}$) у природних лігнінах міститься дуже мало, а в ЛМР кількість цих груп складає 0,25...0,28 мг-екв/г лігніну. Експериментально доведено, що утворення карбоксилів в лігніні відбувається в процесі сульфатного та натронного варіння целюлози. Загальна кількість карбоксильних груп в лігніні визначається методом хемосорбції за реакцією з ацетатом кальцію:



За кількістю оцтової кислоти, яка отримується в результаті реакції, визначається кількість карбоксильних груп, яка існує у лігніні.

Кількість функціональних груп (на 100 фенілпропанових структурних одиниць лігніну) у зразках лігніну, які одержані сульфатним та органосольвентним способом із хвойних порід деревини, наведено у табл. 6.1.

Таблиця 6.1 - Кількість функціональних груп у зразках лігніну

| № п/п | Функціональні групи | Сульфатний лігнін | Диоксан лігнін |
|-------|----------------------------|-------------------|----------------|
| 1. | Загальна кількість -ОН | 109 | 96 |
| 2. | Фенольні гідроксили | 65 | 36 |
| 3. | Аліфатичні гідроксили | 44 | 60 |
| 4. | Загальна кількість — C = O | 8,8 | 21 |
| 5. | α — C = O | 4,3 | 4,8 |
| 6. | β та інші — C = O | 4,5 | 16.2 |
| 7. | Загальна кількість — COOH | 15 | 3 |
| 8. | Ароматичні — COOH | 7,5 | 2 |
| 9. | Аліфатичні — COOH | 7,5 | 1 |
| 10. | -C = C- | 7 | 5 |

6.5 Хімічні властивості лігніну

У хімічному відношенні лігнін є реакційноздатною сполукою. Для нього характерні реакції:

- 1) елементарних ланок (реакції функціональних груп);
- 2) внутрішньомолекулярних перегрупувань;
- 3) деструкції;
- 4) конденсації (реакції зшивання ланцюгів).

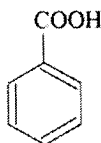
У реакціях функціональних груп можуть брати участь усі розглянуті вище функціональні групи лігніну. Реакції деструкції частіше проходять з розривом етерного зв'язку, а в деяких випадках з розривом вуглець-вуглецевого зв'язку. Високою реакційною здатністю лігніну пояснюється легкість протікання реакцій конденсації з утворенням нових вуглець-вуглецевих зв'язків, які призводять до збільшення молекулярної маси лігніну і зменшення або припинення реакції делігніфікації рослинної

сировини. Винятковою особливістю лігніну у разі промислових способів одержання целюлози є одночасне протікання реакцій декількох типів.

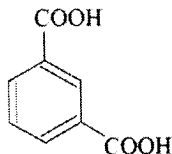
6.5.1 Окиснення лігніну

У порівнянні з вуглеводами лігнін окиснюється легше, що пояснюється його фенольною структурою. При цьому, за відносно м'яких умов лігнін руйнується з утворенням наступних кислот: оцтової, щавелевої, мурашиної, вугільної, а також невеликої кількості ароматичних кислот.

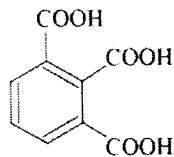
За умов окиснення лігніну киснем у лужному середовищі за температури 200 ...250°C утворюються наступні ароматичні кислоти:



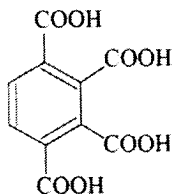
Бензойна кислота



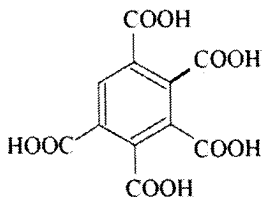
Фталева кислота



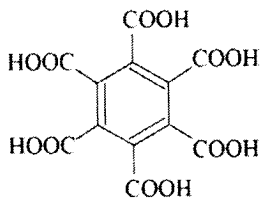
Геміелітова кислота



Піромелітова кислота

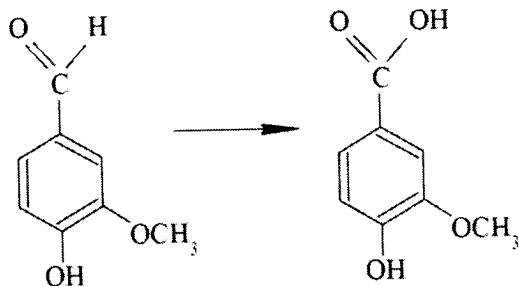


Бензопентакарбонова кислота

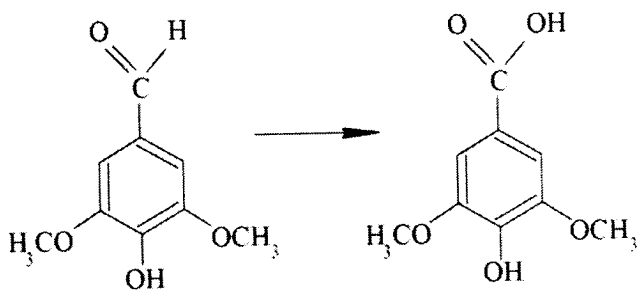


Мелітова кислота

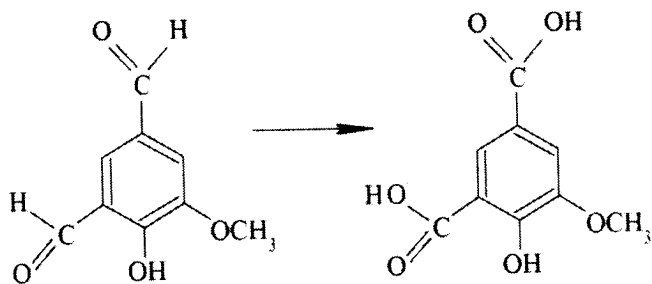
Під час м'якого окиснення лігніну нітробензолом в лужному середовищі із хвойного лігніну отримують ванілін або ванілінову кислоту:



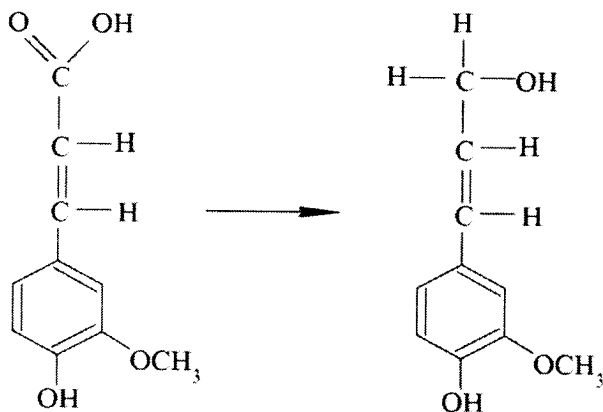
Аналогічно м'яким окисненням нітробензолом в лужному середовищі лігніну з листяної деревини отримують бузковий альдегід або відповідну кислоту:



Ванілін отримують тільки із незаміщених у 5-му положенні бензольного кільця одиниць лігніну. Заміщені у 5-му положенні одиниці утворюють спочатку продукти з альдегідними групами у С₁ і С₅, які можуть перетворюватися у відповідні кислотні групи:



Крім того, внаслідок м'якого окиснення лігніну отримують продукти, які зберігають пропановий ланцюг:



Ферулонова кислота

Коніферилловий спирт

Методи м'якого окиснення лігніну у відповідні ароматичні альдегіди дозволяють встановити різницю в будові лігніну хвойних і листяних порід деревини за рахунок наявності ваніліну або бузкового альдегіду.

Реакція окиснення лігніну має велике практичне значення для вибілювання технічної целюлози. На основі м'якого окиснення лігніну були засновані непрямі методи визначення вмісту залишкового лігніну в технічних целюлозах (метод Б'еркмана і метод Каппа).

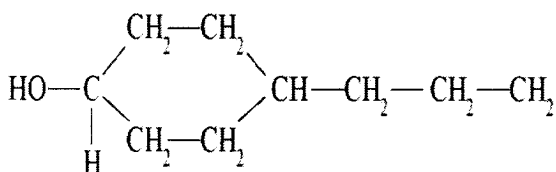
Характерна особливість окиснення лігніну лежить в основі киснево-лужного способу вибілювання целюлози.

6.5.2 Реакції відновлення та гідрування

Лігнін добре окиснюється, тобто має сильні відновні властивості. Але він може і сам відновлюватись під впливом різних відновлювальних речовин.

Під час відновлення лужного лігніну цинковим пилом отримують такі речовини, як: метиловий спирт, ацетон, оцтову кислоту, пірокатехін або пірогалол.

У процесі гідрування лігніну воднем під тиском за присутності каталізаторів (платини або нікелю) отримують різні похідні пропілциклогексану, наприклад, пропілциклогексанол:



Під час реакції за нормальної температури в присутності платини на один грам лігніну приєднується 16 мл водню. Реакція прискорюється за нагрівання, кількість приєданого водню збільшується у 4 рази. Гідрування модельних речовин лігніну показало, що такі реакції призводять до розриву тільки етерних зв'язків, а вуглець-вуглецеві зв'язки між окремими елементарними одиницями не руйнуються.

Реакція приєднання водню з одночасним розщепленням етерного зв'язку між структурними одиницями лігніну називається *гідрогенолізом*. Реакція гідрогенолізу лігніну проходить як за присутності каталізатора (нікель, молібден, залізо), так і без каталізатора. Реакцією гідрогенолізу японські дослідники показали можливість отримання із лігніну різних похідних фенолів. Тому гідрогеноліз розглядається як один із перспективних напрямків переробки технічного лігніну у цінні продукти.

6.5.3 Дія хлору на лігнін

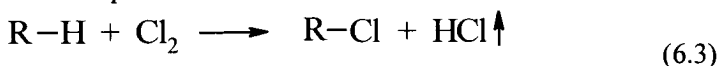
Лігнін рослинної сировини легко взаємодіє з хлором, причому як під час пропускання газу, так і внаслідок

пропускання водного розчину хлору. Реакція хлорування може проходити за різних умов: як на холоді, так і за підвищених температур, і прискорюється під дією світла. При цьому протікає ряд паралельних реакцій, які важко відокремити одну від одної. Але основним процесом взаємодії хлору з лігніном у водному середовищі є процес окиснення. Окиснення лігніну відбувається за рахунок перетворення хлору у водному розчині у хлорноватисту кислоту, яка є сильним окисником і розкладається з утворенням атомарного кисню:



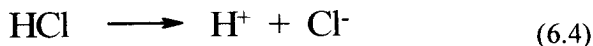
Під час процесу окиснення хлором лігнін руйнується і стає легкорозчинним у лугах, в органічних розчинниках або в розчині сульфату натрію.

У неводних розчинах основним процесом є процес хлорування, тобто процес приєднання хлору за місцем подвійних зв'язків. Внаслідок дії хлору на вологу деревину (або хлорної води на суху технічну целюлозу) відбувається реакція заміщення з виділенням хлористого водню:

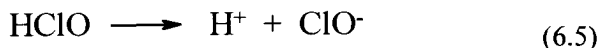


Одночасно з процесами приєднання і заміщення відбуваються і окиснювальні процеси лігніну під дією атомарного кисню хлорноватистої кислоти.

Соляна кислота в системі хлор-вода повністю дисоціює на іони:



Хлорноватиста кислота теж порівняно легко дисоціюється на іони H^+ і ClO^- :



Дія хлору у водному середовищі залежить від рН середовища, коли у системі можуть переважати або молекулярний Cl_2 , або хлорноватиста кислота, або іони гіпохлориту ClO^- (рис.6.2):

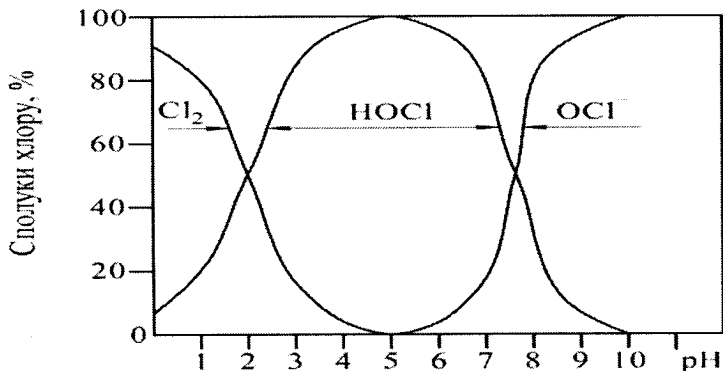


Рис. 6.2 – Залежність форм хлору від рН середовища

- у сильно кислому середовищі (за $\text{pH} < 2$) переважають молекули хлору і домінує реакція приєднання хлору за місцем подвійних зв'язків лігніну;

- у слабо кислому та нейтральному середовищі за $\text{pH} 4 \dots 7$ хлор перебуває переважно у формі хлорноватистої кислоти і, тому, внаслідок її розкладу за реакцією 6.2 з виділенням атомарного кисню, переважають реакції окиснення лігніну;

- у середовищі, близькому до нейтрального та слаболужному (за $\text{pH} 6 \dots 8$), присутні як молекули HOCl , так і іони гіпохлориту ClO^- ;

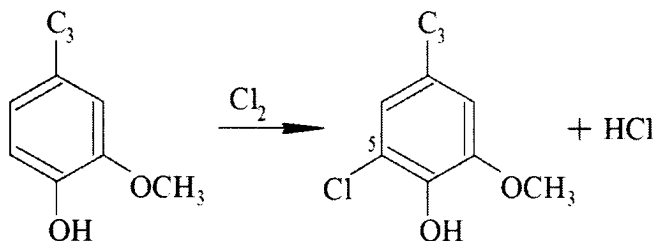
- у лужному середовищі за $\text{pH} > 8$ переважають іони гіпохлориту, який є більш слабким окисником у порівнянні з молекулярним хлором, хлорноватистою кислотою або атомарним киснем.

Внаслідок дії хлору на лігнін зазвичай виділяють дві стадії реакції: **швидка реакція** заміщення хлором водню в

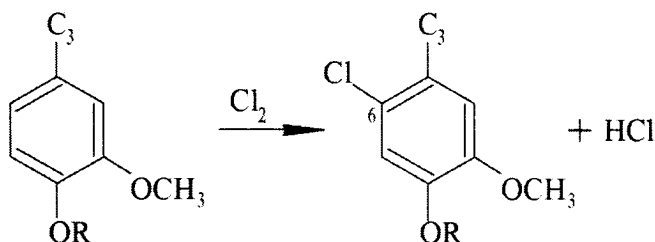
ароматичному кільці лігніну та *повільна реакція* окиснення з руйнуванням бокових ланцюгів молекул лігніну та руйнуванням молекул лігніну в цілому.

Складний процес хлорування лігніну можна подати у вигляді реакцій наступних 5 типів:

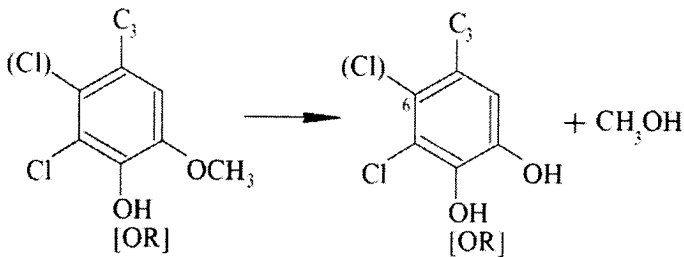
1. *Швидка реакція електрофільного заміщення* хлором водню в ароматичному кільці лігніну. При цьому існує така залежність проходження цієї реакції: у фенольних одиницях, які мають вільний фенольний гідроксил, заміщується водень у п'ятому положенні, а у нефенольних одиницях (з етерифікованим фенольним гідроксилом) заміщується водень у 6-му положенні:



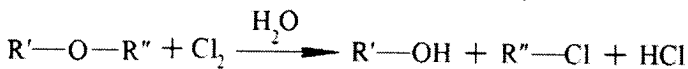
або:



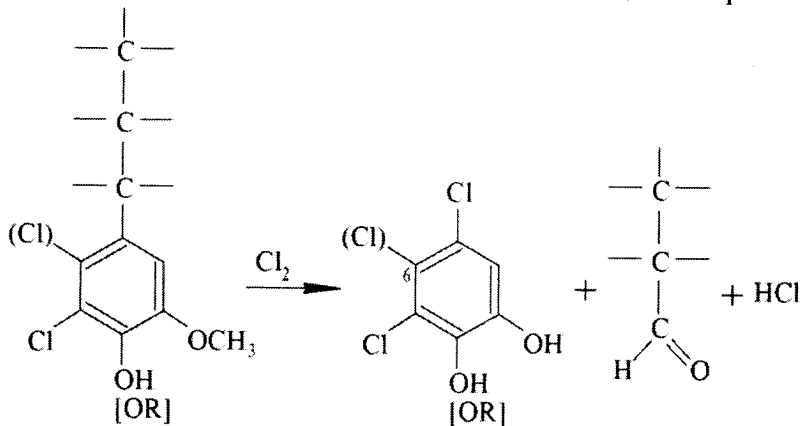
2. *Деметилування лігніну*. Така реакція відбувається повільніше, ніж швидка реакція електрофільного заміщення і призводить до того, що метоксильна група відокремлюється з виділенням метанолу за реакцією з утворенням сполук типу пірокатехіну:



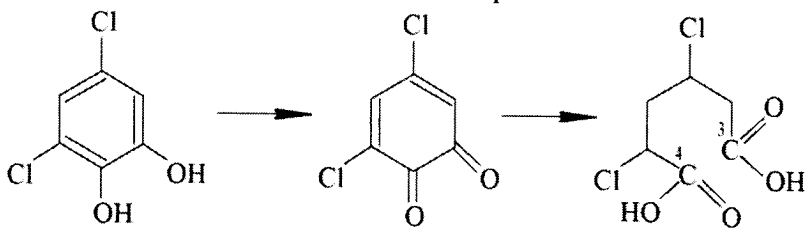
3. **Гідролітичне руйнування** простих зв'язків, які існують між окремими структурними одиницями лігніну:



4. **Електрофільне витіснення** бокового ланцюга хлором:



5. **Окиснення угруповань пірокатехіну** до перетворення їх в хінони, а далі під дією окисників - до карбонових кислот:



Ці реакції значно зменшують розмір макромолекул лігніну, перетворюючи лігнін на продукти, які розчинні в лугах, органічних розчинниках і навіть у воді. На цих реакціях базуються процеси вибілювання целюлози хлором і його сполуками, а також процеси одержання целюлози хлорно-лужним методом делігніфікації.

6.5.4 Дія азотної кислоти на лігнін

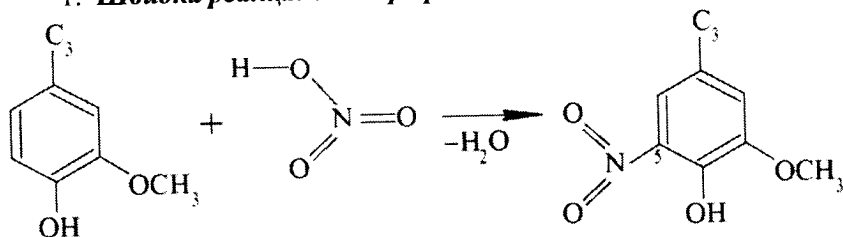
Лігнін легко взаємодіє з азотною кислотою, що пояснюється його фенольною будовою. При цьому отримується продукт — нітролігнін (рожево-червоного кольору). Він легко розчинний в розчинах лугів, із яких його можна осадити кислотами.

Характер взаємодії азотної кислоти з лігніном залежить від концентрації азотної кислоти, температури та тривалості процесу. При цьому протікає ряд реакцій:

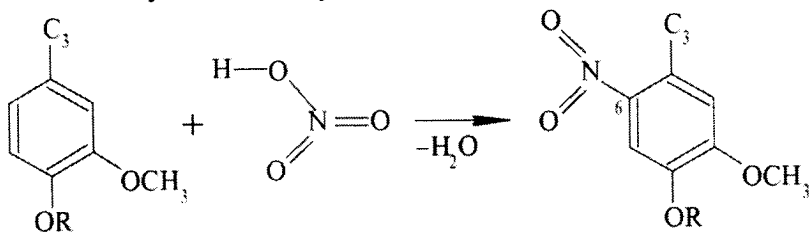
- 1) нітрування;
- 2) утворення естерів;
- 3) окиснення.

Внаслідок дії концентрованої азотної кислоти переважають реакції нітрування і деметилювання (відриву метоксильних груп). Під час дії розбавленої кислоти виділяються такі газоподібні продукти, як N_2O_3 , NO_2 , NO , N_2O , що свідчить про перевагу реакції окиснення. Механізм дії азотної кислоти аналогічний дії хлору на лігнін, тобто наступні вищезазначених реакції.

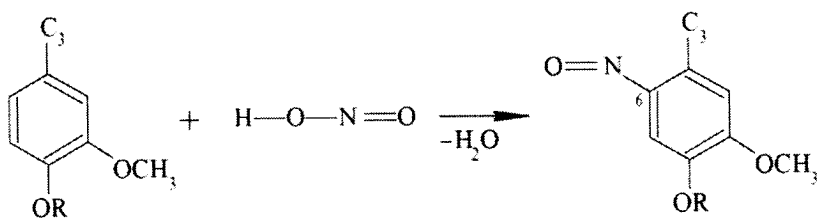
1. Швидка реакція електрофільного заміщення:



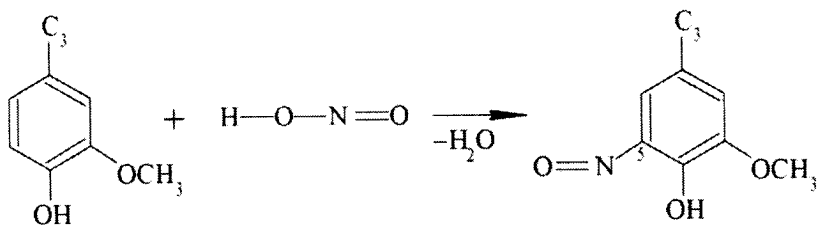
Або заміщення водню у 6-го атома вуглецю за наявності OR замість OH у 4-го атома вуглецю:



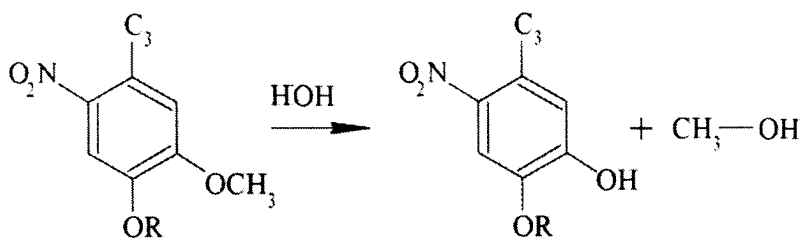
2. Реакція взаємодії з азотистою кислотою (HNO_2), яка утворюється під час відновлення азотної кислоти (реакція нітрузування):



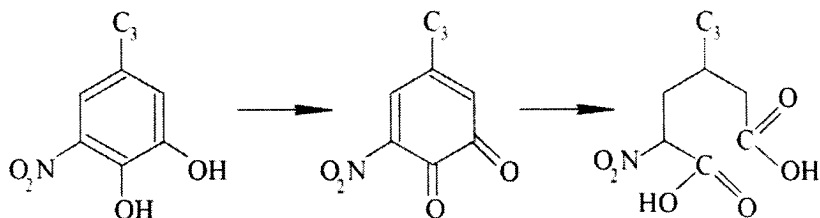
або:



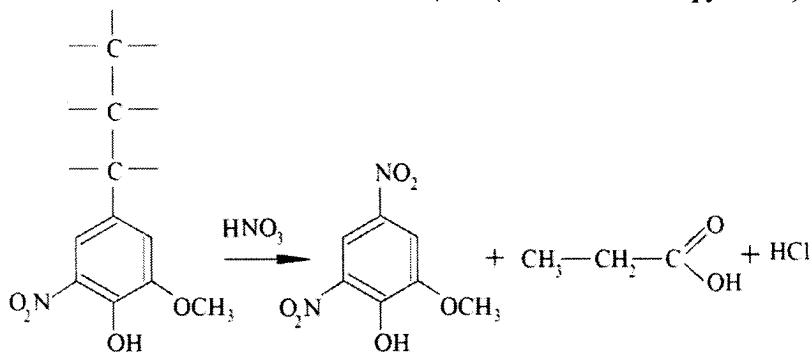
3. Реакція деметилування з утворенням нітрофенолу:



4. Угрупування пірокатехіну окиснюються в хінони, а з хінонів в кислоти:



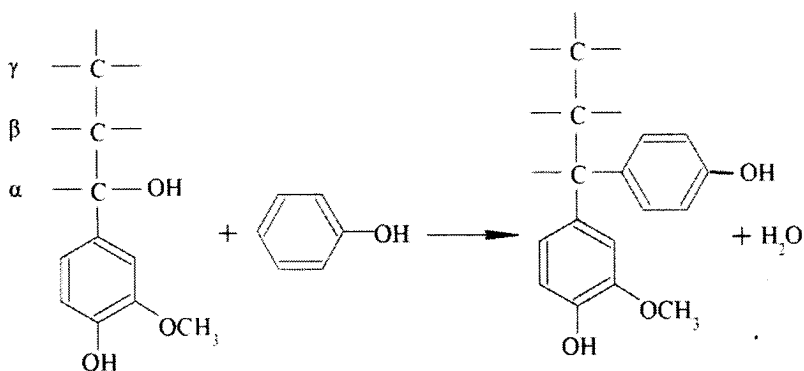
5. Витіснення бокового ланцюга (як і під час хлорування):



На легкій взаємодії лігніну з азотною кислотою ґрунтується азотно-лужний спосіб отримання целюлози. При цьому лігнін нітрується і окиснюється азотною кислотою, а геміцелюлози — гідролізуються. Продукти розкладу лігніну видаляються із варильного розчину розбавленим розчином NaOH під час нагрівання.

6.5.5 Дія фенолів на лігнін

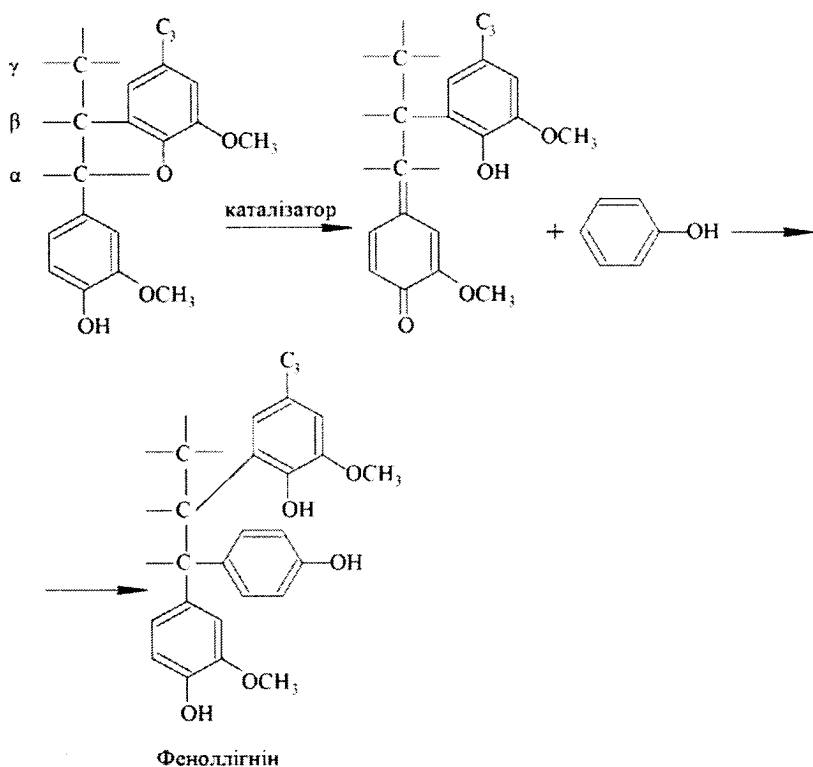
Внаслідок нагрівання деревини з фенолом у присутності кислотного каталізатору лігнін переходить у розчин фенолу і відбувається їх хімічна взаємодія. Більшість дослідників вважають, що реакція проходить за рахунок угруповань **бензилового спирту**:



Встановлено, що фенол у присутності каталізатора призводить до розщеплення етерних зв'язків у **фенілкумарових структурах** з утворенням проміжного **хінонметиду**, до якого приєднуються ланки фенолу (див. реакцію на наступній стор.).

Фенолігнін не сульфується під час сульфітного варіння, гальмує реакції делігніфікації за рахунок утворення продуктів конденсації лігніну з фенолом, тобто утворення нових зв'язків $\text{C}-\text{C}$.

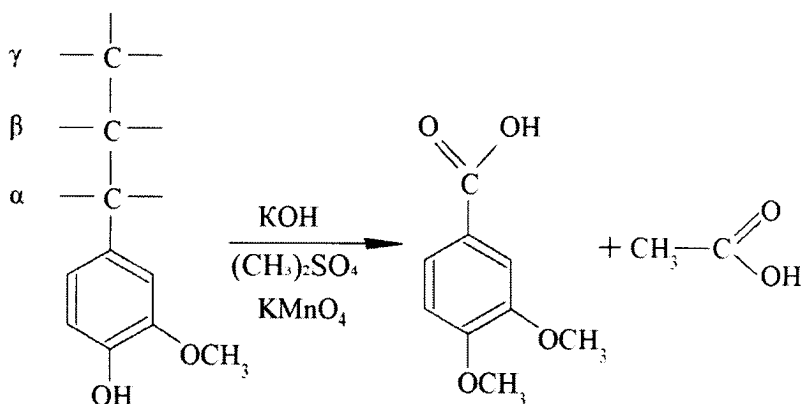
Лігнін, отриманий внаслідок взаємодії з фенолом може використовуватися як зв'язувальна речовина для виробництва деревостружкових плит для заміни фенолвмісних сполук, фенолформальдегідних і карбамідоформальдегідних смол.



6.5.6 Сплавлення лігніну з лугом (метод Фрейденберга)

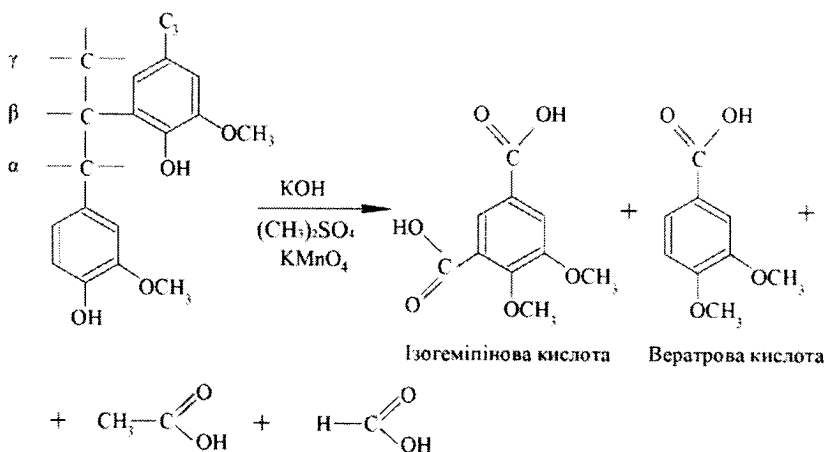
Даний метод використовується для визначення наявності в лігніні заміщених у п'ятому положенні та незаміщених (незконденсованих) структурних одиниць. Метод полягає в обробці лігніну 60...70% розчином КОН за температур 170...210°C з наступним метилюванням фенольних продуктів деструкції, наприклад, диметилсульфатом та окисненням отриманих продуктів перманганатом калію. Під час сплавлення з лугом відбувається розрив як етерних, так і вуглець-вуглецевих зв'язків, за винятком зв'язку між вуглецем в α - положенні пропанового ланцюгу та ароматичним кільцем. Із незаміщених у

п'ятому положенні фенілпропанових структурних одиниць хвойного лігніну утворюється вератрова кислота:



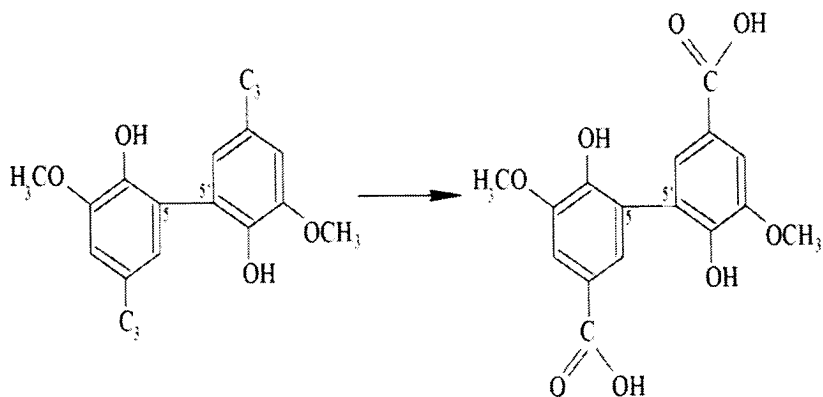
Вератрова кислота

Із заміщених у 5-му положенні одиниць, наприклад, зв'язку β -5, одержують ізогеміпінову і вератрову кислоти:



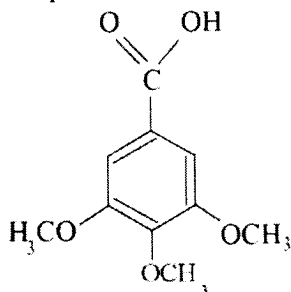
Ізогеміпінова кислота Вератрова кислота

Дифенілові структури, які мають зв'язок 5-5, у результаті сплавлення утворюють, наприклад, дивератрову кислоту:



Дивератрова кислота

Внаслідок обробки листового лігніну, крім вище вказаних продуктів, утворюється триметоксibenзойна кислота:



За кількістю відповідних кислот, що утворюється в результаті сплавлення лігніну з лугом, визначають кількість заміщених груп у 5-му положенні та кількість елементарних ланок лігніну, у яких п'яте положення незаміщене.

Процес сплавлення лігніну з лугом відбувається в різних напрямках, у залежності від наступних умов:

1. У результаті сплавлення лігніну на повітрі в першу чергу окиснюються бокові ланки лігніну до карбоксильних груп, а за більш високих температур відбувається розщеплення ароматичних ядер з утворенням великої кількості щавелевої кислоти.

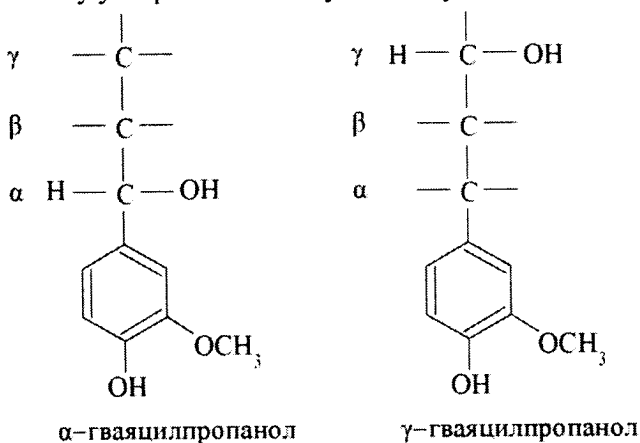
2. Внаслідок сплавлення лігніну в атмосфері інертного газу отримують продукти ароматичного ряду.

3. Під час сплавлення лігніну в залізних тиглях отримують пірокатехін.

4. У процесі сплавлення лігніну в нікелевих тиглях отримують пірокатехінові кислоти, які є сировиною для виробництва штучних волокон, гербіцидів, дубителів та ін.

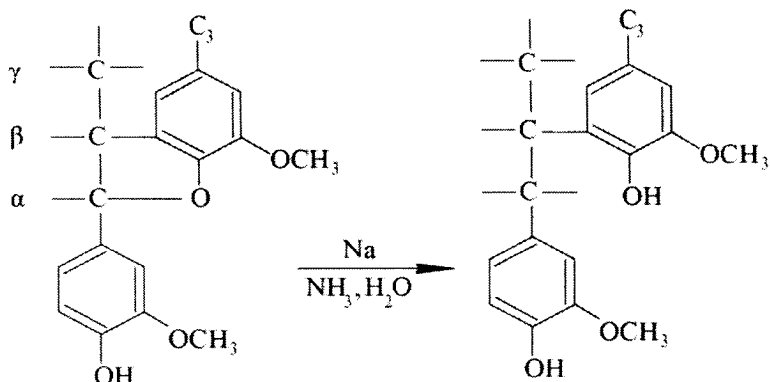
6.5.7 Дія на лігнін металевого натрію в рідкому аміаку

Внаслідок дії металевого натрію на лігнін в рідкому аміаку за температури $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається розрив етерних зв'язків, а вуглець-вуглецеві зв'язки не руйнуються. У результаті деструкції хвойного лігніну утворюються наступні сполуки:



Було встановлено, що β -гваяцилпропанові одиниці під дією металевого натрію на лігнін не утворюються.

Фенілкумарові структурні одиниці розщеплюються по етерному зв'язку з вивільненням фенольного гідроксилу, а C - C зв'язок не розщеплюється:



Метоксильні групи (також, як і С - С) не відщеплюються. В результаті цієї реакції одержується значна кількість мономерних продуктів лігніну, що свідчить про те, що майже 50% елементарних ланцюгів в макромолекулах лігніну з'єднані тільки етерними зв'язками, що важливо для делігніфікації, адже ще 50% зв'язків С - С потрібно розірвати, що становить проблему для одержання целюлози в процесі її варіння із рослинної сировини.

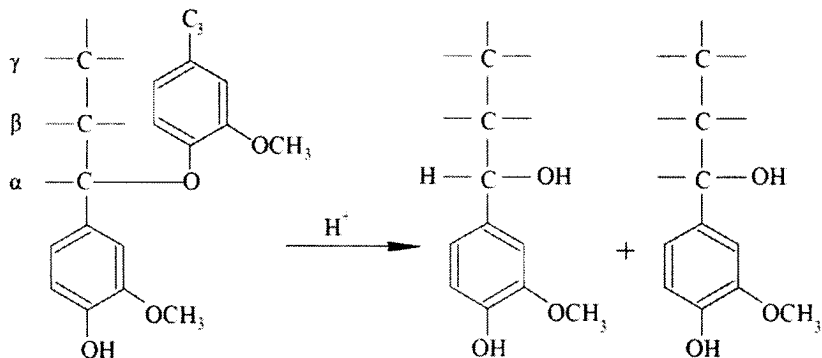
6.5.8 Гідролітична деструкція лігніну

Гідролітична деструкція лігніну відбувається у наступних процесах:

- 1) Гідроліз - внаслідок дії водних розчинів кислот та лугів відбувається розрив між структурними одиницями лігніну;
- 2) Алкоголіз - у результаті дії органічних розчинників у присутності кислотних та лужних каталізаторів (етаноліз, ацетоліз);
- 3) Гідрогеноліз - процес розриву зв'язків між структурними одиницями лігніну з одночасним гідруванням.

Реакція гідролізу лігніну в деревині може іти під дією навіть води за підвищених температурах за рахунок каталітичного впливу органічних кислот, які утворюються з геміцелюлоз.

Але сильнішу гідролітичну дію проявляють мінеральні кислоти. Гідролітична деструкція частіше проходить за місцем простих етерних зв'язків. Встановлено, що етерні зв'язки в α -положенні розщеплюються простіше, ніж β -етерні зв'язки:



Угрупування бензилового спирту, що утворюються, є більш реакційноздатними і можуть в подальшому вступати як в реакцію сульфування, так і в реакцію конденсації (про це у п. 6.5.9).

Зі збільшенням температури та кислотності середовища, реакції конденсації підсилюються і можуть стати переважаючими за певних умов. Тому внаслідок гідролізу технічної рослинної сировини концентрованими кислотами в розчинний стан переходять лише вуглеводи, а лігнін конденсується і утворюється у вигляді негідролізованого залишку. В принципі, аналогічні процеси протікають під час дії розчинів лугів. Ці особливості існування двох конкуруючих процесів (делігніфікації і конденсації) спостерігаються в процесі варіння целюлози. Інколи має місце так зване “чорне варіння”, коли лігнін забруднює целюлозу, конденсуючись. Тому потрібно захищати активні групи лігніну від конденсації.

У результаті дії деяких органічних розчинників (етанолу) в присутності кислотних або лужних каталізаторів реакції конденсації сповільнюються через блокування гідроксилів

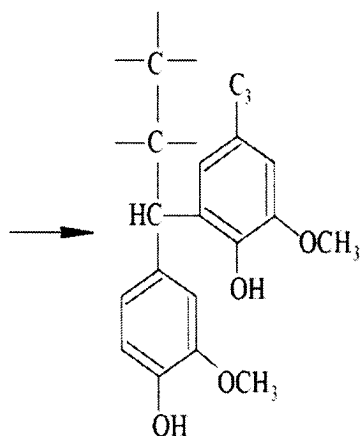
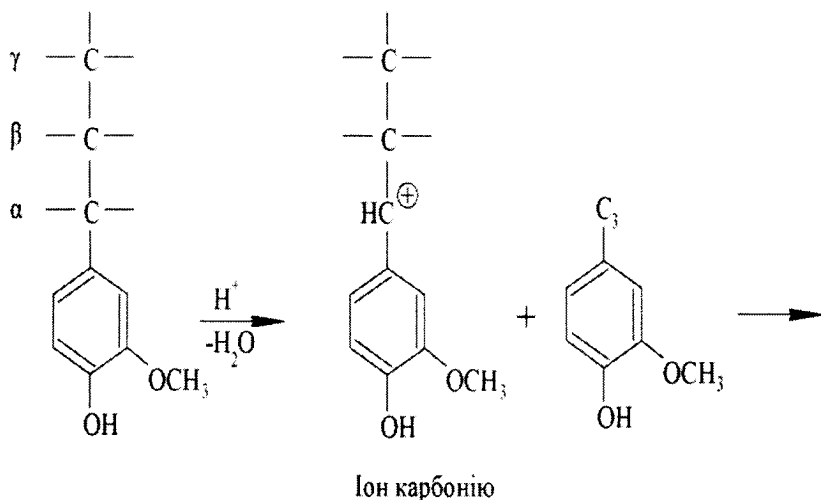
бензилового спирту. Цю властивість використовують для органосольвентних варінь целюлози.

Під час нагрівання деревини з органічними розчинниками в присутності мінеральних кислот, значна частина лігніну переходить в розчин, із якого його можна видалити теплою водою. Перетворення лігніну в розчинний стан відбувається внаслідок розщеплення етерних зв'язків, а вуглець-вуглецеві зв'язки, як правило, не руйнуються і перешкоджають перетворенню лігніну в мономери, додатково утворюючи нові вуглець-вуглецеві зв'язки.

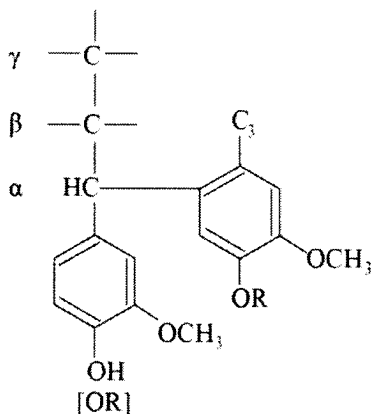
6.5.9 Реакції зшивання ланцюгів або реакції конденсації

Реакції зшивання ланцюгів або реакції конденсації супроводжуються утворенням нових вуглець-вуглецевих зв'язків, що призводить до суттєвої зміни хімічного складу макромолекул лігніну, збільшення молекулярної маси та зміни хімічних та фізико-хімічних властивостей лігніну, у тому числі і до різкого зменшення розчинності та реакційної здатності лігніну. Вони можуть проходити як в кислому, так і в лужному середовищі.

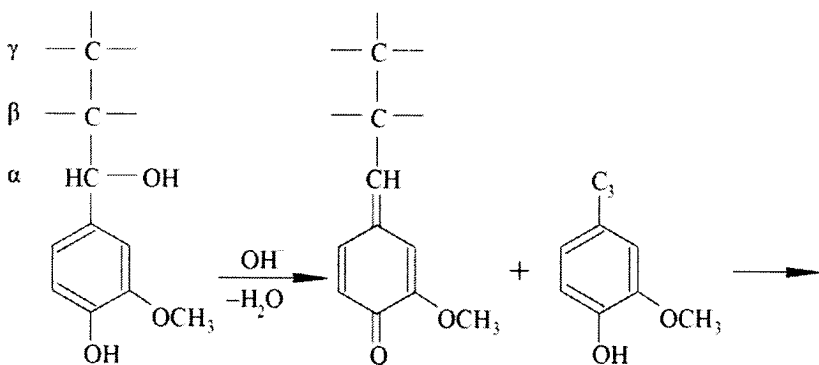
У реакціях конденсації можуть брати участь різні угруповання лігніну, але найбільш активними є угруповання бензилового спирту та його етеру, особливо з вільними фенольними гідроксилами в пара-положенні: *в кислому середовищі* (під час сульфитного варіння) конденсація цих угруповань проходить з утворенням проміжного іону карбонію, який реагує з іншою фенілпропановою одиницею з утворенням нового вуглець-вуглець зв'язку у 6-му або 5-му положенні ароматичного кільця. Зв'язок $\alpha - 5$ утворюється у випадку приєднання до іону карбонію фенілпропанової одиниці лігніну з вільною фенольною групою:

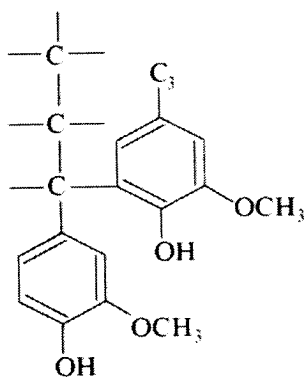


Якщо ж до іону карбонію приєднується фенілпропанова одиниця лігніну із заміщеною фенольною групою [OR], то в результаті реакції конденсації утворюється новий вуглець-вуглець зв'язок α - β :

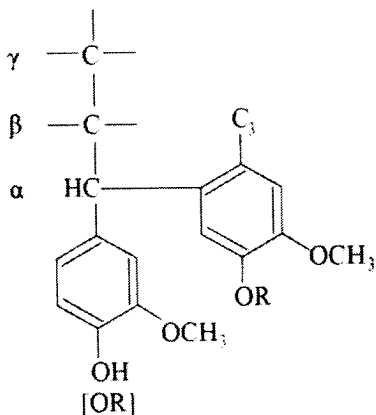


У лужному середовищі, тобто у процесі натронного і сульфатного варіння, в процесі реакції конденсації спочатку може утворюватися проміжна сполука **хінонметид**, до якої приєднується інша фенілпропанова структурна одиниця з утворенням нового вуглець-вуглець зв'язку: α -5, коли до хінонметиду приєднується наступна фенілпропанова структурна одиниця лігніну з вільною фенольною групою, або α -6 зв'язок, коли фенілпропанова структурна одиниця лігніну, що приєднується до хінонметиду, має заміщену фенольну групу:





α -5 зв'язок



α -6 зв'язок

З точки зору якості кінцевої продукції, реакції конденсації мають негативне значення в процесах одержання технічної целюлози різними способами делігніфікації рослинної сировини. Тому їм потрібно запобігати точним підтриманням відповідних технологічних показників режиму варіння (температури, рН варильного розчину, концентрації хімічних реагентів, гідромодуля, тривалості варіння).

Розділ 7

ЕКСТРАКТИВНІ РЕЧОВИНИ

7.1 Загальні відомості про екстрактивні речовини

Екстрактивними називають речовини, які екстрагуються нейтральними органічними розчинниками, водою, а також перегонкою з водяною парою. Вони виконують важливу роль у житті рослин – надають їм стійкості до життя, запобігають враженню бактеріями і дії комах. Вони визначають колір і запах рослин. Розподіл екстрактивних речовин в межах рослин не однаковий. Наприклад, ядра частина деревини містить значно більше екстрактивних речовин у порівнянні із заболонню. Кора містить більше екстрактивних речовин, ніж деревина. Екстрактивні речовини не входять до складу клітинної стінки, а перебувають у порожнинах клітин і частково просочують клітинні стінки. Масова частка екстрактивних речовин більшості рослинної сировини не перевищує 3 – 4 %, але в деяких тропічних рослинах досягає 40 %. За хімічним складом екстрактивні речовини належать до різних класів органічних сполук. Як правило, вони є низькомолекулярними сполуками, за виключенням деяких водорозчинних полісахаридів і поліуронідів.

За хімічним складом в екстрактивних речовинах деревини виділяють наступні основні класи сполук: вуглеводні (головним чином, терпенові); спирти (багатоатомні, вищі аліфатичні, циклічні, в тому числі терпенові і стерини) вільні та зв'язані; альдегіди і кетони (належать до терпеноїдів); кислоти вищі жирні та їх ефіри (жири і воски); смоляні кислоти (похідні дитерпенів); вуглеводи (моно - і олігосахариди, водорозчинні полісахариди, поліуроніди) та їх похідні (глікозиди); фенольні сполуки (таніни, флавоноїди, лігнани, гідроксистильбени);

азотовмісні сполуки (білки, алкалоїди); солі неорганічних і органічних кислот.

Ця класифікація певною мірою умовна. Через поліфункціональність природи багатьох екстрактивних речовин, чітке віднесення їх до тієї чи іншої групи не завжди можливе. Часто одна і та ж сполука може входити до різних груп. Водорозчинні мінеральні сполуки, а також органічні, зокрема продукти фіксації мікроорганізмами атмосферного азоту, вилучаються з ґрунту кореневою системою рослин і через провідну частину ксилеми (заболонь) надходять вгору по стовбуру дерева. Водорозчинні органічні сполуки, які утворюються в листі у процесі фотосинтезу, рухаються у вигляді соку вниз по лубу, звідки серцевинними променями розподіляються в поперечному напрямку. У променевій та деревній паренхімі заболонної деревини накопичуються резервні поживні речовини (крохмаль, жири).

Вміст і склад екстрактивних речовин у рослинній сировині залежить від багатьох факторів: виду рослинної сировини, її віку, пори року, місця та умов її росту. Визначення кількості екстрактивних речовин, їх складу залежать від розчинника, який застосовується для екстракції, та умов проведення цього процесу. Органічні розчинники екстрагують з рослинної сировини групу речовин, які називають СЖВ (смоли, жири, воски). До СЖВ відносять смоли, смоляні кислоти, терпени, вищі жирні кислоти, жири, воски, фітостерини, фенольні сполуки (лігнани), вуглеводи. Для вилучення екстрактивних речовин використовують як індивідуальні органічні речовини (диетиловий ефір, етанол, ацетон, дихлорметан), так і суміші (спирт-толуол, спирт-бензол).

Під терміном «смола» з точки зору анатомії та фізіології рослин розуміють речовину, яка міститься у смоляних каналах під тиском оточуючих живих клітин. Смола, яка витікає зі

смоляних каналів внаслідок механічного ушкодження дерева або у процесі підсочки, називається *живицею*. Живиця (терпентин) – це в'язка речовина жовтуватого кольору, яка складається, здебільшого, зі смоляних кислот і терпенів. Технічна живиця, яка надходить на каніфольно-терпентинні заводи, містить, залежно від умов її збирання та зберігання, від 13 до 25% скипидару. Живиця, отримана за методом академіка А.Є.Арбузова (шляхом підсочки раною, яка закрита герметичним приймачем), містила 38% скипидару. Відгонкою живиці з парою виділяють скипидар, а в залишку отримують каніфоль, яка, в основному, складається зі смоляних кислот. Скипидар знаходить широке застосування як розчинник лаків і фарб, у медицині та для виділення із нього індивідуальних терпенів. Каніфоль у вигляді каніфольного клею застосовують для проклеювання паперу і картону. Вона також використовується у виробництві мила та у вигляді етерів як добавка до нітролаків.

У целюлозно-паперовій промисловості термін „смола” використовується універсально для позначення речовин, які не розчиняються у воді, але розчиняються у нейтральних органічних розчинниках. Однак це визначення не зовсім підходить до смоли рослинної сировини, тому що умови екстракції і розчинник значною мірою визначають кількісний та якісний склад екстрактивних речовин. Тому до гідрофобних екстрактивних речовин, що розчиняються у нейтральних органічних розчинниках, краще застосовувати термін СЖВ (смоли, жири, воски). Також треба наголосити на тому, що у більшості довідників під кількістю СЖВ розуміють ті екстрактивні речовини, що містить ксилема деревини без урахування СЖВ у корі, листі або хвої.

Екстрактивні речовини із рослинної сировини отримують різними способами, класифікація яких наведена в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 - Класифікація виробництв за методам отримання екстрактивних речовин

| Назва виробництва | Сировина | Продукція |
|--|--|--|
| 1 | 2 | 3 |
| Каніфольно-терпентинне | Живиця, барас | Живична каніфоль, живичний скипидар (терпентинне масло) |
| Каніфольно-екстракційне | Смолиста деревина (пеньковий стиглий і свіжий осмоли та ін.) | Екстракційна каніфоль, скипидар, флотомасло, окиснена каніфольна смола |
| Отримання каніфольно-скипидарних продуктів у сульфатному виробництві | Деревина сосни, ялини, модрини | Сульфатне мило, талове масло, жирні кислоти, талова каніфоль, клейпаста, фітостерин, сульфатний скипидар, сульфат, флотомасло, диметилсульфоксид, диметилсульфід |
| Переробка ялинової сірки | Ялинова сірка | Абіетинова смола, препарат СНП (смола нейтральна, повітровтяжна) |
| Переробка деревної камеді | Деревина модрини | Камедь |
| Переробка зеленої частини | Хвойна лапка | Ефірне масло, хвойний екстракт, хлорофілокаротинова паста, деревна |

| Продовження табл.7.1 | | |
|--|--|--|
| 1 | 2 | 3 |
| дерева | | вовна, віск, препарат ВЕМ(важке ефірне масло), йод-фітолізін, концентрати хлорофілінів натрію і β -каротину, концентрати водорозчинних вітамінів |
| Виробництво природних дубителів | Деревина і кора дуба, кора верби, ялини, модрини | Дубителі (таніди) |
| Вторинне виробництво на основі каніфолі | Каніфоль | Ефіри каніфолі, полімеризована, гідролізована та диспропорціонована каніфоль, каніфольно-малеїнова смола, резинати, емульгатори, затверджувачі епоксидних смол |
| Вторинне виробництво на основі скипидару | Скипидар | Синтетична камфора, технічний пінен, карен, отрутохімікати (поліхлоропінен, поліхлоркамфен), терпінгідрат, терпінеол, пінан і ментан, а також їх гідропероксида, окситерпенова смола і окситерпеновий розчинник на їх основі, терпен о-колоксилінові лаки, синтетичне флотомасло |

7.2 Смоли, жири, воски

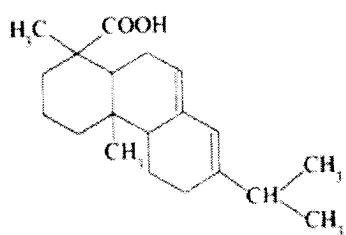
Смоли рослинної сировини характерні для хвойних порід деревини та являють собою смоляні кислоти, які мають загальну формулу $C_{19}H_{29}COOH$. До складу живиці входять наступні кислоти: абієтинова (рис. 7.1,а), неоабієтинова (рис. 7.1,б), лівопімарова (рис.7.1,в), палюстрова (рис.7.1,г), дегідроабієтинова (рис.7.1,д) і декстропімарова (рис.7.2,е). Характеристика смоляних кислот наведена у табл. 7.2.

Таблиця 7.2 – Характеристика смоляних кислот

| Кислоти | Температура плавлення, °С | [α] D^{20} град (в етанолі) | Характеристика УФ-спектрів | |
|-------------------|---------------------------|--|----------------------------|------------------------|
| | | | а | λ_{\max} , мкм |
| Абієтинова | 173 – 174 | - 116,0 | 77,1 | 241 |
| Неоабієтинова | 178 – 180 | + 172,0 | 80,0 | 250 |
| Лівопімарова | 150 – 152 | - 278,0 | 19,2 | 272 |
| Палюстрова | 163 – 164 | + 70,6 | 29,3 | 266 |
| Декстропімарова | 217 – 218 | + 80,0 | — | 220 |
| Дегідроабієтинова | 171 – 172,5 | + 63,2 | 2,1 – 2,4 | 268 – 276 |

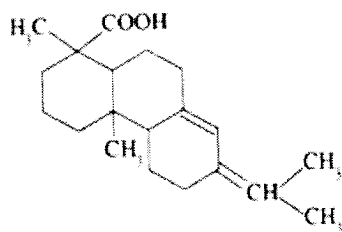
а – питомий коефіцієнт погашення;
 λ – довжина хвилі УФ-випромінювання.

Порівняльні характеристики суміші смоляних кислот живиці та каніфолі наведено у табл. 7.3. З наведених даних видно, що під час промислової переробки перетворення живиці в каніфоль у суміші смоляних кислот різко зростає вміст абієтинової кислоти і знижується вміст лівопімарової та неоабієтинової кислот. Інші кислоти не зазнають істотних змін.



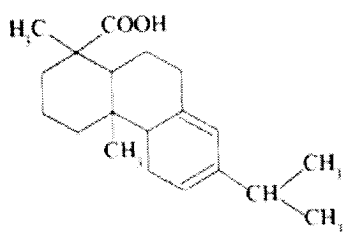
Абієтинова кислота

а



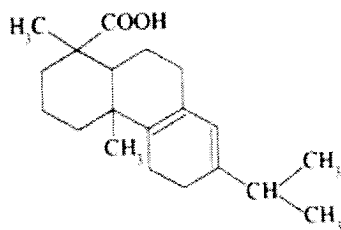
Неоабієтинова кислота

б



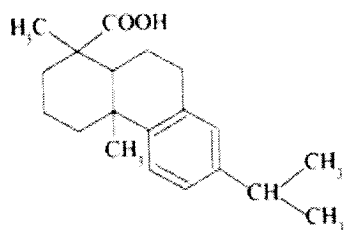
Лівопімарова кислота

в



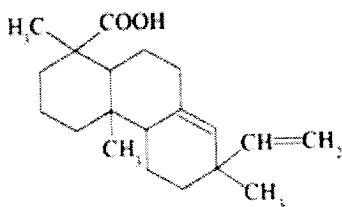
Пімарова кислота

г



Дегідроабієтинова кислота

д



Декстропімарова кислота

е

Рис. 7.1 – Смоляні кислоти

Таблиця 7.3.- Характеристика живиці і каніфолі

| Назва кислот | Вміст,% | |
|------------------------------|----------|------------|
| | у живиці | у каніфолі |
| Пімарова | 7,6 | 7,7 |
| Сандаракопімарова | 1,6 | 1,5 |
| Дигідроабієтинова | 1,0 | 1,0 |
| Лівопімарова і палюстрова | 45,2 | 20,9 |
| Ізопімарова | 8,8 | 8,8 |
| Абієтинова | 11,2 | 33,6 |
| Дигідроабієтинова | 8,0 | 10,8 |
| Неоабієтинова | 13,2 | 14,3 |
| Три неідентифіковані кислоти | 2,8 | 1,4 |

Вміст СЖВ у деревині хвойних порід вищий, ніж у листяній деревині. СЖВ зосереджуються у хвойній деревині в паренхімних клітинах і смоляних каналах, а у листяній деревині – тільки у паренхімних клітинах. Відрізняється і склад СЖВ різних порід деревини. У СЖВ листяних порід відсутні смоляні кислоти, а у хвойних порід вони складають 30-40%. Масова частка жирів і жирних кислот у СЖВ листяних порід становить 60-90%, а хвойних порід 40-65%.

Вивчення і розуміння СЖВ важливо для процесів виробництва целюлози і паперу, оскільки СЖВ негативно впливають на якість целюлозно-паперової продукції. Екстрактивні речовини є джерелом корисних хімікатів, так, терпени є основою скипидарного виробництва, а смоляні і жири кислоти багатьох порід деревини регенеруються у вигляді талового масла, а потім розділяються на чисті фракції.

Жири (ліпіди) містяться в усіх живих клітинах і є одними з основних компонентів біологічних мембран. Жири утворюють енергетичний резерв клітин, беруть участь у передачі нервових

імпульсів, а також у створенні водовідштовхуючих та термоізоляційних шарів.

У природі виявлено понад 500 жирних кислот, у тому числі понад 200 - у рослинному світі. На основі вищих жирних кислот утворюються жири та компоненти восків. Зазвичай це насичені або ненасичені монокарбонові кислоти, які мають нерозгалужену молекулу з парним числом атомів вуглецю.

У складі жирних кислот деревини хвойних і листяних порід переважають ненасичені вищі жирні кислоти (до 80% і більше); насичених жирних кислот менше, але склад їх різноманітніший. У деревині листяних порід (береза, осика) основною кислотою є лінолева (до 60% і більше); олеїнова і α -ліноленова кислоти містяться в менших кількостях. У жирних кислотах хвойних порід основними є олеїнова і лінолева кислоти; крім цього в значних кількостях виявлена така незвичайна жирна кислота, як піноленова. Наявність подвійних зв'язків може призвести до зміни складу цієї фракції жирних кислот не тільки при хімічній переробці деревини, але і при тривалому зберіганні на повітрі, оскільки ненасичені кислоти при цьому частково окиснюються і полімеризуються. Обробка деревини лугом під час варіння целюлози призводить до ізомеризації ненасичених кислот. Насичені кислоти стабільні і практично не змінюються.

Серед насичених жирних кислот деревини головною є пальмітинова $C_{15}H_{31}COOH$, в менших кількостях присутні стеаринова $C_{17}H_{35}COOH$, арахінова $C_{19}H_{39}COOH$, бегенова $C_{21}H_{43}COOH$ і лігноцерінова $C_{23}H_{47}COOH$ кислоти. У деяких породах знайдені лауринова $C_{11}H_{23}COOH$ і міристинова $C_{13}H_{27}COOH$ кислоти. У деревині виявлені й інші насичені і ненасичені жирні кислоти з більш широким інтервалом довжини вуглецевого ланцюга (від C_{10} до C_{30}).

Жирні кислоти в дереві можуть відновлюватися до альдегідів і спиртів, окиснюватися і гідратуватися по подвійних

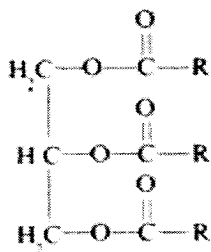
зв'язках, утворюючи гідроксикислоти, декарбоксілюватися і т.д. У зростаючому дереві мало вільних жирних кислот. Основна їх маса етерифікована і входить до складу жирів і восків. Жири являють собою змішані триацилгліцерини (тригліцериди).

Фізичні та хімічні властивості жирів визначаються складом і розподілом залишків жирних кислот в молекулі і залежать від їх довжини і ступеня насиченості. За кімнатної температури жири можуть бути твердими (в них переважають залишки насичених кислот) або рідкими (переважають залишки ненасичених кислот); в останньому випадку їх часто називають рослинними оліями. Жири легко гідролізуються. У рослинах цей процес контролюється ферментами ліпазами. Під час зберігання свіжозрубаної деревини зміна хімічного складу екстрактивних речовин може відбуватися і через ферментативний гідроліз жирів. Наявність подвійних зв'язків підвищує їх нестабільність.

У деревині хвойних порід вільні жирні кислоти і жири містяться, головним чином, в епітеліальних паренхімних клітинах, але в невеликих кількостях присутні і в клітинах серцевинних променів, а також в серединній пластинці трахеїд. У деревині листяних порід ці компоненти концентруються в променевих клітинах, що утворюють в сульфатній целюлозі фракцію «дріб'язку», збагачену жирами. Масова частка речовин, розчинних у діетиловому ефірі, у цій фракції целюлози може досягати 25%.

Жирів в деревині хвойних порід міститься менше (в деревині ялини і сосни, відповідно, 0,3 і 0,9%), ніж у листяних (1,2% в деревині берези та осики); нижча і масова частка восків - 0,08 ... 0,09% порівняно з 0,2 ... 0,3%. Значні кількості жирів рослини накопичуються в насінні і плодах, а воски беруть участь в утворенні кутикули - тонкої гідрофобної плівки на поверхні покривних тканин рослин.

За хімічним складом жири – це тригліцериди жирних кислот. Загальна формула жирів має наступний вигляд:



де: R – залишок жирних кислот.

Характеристика жирних кислот наведена в табл. 7.4.

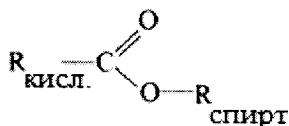
Таблиця 7.4 – Характеристика жирних кислот

| Назва кислоти | Температура плавлення, °С | Кількість подвійних зв'язків | Температура кипіння, °С тиск, мм.рт. ст. | Густина, г/см ³ температура °С |
|---------------|---------------------------|------------------------------|---|--|
| Пальмітинова | 63,1 | — | $\frac{232,5}{15}$ | $\frac{0,870}{60}$ |
| Стеаринова | 69,6 | — | $\frac{228}{14}$ | $\frac{0,9038}{18}$ |
| Олеїнова | 14,3 | 1 | $\frac{230-232}{17}$ | $\frac{0,9141}{18}$ |
| Лінолева | -5,0 | 2 | $\frac{291}{200}$ | $\frac{0,8454}{69,2}$ |
| Ліноленова | -11,0 | 3 | $\frac{271,5}{100}$ | $\frac{0,8827}{62}$ |

Солі пальмітинової і стеаринової кислот є основою стеарину, який входить до складу мила. Олеїнову кислоту

використовують як пластифікатор. Ліолева і ліноленова кислоти входять до складу вітаміну F.

Восками називають різні за складом і походженням речовини, що мають здатність надавати водовідштовхувальні властивості і характерний блиск поверхням, які вони покривають. До складу рослинних восків входять сполуки різних класів, молекули яких мають відносно довгий ланцюг (вуглеводні, вищі жирні кислоти і спирти, естери), однак переважним компонентом є естери вищих жирних кислот і одноатомних спиртів (вищих аліфатичних спиртів, стеринів і терпенових спиртів):

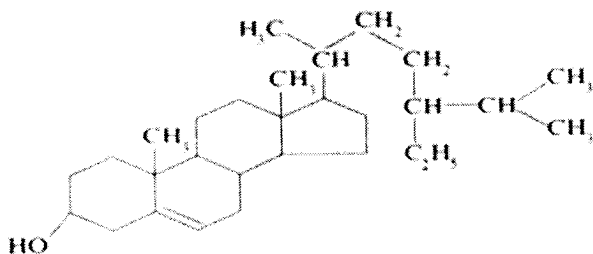


Внаслідок цього воски близькі за хімічним складом до жирів, але їх естерний зв'язок більш стійкий і важче гідролізується, ніж в жирах. Вищі спирти (C₁₆... C₂₈) можуть також міститись в деревині у вільному стані, а в деяких породах вони етерифіковані феруловою кислотою. Вуглеводневі компоненти воску представлені головним чином *n*-алканами, що утворюються внаслідок декарбоксілювання вільних жирних кислот, і тому, на відміну від кислот, вони мають непарне число атомів вуглецю (від C₁₁ до C₃₃). Вміст восків у рослинній сировині значно менший, ніж вміст жирів.

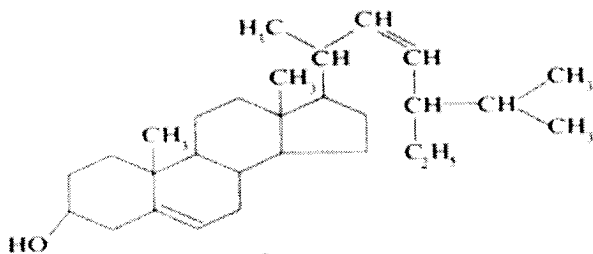
Нейтральні речовини. До складу нейтральних речовин входять жирні та смоляні кислоти, а також спирти. З них потрібно відмітити стерини – одноатомні насичені спирти, які являють інтерес для біологічних досліджень. Вони виділяються,

наприклад, у вигляді кристалічного продукту, який отримав назву фітостерин, або рослинний стерин.

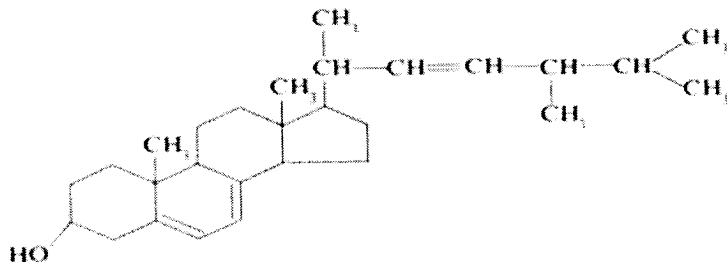
Фітостерин являє собою суміш деяких стеринів, з яких основну частину становить β -ситостерин $C_{29}H_{50}O$ із сумішшю стигмастерину $C_{29}H_{48}O$ та ергостерину $C_{28}H_{44}O$:



β -Ситостерин

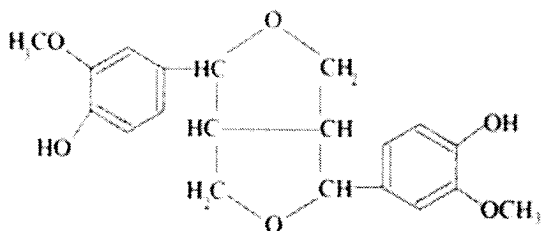


Стигмастерин

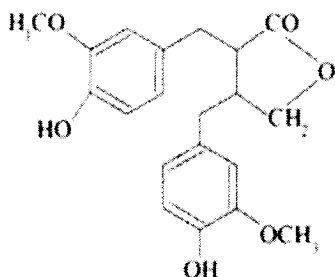


Ергостерин

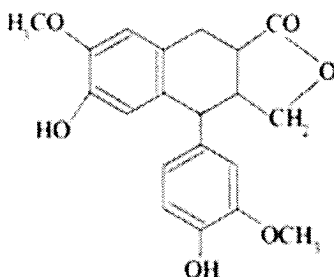
До складу екстрактивних речовин, які розчиняються органічними розчинниками, належать також фенольні сполуки, зокрема так звані *лігнани*. Хеуорс, який увів цей термін, розумів під лігнанами речовини, що мають β , γ -добензилбутановий скелет. Формально ці речовини можна представити як сполуки, що містять два *n*-фенілпропанових залишки, з'єднані через β -вуглеводні атоми *n*-пропільних бокових ланцюгів. У лігнанах фенольні ядра мають замісники. При цьому бокові ланцюги можуть перебувати в різних станах окиснення, а в деяких випадках вуглеводний скелет модифікується далі шляхом циклізації з утворенням тетрагідрофуранових або інших похідних. Лігнани широко розповсюджені в природі, переважно в деревині тропічних порід, у деревині листяних і хвойних порід є наступні лігнани:



Пінорезинол

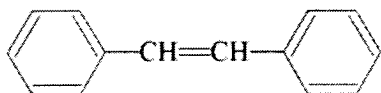


Метарезинол



Конідендрин

Встановлено, що в деревині сосни міститься до 1% похідних стильбену, наприклад, 1,2-дифенілетилен:



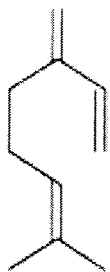
Екстрактивні речовини сповільнюють процес одержання целюлози і вимагають додаткових витрат хімічних реагентів на делігніфікацію рослинної сировини. Під час переробки деревини на технічну целюлозу екстрактивні речовини переходять у відпрацьований чорний щолок, який направляється на утилізацію або регенерацію.

7.3 Терпени

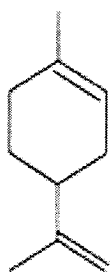
Органічними розчинниками із рослинної сировини екстрагуються також такі вуглеводи, які мають склад, кратний залишку C_5H_8 , і називаються терпенами. В їх основі є ізопрен $CH_2 = CH(CH_3) - CH = CH_2$. До складу скипидару входять, головним чином, **монотерпени** загальною формулою $C_{10}H_{16}$. Близько 95% живичного скипидару (терпентинного масла) складають такі терпени, як α -пінен, β -пінен, Δ^3 -карен.

У невеликій кількості в скипидарах містяться також силвестрен, камфен, α -мірцен, лімонен, α -терпінен, терпінолен, α -кадинен, міоцен і алооцимен, а також терпенові спирти: борнеол, ізоборнеол, α -, β -, γ -терпінеоли і фенхіловий спирт.

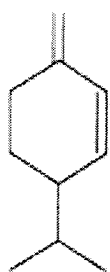
Важливим вторинним продуктом переробки скипидару є синтетична камфора. Камфора входить до складу ефірних масел і застосовується в медицині, у виробництві лаків та як



β -Мірцен



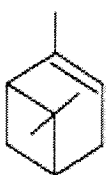
Лімонен



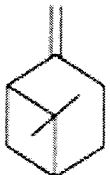
β -Феландрен



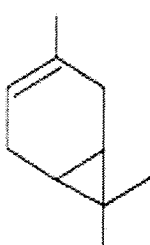
Трициклен



α -Пінен



β -Пінен



Δ^1 -Карен



n-Цимол

пластифікатор. Головним компонентом соснового скипидару є біциклічний терпен α - пінен. α - Пінен після видалення зі скипидару використовують як розчинник, у виробництві запашних і лікарських речовин, для одержання штучної камфори. Його використовують як пластифікатор матеріалів на основі нітратів. Характеристики терпенів, отриманих із деревини сосни, наведені в табл. 7.5

Таблиця 7.5 - Характеристика терпенів, виділених із сосни

| Терпен | Температура кипіння, °С за 760 мм рт. ст. | n_D^{20} | Густина, г/см ³ | Кут обертання променя D , град | Похідні терпенів для ідентифікації | |
|--------------------|---|------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| | | | | | Назва | Температура плавлення, °С |
| α -Пінен | 155 – 156 | 1,4653 | 0,8578 | +48 | Нітрозохлорид | 102 – 103 |
| β -Пінен | 162 – 163 | 1,4786 | 0,8712 | Від -22 до -44 | Нопінова кислота, | 126 – 128 |
| | | | | | Нопіон | 209 – 211 |
| Δ^1 -Карен | 170 – 171 | 1,4723 | 0,8645 | $\pm 17,1$ | Нітрозат | 140 – 142 |
| Дипентен | 175 – 176 | 1,475 | 0,8420 | Недіяльний | Тетрабромід | 125 – 126 |
| Лімонен | 175 – 176 | 1,475 | 0,8420 | Від ± 123 до ± 125 | Тетрабромід (діяльний) | 104 – 105 |
| Сильвестрен | 176 – 177 | 1,476 | 0,848 | +66,3 | Нітрозохлорид | 106 – 107 |
| α -Терпінен | 173 – 175 | 1,4794 | 0,835 | Недіяльний | Нітрозит | 155 |
| Терпінолен | 183 – 185 | 1,486 | 0,8623 | Недіяльний | Тетрабромід | 116 |
| Камфен | 158 – 160 | 1,4551 | 0,8422 | -18 | Ізоборнеол | 212 |
| Кадінен | 261 – 272 | 1,5073 | 0,9183 | -110,9 | Нітрозат, | 105 – 110 |
| | | | | | Нітрозохлорит | 93 – 94 |

7.4 Водорозчинні екстрактивні речовини

До екстрактивних речовин, які розчиняються водою (холодною або гарячою), належать таніди (дубильні речовини), барвники, циклічні спирти, водорозчинні солі, моносахариди, алкалоїди, деякі полісахариди (крохмаль, камеді, арабіногалактан) і поліуроніди (пектинові речовини). Деякі водорозчинні речовини розчиняються частково і в органічних розчинниках. Тому для визначення кожної із вищенаведених груп екстрактивних речовин важлива послідовність процедур їх видалення і вид розчинника.

Із водорозчинних речовин найбільше практичне значення мають таніди (дубильні речовини). Їх виділяють, в основному, із кори і деревини дуба, а також із кори ряду інших порід деревини (верби, ялини, модрина). Вони мають властивість перетворювати вогку шкіру в дублену і використовуються в шкіряній промисловості. Із водорозчинних речовин найбільше практичне значення мають таніди (дубильні речовини), які застосовуються для вичинювання шкіри та хутра. Найбільш важливу та численну групу органічних дубильних речовин складають дубителі рослинного походження, які екстрагуються гарячою водою. Внаслідок такої обробки у розчин переходять дубильні речовини – таніди (T) і недубильні речовини (цукри, найпростіші феноли та органічні кислоти) – не таніди (HT). Відношення вмісту танідів у водному екстракті або сухому залишку екстракту до загального вмісту танідів і не танідів, називається доброякісністю дубителя ($ДД$):

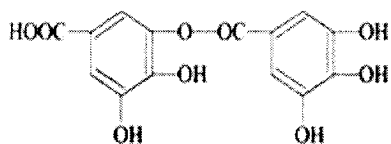
$$ДД = \frac{T}{T + HT} \cdot 100\% \quad (7.1)$$

Взаємодія танідів з солями тривалентного заліза надає матеріалу чорно-зеленого або синьо-чорного забарвлення. Тому присутність кори у трісках, які використовуються для варіння, спричиняє потемніння целюлози.

Таніди являють собою похідні багатоатомних фенолів. У результаті нагрівання до 180 – 200°C таніди розкладаються з утворенням або пірогалолу, або пірокатехіну. Тому таніди поділяють на *пірогалолові* та *пірокатехінові*. До танідів ряду пірогалолових належать китайський танін, таніди листя сумаха та ін.; до танідів пірокатехінового ряду – таніди кори верби, модрина та ін. Таніди, які піддаються гідролізу, мають характер естерів і розпадаються під час кислотного та ферментативного гідролізу. До складу танідів, що гідролізуються, входить метадигалова кислота (рис. 7.2, а).

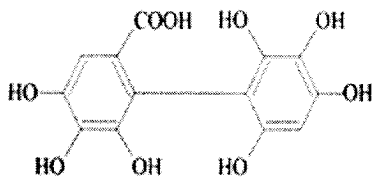
Таніди є складними високомолекулярними сполуками, хімічний склад і структура більшості з яких досі не з'ясовані. За невеликим виключенням таніди являють собою аморфні речовини. В той же час таніди мають низку спільних властивостей. За класифікацією, яка запропонована Г. Г. Поварніним і К. Фрейденбергом, таніди розрізняються за характером зв'язків між окремими частинами танідної молекули. Всі рослинні дубильні речовини поділяються на два класи: ті, які піддаються гідролізу, і конденсовані. Вміст вуглеводу в них становить 50 – 53% і понад 60%, відповідно.

Для танідів, які гідролізуються, характерна наявність у молекулах естерних або глікозидних зв'язків, які розриваються у результаті кип'ятіння з водою або розведеними кислотами, дії гідролізуючих ензимів, наприклад, танази та емульсину. Внаслідок цього танідна молекула розпадається на простіші речовини: глюкозу чи багатоатомний спирт і аглюкон, до складу



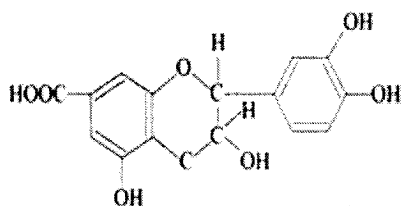
Метадигалова кислота

а



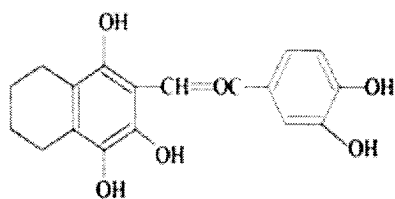
Елагова кислота

б



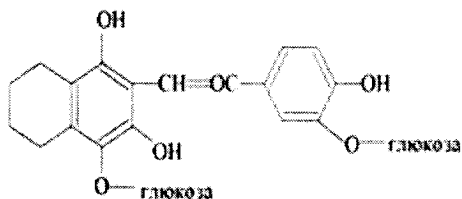
Катехів гамбіра

в



Піцеатанол

г



Диглюкозид піцеатанолу

д

Рис. 7.2 – Дубильні речовини – таніди

якого входять головним чином різноманітні фенолкарбонові кислоти.

Компоненти молекул конденсованих танідів зв'язані вуглеводними зв'язками. Під впливом окисних реагентів або кислот вони конденсуються у ще більш високомолекулярні

аморфні речовини, так звані флобафени – нерозчинні продукти, які мають забарвлення від червоного до чорного.

Найпростішими представниками танідів, які гідролізуються, є депсиди. До складу танідів, що піддаються гідролізу, також входять дубильні речовини групи танінів, серед яких найважливішими представниками є китайський танін і танін, який міститься в листі сумаха. Китайський танін найкраще вивчений. Він являє собою суміш численних, дуже схожих між собою сполук, які мають будову складних ефірів D-глюкози і п'яти залишків метадигалової кислоти. До класу танідів, що гідролізуються, відноситься також група елагових дубителів, у яких виявлено присутність елагової кислоти (рис. 7.2, б).

До класу конденсованих дубителів відносяться дубителі, які містяться в корі ялини, верби, берези, мімози та ін. Найважливішими структурними елементами молекул більшості конденсованих танідів є речовини типу катехінів, наприклад катехін гамбіра (рис. 7.2, в). З формули катехіну гамбіра видно, що він побудований за типом фенілпропану і складається з пірокатехінового і флороглюцинового ядер, з'єднаних пропановим ланцюжком. Танід гамбіра є продуктом конденсації катехіну гамбіра.

Катехіни – безбарвні кристалічні речовини, які погано розчиняються у воді. Катехіни легко конденсуються, перетворюючись в аморфні сполуки з необмеженою розчинністю, які є типовими танідами. В результаті використання хроматографії вдалось визначити, що до основних компонентів ялинового таніду відносяться піцеатанол і диглюкозид піцеатанолу (рис. 7.1, г і д).

До складу *не танідів* входять найпростіші поліфеноли, вуглеводи, органічні кислоти, неорганічні солі та азотовмісні сполуки (зазвичай 0,2 – 0,5%).

Водні екстракти рослинних дубильних матеріалів мають кислий характер ($\text{pH} = 3 \dots 5$).

Однією із найважливіших властивостей танідів є утворення осаду у водних розчинах під дією желатину. Внаслідок цього фенольні групи танідів реагують з аміногрупами білкових молекул, утворюючи нерозчинні сполуки. Ця реакція споріднена з дубильним процесом. Таніди легко окиснюються у присутності лугів.

До водорозчинних полісахаридів відносяться речовини, які екстрагуються гарячою водою і називаються *камеді*. Найважливішим водорозчинним полісахаридом є арабогалактан, який за будовою і складом можна віднести до геміцелюлоз, а за технологічними особливостями – до типових екстрактивних речовин (див. табл. 1). Вміст арабогалактану в деревині модрини досягає 15 – 30%. Макромолекули арабогалактану модрини побудовані із залишків галактози і арабінози у співвідношенні 6:1 - $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Розділ 8

ХІМІЗМ ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Метою переробки рослинної сировини є отримання різних за фізико-механічними властивостями волокнистих напівфабрикатів (ВНФ), таких як: деревна маса (ДМ), рафінерна деревна маса (РДМ), термомеханічна маса (ТММ), хіміко-термомеханічна маса (ХТММ), напівцелюлоза (НЦ), целюлоза високого виходу (ЦВВ), целюлоза (Ц), що знаходять подальше використання у виробництві паперу і картону, хімічній, фармацевтичній та інших галузях промисловості. В загальному вигляді способи переробки рослинної сировини на ВНФ можна виразити наступною схемою (рис. 8.1).

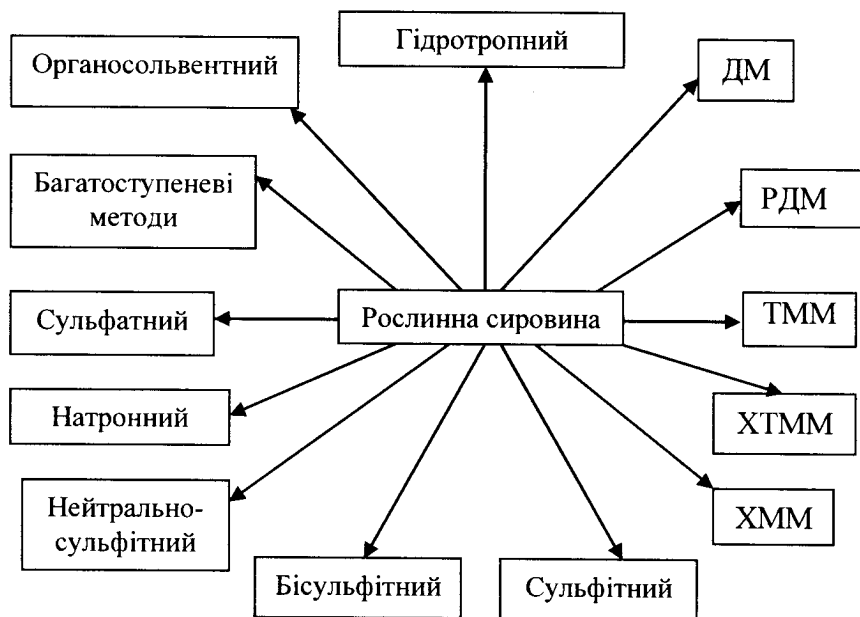


Рис. 8.1 — Способи переробки рослинної сировини

Волокнисті напівфабрикати, що отримуються з рослинної сировини вказаними вище способами, характеризуються, перш за все, різним виходом по відношенню до абсолютно-сухої сировини:

$$B_{\text{ВНФ}} = \frac{P_{n/c\text{ВНФ}} \cdot K_{\text{сухВНФ}}}{P_{n/c.\text{сировини}} \cdot K_{\text{сух.сировини}}} \cdot 100\%, \quad (8.1)$$

де: $P_{n/c \text{ ВНФ}}$ — маса повітряно-сухого ВНФ, г; $K_{\text{сух.ВНФ}}$ — коефіцієнт сухості ВНФ; $P_{n/c \text{ сировини}}$ — маса повітряно-сухої сировини, г; $K_{\text{сух. сировини}}$ — коефіцієнт сухості сировини.

Значення виходу різних ВНФ із рослинної сировини наведено у табл. 8.1.

Таблиця 8.1 — Значення виходу різних ВНФ із рослинної сировини

| Назва ВНФ | Вихід, % від абсолютно-сухої сировини |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Механічна деревна маса: | |
| дефібрерна маса (ДМ) | 95...99 |
| рафінована деревна маса (РД) | 93...97 |
| термомеханічна деревна маса (ТДМ) | 89...95 |
| хіміко-термомеханічна маса (ХТММ) | 88...90 |
| хіміко-механічна маса (ХММ) | 88...90 |
| Напівцелюлоза | 65...85 |
| Целюлоза: | |
| целюлоза високого виходу (ЦВВ) | 55...65 |
| целюлоза підвищеного виходу | 50...55 |
| целюлоза нормального виходу | 40...50 |
| целюлоза для хімічної переробки | 35...40 |

Механічна деревна маса виробляється шляхом механічного подрібнення деревини (балансів або трісок) без використання хімікатів або з незначною їх кількістю. Питомі витрати енергії перевищують 1000 кВт · год/т.

Напівцелюлоза — це такий ВНФ, який отримується в процесі попереднього нетривалого варіння рослинної сировини з різними хімічними реагентами, коли відбувається лише часткове розчинення лігніну та геміцелюлоз. Лігнін набрякає і пластифікується, і тому, за наступного розмелювання, рослинні клітини порівняно легко розділяються на окремі волокна. При цьому окремі волокна укорочуються легше, ніж під час розмелювання рослинної сировини без попереднього хімічного оброблення.

У *целюлозі підвищеного виходу* та *целюлозі високого виходу* лігнін перешкоджає вільному розділенню клітин на волокна. Тому, крім температурно-хімічної обробки, для досягнення «точки дефібрування» використовується слабке розмелювання ВНФ на дискових млинах.

Целюлоза нормального виходу — це ВНФ з відносно невисоким вмістом лігніну, геміцелюлоз і мінеральних речовин, який після варіння зберігає форму вихідної сировини (трісок), але під дією потоку води розділяється на окремі целюлозні волокна.

Целюлоза для хімічної переробки є волокнистою масою, практично без домішок лігніну, геміцелюлоз, СЖВ, мінеральних речовин, що має великий вміст α -целюлози (95...98%).

Отримання целюлози відбувається в процесі обробки рослинної сировини різними хімікатами за високої температури і тиску впродовж відносно довгого періоду часу. При цьому відбувається процес видалення лігніну або так званий процес делігніфікації (процес переведення лігніну в розчин).

Мета хімічних методів отримання целюлози полягає у видаленні з рослинної сировини, перш за все, лігніну та екстрактивних речовин з мінімальним руйнуванням целюлози. Найбільш поширеним у світовій целюлозно-паперовій промисловості залишається сульфатний спосіб виробництва. Він, разом з натронним, належить до лужних методів одержання целюлози.

Відомі методи отримання целюлози можна поділити на наступні шість основних груп: кислотні, нейтральні, лужні, окисні, багатостадійні та комбіновані. До кислотних способів відносяться сульфитний і бісульфитний способи отримання целюлози, для яких як хімічний реагент використовується сірчиста кислота та її солі.

Завдяки високій розчинності солей сірчистої кислоти стало можливим проведення варіння в широкому діапазоні рН (1...10). Використання таких розчинів дозволяє переробляти на ВНФ майже всі види рослинної сировини та одержувати ВНФ з різним ступенем делігніфікації і різним виходом від абсолютно - сухої сировини. Водний розчин H_2SO_3 за нормальної температури має рН, близький до 1. Подальше збільшення вмісту компонентів, які створюють лужне середовище (солей або лугів), призводить до збільшення рН до 10 (рис. 8.2).

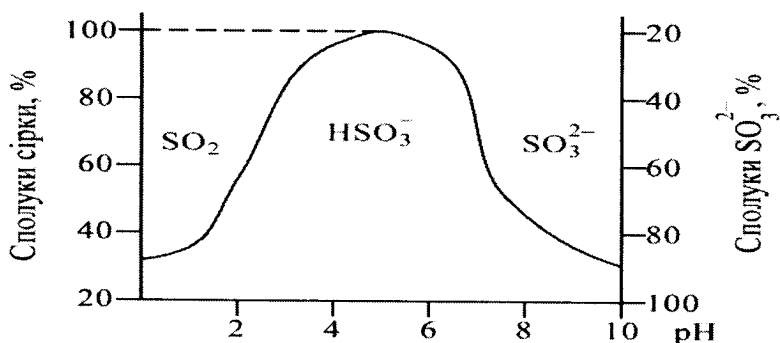


Рис. 8.2 — Залежність вмісту сполук сірки від рН

8.1 Хімізм сульфїтного варіння

Сульфїтний спосіб отримання целюлози належить до кислотних способів виробництва целюлози і був відкритий Тільгманом у 1866 р. Сутність процесу зводиться до обробки деревини розчином сірчистої кислоти та її кальцієвих, магнієвих, натрієвих, амонієвих солей.

Сульфїтним способом, як правило, переробляють хвойну малосмоляну деревину (ялина, ялиця), а деревина сосни та модрина цим способом не переробляється через високий вміст смоли та водорозчинних компонентів відповідно. Листяні породи деревини також практично не використовуються для варіння сульфїтним способом через низький вихід кінцевих ВНФ (за рахунок гідролізу геміцеллоз, вміст яких у листяній деревині більший, ніж у хвойних породах деревини).

Склад варильного розчину, наприклад, на кальцієвій основі має вигляд: $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Основною реакцією сульфїтного варіння є взаємодія лігніну із сірчистою кислотою з утворенням лігносульфонової кислоти (ЛСК) або відповідних солей (рис. 8.3):

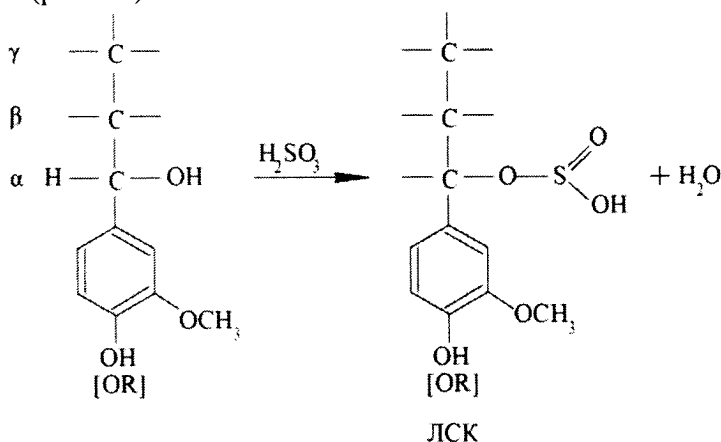


Рис. 8.3 — Схема реакції взаємодії лігніну з сірчистою кислотою

Режим сульфїтного варіння наведено на рис. 8.4.

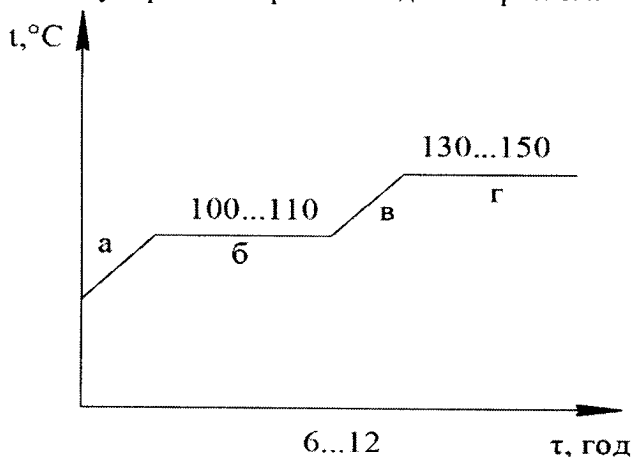


Рис. 8.4 — Режим сульфїтного варіння:

а — підйом температури; б — стоянка (просочування); в — підйом температури до температури варіння; г — варіння

Варіння целюлози проводять у котлах об'ємом до 320 м³, які зсередини обмуровані кислототривкими плитками або в біметалевих котлах, внутрішній шар яких виготовлено із кислототривкої сталі. Оскільки початковий рН сульфїтної варильної кислоти близький до 2, то в процесі варіння відбувається гідроліз геміцелюлоз до простих гексозних і пентозних цукрів за реакціями:



| | |
|----------|-----------|
| манан | маноза |
| галактан | галактоза |



| | |
|--------|-----------|
| ксилан | ксилоза |
| арабан | арабіноза |

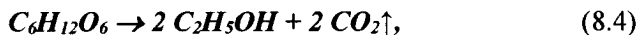
Крім простих цукрів, можуть утворюватися більш складні продукти в тому випадку, якщо гідроліз перебігає не повністю. Смоли, жири і воски під час сульфітного варіння не омилуються і не руйнуються сірчистою кислотою, тому сульфітний спосіб використовується тільки для переробки малосмолянистої деревини.

Таким чином, відпрацьований чорний шолок, отриманий у результаті сульфітного варіння, містить суміш наступних речовин:

- 1) лігносульфонову кислоту та її солі;
- 2) прості цукри — гексози та пентози;
- 3) сірчистий газ, тіосульфати, солі сірчистої кислоти;
- 4) проміжні продукти гідролізу лігніну, гексозанів і пентозанів (CH_3COOH , HCOOH , CH_3OH , фурфурол);
- 5) мінеральні речовини.

Оскільки SO_2 і відповідні солі сірчистої кислоти (Mg , Ca , Na , NH_4) не є цінними та дефіцитними речовинами, тому, сульфітний шолок не підлягає регенерації, а направляється на утилізацію. Наприклад, під час переробки 1 т деревини на целюлозу сульфітним способом отримують 450 кг целюлози та 70...100 кг компонентів, вартість яких перевищує вартість целюлози майже у три рази.

В першу чергу, сульфітний шолок піддають спиртовому бродінню під дією спеціальних видів дріжджів. Внаслідок цього гексозні цукри зброджуються до етилового спирту



а пентозні цукри ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) перетворюються на кормові дріжджі.

Після відгонки спирту і упарювання барди отримують так звані бардяні концентрати, які використовують в наступних галузях:

- 1) у ливарному виробництві як закріплювач формувальної суміші;

- 2) у шкіряній промисловості для виготовлення дубильних екстрактів;
- 3) під час буріння нафтових свердловин як добавку до глинистих розчинів для закріплення стіни свердловини;
- 4) у виробництві неопалюваної цегли для її зміцнення;
- 5) у виробництві цементу;
- 6) як протипожежне покриття деревини;
- 7) для отримання миючих засобів (поверхнево-активних речовин);
- 8) для отримання ваніліну;
- 9) у сільському господарстві як мінеральне добриво.

Вихід целюлози внаслідок сульфїтного методу виробництва складає 45...52%, а целюлоза має світліше забарвлення і тому легше піддається вибілюванню, ніж натронна чи сульфатна целюлоза.

Лігнін у процесі сульфїтного варіння реагує з H_2SO_3 та відповідними солями сірчистої кислоти (кальцієвими, магнієвими, натрієвими, амонієвими) з утворенням лігносульфонових кислот та солей, які переходять до розчину. В процесі варіння целюлози з лігніном одночасно протікають три основні типи реакції: *сульфування, гідролітичної деструкції і конденсації*.

Усі ці три реакції протікають в умовах кислотно-лужного каталізу як в гетерогенній системі, так і в гомогенному середовищі (після переходу до розчину продуктів розпаду лігніну). При цьому під дією нуклеофільних реагентів, які атакують боковий ланцюг лігніну, відбувається наступна реакція (рис.8.5).

Вважається, що найбільшу реакційну здатність має гідроксил в α -положенні (групування бензилового спирту). Для процесу гідролітичної деструкції лігніну, а також для розщеплення його зв'язків з вуглеводами необхідно створення

кислого середовища. Але це ж кисле середовище має і протилежну дію, тобто призводить до реакцій конденсації лігніну, які прискорюються з підвищенням температури варіння та збільшенням кислотності середовища. Реакції конденсації призводять до зміни структури лігніну і зменшення його реакційної здатності. Всі процеси, які перешкоджають процесу

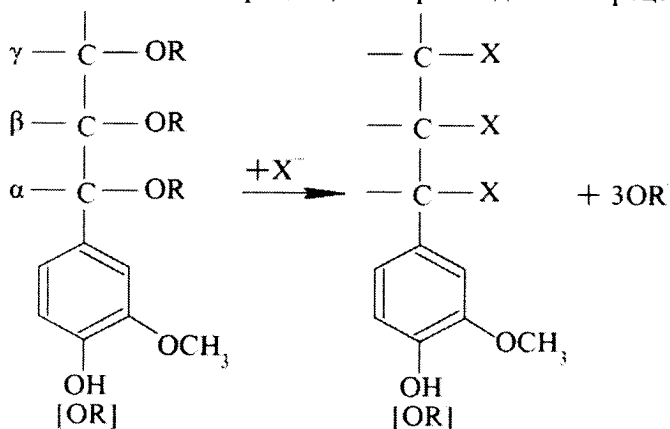


Рис. 8.5 — Схема реакції нуклеофільного приєднання,
 де: R — H, CH₃, алкіл, арил; X⁻ — HSO₃⁻

розчинення лігніну та знижують його реакційну здатність, називаються *інактивацією лігніну*. За сильної інактивації лігнін не сульфуюється і не розчиняється, а відбувається так зване «чорне варіння».

Процес інактивації лігніну особливо інтенсифікується у кислому середовищі за високих температур варіння рослинної сировини, особливо в той період, коли у молекулі лігніну ще відсутні сульфогрупи. Введення сульфогруп блокує реакційні групи і збільшує стійкість лігніну до впливу кислого середовища. Під час проходження реакції сульфування до молекули лігніну вводяться сульфогрупи, при цьому реакція

відбувається за місцем заміщення бензилового спирту в α -положенні (див. рис. 8.3).

На основі вивчення кінетики процесу сульфування лігніну в кислому та нейтральному середовищах структурні одиниці лігніну в залежності від реакційної здатності поділяються на групи А і В (рис. 8.6).

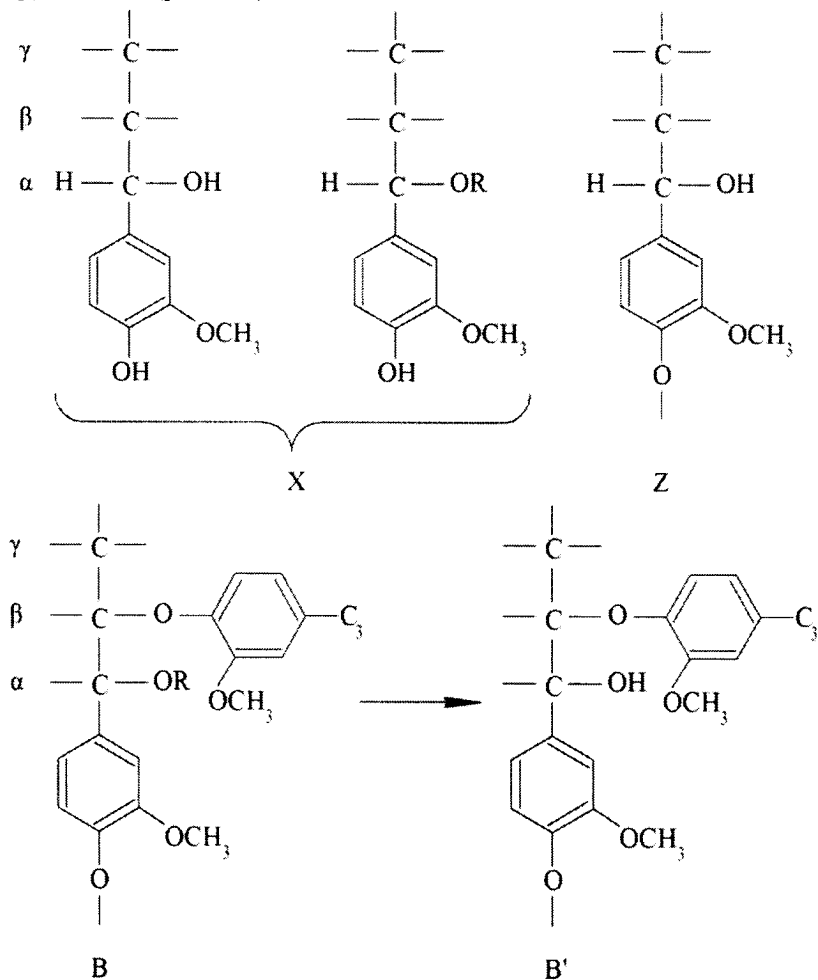


Рис. 8.6 — Класифікація груп лігніну

Група А характеризується здатністю сульфуватися у нейтральному або слабкокислому середовищі (рН = 5...7). При цьому на одну фенілпропанову одиницю вводиться 0,3 атома сірки. В кислому середовищі група А легше конденсується, ніж сульфується.

Група В у слабкокислому середовищі та в нейтральному середовищі не сульфується. Реакція з фенілпропановими структурними одиницями групи **В** відбувається тільки в кислому середовищі. При цьому вважається, що на одну фенілпропанову одиницю вводиться 0,7 атома сірки.

Подальші дослідження показали, що частина груп **А** в нейтральному або слабкокислому середовищі сульфується швидко (**підгрупа Х**), а інша частина реагує повільно (**підгрупа Z**).

Згідно з сучасними уявленнями реакції сульфування групувань бензилового спирту або його етерів (група **А**), підгрупи **Х, Z** у слабкокислому середовищі (рН = 5...7) проходять з утворенням проміжного іону карбонію (рис. 8.7).

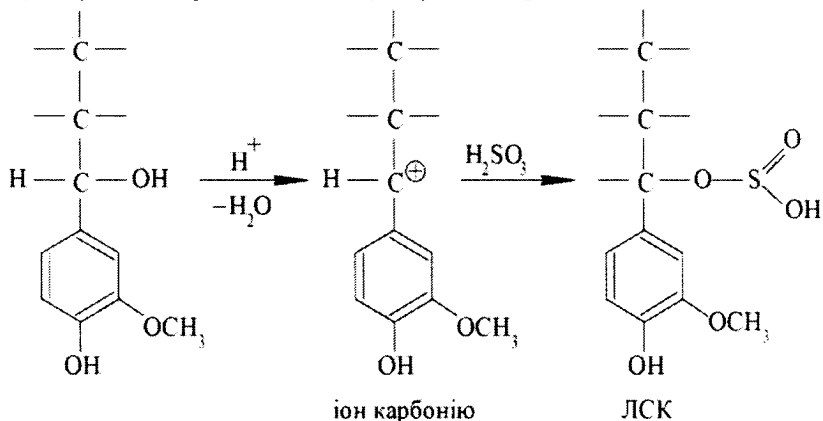
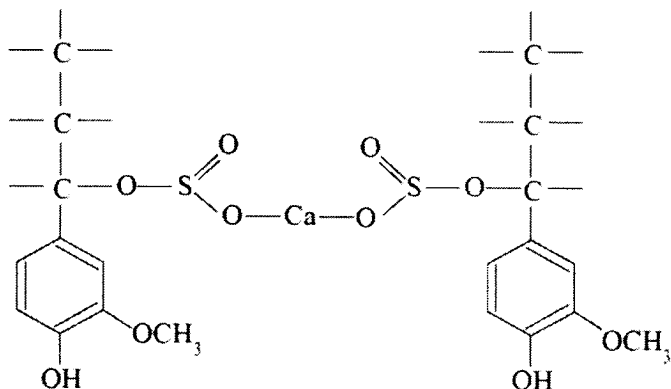


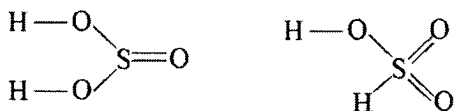
Рис. 8.7 — Схема сульфування груп **А** лігніну

У результаті реакції спочатку утворюється лігносульфонова кислота, а потім відповідні кальцієві, магнієві, натрієві або амонієві солі:



кальцієва сіль ЛСК

Основною реакцією сульфитного варіння є сульфування лігніну, тобто приєднання сірки до лігніну з утворенням ЛСК або відповідних її солей. Сульфований лігнін має властивість розчинятися в кислому варильному розчині за високих температур, а нессульфований лігнін внаслідок нагрівання підлягає реакції конденсації. Сірка або SO₂ не може бути відщеплена під дією кислот або лугів і тому називається міцнозв'язаною. Більшість вчених вважають, що у процесі сульфитного варіння сульфування відбувається внаслідок дії аніону бісульфіту *HSO₃⁻*. У сульфогрупах, які входять до ЛСК, сірка може бути 4-х або 6-ти валентною:



Більш активною формою є 6-ти валентна S, яка має більшу імовірність утворення кислих солей. Як вже відзначалося вище,

процес сульфування лігніну з утворенням ЛСК може відбуватися в кислому, нейтральному та слаболужному середовищах (рН від 1 до 10). Вважається, що в процесі сульфитного варіння відбуваються наступні дві стадії. На першій стадії сульфування починається і завершується у твердій фазі за рН = 5...7. При цьому на одну фенілпропанову одиницю лігніну вводиться 0,3 S/C₉, тобто у реакції беруть участь групи *A* (*X* і *Z*).

Друга стадія потребує для подальшого сульфування і переведення ЛСК в розчин додаткових факторів, які прискорюють цей процес: зниження рН варильного розчину або підвищення температури варіння. На другій стадії відбуваються реакції гідролітичної деструкції лігніну, які пов'язані з розривом етерних зв'язків і за місцем їх розриву відбувається приєднання сірчистої кислоти та її солей. Тобто тут «працюють» групи *B*.

У нейтральному та слаболужному середовищі (рН = 7...9) групування *n*-оксibenзілового спирту в підгрупах *X* утворюють спочатку проміжний хінонметид (рис. 8.8), до якого потім приєднується сірчиста кислота або її сіль з утворенням ЛСК (або її солі):

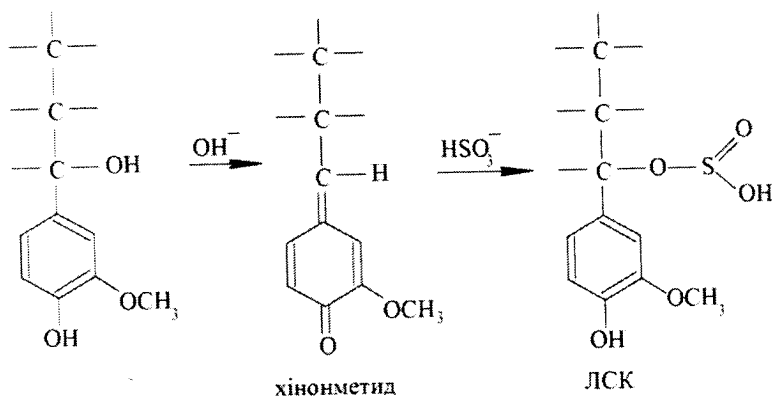


Рис. 8.8 — Схема реакції сульфування лігніну через проміжний хінонметид

У нейтральному і слабокислому середовищі (рН = 5...7) швидко сульфуються й інші групування лігніну. Наприклад, реакційний гідроксил в γ -положенні (рис. 8.9):

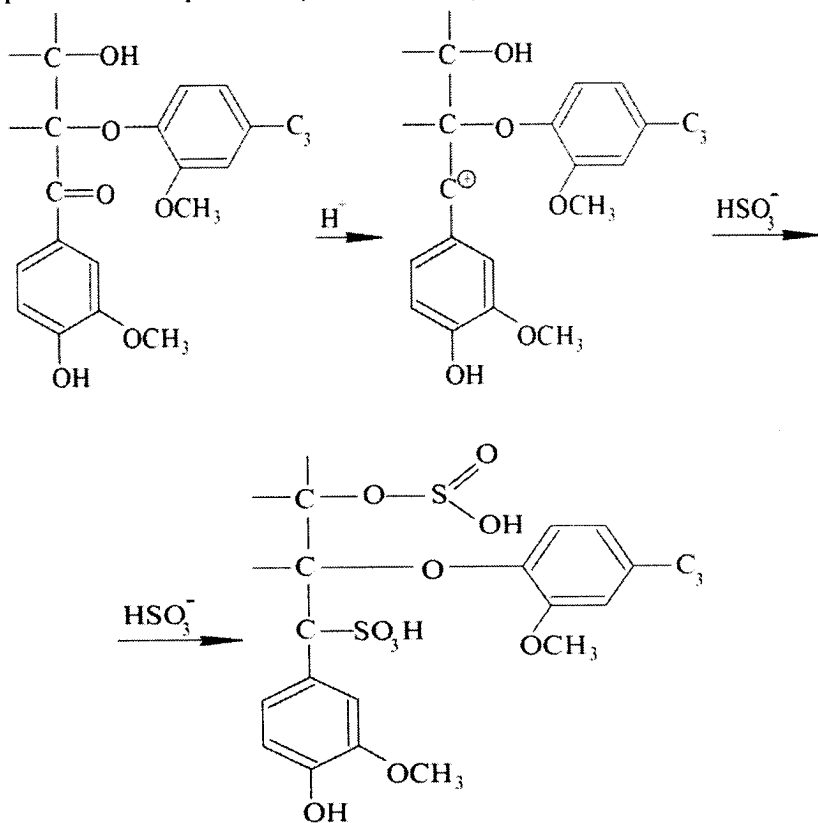


Рис. 8.9 — Схема реакції сульфуювання групувань лігніну, які мають активні гідроксильні групи

Сульфуювання фенілкумаронових структур лігніну і структур типу пінорезинулу відбувається з розривом простого етерного зв'язку між окремими структурними одиницями лігніну за реакціями (рис. 8.10):

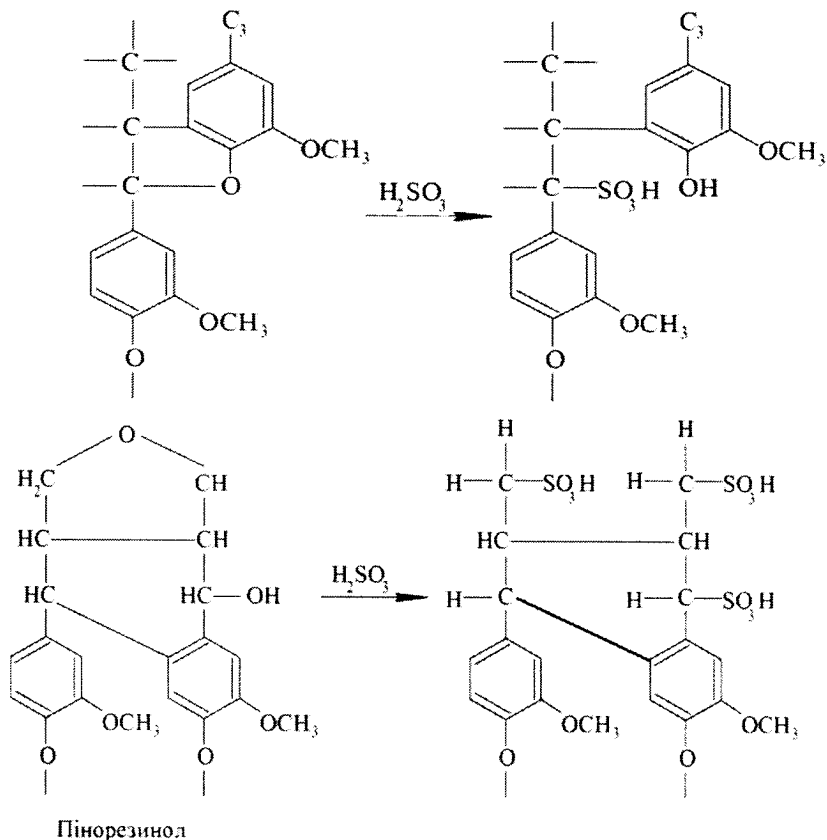


Рис. 8.10 — Схема реакції сульфонування фенолкумаронових структур і структур типу пінорезинолу

Група *B* у результаті кислотного гідролізу перетворюється в *B'*. Група *B'* відрізняється від підгрупи *Z* будовою бічного ланцюга, тобто наявністю замісника у β -положенні. Група *B'* може сульфуватися в кислому середовищі (рис. 8.11), проте вона має меншу реакційну здатність, ніж підгрупа *Z*, і реакція сульфонування відбувається з утворенням проміжного іону карбонію (див. рис. 8.7).

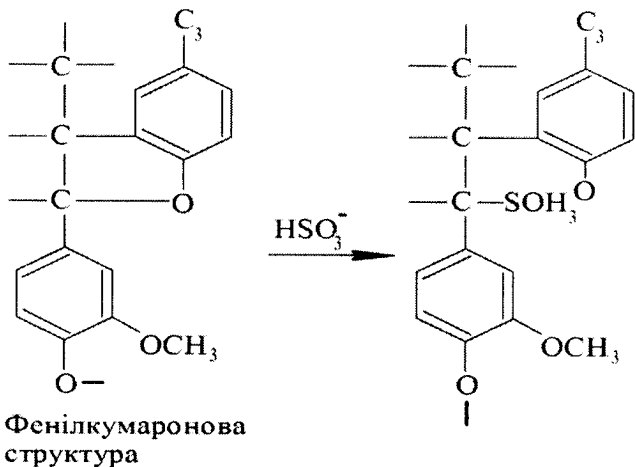


Рис. 8.11 — Схема реакції сульфування груп *B'* лігніну

У нейтральному та слабкокислому середовищі можуть сульфуватися і групування коніферилового альдегіду або спирту за місцем подвійних зв'язків і гідроксильних груп за наступною реакцією (рис. 8.12):

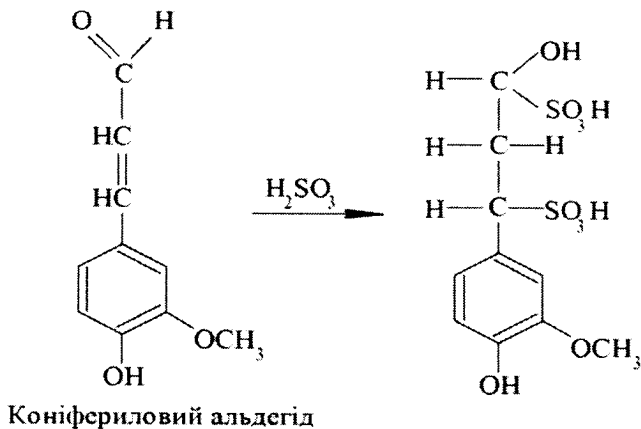


Рис. 8.12 — Схема реакції сульфування групувань коніферилового альдегіду

Тобто під час сульфїтного варіння одночасно відбуваються наступні три паралельні реакції:

1. *Сульфування*, що призводить до утворення твердої лігносульфонової кислоти. ЛСК містить 0,3 атома сірки на одну фенілпропанову структурну одиницю. У процесі її утворення розщеплюється невелика кількість етерних зв'язків, що з'єднують між собою окремі структурні одиниці лігніну, і тому тверда лігносульфонова кислота залишається у вигляді агрегату.

2. *Гідролітична деструкція* зв'язків лігніну з вуглеводами (протікає паралельно), і приводить до розриву зв'язків нециклічного бензилового етеру і етерних зв'язків типу β -O-4 та α -O-4. При цьому макромолекули лігніну розкладаються на фрагменти, які розчиняються у варильному розчині. До розчину спочатку переходять лігнін з меншою молекулярною масою, а потім макромолекули з більшою молекулярною масою, що сприяє збільшенню діаметра капілярних областей у волокнах рослинної сировини, особливо після видалення геміцелюлоз, що дозволяє варильному розчину краще проникати в структуру рослинної сировини. При цьому їх середня молекулярна маса знижується і досягає мінімуму після розриву всіх здатних до гідролізу зв'язків. За реакційною здатністю структурні одиниці лігніну можна розташувати в наступний ряд: $X > Z > B' > B$.

3. Поряд з реакціями сульфування і гідролітичної деструкції проходить конкуруюча реакція — *конденсації лігніну*, яка знижує реакційну здатність лігніну по відношенню до сірчистої кислоти та її солей, що перешкоджає розчиненню лігніну. Для запобігання реакції конденсації (для розчинення інактивуючого лігніну) необхідно вводити до варильного розчину велику кількість сірки (сульфогрупи). У м'яких умовах проведення варіння (повільний підйом температури, велика тривалість варіння) інактивация лігніну не відбувається. При цьому відбуваються тільки колоїдно-хімічні зміни складових

рослинної сировини. Частинки лігніну під впливом кислоти збираються у більші агрегати і стають менш доступні до дії компонентів варильного розчину. Внаслідок довготривалого варіння такі агрегати лігніну пептизуються і переходять до розчину. За більш жорстких умов варіння (швидкого підвищення температури, низької концентрації сполук сірки) з лігніном відбуваються хімічні зміни, які пов'язані з утворенням нових С-С зв'язків, тобто відбуваються реакції конденсації лігніну.

Поступове введення сульфогруп в лігнін блокує активні гідроксильні групи бензилового спирту і, тим самим, перешкоджає протіканню реакції конденсації. Наявність кальцієвих, магнієвих, натрієвих, амонієвих солей у варильному розчині дозволяє регулювати рН середовища (концентрацію іонів бісульфіту) і, тим самим, сприяє проходженню реакцій сульфування, а не конденсації. Труднощі, які виникають під час сульфітного варіння хвойних порід деревини (наприклад, сосни), у яких в ядровій частині містяться речовини фенольного характеру, обумовлені здатністю групувань бензилового спирту лігніну конденсуватися з фенолами за схемою (рис. 8.13). Таким чином, кожна молекула фенолу може зв'язувати одну чи більше молекул лігніну, що і призводить до його конденсації. Тому сульфітне варіння необхідно проводити за м'яких умов, у порівнянні з варінням у лужному середовищі, наприклад, сульфатне чи натронне варіння.

8.2 Хімізм бісульфітного варіння

Перший патент на бісульфітне варіння целюлози було видано у 1917 р., але в промисловому масштабі виробництво бісульфітної целюлози почалося лише наприкінці 50-х років ХХ століття.

Більшість хімічних реакцій, що відбуваються в процесі бісульфітного варіння, аналогічні тим, які відбуваються під час сульфитного варіння. Основною реакцією делігніфікації є сульфування лігніну, яке відбувається через проміжний іон карбонію з утворенням лігносульфонової кислоти або її солі (рис. 8.14).

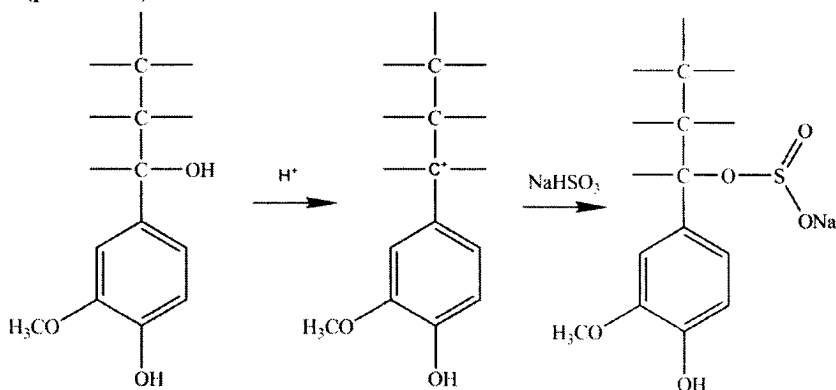


Рис. 8.14 — Реакція сульфування лігніну під час бісульфітного варіння

Для варіння деревини бісульфітним методом у слабкокислому середовищі (рН 3,5...5) використовуються водні розчини бісульфіту магнію $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, натрію NaHSO_3 та амонію NH_4HSO_3 з концентрацією SO_2 4...6 % у варильному розчині. Особливості бісульфітного варіння полягають у наступному:

1) розчини бісульфітів на магнієвій, натрієвій та амонієвій основах не містять вільного SO_2 і тому не мають запаху;

2) за рН = 3,5...5 можливо практично запобігти реакціям конденсації лігніну і тому процес може проводитися безперервно; за вищої температури (150...165 °С), ніж під час звичайного сульфитного варіння;

3) розчинами бісульфітів деревина просочується повільніше, ніж звичайними сульфитними, тому для підвищення

рівномірності провару целюлози бажане примусове просочення та зменшення довжини трісок.

Режим бісульфітного варіння наведено на рис. 8.14.

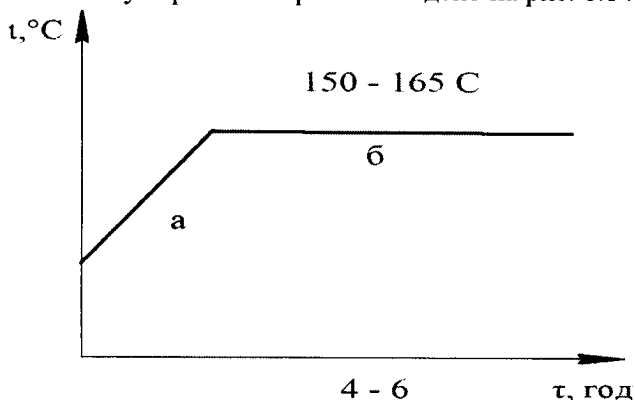


Рис. 8.14 — Режим бісульфітного варіння:

а — підйом температури до температури варіння; *б* — варіння

У процесі бісульфітного варіння утворюються органічні кислоти (переважно, оцтова), які реагують з бісульфітом. У результаті вони нейтралізуються з одночасним утворенням сірчистої кислоти та зниженням рН розчину. Далі сірчиста кислота розкладається, утворюючи діоксид сірки. Тому для підтримання рН розчину на постійному рівні необхідно мати тиск у котлі на 0,03...0,07 МПа більший парціального тиску водяних парів, що сприяє збереженню діоксиду сірки у розчині.

За таких умов варіння вихід целюлози з деревини вищий, ніж під час звичайного сульфитного варіння. Більший вихід ВНФ пояснено тим, що за вищих початкових значень рН (3,5...5), лінійні молекули глюкоманану адсорбуються поверхнею мікрофібрил целюлози. Це запобігає гідролізу геміцелюлоз та сприяє збільшенню виходу ВНФ і фізико-механічних показників невивіленої бісульфітної целюлози.

В той же час, більш висока температура варіння та відносно низька кислотність варильного розчину призводять до більшої деструкції вже утворених цукрів, що створює значні труднощі для подальшої біохімічної переробки відпрацьованих щолоків.

8.3 Хімізм нейтрально-сульфітного варіння

Лужно-сульфітний метод використовується, в основному, для отримання волокнистих напівфабрикатів більш високого виходу, ніж целюлоза нормального виходу ($B = 55 - 80 \%$). Зазвичай нейтрально-сульфітний метод застосовують для одержання таких ВНФ, як напівцелюлоза, целюлоза високого виходу, целюлоза підвищеного виходу. Для цього як сировину використовують і деревину, і однорічні рослини. Але частіше використовують листяні породи деревини із-за більшого виходу ВНФ за рахунок збереження значної частини геміцелюлоз. До того ж, за однакових умов нейтрально-сульфітного варіння лігнін листяних порід деревини має більшу розчинність, меншу молекулярну масу і менший ступінь сульфування, ніж лігнін хвойних порід.

Неоднакова розчинність лігніну різних порід деревини пояснюється різницею його хімічного складу та різним просторовим розміщенням у стінках клітин. Майже весь лігнін листяних порід деревини зосереджений у серединній пластинці і, частково, в первинному шарі клітинної стінки. Лігнін хвойних порід деревини, навпаки, в основному міститься у вторинному шарі клітинних стінок. Тому лігнін листяних порід під дією реагентів буде розчинятися легше, ніж лігнін хвойних.

Нейтрально-сульфітна целюлоза, на відміну від сульфитної целюлози, за однакового ступеня делігніфікації має вищий (на 3...5%) вихід з деревини за рахунок меншої деструкції геміцелюлоз і тому легше розмелюється і має кращі паперотворні властивості. Нейтрально-сульфітна целюлоза після

варіння має відносно світлий колір, її білість досягає 65...70 %, тому для виробництва друкарського паперу може використовуватися у невибіленому вигляді, що має велике економічне та екологічне значення. Нейтрально-сульфітна целюлоза, маючи підвищену білість та нижчий ступінь конденсації лігніну порівняно з сульфідною целюлозою, легко вибілюється і потребує для цього порівняно невеликих витрат вибілюючих реагентів. Вибілена облагороджена нейтрально-сульфітна целюлоза має високу реакційну здатність і тому широко використовується для хімічної переробки.

Основними технологічними факторами, які впливають на якість нейтрально-сульфітної напівцелюлози, є вологість і розміри трісок, попереднє пропарювання і просочування трісок перед варінням, витрати на варіння сульфїту натрію та буфера – NaOH (або бікарбонату натрію), співвідношення сульфїту натрію до бікарбонату натрію (або іншого буфера), вид буфера, тривалість і температура варіння. Під час взаємодії основних компонентів варильного розчину на натрієвій або амонієвій основі з водою відбувається їх гідроліз за реакціями:



Частіше як буфер виступає бікарбонат натрію, оскільки відношення Na_2CO_3 і NaHCO_3 легко регулюється під час сульфування Na_2CO_3 сірчистим газом.

Теоретично рН нейтрально-сульфітного і лужно-сульфітного розчину становить від 7 до 11. Підвищення значення рН з 7,2 до 8,9 у відпрацьованому щолоці скорочує тривалість варіння приблизно вдвічі. Так само, трохи більше, ніж удвічі, скорочується тривалість варіння за підвищення температури варіння на кожні 10 °С в межах температур 155...175°С. Оптимальною температурою варіння напів-

целюлози для картону є температура 170...190 °С, вибіленої напівцелюлози 166...180 °С.

Під час нейтрально-сульфiтного варіння сiрка витрачається на утворення мiцнозв'язаних сполук сiрки з органiчними речовинами (лiгнiном, вуглеводами); немiцно зв'язаних сполук сiрки; продуктiв побiчних реакцiй (тiолсульфатiв, полiтiонатiв, iонiв SO_4^{2-} та елементарної сiрки).

Делiгнiфiкацiя деревини вiдбувається пiд час розчинення лiгнiну пiсля його сульфування у твердiй фазi з утворенням лiгносульфонових кислот. Крiм лiгносульфонових кислот до розчину переходять натрiєвi або амонiєвi солi цих кислот, вiдповiднi феноляти, метанол, мурашина та оцтова кислоти.

Лiгнiн мiстить реакцiйно здатнi α -групи, якi можуть сульфуватися в середовищi, близькому до нейтрального. Половина цих груп пiдгрупи X сульфуються вiдносно швидко, а iнша половина — досить повiльно, що пов'язано з наявністю замiсникiв у β -вуглецевого атома бокового пропанового ланцюга. Для прискорення процесу делiгнiфiкацiї процес проводять за високих температур (170...190 °С).

Сульфування захищає лiгнiн вiд конденсацiї. У процесi нейтрально-сульфiтного варіння, за практичної вiдсутностi iонiв водню, небезпека конденсацiї лiгнiну значно менша, нiж пiд час сульфiтного варіння. У нейтральному та лужному середовищi (моносулфiтне варіння) пiдгрупи X утворюють промiжний хiнонметид, до якого приєднується анион HSO_3^- з утворенням ЛСК або її натрiєвих (амонiєвих) солей (рис.8.15).

Крiм того, в нейтральному та слаболужному середовищах швидко сульфуються iншi структури лiгнiну, якi мiстять реакцiйноздатний гiдроксил в γ -положеннi (рис.8.16).

У нейтральному середовищi можуть сульфуватися й угруповання конiферилового альдегiду як за подвiйним зв'язком, так i за гiдроксилем в γ -положеннi (рис.8.17).

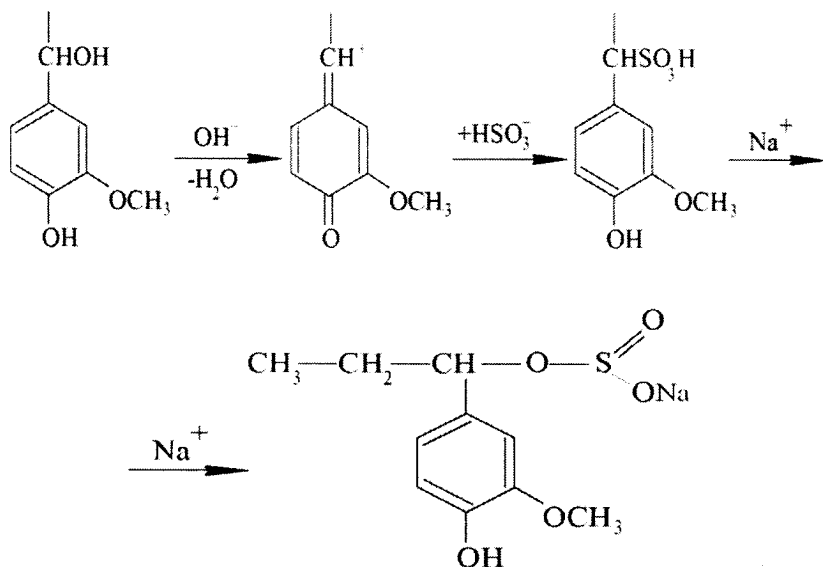


Рис. 8.15 — Схема реакції сульфування лігніну з утворенням проміжного хінонметиду

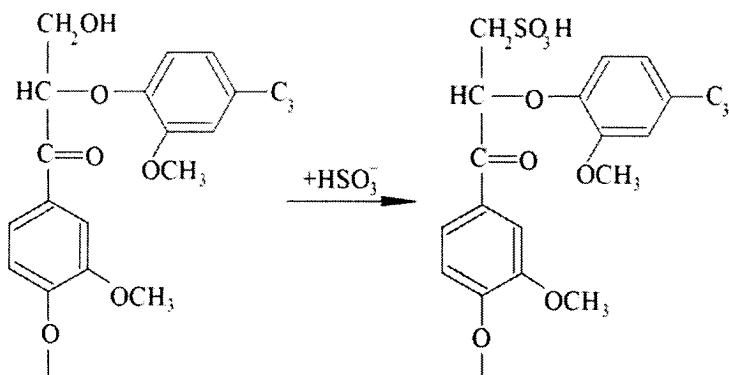


Рис. 8.16 — Схема реакції сульфування структур лігніну з гідроксилом у γ -положенні

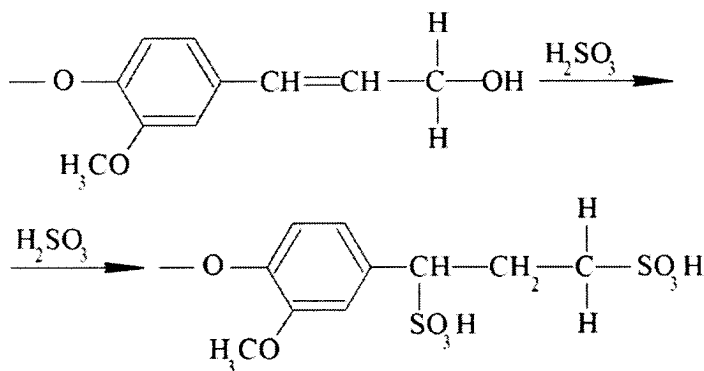


Рис. 8.17 — Схема реакції сульфонування угруповань коніферилового спирту

Під час нейтрально-сульфітного варіння відбувається часткове гідролітичне розчеплення полісахаридів з утворенням оцтової і мурашиної кислот, що призводить до зниження рН варильного розчину до кислого. У випадку низьких рН за рахунок утворення кислот із геміцелюлоз, можуть реагувати групи В. Група **В** являє собою угруповання бензилового ефіру із заміщеним фенольним гідроксилом і, крім того, має замісник в β -положенні. У результаті гідролізу група **В** переходить у групу **В'**. Група **В'** відрізняється від групи **З** будовою бокового ланцюга — наявністю замісника в β -положенні. Вона може сульфуватися у нейтральному розчині, а через наявність замісника в β -положенні група **В'** менш реакційно здатна, ніж підгрупа **З**. Реакція сульфонування групи **В'** відбувається так само, як і реакція сульфонування підгрупи **З**, тобто з утворенням проміжного іона карбонію (рис. 8.18).

Реакції сульфонування підлягають також інші структури з етерифікованими фенольними гідроксилами, наприклад, фенілкумаронові структури і структури пінорезинолу.

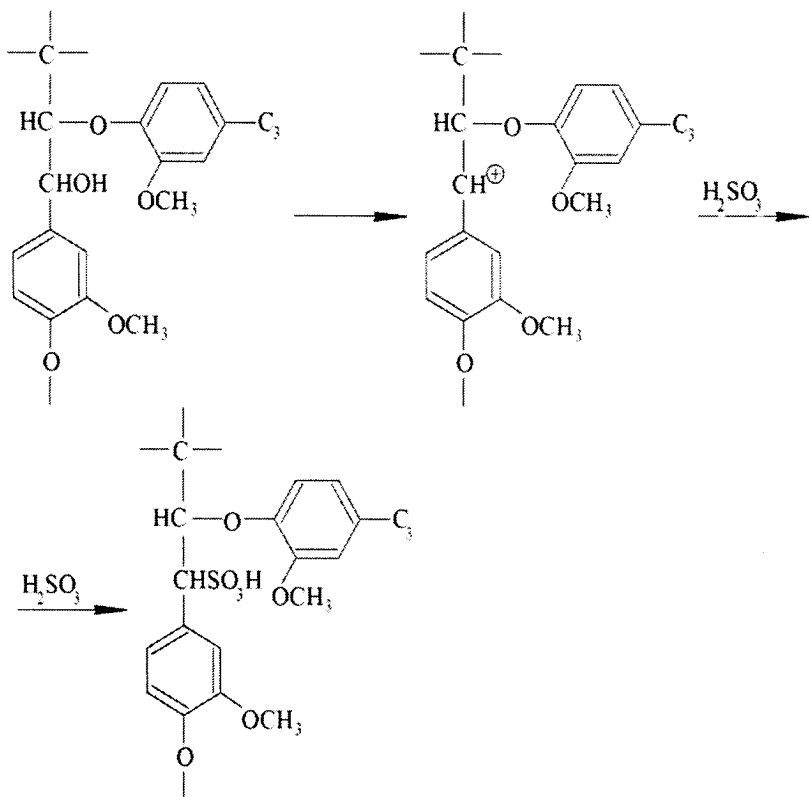


Рис. 8.18 — Схема реакції сульфування груп В¹ лігніну

Зниження рН середовища призводить до гідролітичного розщеплення полісахаридів, зокрема геміцелюлоз, що у свою чергу призводить до зменшення виходу вуглеводної частини і зниження міцності отриманих ВНФ. Тому для збільшення виходу напівцелюлози за рахунок збереження геміцелюлоз, першу стадію варіння краще проводити в нейтральному або слаболужному середовищі. Це запобігає подальшому гідролізу геміцелюлоз на другій стадії варіння і сприяє збільшенню виходу целюлози.

8.4 Хімізм натронного варіння

Перший патент на одержання целюлози натронним способом був отриманий у 1854 році в США, а перший завод розпочав свою роботу в 1860 р. Основним варильним реагентом натронного варіння є NaOH з концентрацією 75...110 г/л – так званий білий щолок. Сировиною для отримання целюлози натронним способом можуть бути як хвойні, так і листяні породи деревини, а також однорічні рослини. До переваг натронного способу належить те, що ним можна переробляти високосмоляну соснову деревину, відходи меблевої і деревообробної промисловостей, а також недеревну рослинну сировину.

З хімічної точки зору, взаємодія NaOH з рослинною сировиною призводить спочатку до просочування і набрякання волокон. Дія NaOH на лігнін призводить до його розчинення за рахунок руйнування зв'язків між структурними одиницями лігніну, перш за все, етерних зв'язків, а потім і зв'язків вуглець-вуглець, а також зв'язків між іншими компонентами рослинної сировини та перехід цих фрагментів у розчин (чорний щолок). Поряд з цими реакціями делігніфікації можуть проходити негативні реакції конденсації лігніну.

Розчинення макромолекул лігніну в лужному середовищі пов'язано, перш за все, з гідролізом етерних зв'язків. Гідроліз призводить до зменшення розмірів макромолекул лігніну, підвищення гідрофільності лігніну внаслідок утворення нових фенольних гідроксилів та нових алкільних OH-груп.

Основну роль у реакціях фрагментації (руйнуванні на фрагменти) макромолекул лігніну відіграє розщеплення алкільно-арильних етерних зв'язків. Розщеплення має місце у таких п'яти випадках.

1. Розщеплення етерного зв'язку $\beta - O - 4$ за наявності вільного фенольного гідроксилу у структурних одиницях

лігніну відбувається через утворення проміжної сполуки *епоксиду* (рис. 8.19):

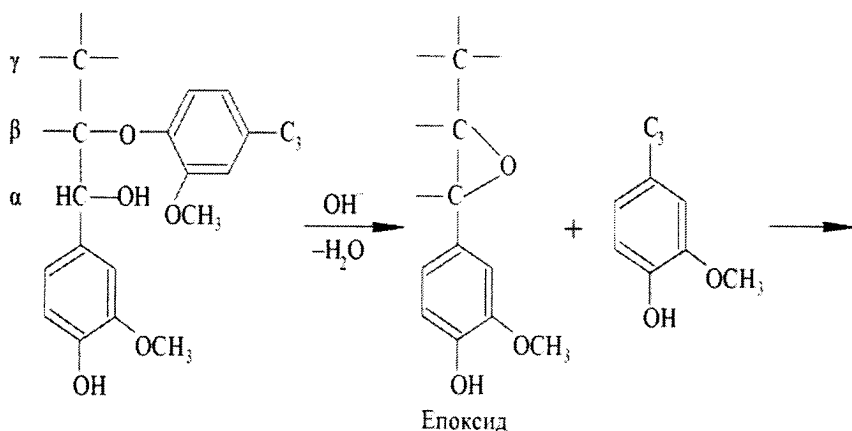
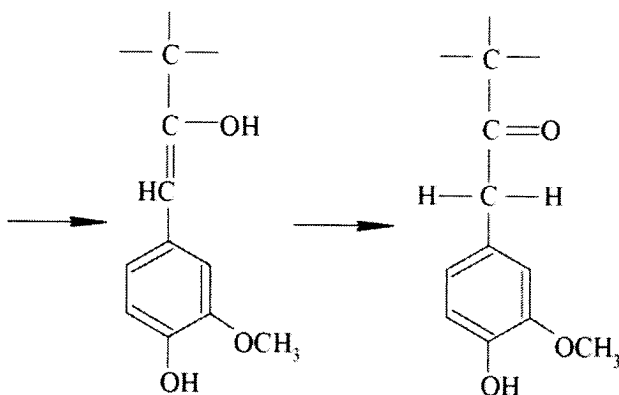


Рис. 8.19 — Реакція утворення епоксиду

Епоксид далі може перетворюватися у карбонільну сполуку:



Але для структур лігніну, які мають етерний зв'язок β -O-4 і фенольну групу OH, у лужному середовищі одночасно з реакцією утворення епоксиду утворюється проміжний хінонметид, який втрачає γ -атом вуглецю з утворенням *енолу* і виділенням формальдегиду (рис. 8.20):

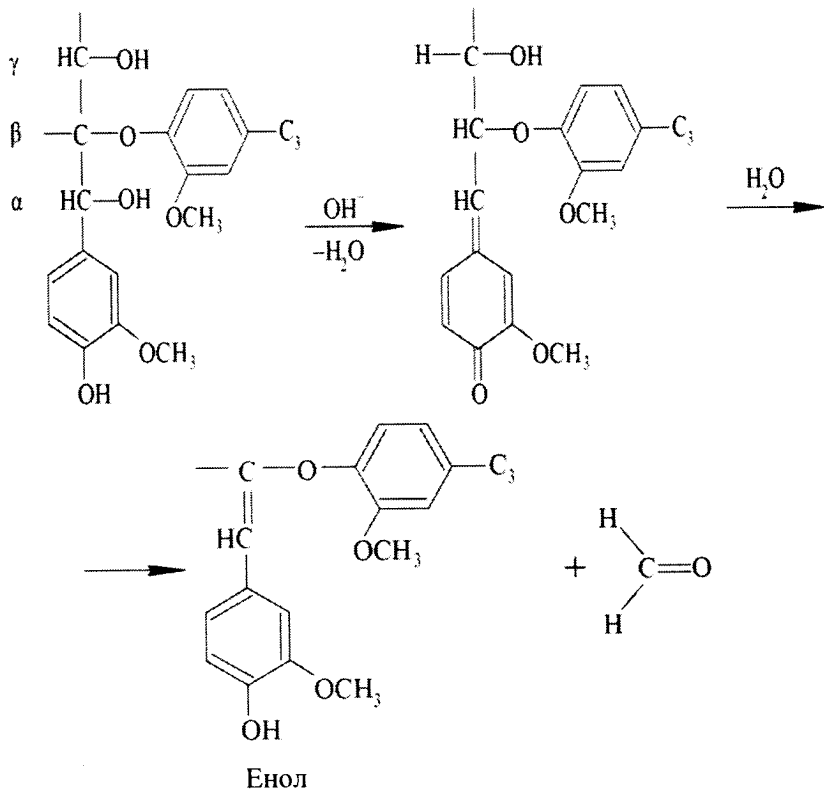


Рис. 8.20 — Реакція утворення енолу

Структура енолу стійка до лужної деструкції. Таким чином, NaOH розщеплює β -етерні зв'язки в групах лігніну лише частково.

2. Деструкція етерного зв'язку $\alpha - \text{O} - 4$ у структурних одиницях лігніну. При цьому етерні зв'язки розщеплюються дуже легко. Реакція проходить через проміжний хінонметид (рис. 8.21) з утворення нових алкільних OH -груп, які підвищують гідрофільність лігніну:

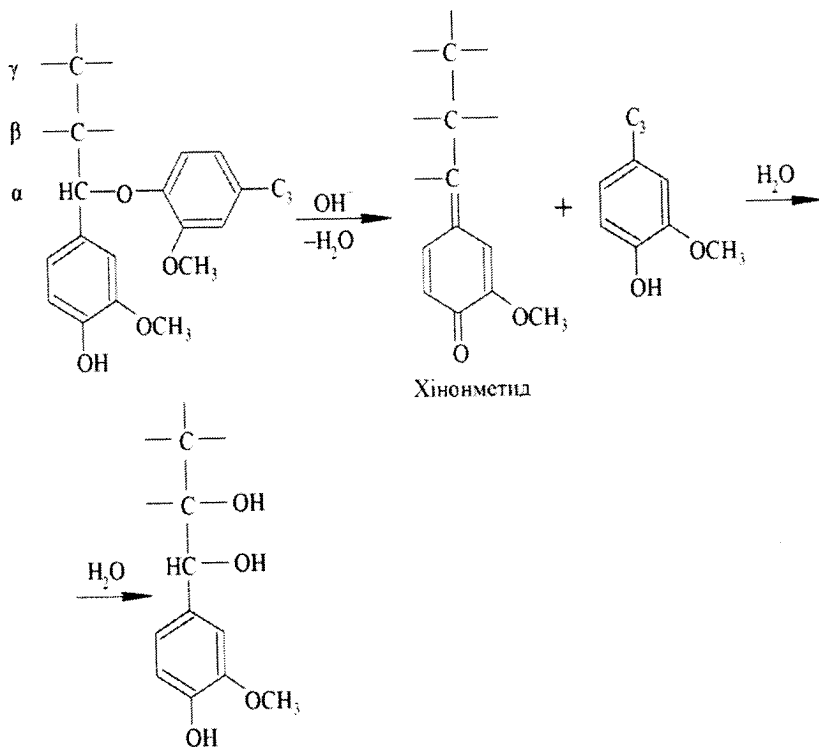


Рис. 8.21 — Реакція деструкції етерного зв'язку α -O-4

У структурних одиницях лігніну, які не мають вільної фенольної групи, розщеплення етерного зв'язку в α -положенні відбувається тільки за наявності вільної OH-групи біля сусіднього атому вуглецю (у β -положенні). Реакція деструкції етерного зв'язку α -O-4 в цьому випадку проходить з утворенням проміжного епоксиду, який потім перетворюється у сполуки з новими алкільними OH-групами, що також підвищують гідрофільність лігніну (рис. 8.22):

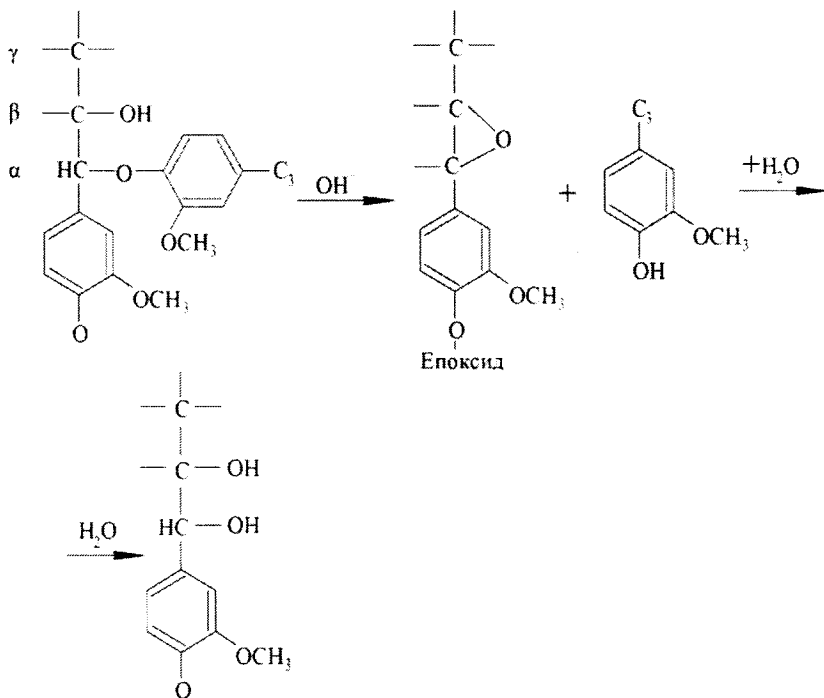
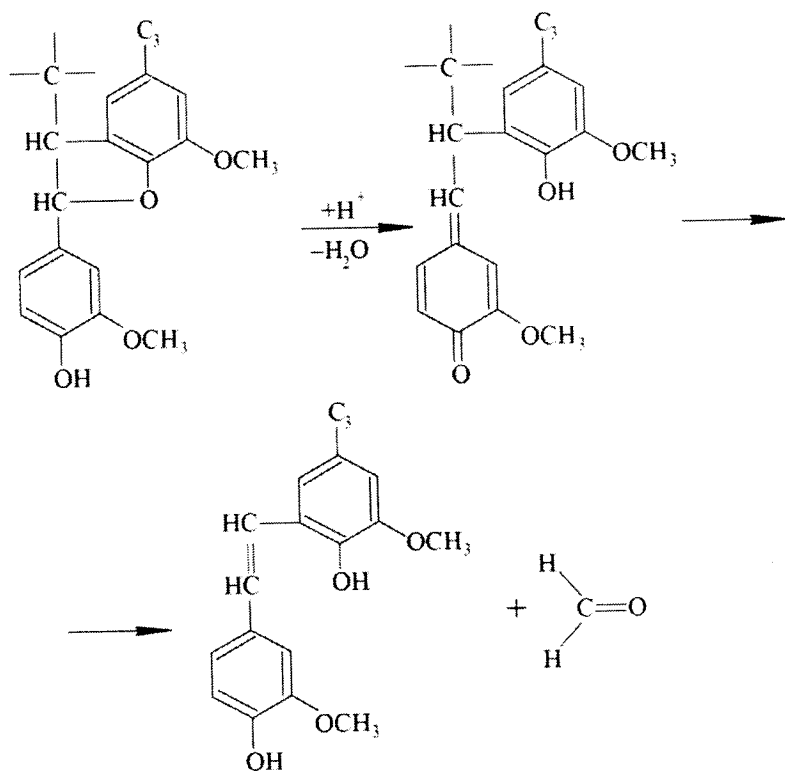


Рис. 8.22 — Реакція деструкції етерного зв'язку α -O-4 лігніну

3. Розщеплення етерних зв'язків α -O-4 у фенілкумарононих структурах відбувається за наявності вільного фенольного гідроксилу через проміжну структуру хінонметиду, з якої потім відщеплюється γ -атом вуглецю у вигляді формальдегіду з утворенням структури Стельбена (рис.8.23).

Зв'язки α -O-4 у нефенольних фенілкумарононих структурах стійкі до дії луку на початковій стадії натронного варіння. Але під час варіння вони поступово перетворюються у фенольні структури, які реагують за наведеним вище механізмом.



Структура Стельбена

Рис. 8.23 — Реакція утворення структури Стельбена

4. Розщеплення етерних зв'язків типу $\alpha - O - \gamma$ в структурах пінорезинолу з вільними фенольними гідроксилами протікає відносно легко. Реакція проходить з утворенням проміжного хінонметиду (рис. 8.24). Зв'язок $\alpha - O - \gamma$ у нефенольних структурах пінорезинолу стійкий до лужної деструкції. Але під час варіння вони поступово перетворюються у фенольні структури, які реагують за наведеним вище механізмом.

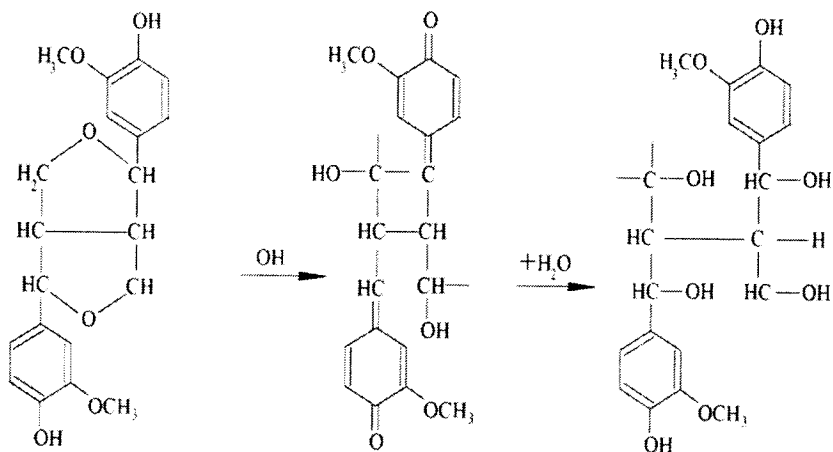


Рис. 8.24 — Реакція деструкції етерного зв'язку типу α -O- γ в структурах пінорезинолу

5. Простий етерний зв'язок у метоксильній групі більш стійкий до лужного гідролізу. Його розщеплення відбувається лише за температури вище 250 °С. Але під час звичайного варіння така реакція перебігає лише частково (вихід метанолу становить 70 % від теоретичного виходу). За рахунок цієї реакції (рис. 8.25) в молекулі лігніну з'являються групування пірокатехіну (або натрієвих солей пірокатехіну).

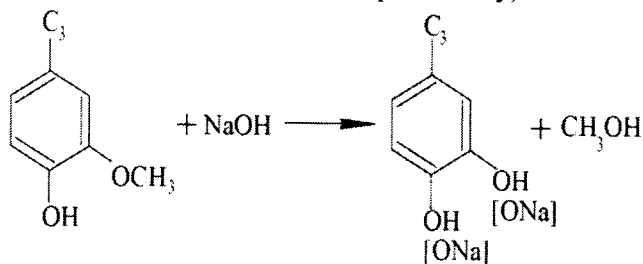


Рис. 8.25 — Реакція утворення угруповань пірокатехіну

Розщеплення простих етерних зв'язків типу β -O-4 та α -O-4 у відкритих структурах лігніну призводить до деструкції лігніну

з утворенням продуктів, як правило фенолятів лігніну, які розчинні в лугах. Вуглець-вуглецеві зв'язки при цьому, як правило, не руйнуються (крім γ -атомів вуглецю, які в ході реакції перетворюються у формальдегід). Фрагменти лігніну, які перейшли до розчину, за певних умов підлягають подальшій деградації до низькомолекулярних сполук.

Разом з реакціями розщеплення етерних зв'язків відбуваються процеси конденсації лігніну з утворенням нових С-С зв'язків типу α -5 і α -6, реакції яких наведено у розділі 6. Крім того, в реакціях конденсації беруть участь молекули формальдегіду (рис.8.26), які утворюються в результаті розщеплення етерних зв'язків α -О-4 у фенолкумаронових структурах (див. рис.8.23).

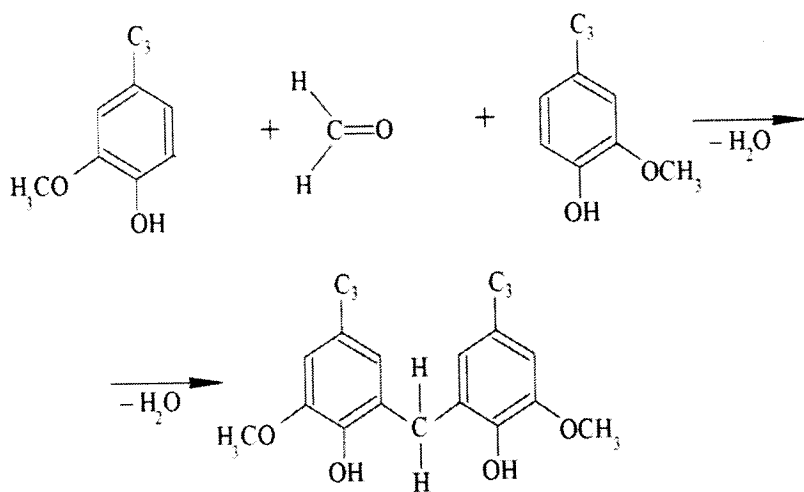


Рис. 8.26 — Реакція конденсації лігніну за участі формальдегіду

Спрощено сумарні реакції дії натронного варильного розчину на лігнін можна навести наступними реакціями з утворенням фенолятів і метанолу (рис. 8.27).

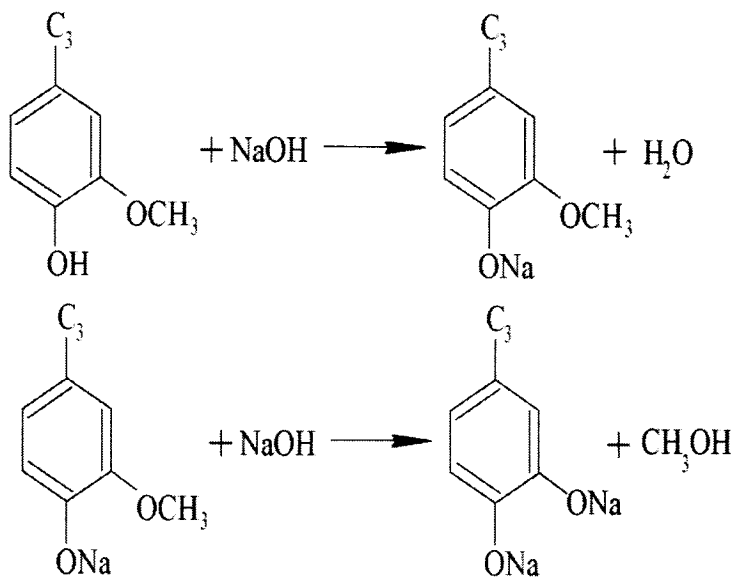
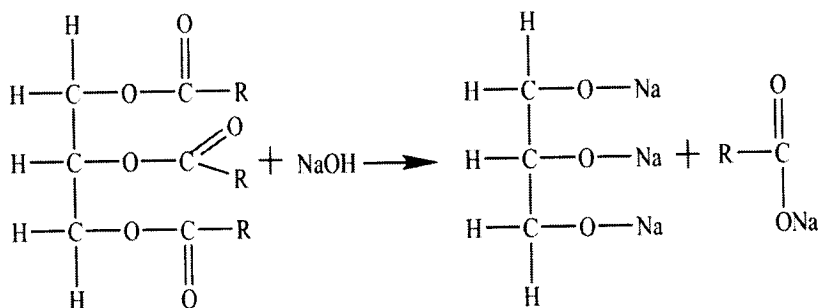


Рис. 8.27 — Сумарні реакції лігніну з лугом

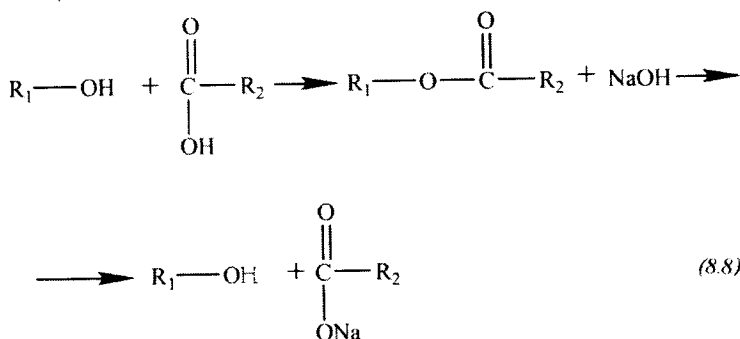
Дія розчину NaOH на СЖВ рослинної сировини зводиться до взаємодії зі смолами, жирами, восками. Смоли, що складаються в основному з жирних кислот (насичених і ненасичених), головним чином із абіетинової та палюстрової кислот, утворюють відповідні натрієві соли:



Жири, як естери гліцерину та одноосновних жирних карбонових кислот (тригліцериди), взаємодіють із NaOH з утворенням натрієвих солей гліцерину і органічних кислот:



Воски, як складні ефіри вищих жирних кислот (стеаринової, пальмітинової, олеїнової та ін.) та одноатомних спиртів, в процесі натронного варіння також утворюють натрієві солі цих кислот:



Усі продукти взаємодії варильного розчину (так званого білого щолоку) з лігніном, СЖВ, мінеральними речовинами, геміцелюлозами переходять до розчину, утворюючи так званий чорний щолок. В процесі натронного варіння рослинної сировини нерозчинною залишається технічна целюлоза, яка містить крім целюлози геміцелюлози, залишки лігніну і мінеральних речовини.

Таким чином, відпрацьований чорний щолок містить значну кількість різних органічних речовин, які направляють на

регенерацію лугу. Процес регенерації лугу полягає у послідовному виконанні ряду технологічних процесів: випаровування, спалювання і каустизації, наведених на рис. 8.28.

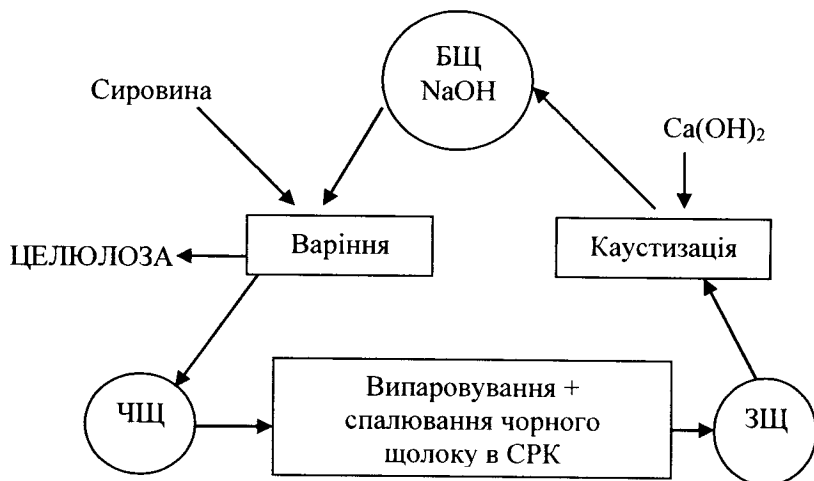


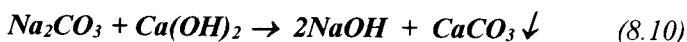
Рис. 8.28 — Схема регенерації лугу в процесі натронного варіння:
 БЩ – білий щолок, ЧЩ – чорний щолок, ЗЩ – зелений щолок

Після випаровування чорного щолоку у випарних установках до сухості 65 % його спалюють у спеціальних содорегенераційних котлах (СРК), де відбувається наступна реакція:



де: $RCOONa$ – натрієві солі карбонових кислот, Na_2CO_3 – так званий содовий плав

Содовий плав розчиняють у воді, в результаті чого утворюється, так званий зелений щолок, який направляють на каустизацію. Основна реакція каустизації має такий вигляд:



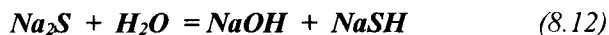
NaOH (білий шолок) повертається на варіння як основний компонент варильного розчину, а нерозчинний осад CaCO_3 направляють у вапняно-регенераційну піч, де за температури $1300\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається його розклад з утворенням CaO , який потім у вигляді Ca(OH)_2 повертається на реакцію каустизації:



Таким чином, система регенерації хімікатів у натронному способі варіння є замкнутою.

8.5 Хімізм сульфатного варіння

Сульфатний спосіб варіння целюлози так само, як і натронний спосіб, належить до лужних способів варіння целюлози. Сульфатний спосіб був відкритий у 1879 р. вченим Далем, який запропонував додавати під час спалювання чорного шолоку сульфат натрію для відновлення втрат хімічних реагентів. Na_2SO_4 під час термічного розкладу органічних сполук чорного шолоку в содорегенераційних котлах відновлюється до Na_2S , який використовується в складі білого шолоку разом з NaOH. Сульфід натрію у варильному розчині підлягає гідролізу з утворенням, крім NaOH, гідросульфіду натрію:



Сульфатним способом (як і натронним) можна переробляти деревину хвойних і листяних порід, а також однорічні рослини. Хімізм сульфатного варіння аналогічний натронному способу одержання целюлози (див. п. 8.4), але має особливості, які пов'язані з додатковою дією сульфіду натрію.

Роль сульфіду натрію в реакціях сульфатного варіння ще не достатньо досліджена через складність процесів, які відбуваються, але усі вчені відзначають, що Na_2S позитивно впливає на процес делігніфікації рослинної сировини.

Дія сульфїду натрію призводить до більш сильної деструкції лігніну за рахунок розщеплення етерних зв'язків. Крім цього, гідросульфїд натрію вступає в хїмічну взаємодію з групами лігніну, які здатні до реакції конденсації, та блокує ці групи, перешкоджаючи процесу конденсації лігніну.

Гїдросульфїд натрію діє на β -етерний зв'язок, розщеплює такі структури практично повністю, в той час, як під час натронного варіння вони розщеплюються тільки на третину. Тобто Na_2S діє більш ефективно, ніж NaOH .

Дія сульфатного варильного розчину на лігнін призводить до утворення проміжної речовини хїнонметиду, який перетворюється в меркаптан (рис. 8.29), що перешкоджає реакції конденсації. Потім меркаптан розщеплюється з утворенням епісульфїду. При цьому сірка може вводитися в бічний ланцюг, що призводить до утворення димерних структур дитіану.

Вважається, що в початковий період сульфатного варіння утворюється лігнін, який збагачений сіркою за рахунок структур *дитіану*. Потім ці структури дитіану руйнуються і вміст сірки в лігніні зменшується. Лігнін, видалений із сульфатного щолоку, містить близько 2...4 % сірки.

Якщо фенольний гідроксил у групах В або В' заміщений, то реакція розщеплення етерного зв'язку в β -положенні проходить тільки через проміжний епоксид (рис.8.30), який потім може перетворюватися в *епісульфїд*. У цій реакції NaOH є більш ефективним, ніж NaSH , але групування епісульфїду захищають гідроксил бензилового спирту від подальшої конденсації.

Таким чином, роль сполук сірки у сульфатному варінні полягає у блокуванні активних груп лігніну в α -положенні та участі в реакціях розщеплення етерних зв'язків з утворенням сполук епісульфїду, дитіану, епоксиду.

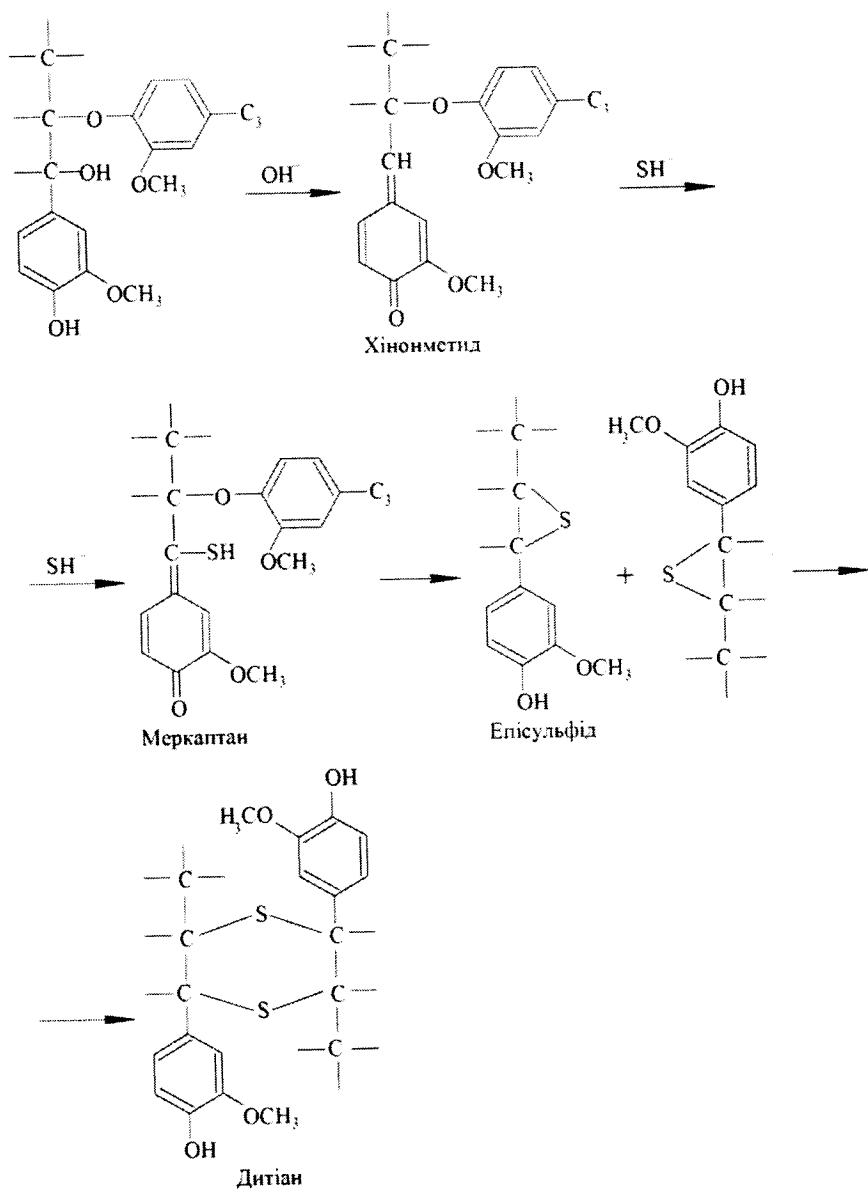


Рис. 8.29 — Основні реакції лігніну в процесі сульфатного варіння

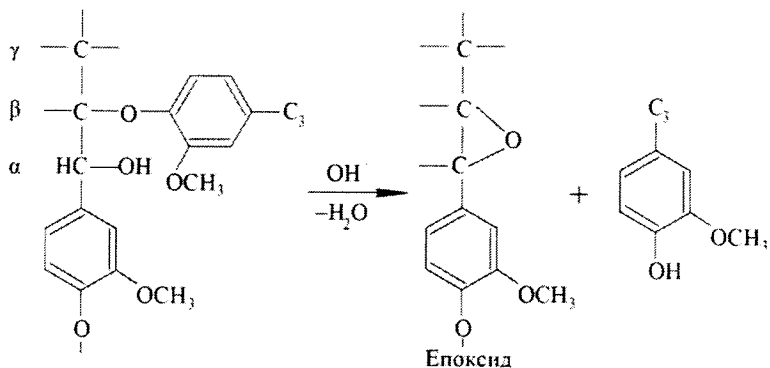
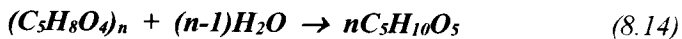
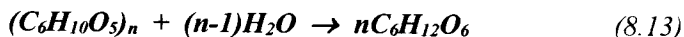
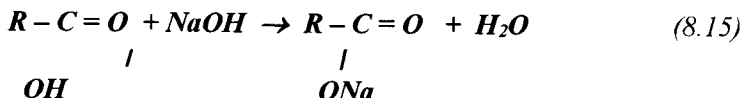


Рис. 8.30 — Реакція груп В і В' лігніну із заміщеними фенольними гідроксилами у процесі сульфатного варіння

Геміцелюлози рослинної сировини під час сульфатного варіння під дією високої температури підлягають лужному гідролізу з перетворенням у прості цукри



і карбонові кислоти (мурашину, оцтову, молочну). Кислоти, які утворюються, нейтралізуються лугом до натрієвих солей відповідних кислот:



Натрієві солі цих кислот мають технічну назву сульфатне мило. Мило спливає на поверхню чорного щолоку за рахунок меншої щільності, ніж у чорного щолоку. Після цього воно механічно збирається з чорного щолоку перед випарюванням.

СЖВ рослинної сировини також, як і у натронному способі (реакції 8.6 – 8.7), омилюються під дією луку і утворюють розчинні натрієві солі.

Регенерація чорного шолоку після сульфатного варіння відбувається за схемою, яка аналогічна наведеній на рис. 8.28. Незначна відмінність полягає у додаванні Na_2SO_4 (замість NaOH) для відновлення втрат Na_2S на варіння целюлози:



Одержаний в результаті спалювання чорного шолоку твердий осад називають содовим плавом. Він містить наступні сполуки: 70% Na_2CO_3 , 25% Na_2S , 3...4% Na_2SO_4 і близько 1% FeS . Під час розчинення водою содовий плав отримує зелене забарвлення (так званий зелений шолок) за рахунок сполуки $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$.

Отримана сульфатна целюлоза, як правило, темного або бурого кольору, характеризується вищими фізико-механічними показниками у порівнянні, наприклад, з сульфітною і має технічну назву «крафт-целюлоза».

Сульфатна целюлоза без вибілювання використовується для виробництва, наприклад, електроізоляційного паперу, різних видів картону. Після вибілювання сульфатна целюлоза використовується для виробництва писально-друкарських видів паперу і поверхневого шару картону, а після відбілювання для подальшої хімічної переробки на етери та естери целюлози, у фармацевтичній промисловості тощо.

8.6 Нетрадиційні способи одержання целюлози

До нетрадиційних способів одержання целюлози із рослинної сировини відносяться органосольвентні, гідротропні, біотехнологічні способи, що наведено на рис. 8.31. Серед них найбільш розробленими і впровадженими у виробництво є багатоступеневі та органосольвентні способи делігніфікації рослинної сировини. Оскільки багатоступеневими способами з хімічної точки зору є послідовне проведення процесів

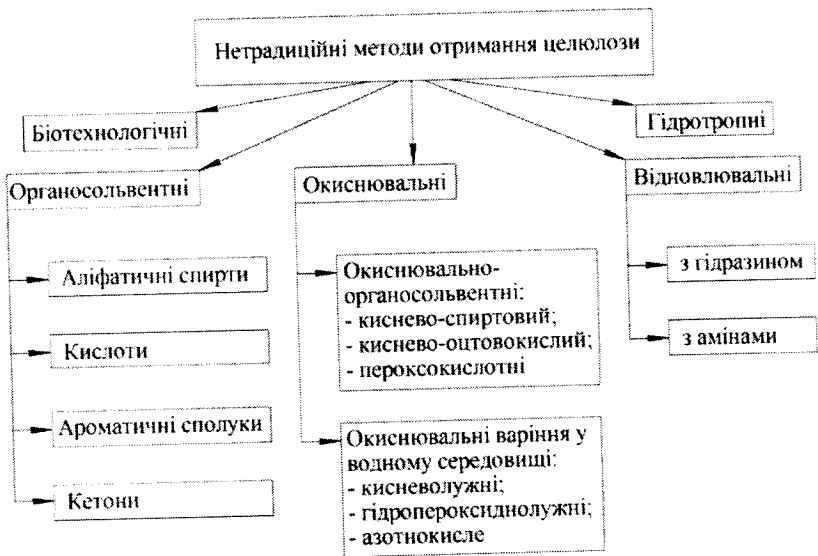


Рис. 8.31 – Нетрадиційні методи отримання целюлози

делігніфікації рослинної сировини відомими вищенаведеними способами у кислому або лужному середовищі, то в даному параграфі будуть більш детально розглянуті органосольвентні способи делігніфікації рослинної сировини.

Розвиток в останні часи органосольвентних способів отримання целюлози обумовлений наступними перевагами:

1. Органосольвентний варильний розчин блокує реакційно здатні групи лігніну (перш за все активні гідроксильні групи в α -положенні), що дає можливість проводити процес варіння за підвищеної температури і скорочувати час варіння.

2. Проста система регенерації більшості органічних розчинників. Органічні розчинники (табл. 8.2), які використовують для делігніфікації рослинної сировини, відносяться до різних класів органічних речовин: аліфатичні та ароматичні одноатомні спирти, карбонові кислоти, кетони, етери та естери.

Таблиця 8.2 — Результати делігніфікації деревини з використанням різних органічних розчинників

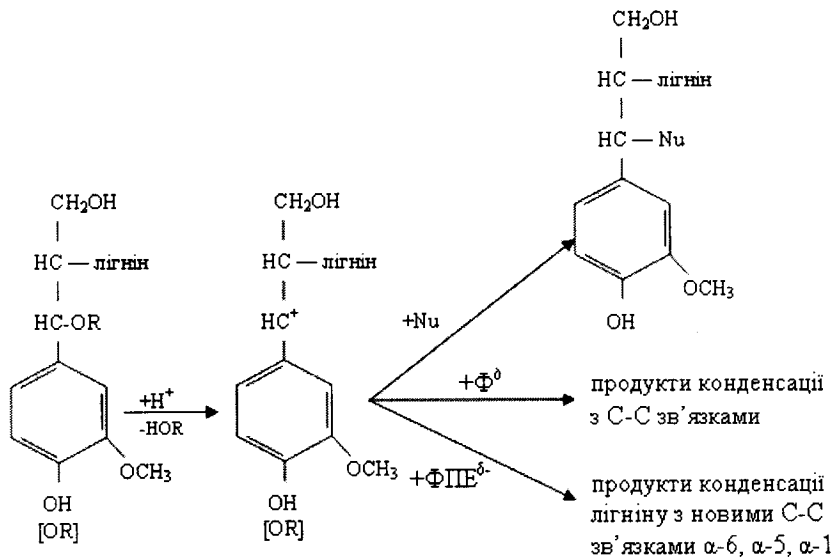
| Розчинник | Об'ємна частка розчинника, % | Деревина | Температура варіння, °С | Вихід, % від а.с.с. | Жорсткість, од. Каппа |
|-------------------------|------------------------------|----------|-------------------------|---------------------|-----------------------|
| Етанол | 30...50 | X* | 125...195 | 48...56 | 29...83 |
| | | Л** | 125...185 | 53...70 | 22...27 |
| Метанол | 40...50 | X | 190...220 | 50...76 | 28...83 |
| | | Л | 160...220 | 54...76 | 8...84 |
| Бутанол | 30...70 | X | 120...250 | 70...84 | 72...87 |
| | | Л | | | |
| Крезол | 20...80 | X | 16...190 | 59...70 | 15...22 |
| | | Л | | | |
| Тетрагідро- фурфурол | 80...90 | X | 100...115 | 43...54 | 10...60 |
| | | Л | 100...115 | 40...58 | 8...60 |
| Етилен- гліколь | 20...100 | X | 165 | 44...48 | 42...84 |
| | | Л | 165 | 52...57 | 27...40 |
| Оцтова кислота | 70...93 | X | 110...165 | 48...61 | 19...21 |
| | | Л | 110...165 | 46...55 | 6...11 |
| Мурашина кислота | 80 | X | 100 | 59 | 60...65 |
| Диметил- сульфоксид | 75...95 | X | 140...160 | 40...49 | 8...53 |
| Фенол | 40 | X | 100 | 58 | 40 |
| | | Л | 100 | 42...44 | 11...14 |
| Аміни | 10...75 | X | 170 | 44...59 | 26...46 |
| | | Л | 160 | 53 | 16 |
| Перокси- кислоти | 80...100 | X | 70...90 | 42...62 | 4...23 |
| | | Л | 70...90 | 56...62 | 5...12 |

X* – деревина хвойних порід;

Л** – деревина листяних порід.

Застосування більшості з органічних розчинників для сольволизних варінь потребує високих температур (160...200 °С) та тиску (100...1000 кПа). Показники якості органосольвентних волокнистих напівфабрикатів не поступаються сульфатним і сульфітним ВНФ. Цими способами делігніфікації можна переробляти як недеревну рослинну сировину, так і деревину хвойних та листяних порід.

Хімізм органосольвентних варінь залежить від рН варильного розчину. **У кислому середовищі** (рис. 8.32)



Nu – зовнішній нуклеофіл (НОН, С₂Н₅ОН, СН₃ОН та інші);

ФІЕ^{δ-} – внутрішній нуклеофіл (фенілпропанова структурна одиниця лігніну); Ф^{δ-} – зовнішній нуклеофіл фенольного типу (фенол, крезоли тощо).

Рис. 8.32 - Розщеплення α – етерних зв'язків лігніну у кислому середовищі

відбувається деструкція сітчастої структури лігніну в результаті кислотного розщеплення α - етерних і β - етерних зв'язків, перш за все, α- і β – О - 4 зв'язків з утворенням проміжних

карбокатионів. При цьому, розщеплення зв'язку $\beta - O - 4$ призводить до відщеплення γ - метилольної групи у вигляді формальдегіду та утворенню кетонів Гібберта (рис. 8.33).

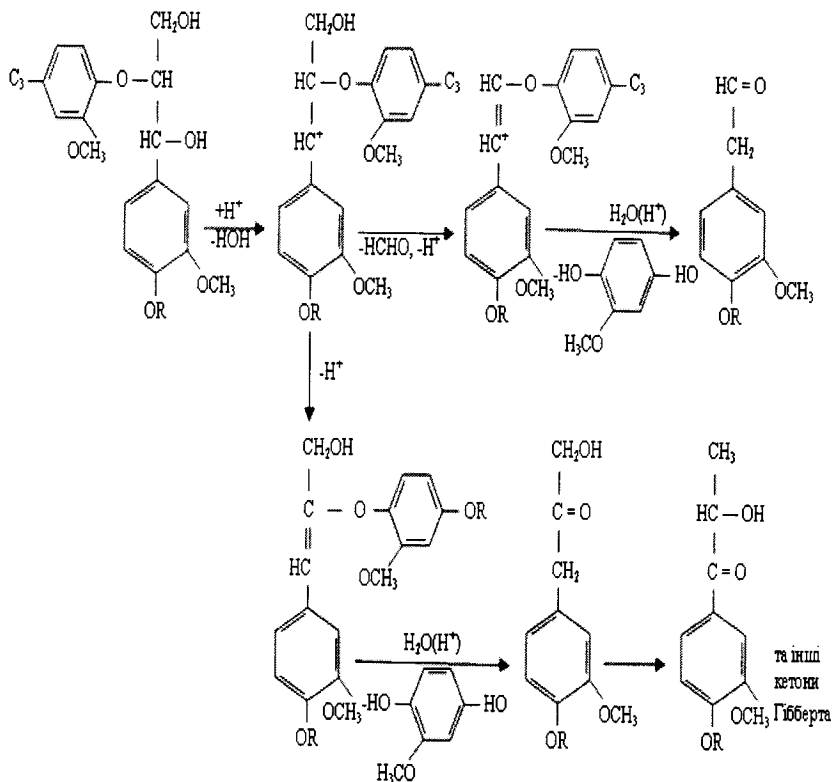


Рис. 8.33 – Реакції відщеплення γ -метилольної групи та утворення кетонів Гібберта у кислому середовищі

У лужному середовищі процес делігніфікації рослинної сировини відбувається із розщепленням α - і β - етерних зв'язків через проміжну структуру – хінонметид (рис. 8.34), яка блокується органічним розчинником і перешкоджає конденсації лігніну. До того ж, у лужному середовищі менше розвинуті

конденсаційні процеси, ніж у кислому середовищі. Все це призводить до більшої вибіркловості процесу розчинення лігніну

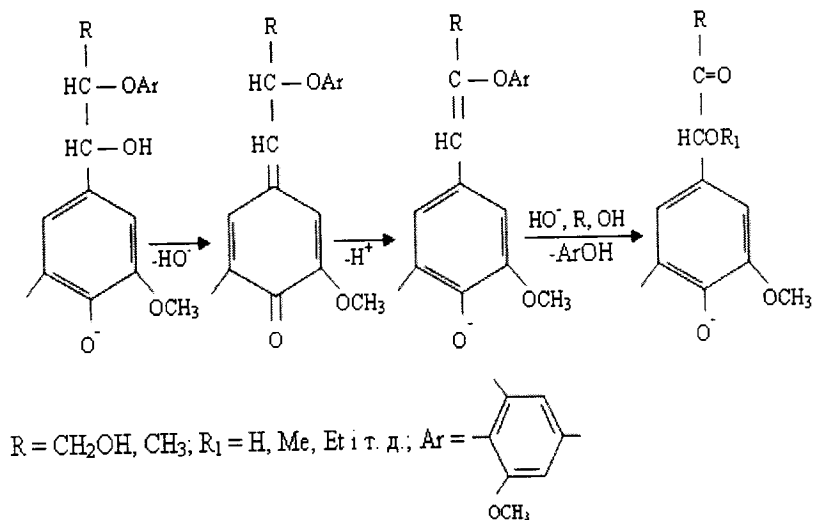


Рис. 8.34 – Реакції розщеплення β – O – 4 етерних зв'язків лігніну в лужному середовищі

в лужному середовищі у порівнянні з органосольвентним варінням у кислому середовищі.

Фізико-механічні показники органосольвентних целюлоз також залежать від рН органічних розчинів. Так, волокнисті напівфабрикати, одержані в кислому середовищі, як правило, мають нижчі показники, ніж одержані у лужному середовищі.

Розділ 9

ЕСТЕРИ ЦЕЛЮЛОЗИ

9.1 Характеристика целюлози для хімічної переробки

Целюлоза, яка призначена для хімічної переробки (ХП) на етери та естери, повинна мати високий вміст α -целюлози, незначний вміст домішок (геміцелюлоз, лігніну, СЖВ, золи), визначену в'язкість, а також високу молекулярну однорідність та реакційну здатність.

Для характеристики целюлози як сировини для ХП застосовують наступні показники:

1. Вміст β , χ , α - целюлози, тобто розчинність у водних розчинах NaOH концентрації 5,0; 10,7 і 17,5%.

2. Кількість смол, жирів та восків (СЖВ);=.

3. Вміст золи та її хімічний склад (вміст іонів Si^{4+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

4. Вміст карбоксильних, карбонільних, лактамних та інших груп.

5. В'язкість.

6. Ступінь полімеризації.

7. Розподіл волокна за довжиною.

8. Електропровідність водної витяжки.

9. Білість.

У кожному випадку свої вимоги до целюлози. Целюлозу для віскозного шовку характеризують показником реакційна здатність - мінімальними витратами сірковуглецю і лугу для одержання віскозних розчинів, які фільтруються. Целюлозу для синтезу нітратів - розчинністю у спиртоєфірній суміші нітрату целюлози, целюлозу для синтезу ацетатів - здатністю до фільтрації триацетату целюлози.

У виборі сировини для виробництва целюлози для ХП необхідно враховувати не тільки вуглеводний склад, а й

морфологічну будову волокна, а також його фізико-хімічні властивості.

Високоякісну хімічно чисту целюлозу для ХП одержують з бавовни. Довгі бавовняні волокна використовують у текстильній промисловості, а короткі (декілька міліметрів), так звані бавовняні лінти, які залишилися після знімання бавовняного волокна, використовують для одержання целюлози для ХП.

Бавовняний лінт, окрім целюлози (близько 80...90%) містить залишки лущайок коробочок (5...7%), різне рослинне сміття та ін. Нецелюлозними компонентами бавовняного лінту є смоли, жири й воски (0,5...1%), які покривають волокна зверху тонким шаром, рослинні речовини білкового походження, пектинові речовини (2%), лігнін (2...3%), зола до 1...2%.

Бавовняне волокно має складну морфологічну структуру, для якого характерна наявність первинної і вторинної клітинної стінок, які відрізняються щільністю пакування мікрофібрил і ступенем їх орієнтації, що є одним із важливих чинників, які впливають на реакційну здатність целюлози.

Тому для одержання бавовняної целюлози повинен бути обраний такий режим, який забезпечує не тільки одержання високоочищеної целюлози, а й максимальне руйнування і розрихлення поверхневих і приповерхневих шарів волокна.

Сучасна технологічна схема одержання бавовняного целюлозного матеріалу включає наступні стадії:

1. Попереднє розпушування і механічне очищення бавовняного лінту перед проведенням фізико-хімічних обробок. Основна мета полягає в запобіганні забруднення волокна нецелюлозними компонентами в наступних процесах варіння і вибілювання. Для перероблення довговолокнистого бавовнику може потребуватися підрізання волокна.

2. Лужне варіння (бучіння), проведене в умовах

задовільного змочування бавовняного лінта варильним розчином і рівномірним проваром за підвищених температур і тиску.

3. Вибілювання у м'яких умовах різними вибілювальними реагентами і кислотування за низьких температур.

4. Віджимання і сушіння в м'яких умовах до рівномірної залишкової вологості бавовняного целюлозного матеріалу 6...8%.

Технологічна схема одержання бавовняної целюлози наведена на рис.9.1.

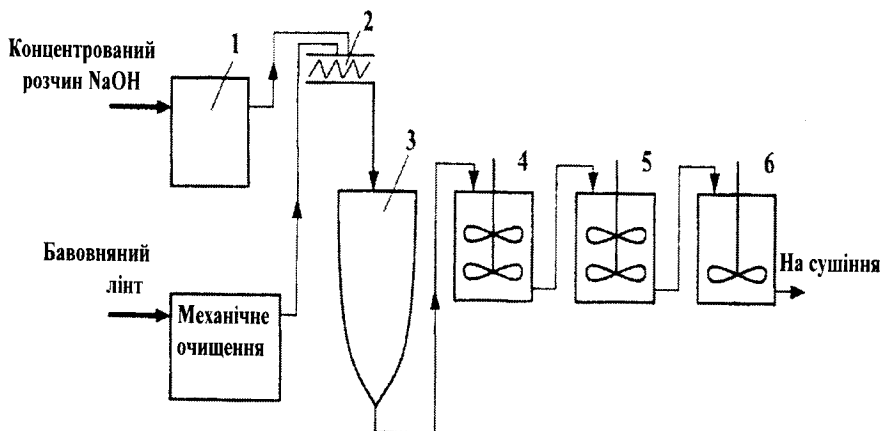


Рис. 9.1- Схема очищення бавовняного лінту:

1 – бак варильного розчину; 2- змішувач; 3 – варильний котел;

4 - промивний бак; 5 - вибілювальник; 6 - ємність готової маси

На діючих виробництвах бавовноочищення бавовняний лінт після підрізування (якщо така операція необхідна) на багатодискових млинах за концентрації маси 1,0...1,5% очищують мокрим способом у гідроциклонах. Триступеневе

гідроциклонне очищення бавовняного лінту дає ефективність очищення 50...60%. Ефективність очищення підвищується з введенням у суспензію поверхнево-активних речовин (ПАР) або відпрацьованих варильних розчинів. Використання гідроциклонного очищення бавовняного лінту дає можливість одержати бавовняний целюлозний матеріал із кращими показниками якості. Таким чином знижуються витрати реагентів на бучіння і вибілювання. Далі лінт розпушують у крейтонках. Очищений і розпушений бавовняний лінт змочують варильним розчином, що містить ПАР і луг, і подають у бучильний (варильний) котел. Перед бучінням можуть проводитися операції для поліпшення процесу варіння й підвищення показників якості целюлозного матеріалу: оброблення гострою парою, оксидом етилену, пропарювання та ін.

У промислових умовах варіння бавовняного лінта проводиться під тиском і зводиться до обробки лінта слабким (1...4%) розчином NaOH за температури 135...160°C і надлишкового тиску до 8-9 кгс/см² протягом 1,5...5 годин. Модуль ванни під час варіння 15:1... 20:1.

Внаслідок бучіння видаляється більша частина домішок: руйнуються білкові речовини, видаляються лігнін, пектинові речовини, омиляються жири й воски, розчиняються пентозани, знижується зольність, змінюється молекулярно-масовий розподіл і морфологічна структура целюлози. За рахунок впливу кисню повітря в лужному середовищі розриваються глікозидні зв'язки і, отже, знижується молекулярна маса, низькомолекулярні речовини розчиняються в лужному розчині. У результаті варіння відбувається підвищення молекулярної однорідності целюлози.

Окисна деструкція целюлозного матеріалу залежить від концентрації луку, температури варіння та його тривалості.

Вдосконалені способи варіння бавовняної целюлози, такі як киснево-лужний, киснево-содовий та лужний з попередньою обробкою озоном призводять до помітних порушень морфологічної структури і набухання фібрил та зменшують тривалість варіння.

Варіння бавовняного волокна проводиться в апаратах різного типу. Найчастіше для цього використовують варильні котли періодичної дії із циркуляцією варильного розчину і з підігрівом. Циркуляція варильного луку або суспензії в процесі варіння поліпшує якісні показники бавовняного целюлозного матеріалу. Найкращі результати досягаються при використанні безперервних варильних апаратів типу Пандія. Використання горизонтально-трубних шнекових апаратів Пандія дозволяє здійснити бучіння при підвищених температурах за 30...40 хв.

Після варіння бавовняний лінт промивають, а потім вибілюють. Як вибілювальні реагенти застосовуються гіпохлорити, хлорити, діоксид хлору, пероксид водню, перманганат калію й щавлева кислота. Вибілювання проводиться в один або кілька ступенів з проміжним промиванням.

Кислотування після вибілювання проводиться сірчаною або соляною кислотою. Після цього бавовняний целюлозний матеріал ретельно промивається. Після промивання бавовняна целюлоза віджимається від води на віджимному апараті, центрифугі або в шнек-пресі і направляється на сушіння. Процес сушіння здійснюється в сушарках різного типу, стрічкових або аерофонтанних. Схема аерофонтанного сушіння наведена на рис. 9.2. Бавовна має високу хімічну чистоту, молекулярну та структурну однорідність і після обробки лінту отримують бавовняну целюлозу з високими показниками якості (вмістом α -целюлози 97,5-99% і золи не більше 0,3%. Але навіть у добре очищеній бавовняній

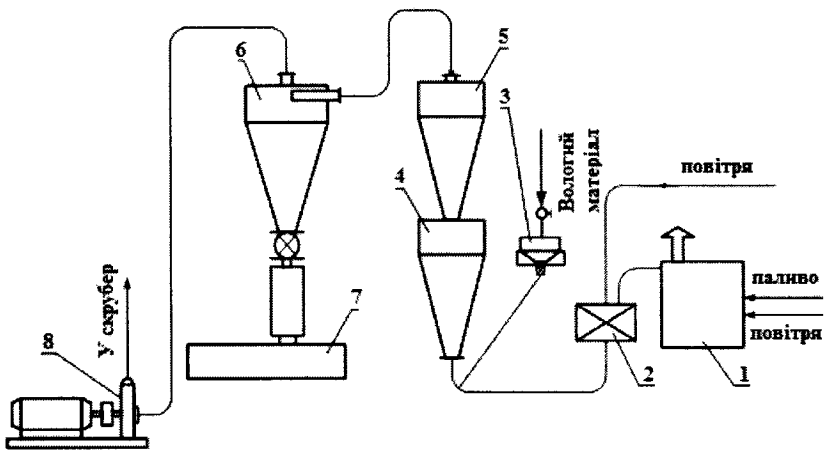


Рис.9.2 - Схема аерофонтанної установки сушіння целюлози:
 1 - топка; 2 - змішувач; 3 - віджимний агрегат; 4,5 - камери;
 6, 7 - прес; 8 - газодувка

целюлозі міститься близько 0,5% пентозанів і до 0,03-0,06% золи).

Низький вміст у літвові домішок забезпечує високий вихід целюлози – 80...85% від абс. сух. сировини. Процес одержання бавовняної целюлози є екологічно безпечним у порівнянні з виробництвом деревної целюлози та целюлози з недеревної сировини через значно меншу кількість органічних речовин, що переходять до розчину під час варіння целюлози.

Нині високоякісну целюлозу для хімічної переробки, за якістю близьку до бавовняної, виробляють переважно з деревини, як хвойних, так і листяних порід.

Для виробництва деревної целюлози вихідну деревину переробляють із використанням наступних операцій: 1) обкорування деревного балансу; 2) одержання деревних трісок; 3) варіння трісок з кислими, лужними чи нейтральними варильними розчинами; 4) сортування

целюлозного матеріалу; 5) вибілювання й облагородження целюлозного матеріалу; 6) сортування і сушіння целюлозного матеріалу.

Листяна та хвойна деревина у порівнянні з бавовною мають менший вміст целюлози (50% в середньому) та більшу кількість лігніну (22..28%). Для отримання з деревини целюлози, придатної для ХП, після варіння (переважно сульфітне з подальшим облагородженням та сульфатне з попереднім гідролізом) потрібне багатоступеневе вибілювання (6...10 ступенів). Тому вихід таких целюлоз невисокий (30...35%), а вміст α -целюлози становить 92...93% для віскозної, для корду - не менше 94%, для високоміцного корду – 96,5...97,5% (після холодного облагородження), ацетатної - не менше 95,2%, для нітрації – 93...94%. Навіть у високооблагодженних целюлоз вміст пентозанів знижується тільки до 2...2,5%.

Якісні показники целюлози, яка використовується для хімічного перероблення, наведено в табл. 9.1. Для виробництва целюлози для ХП із хвойних порід деревини використовують, як правило, ялину, сосну, модрина, ялицю, а з листяних — осику, бук, березу, кедр, евкаліпт, дуб, тополю, червоне дерево, каштан.

Морфологічна структура одержаної целюлози залежить як від сировини, так і від режиму варіння. Целюлоза, що одержана з бавовняного лінта, складається лише з чистих трахеїдних волокон, целюлоза з ялини складається на 90% з трахеїд і на 10% з неволокнистих клітин. Букова целюлоза на 74% складається із склеренхимних волокон і “нульового” волокна (15% клітин серцевинних променів, 11% судин). Через неоднорідність целюлози ускладнюється її подальша переробка на етери та естери, тому в процесі одержання

Таблиця 9.1 – Характеристика целюлози для хімічної переробки

| Найменування показників | Технічні характеристики | | |
|--|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Бавовняна целюлоза | Деревна сульфітна целюлоза | Деревна сульфатна целюлоза |
| Масова частка α -целюлози, %, не менше | 98 | 95 | 96 |
| Середній ступінь полімеризації в кадоксені | 1800-3800 | 1200-1500 | 700-1000 |
| Змочуваність целюлози, г, не менше: | 130 | - | - |
| Вміст заліза, мг/кг абс. сух. целюлози, не більше | 10 | 6-15 | 6-15 |
| Вміст кремнію, мг/кг | 10-20 | 7-30 | 7-30 |
| Масова частка золи, %, не більше | 0,3 | 0,08 | 0,08 |
| Масова частка залишку, нерозчинного в сірчаній кислоті, %, не більше | 0,10 | - | - |
| Масова частка волокнистого пилу, %, не більше | 0,2 | - | - |
| Білизна, %, не менше | 95 | 87 | 87 |
| Вміст смол і жирів, %, не більше | 0,05 | 0,15 | - |

целюлози з листяних порід велику увагу приділяють видаленню дрібного волокна.

У країнах, що не мають у достатній кількості бавовни і деревини, для одержання целюлози, придатної для хімічної переробки, використовують недеревну сировину. Так, із багаси промисловим способом отримують целюлозу для нітрації, з очерету і бамбука - віскозну передгідролізну целюлозу.

Проведені дослідження показали, що віскозну целюлозу також можна отримувати різними способами делігніфікації із пшеничної соломи, конопель, житньої соломи, стебел бавовника, джута, очерету, кенафу, а також різних сільськогосподарських рослин.

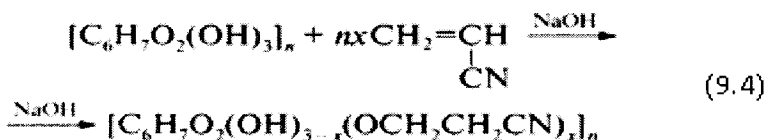
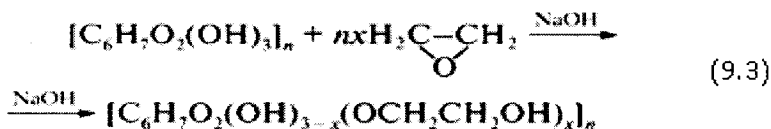
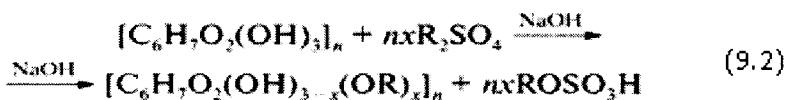
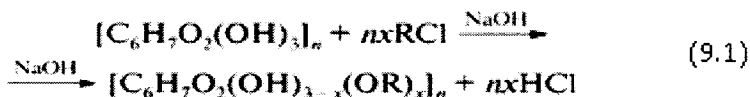
9.2 Загальна характеристика етерів целюлози

Етери целюлози є ефірами целюлози, в яких атоми водню гідроксильних груп заміщені на вуглеводневі радикали.

Розрізняють наступні види етерів целюлози: алкілцелюлози (метил-, етилцелюлоза та ін); аралкілцелюлози (бензилцелюлоза); гідроксyalкілцелюлози (гідроксietилцелюлоза, гідроксипропілцелюлоза); етери, що містять в алкільних замісниках інші групи, крім гідроксильних, наприклад, карбоксильні та інші (карбоксиметилцелюлоза, цианетилцелюлоза); змішані етери целюлози (карбоксиметилетилцелюлоза).

Для синтезу етерів целюлози як O-алкілні реагенти можуть використовуватися алкілгалогеніди (9.1), діалкілсульфати (9.2.) і сполуки, що містять напружені гетероцикли (9.3) або поляризований подвійний зв'язок (9.4).

Прості і складні ефіри целюлози характеризуються *ступенем заміщення* (γ) - кількістю гідроксильних груп, які заміщено на 100 елементарних ланок целюлози. Оскільки в елементарній ланці целюлози містяться три гідроксильні



групи, то ступінь заміщення перебуває в межах від 0 до 300.

Ступінь заміщення розраховується на основі результатів хімічного аналізу похідних целюлози, у результаті якого визначають вміст у вагових % етерних (естерних) груп.

Фізико-хімічні властивості похідних целюлози залежать від природи замісника, ступеня заміщення і молекулярної маси. Внаслідок введення різних замісників змінюються властивості целюлози: з'являються розчинність у звичайних розчинниках і сумісність з пластифікаторами, змінюються адсорбційні і механічні властивості, збільшується стійкість до дії мікроорганізмів і атмосферної дії тощо.

Ступінь заміщення впливає на всі властивості ефірів: розчинність, властивості розчинів, електричні і механічні властивості, гігроскопічність тощо.

До переваг етерів целюлози відносяться стійкість до дії хімічних реагентів, водостійкість, морозостійкість, світлостійкість, термостійкість, низька горючість, здатність

розчиняються в поширених органічних розчинниках, хороші плівкотворні і термопластичні властивості та ін. Деякі етери целюлози з певним ступенем заміщення можуть розчинятися не лише в органічних розчинниках, але і в розбавлених водних розчинах лугів і навіть у холодній воді.

Виробництво етерів целюлози перебуває на підйомі. Дані по споживанню етерів целюлози у світі наведено табл. 9.2.

Таблиця 9.2. Світове споживання етерів целюлози (тис. т/рік)

| Етер целюлози | Країна | | | | |
|--|--------|----------------|--------|------|--------|
| | США | Західна Європа | Японія | Інші | Всього |
| Карбоксиметилцелюлоза | 33 | 92 | 17 | 42 | 184 |
| Метилцелюлоза та її похідні | 24 | 59 | 8,9 | 22,6 | 114,5 |
| Гідроксиетилцелюлоза і карбоксиметилгідроксиетилцелюлоза | 24 | 27 | 2,1 | 11,9 | 65 |
| Етилцелюлоза і етилгідроксиетилцелюлоза | 2,0 | 2,6 | 0,3 | 1,0 | 5,9 |
| Гідроксипропілцелюлоза | 1,1 | 3,0 | 0,5 | 1,0 | 5,5 |

З великого асортименту етерів целюлози найбільш розповсюдженим є Na-сіль карбоксиметилцелюлози (КМЦ). Світове виробництво КМЦ складає близько 47% від об'єму етерів целюлози, що випускаються, і за різними джерелами становить 180...300 тис. т/рік. Основними виробниками КМЦ у світі є Noviant Oy (Фінляндія), Hercules Ins. (Aqualon) (США, Франція), Akzo Nobel (Нідерланди, Італія).

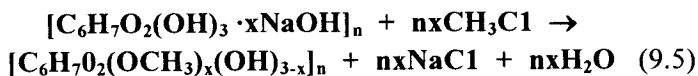
Також спостерігається розвиток досліджень у цьому напрямку. Синтезовані етери целюлози з регіоселективним, направленим розподілом замісників в певних положеннях глюкопіранозної ланки, нові змішані етери целюлози. Постійно ведуться роботи з модифікації етерів целюлози з метою покращення їх розчинності у воді, підвищення в'язкості водних розчинів.

Етери целюлози мають велике практичне значення. Розчинні в органічних розчинниках термопластичні етери целюлози застосовують для виробництва пластмас і лаків. Однак найбільший інтерес виявляє група простих ефірів целюлози, розчинних у воді, найпоширенішому і найдешевшому розчиннику. До цієї групи відносяться метилцелюлоза, етилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, оксиетилцеллюлоза і змішані ефіри на їх основі.

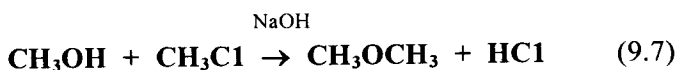
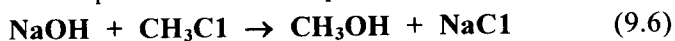
Їх використовують як емульгатори, диспергатори, загущувачі і стабілізатори для різних водних дисперсій (пасти, фарби, продукти харчування, фармацевтичні і косметичні засоби, глинисті розчини для буріння, будівельні і керамічні матеріали), як клей в ЦПП.

9.3 Метилцелюлоза

Метилцелюлоза уперше була запатентована в Англії у 1914 р. Денхемом і Вудхаусом, а її промислове виробництво було освоєно лише в 1939 р. Синтез метилцелюлози здійснюється взаємодією лужної целюлози з хлористим метилом за реакцією:



Хлористий метил взаємодіє також з лугом, утворюючи диметилловий етер і метиловий спирт:



Утворення побічних продуктів залежить від температури і тиску хлористого метилу в реакторі, причому к.к.д. реакції збільшується з ростом тиску і зі зменшенням температури. Накопичення в процесі метилювання метилового спирту призводить до додаткової витрати хлористого метилу на утворення диметилового етеру і погіршує розчинність метилцелюлози. На розчинність метилцелюлози і к.к.д. процесу істотно впливає і концентрація луку.

Утворення диметилового етеру залежить від кількості метилового спирту, адсорбованого на лужній целюлозі. При постійному видаленні метилового спирту з реакційного середовища підвищуються економічні показники процесу.

Як сировина для виробництва етерів використовується бавовняна і деревна сульфитна целюлоза: бавовняна - для одержання високов'язких продуктів, сульфитна деревна - для низько- і середньов'язких.

Низьков'язкі метилцелюлози високої розчинності одержують з низькомолекулярної гідролізованої бавовняної целюлози зі ступенем полімеризації 180...250. Однак деревна целюлоза легше переробляється, ніж бавовняна, тому бавовняна целюлоза застосовується лише в особливих випадках. До якості целюлози до метилювання не висувається яких-небудь особливих вимог.

Властивості хлористого метилу: молекулярна маса 50,5, температура плавлення (-97,7⁰C), температура кипіння (-24,1⁰C).

Технологічна схема процесу **метилювання целюлози з одноразовим завантаженням хлористого метилу** показана на рис.9.3.

Приготування лужної целюлози. Целюлоза надходить в апарат для лужної обробки 1. Для деревної целюлози у формі папки звичайно використовують класичний спосіб просочення у віджимних пресах при модулі ванни не менше 1:5 40%-им розчином NaOH з наступним віджиманням до відношення целюлоза - водний розчин лугу 1 : (1,6-2,0). Лужна целюлоза подрібнюється в безперервних подрібнювачах 2 чи в апаратах періодичної дії.

Обробка бавовняної чи деревної целюлози у вигляді волокна здійснюється безпосередньо в подрібнювачі періодичної дії зі співвідношенням целюлоза - 40%-ий розчин лугу 1 : (2,8 - 3,0). Для одержання необхідної в'язкості водних розчинів метилцелюлози лужна целюлоза піддається деструкції.

Метилювання. З подрібнювача 2 лужна целюлоза передається в реактор 7 для метилювання. Реакція метилювання проводиться в апараті зі стрічковою мішалкою. У процесі синтезу метилцелюлози перемішування має величезне значення, оскільки від цього залежать основні властивості продукту.

Після завантаження автоклав продувають азотом, кількість якого складає не менше, ніж 5-кратний об'єм апарата. В охолоджений апарат за допомогою дозувального насоса завантажують рідкий хлористий метил з балонів 3 або з підземного сховища 4, де він перебуває під тиском 5-6 кгс/см². Кількість хлористого метилу для одержання водорозчинної метилцелюлози зі ступенем заміщення 1,6...1,8 не повинна бути менше 8 моль на одну елементарну ланку макромолекули целюлози. Після завантаження хлористого

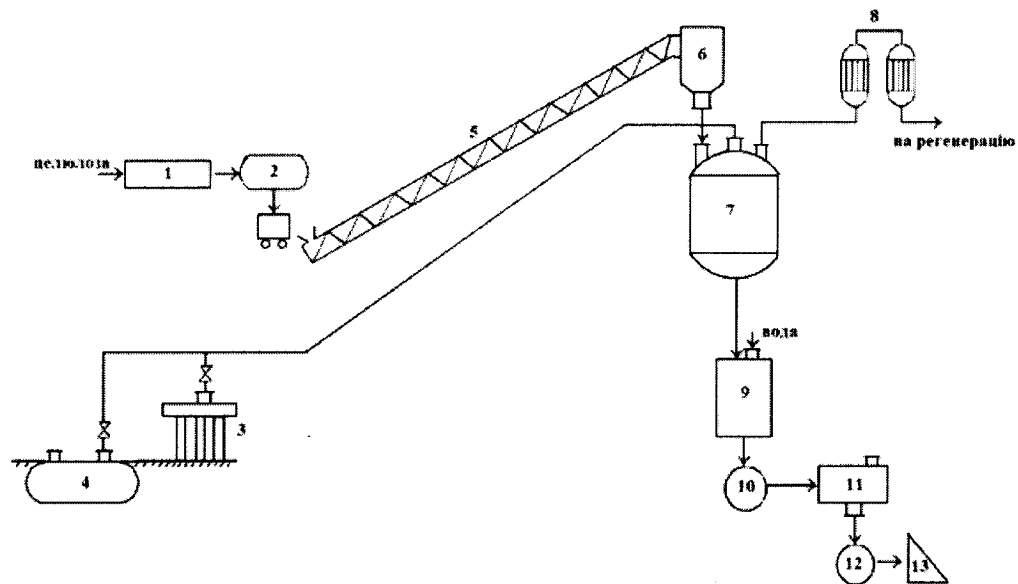


Рис.9.3. - Технологічна схема одержання метилцелюлози з одночасним завантаженням хлористого метилу:

1 - віджимний прес; 2 - подрібнювач сухої целюлози; 3 - балони з хлористим метилом; 4 - підземне сховище хлористого метилу; 5 - транспортуючий шнек; 6 - бункер; 7 - реактор для метилування; 8 - конденсатори; 9 - промивний апарат; 10 - центрифуга; 11 - сушарка; 12 - дробарка; 13 - сито

метилу апарат герметизують і при інтенсивному перемішуванні поступово, протягом 1...2 год, реакційну суміш нагрівають до температури початку реакції 60 °С. Потім температура підтримується 65 ± 10 °С за рахунок екзотермії (22 ккал/моль) реакції, для чого потрібна подача води. Тривалість метилювання 6...7 год. Наприкінці процесу температура піднімається до 60—70 °С і тиск в апараті досягає 17 кгс/см².

Коли реакція закінчена, леткі компоненти видаляються через конденсаційну систему 5, і реактор знову продувають азотом для повного видалення хлористого метилу, метилового спирту і диметилового етеру. Склад газової фази, що відходить з реактора, і корисна витрата хлористого метилу в основному визначаються кількістю води, внесеної в реакцію з лужною целюлозою.

Сконденсована газова фаза, що містить 80...90% хлористого метилу, 9...15% диметилового етеру, 0...5% метилового спирту і до 1 % води, не може бути розділена звичайними методами (ректифікацією, екстракцією і т.п.) через близькість фізичних констант диметилового етеру і хлористого метилу. Метилцелюлоза, що залишилася в реакторі після віддування газової фази, містить хлорид натрію і луг, що не прореагував. У присутності лугу водні промивання проводити не можна через можливість розчинення частини продукту в лужній воді. Тому перед промиваннями залишковий луг обов'язково нейтралізують. Для цього в апарат швидко заливають 5%-ий розчин H_3PO_4 з температурою 90 °С. Останні порції нейтралізуючого розчину доливають повільно, контролюючи фенолфталеїном повноту нейтралізації.

Промивання і сушіння. Промивання метилцелюлози проводять у фільтруючій чи відстійній центрифугі 9. Температура промивної води не повинна бути нижчою 90 °С.

Для остаточного відмивання від солей потрібно 5...7 промивань. Відмита метилцелюлоза надходить у вакуум-сушарку 11, де висушується при 90 °С і залишковому тиску 0,4 кгс/см² за 6 год до вмісту вологи не вище 5%. Висушена метилцелюлоза в разі потреби направляється в дробарку 12, а потім на сито 9. Готовий продукт змішують і упаковують.

Вихід для високов'язкої метилцелюлози складає 95 %, низьков'язкої - 92%.

Гідрохлорування побічних продуктів реакції.

Сконденсовані гази, що містять хлористий метил, диметиловий етер, метиловий спирт і сліди води, надходять на гідрохлорування.

Випускають кілька марок метилцелюлози, які відрізняються в'язкістю 1%-го водного розчину (від 4 до 200сП). Водорозчинна метилцелюлоза містить 26-33% метоксильних груп -ОСН₃, що відповідає ступеню заміщення $\gamma = 150...200$.

Властивості. Найголовніша властивість метилцелюлози - розчинність у воді. Продукт повинен добре розчинятися у воді за температури не вище 40 °С. Найкраща розчинність досягається за температур нижче 10 °С.

Метилцелюлоза розчиняється також у деяких органічних розчинниках: у безводних кислотах – мурашиній, оцтовій, молочній, у сумішах метилового спирту з метиленхлоридом, а також у метилсаліцилаті, етиленхлоргідрині, піридині і бензиловому спирті.

Метилцелюлозна плівка має високу стійкість до бактерій і цвілі, а також до дії УФ-променів.

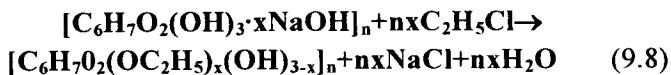
Водорозчинна ***метилцелюлоза використовується*** як зв'язувальне, загущувач, емульгатор, стабілізатор і плівкотворна речовина у різних галузях промисловості: текстильній (для шліхтування ниток), паперовій (для виготовлення крейдованого паперу), хімічній (для

емульсійної полімеризації), фармацевтичній, косметичній, харчовій, у сільському господарстві (для захисту рослин), для приготування вогнетривких розчинів і глазури, для виготовлення різних клеїв.

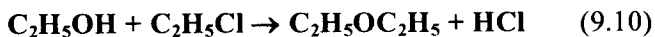
9.4 Етилцелюлоза

Етилцелюлоза була вперше синтезована в 1912 р. Лілієнфельдом, але практичне застосування і широке промислове виробництво її почалося з 30-х років.

Етилцелюлозу одержують реакцією лужної целюлози з хлористим етилом:



Хлористий етил витрачається на утворення етилцелюлози - пряма реакція, а також на утворення етилового спирту і диетилового етеру - побічні реакції:



Кількість хлористого етилу, що йде на пряму і зворотні реакції, залежить від концентрації лугу в реакторі, надлишку хлористого етилу, температури, тривалості процесу і способу етилування.

Сировина. У виробництві етилцелюлози використовується як бавовняна, так і деревна сульфїтна целюлози: бавовняна - для синтезу високов'язких продуктів, використовуваних у виробництві пластмас; гідролізована бавовняна - для синтезу низьков'язких високозаміщених ефірів целюлози; сульфїтна

деревна (з деревини сосни) - для синтезу інших марок етилцелюлози.

Целюлоза повинна містити не більше 0,05—0,1% золи, причому вміст у ній заліза, кремнію і кальцію повинен бути мінімальним.

Хлористий етил має температуру плавлення (-138,3⁰С), температуру кипіння 12,3⁰С.

Процес може бути гомогенним, тобто з розчиненням етилцелюлози, що утворилася, у реакційній суміші, чи гетерогенним - без розчинення.

Гомогенний процес одержання етилцелюлози полягає в тому, щоб отримана в реакції етилцелюлоза розчинялася в етилюючій суміші. Для цього в суміш вводять розчинник, найчастіше бензол, або беруть таке співвідношення лугу і хлористого етилу, що етилцелюлоза розчиняється в складній суміші, яка складається з хлористого етилу і побічних продуктів реакції, диетилового етеру й етилового спирту. На рис. 9.4 показана принципова схема процесу етилювання целюлози з бензолом як розчинником. Целюлоза нарізається на різальному пристрої 1 і через бункер 2 надходить в апарат 3 для одержання лужної целюлози, з ємності 4 подається луг. Лужна целюлоза вивантажується у візки 5 і подається вакуум-завантажувальним пристроєм 6 у реактор 7, у який завантажуються сухий луг і етилююча суміш з ємності 8. Після реакції етилювання розчин готової етилцелюлози з відпрацьованої етилюючої суміші, так званий варильний лак, передається у висаджувач 9; із суспензії етилцелюлози у воді відганяються леткі розчинники, які через систему холодильників 10, 11, скрубєрів 12, 13 і флорентійську судину 14 надходять у ємності зберігання верхнього 16 і нижнього шару 15 і потім на ректифікацію. Суспензія етилцелюлози направляється в апарат для обробки

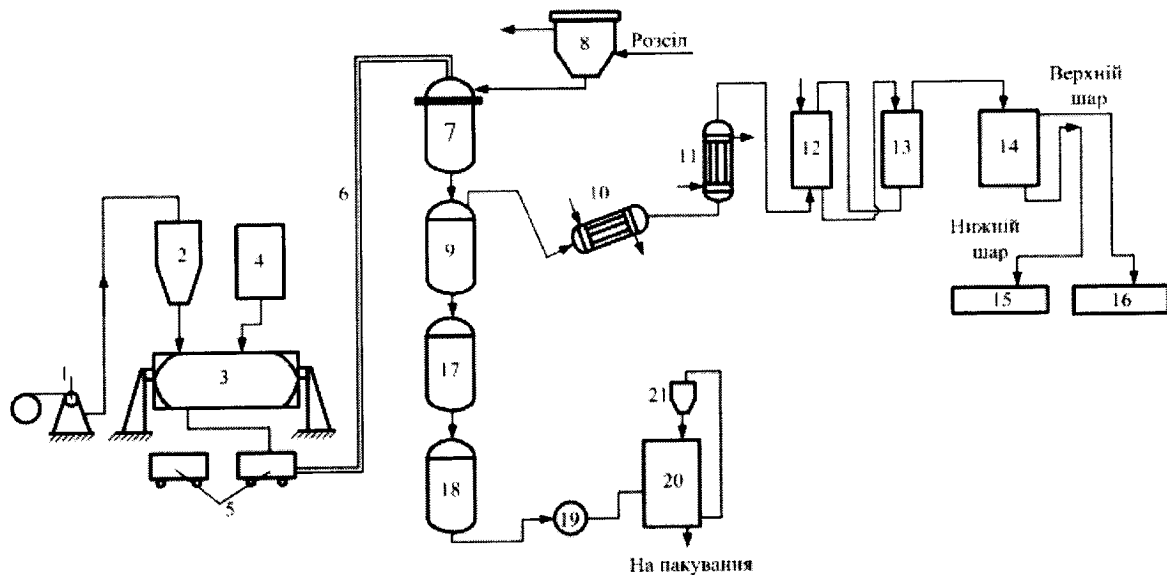


Рис.9.4.- Схема гомогенного процесу етилування з бензолом як розчинником:

1-різальний пристрій, 2 - бункер, 3 - апарат для одержання дужної целюлози; 4- ємність для розчину луку; 5- візок для дужної целюлози; 6 - вакуумзаважувальний пристрій, 7- реактор; 8 - ємність для етильної суміші; 9 - висаджувач; 10,11— холодильник; 12,13— скруббер; 14- відстійник; 15 - сховище нижнього шару; 16 - сховище верхнього шару; 17- апарат для кислотоування; 18-промивний апарат; 19 - віджимна центрифуга; 20 - сушарка; 21 - циклон

кислотою 17, де здійснюються кислотування, вибілювання і стабілізація, потім у промивний апарат 18 і сушарку 20.

Готову етилцелюлозу просівають і розфасовують. Відсівки подрібнюють у дробарці й упаковують разом з основним продуктом.

Підготовка сировини. Якщо використовується целюлоза у вигляді паперу, то її ріжуть на частинки 2×3 мм, якщо у вигляді папки — то її рубають на частинки 10×10 чи 10×15 мм. Целюлоза у вигляді волокнистої маси розпушується.

Сухий їдкий натр розчиняють при перемішуванні у воді і відстоюють у конічних відстійниках, концентрація розчину 47,5 -50,5%.

Хлористий етил змішують з бензолом у ваговому співвідношенні 1:1 у підземних ємностях, де ця суміш і зберігається. Оскільки температура кипіння такої суміші 26...28°C, ємність повинна бути оснащена дихальним клапаном.

Приготування лужної целюлози. Технологічний процес готування лужної целюлози може бути здійснений або в подрібнювачі періодичної дії, або безперервно в контактній ванні.

Зазвичай концентрація NaOH складає 47,5...49,5%, а вагове співвідношення целюлоза : розчин лугу =1:3— 1:3,1. Важливою метою лужної обробки целюлози є зниження ступеня полімеризації целюлози для одержання продуктів із заданою в'язкістю.

Етилування. Проводиться в реакторі - вертикальному апараті з мішалкою, розрахованому на тиск 25 кгс/см². Для відведення тепла апарат оснащений сорочкою. Реактори оснащують перемішувальним пристроєм, виконаним таким чином, щоб була можливість плавно змінювати швидкість від 20 до 100 об/хв (за рахунок зміни частоти струму), і зворотним холодильником.

Особливі вимоги пред'являються до матеріалу реактора. Оскільки корозійна стійкість безпосередньо впливає на чистоту готової етилцелюлози (зольність, склад золи), то реактор виконується зі сталі марки Ст. 3 і футерується зсередини стійким сплавом. Футеруються також труби й арматура.

У реактор завантажують лужну целюлозу, сухий луг і етилюючу суміш. Етилююча суміш містить бензол і хлористий етил, а також деяку кількість диетилового етеру й етилового спирту, що містяться в оборотних бензолі і хлористому етилі. Для одержання високоякісної етилцелюлози вміст хлористого етилу в суміші повинен бути 50...56%, сумарна кількість домішок не вище 8%. Етилюючу суміш завантажують у такій кількості, щоб на 1 моль целюлози доводилось 10 моль хлористого етилу для ступеня заміщення 250—260 і 12 моль — для ступеня заміщення 265—275.

Після завантаження в реактор усіх компонентів апарат герметизують, включають мішалку і розігрівають реакційну масу протягом 1 год до температури початку реакції 80...85 °С. Реакцію проводять за визначеним температурним режимом, по досягненні температури 105...110 °С починається інтенсивне виділення тепла реакції, якого досить для подальшого розігріву маси; для підтримки температурного режиму в сорочку апарата подають воду.

У реакторі із самого початку створюється надлишковий тиск, який підвищується зі збільшенням температури і може досягати 20 кгс/см² при температурі 130...140 °С. Після закінчення процесу реакційну масу охолоджують до 70 °С, надлишковий тиск в апараті, зазвичай 6—7 кгс/см², знижують до 3 кгс/см² шляхом стравлення частини газового середовища через систему конденсаторів.

Висадження етилцелюлози. Розчин етилцелюлози в суміші розчинників передається у висаджувач, де полімер відокремлюється від розчинника, солі і лугу. Висаджувач за об'ємом вдвічі більший реактора, оснащений мішалкою і сорочкою для підігріву й охолодження. Висаджувач працює при максимальному надлишковому тиску $0,7 \text{ кгс/см}^2$.

Існує два різних методи висадження: у гарячу воду та холодну воду. Обидва методи однакові по тривалості, але при висадженні в холодну воду гранулометрический склад «зерен» етилцелюлози більш однорідний.

Висадження в гарячу воду. Варильний лак під залишковим тиском у реакторі 3 кгс/см^2 при поступовому відкриванні клапана 11 і засувки на патрубку 10 дуже повільно передавлюється у висаджувач з водою, нагрітою до $92 \text{ }^\circ\text{C}$. Відразу після початку висадження включають мішалку і в сорочку висаджувача подають пару. Розвантаження реактора ведеться не менше 1,5 год, при цьому температура води піднімається до $99\text{...}100 \text{ }^\circ\text{C}$. Після того, як маса перейде у висаджувач, підігрів продовжується ще $2,5\text{...}3$ год для повного видалення з води летких компонентів. Вода, що залишилася у висаджувачі, не повинна містити спирту, етеру, бензолу і хлористого етилу.

Висадження в холодну воду. Варильний лак з реактора передавлюється у висаджувач, залитий холодною водою з температурою $15\text{...}20^\circ\text{C}$. У процесі змішування більш гарячого лаку з холодною водою температура у висаджувачі піднімається за $5\text{...}10$ хв до $28\text{...}35 \text{ }^\circ\text{C}$, при цьому частина летких компонентів видаляється з апарата в конденсаційну систему. Потім температура повільно підвищується за 1 год до $50\text{...}56 \text{ }^\circ\text{C}$, і при цій температурі маса витримується ще 1 год, після чого протягом 1 год температура підвищується до $98\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ і за цієї температури леткі компоненти відганяються протягом 1 год.

Кислотування, вибілювання і стабілізація. Метою операцій кислотування і вибілювання є видалення солей металів з етилцелюлози. Після відгонки летких компонентів вода, що містить до 5% NaOH і до 13% NaCl, подається на очищення, а суспензія заливається свіжою водою і передається в апарат для кислотування - кислотувальний чан.

Найчастіше суспензія етилцелюлози обробляється (при модулі 1:20), 0,2%-им розчином HCl при температурі 80—90 °C протягом 1—2 год.

Вибілювання етилцелюлози спочатку проводиться 0,5%-им розчином $KMnO_4$ протягом 2 год при 20°C, а потім 1%-им розчином HCl при 80 °C також протягом 2 год, після чого проводять три водні промивання при 80 °C і модулі 1:20 по 1 год з наступною стабілізацією етилцелюлози.

Стабілізація необхідна для того, щоб нейтралізувати залишки HCl у щільних гранулах етилцелюлози і забезпечити тим самим стійкість її під час сушіння. Стабілізація проводиться 0,2%-им розчином NaOH при модулі 1:20, температурі 50°C протягом 2 год.

Промивання етилцелюлози. Суспензія етилцелюлози після стабілізації направляється на водні промивання для видалення залишкової кількості луку і солі. Водні промивання — надзвичайно важлива операція, тому що електричні властивості етилцелюлози значною мірою залежать від присутності забруднень. Максимально припустима зольність готової етилцелюлози, використовуваної надалі в електротехніці, не повинна перевищувати 0,2%, вміст NaOH —0,03% і NaCl —0,07%.

Промивання здійснюються гарячою водою з температурою не нижче 90 °C. Звичайно потрібно 6-7 промивань, щоб остаточно відмити етилцелюлозу з великими гранулами, і 7-10 - для дрібногранульованого продукту.

Витрата води на промивання коливається від 155 до 180 л на 1 кг сухої етилцелюлози.

Для зменшення витрати води на промивання етилцелюлози, а також для скорочення часу промивання може проводитися з проміжним віджиманням.

Для промивання з проміжним віджиманням найкраще використовувати осаджувальну чи фільтруючу центрифугу. Центрифуга дозволяє здійснювати одночасне промивання двох-трьох партій етилцелюлози.

Перед сушінням етилцелюлозу зневоднюють також у центрифугі. Етилцелюлоза з залишковою вологістю 60% надходить у бункер, звідки пневмотранспортом чи самопливом завантажується в сушарку.

Сушіння етилцелюлози. Етилцелюлоза сушиться у вакуум-сушильних агрегатах з лопатями, які перемішують і запобігають налипанню матеріалу на стінки апарата.

Кінцева вологість етилцелюлози не перевищує 2%. Зазвичай тривалість сушіння етилцелюлози 5—7 год.

Просівання, дроблення і змішування. Після сушіння етилцелюлоза надходить на просіювання, де відсіваються частки розміром більш 4 мм.

Етилцелюлоза з розміром часток більше 3 мм розмелюється. Для цього використовується штифтовий млин — дисембратор.

Виділення летких компонентів реакції. Під час висадження і відгону летких компонентів з висаджувача видаляються бензол, що залишився, хлористий етил, вода і етиловий спирт та диетиловий етер, що утворилися в процесі реакції. Відгін летких компонентів продовжується до вмісту всіх органічних домішок у воді не більше 3 г/л. На початку висадження суміш має нижчу температуру кипіння і містить багато хлористого етилу. По мірі відгону суміш збагачується більш важкими компонентами. З конденсаційної системи

суміш проходить через скруббер, де відмивається спирт від бензолу. Ця операція необхідна для полегшення наступної регенерації розчинників, тому що температури кипіння спирту і бензолу дуже близькі. Суміш впорскується в скруббер через розпилювач знизу, а вода - зверху в кількості 100 кг на 1 кг суміші на початку відгону і 50кг на 1 кг суміші наприкінці. Піднімаючись вгору, промитий від спирту бензол попадає у відстійник, туди ж надходить збагачена спиртом вода, що виходить з нижньої частини скруббера. У відстійнику відбувається розшарування суміші. Для виділення компонентів верхній і нижній шар надходять на ректифікацію. Виділені бензол і хлористий етил знову повертаються у виробництво.

Гомогенний процес виробництва етилцелюлози має істотні недоліки, пов'язані головним чином із присутністю бензолу в етилюючій суміші. Застосування бензолу ускладнює регенерацію розчинників і очищення промислових стічних вод; бензол сповільнює швидкість реакції і для досягнення необхідного ступеня заміщення необхідно збільшувати концентрацію луку в апараті.

Разом з тим, використання бензолу дозволяє проводити етилування в розчині, що спрощує конструкцію реактора і перемішувального пристрою та підвищує температуру кипіння етилюючої суміші.

Виробляють високозаміщену ($C_3=250-260$) етилцелюлозу з вмістом груп $-OC_2H_5$ 44-50% і низькозаміщену ($C_3=100-150$) етилцелюлозу з вмістом груп $-OC_2H_5$ 25-30%.

Властивості етилцелюлози визначаються ступенем заміщення та чистотою продукту.

Низькозаміщена етилцелюлоза розчинна у холодній воді. Високозаміщена етилцелюлоза стійка до дії лугів і розбавлених кислот, розчинна в багатьох органічних

розчинниках, частіше всього використовуються змішані розчинники, що містять спирт.

У всіх випадках етилцелюлоза має хорошу морозостійкість, високу стійкість до дії кислот та лугів, високі діелектричні властивості. Без стабілізатора - нестабільний продукт. Жовтіє при 150...160 °С, після витримання при такій температурі протягом 30 хв в'язкість падає на 80%. Стабілізаторами є солі міді, нікелю, діпентилфенол, октилфенол, дифеніламін (антиоксиданти) та фенілсаліцилат, трет-бутилсалол (стабілізація до ультра-фіолетового випромінювання і видимого світла). Пластмаси на основі етилцелюлози із стабілізаторами стійкі в експлуатації у найскладніших кліматичних умовах.

Одним з чудових властивостей етилцелюлози є надзвичайно мала усадка матеріалу при литті. Звичайно ця величина складає 0,2—0,5% при низькій відносній вологості повітря.

Найбільш широке *застосування* етилцелюлоза знайшла як матеріал для пластичних мас і лаків. Випускається кілька марок етилцелюлози, що відрізняються ступенем заміщення і в'язкістю 5%-го розчину в суміші розчинників спирт — бензол (1:4). Для пластичних мас, в основному, використовується етилцелюлоза з низьким ступенем заміщення (225—240) і в'язкістю розчинів 100—400 сп; для лаків — ступенем заміщення вище 240 і в'язкістю розчинів 10—200 сп.

З етилцелюлози виготовляють різні вироби: молотки, лаки, інструмент, деталі автомобілів, котушки для текстильних машин, хокейні шоломи, підривники снарядів.

Етилцелюлозний етрол легко переробляється будь-яким методом, тому що етилцелюлоза добре сполучається з пластифікаторами й іншими компонентами.

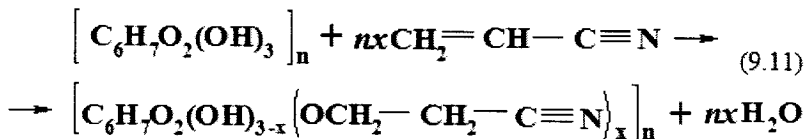
Лаки з етилцелюлози застосовуються для покриття паперу, шкіри, тканини, металів, а також для розчинення барвника при кольоровому глибокому друці.

Етилцелюлоза не чинить шкідливого впливу на організм людини, тому плівки з етилцелюлози широко застосовуються у фармацевтичній і харчовій промисловості як пакувальний матеріал.

9.5 Цианетилцелюлоза

Цианетилцелюлозу одержують реакцією лужної целюлози з акрилонітрилом. Спосіб одержання цианетилцелюлози був запатентований у 1938 році у Німеччині.

Сумарна реакція цианетилування:

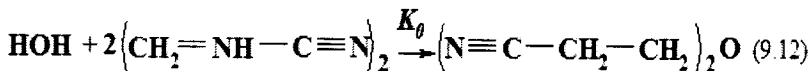


Їдкий натр є не тільки каталізатором реакції, він викликає набрякання целюлози, полегшуючи тим самим дифузію реагенту.

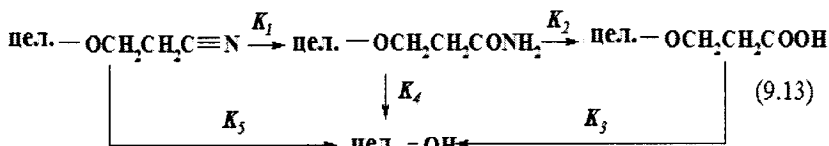
На відміну від синтезу інших похідних целюлози, цианетилування протікає навіть при обробці целюлози 2%-им розчином лугу. Максимальний ступінь цианетилування спостерігається при обробці целюлози лугом з концентрацією 10...12%. Збільшення концентрації лугу призводить до збільшення швидкості побічних реакцій акрилонітрилу, а також до омилення нітрильних груп цианетилцелюлози.

Протікають також побічні реакції:

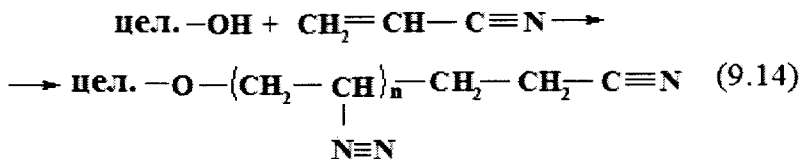
1. Взаємодія акрилонітрилу з водою:



2. Гідроліз цианетилцелюлози за схемою:

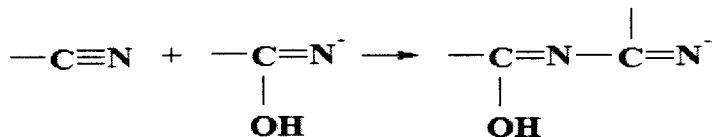
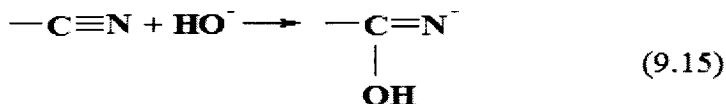


3. Щеплена полімеризація акрилонітрилу на целюлозу:



Ця реакція протікає при великому надлишку лугу і малій кількості води. Крім того, у цих же умовах відбувається полімеризація акрилонітрилу.

4. Утворення вуглець-азотних зв'язків на кінцях ланцюгів етеру:



Таким чином, кількість побічних продуктів, що утворюється, залежить не тільки від концентрації лугу, але і від кількості води, температури і тривалості обробки.

Вода необхідна для реакції. За її відсутності проходить лише процес щепленої сополімеризації. На одну гідроксильну групу целюлози оптимальна концентрація води у розчині складає 3-5 моль, а концентрація лугу 0,1-0,2 моль.

Надлишок акрилонітрилу значно менше впливає на глибину реакції. Для одержання високозаміщених продуктів достатньо ввести 2-5-кратний його надлишок.

Температура неоднозначно впливає на процес цианетилування. З одного боку, збільшується швидкість основної реакції, з іншого – зростає гідроліз цианетилцелюлози, що приводить до падіння вмісту зв'язаного азоту.

Підвищення температури призводить до зменшення сумарної швидкості реакції.

Для одержання високозаміщеної цианетилцелюлози можна використовувати бавовняну, деревну чи регеновану целюлозу. Ступінь упорядкованості целюлози впливає на швидкість основної реакції.

Для одержання добре розчинної цианетилцелюлози використовують гідролізовану сульфітну целюлозу зі ступенем полімеризації не більше 400.

Одержання високозаміщеної цианетилцелюлози.

Технологічна схема синтезу високозаміщеної цианетилцелюлози показана на рис.9.5.

У реактор об'ємом 3м³ завантажують порошок деревної целюлози і при перемішуванні додають подвійну кількість 10%-го розчину NaOH, у який додано 15% NaCNS і 1% поверхнево-активної речовини для підвищення розчинності акрилонітрилу у воді і підвищення швидкості дифузії до розчину луку, туди ж заливають акрилонітрил у кількості 10 ч. на 1 ч. целюлози. Суміш ретельно перемішують при 15-20 °С протягом 1 год. Потім протягом 4 год підвищують температуру до 35 °С і витримують реакційну масу при цій температурі ще 4 год. Одержана цианетилцелюлоза поступово розчиняється в реакційній суміші. Після повного розчинення

реакцію зупиняють додаванням 5%-ої оцтової кислоти. Стадія нейтралізації - дуже відповідальна операція в синтезі, тому що надлишок кислоти чи лугу при подальших операціях

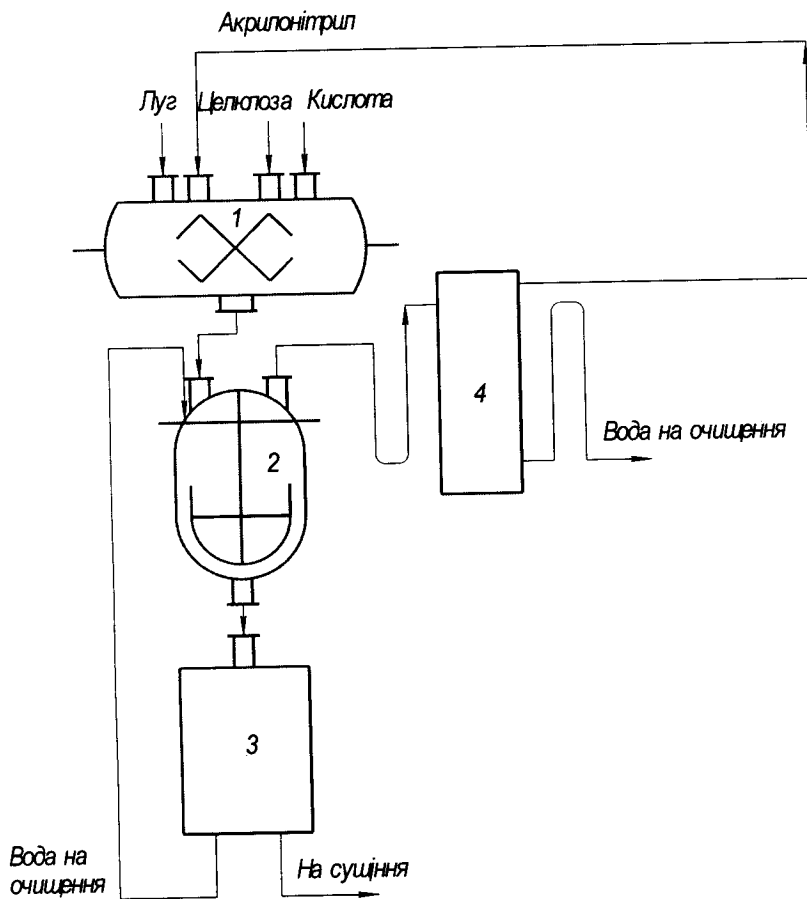


Рис. 9.5 - Технологічна схема одержання високозаміщеної ціанетилцелюлози: 1- реактор; 2-висаджувач; 3- відстійник; 4-апарат для промивання

може зменшити вміст азоту в готовому продукті. Щоб уникнути надлишку кислоти, нейтралізацію ведуть у два

прийоми. Температуру реакційної маси при нейтралізації знижують до 20...25 °С.

По закінченні процесу нейтралізації маса повільно висаджується в киплячу воду. Висадження триває 2-3 год. Після висадження цианетилцелюлоза відокремлюється від розчину і відмивається водою при 40-50 °С. Перші дві промивні води додаються у висаджувач до маточного розчину, з якого відганяється акрилонітрил з водяною парою.

Відігнаний акрилонітрил відокремлюється від води у флорентійській судині і знову використовується в процесі. Вода, що містить сліди акрилонітрилу, а також побічні продукти реакції направляється на гідроліз чи спалюються.

Промитий продукт сушиться у вакуум-сушильних шафах при 80 °С протягом 2...3 год.

Одержання низькозаміщеної цианетилцелюлози.

Технологічна схема одержання низькозаміщеної цианетилцелюлози показана на рис. 9.6.

Тканина або папір з рулону безперервно подається через ванну 1 з 10%-им розчином лугу, де просочується до вмісту їдкого натру 0,6...1,0 мас. ч. на 1 мас. ч. целюлози. Просочена тканина змочується потім акрилонітрилом у ванні 2 і надходить у камеру 3, через яку циркулює пара акрилонітрилу, нагріта до 71...73 °С. Час перебування матеріалу у цій камері 3...4 хв. Цианетилований матеріал надходить на нейтралізацію, потім у камеру, де обробляється гострою парою для видалення надлишку акрилонітрилу, промивається від солей і побічних продуктів реакції та сушиться. Вміст азоту після обробки 3,5%, що відповідає $\gamma = 50$. Суміш акрилонітрилу з водою розділяється, виділений акрилонітрил циркулює в системі.

Властивості цианетилцелюлози. Частково цианетилувана бавовна має дуже високу стійкість до гниття і цвілі.

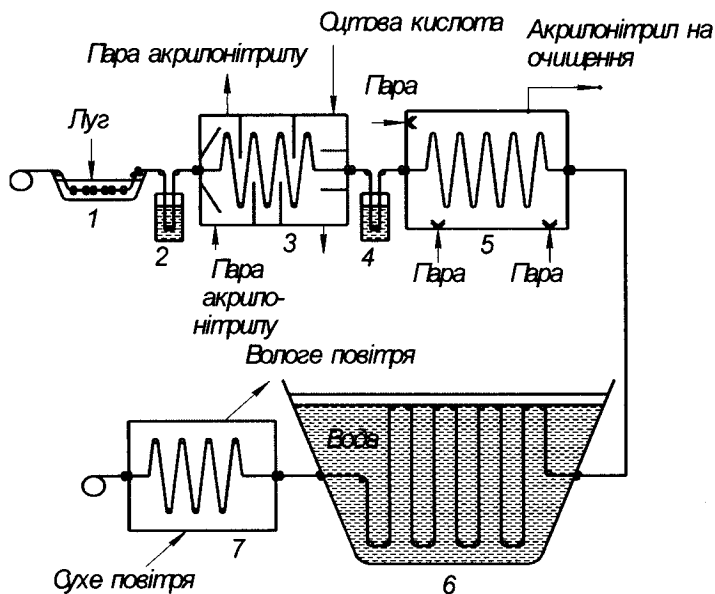


Рис. 9.6.- Технологічна схема одержання низькозаміщеної
цианетилцелюлози

1-просочувальна ванна; 2-ванна з акрилонітрилом;
3- реактор; 4-нейтралізатор; 5-камера для видалення
акрилонітрилу; 6-ванна для промивання; 7-сушарка

Цианетилцелюлоза вже з вмістом азоту 1-2% практично не руйнується сильнодіючими на целюлозу мікроорганізмами. Стійкість цианетиллованих матеріалів до гниття істотно знижується за наявності карбоксильних груп, присутність яких обумовлюється протіканням побічних реакцій під час синтезу.

Оброблені тканини набувають здатність фарбуватися практично будь-якими барвниками, у тому числі і такими, які не фарбують целюлозу.

Цианетилівані тканини значно термостійкіші, ніж вихідні, навіть в атмосфері високої вологості.

Цианетилівана целюлоза стійка до дії кислот і менш стійка до дії лугів. Після багаторазового прання вміст азоту в матеріалі значно знижується.

На відміну від інших похідних целюлози, цианетилцелюлоза мало гігроскопічна навіть з низьким ступенем заміщення.

Високозаміщена цианетилцелюлоза розчиняється в акрилонітрилі, ацетоні, диметилформаміді, піридині, диметилсульфоксиді, нітротетані, концентрованих водних розчинах хлориду цинку.

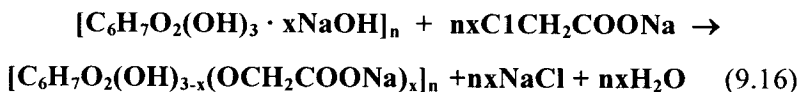
Цианетилцелюлоза з низьким ступенем заміщення має високу стійкість до дії мікроорганізмів, теплостійкість і світлостійкість, здатність зв'язувати барвник, а з високим ступенем заміщення – високу діелектричну проникність при порівняно низьких діелектричних втратах.

Цианетилцелюлоза може використовуватися в електротехніці у виробництві електролюмінесцентних ламп, а також деталей електрообладнання, яке експлуатується в тропічному кліматі.

Тканини з невисоким вмістом цианетильних груп використовуються для виробництва брезенту і гнилостійкого покриття. На сьогодні у світі не існує багатотонажного виробництва цианетилцелюлози через високу токсичність і високі витрати акрилонітрилу.

9.7 Карбоксиметилцелюлоза

Карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) – етер целюлози і гліколевої кислоти. Вона утворюється у вигляді натрієвої солі взаємодією лужної целюлози з монохлорцетовою кислотою чи її натрієвою сіллю:



Одночасно з основною реакцією карбоксиметилування целюлози протікає побічна реакція гідролізу монохлорацетату натрію, швидкість якої різко зростає в присутності луку:



Процес утворення КМЦ проходить у твердій фазі.

Як сировина для виробництва Na-КМЦ може бути використана будь-яка целюлоза, призначена для ХП. Найчастіше використовують сульфітну і сульфатну целюлозу, а також очищений бавовняний лінт.

Для синтезу КМЦ може використовуватися як безпосередньо монохлороцтова кислота, так і хлорацетат натрію, який одержують при взаємодії монохлороцтової кислоти з карбонатом натрію у твердій фазі:



Спосіб одержання КМЦ включає наступні стадії (рис.9.7): лужну обробку целюлози на установці безперервної дії; карбоксиметилування (перемішування лужної целюлози з монохлорацетатом натрію в двовалковому змішувачі і завершення процесу в дозрівачі стрічкового типу); сушіння в пневматичній сушарці; подрібнення й пакування Na-КМЦ.

Обробка целюлози лугом. Оптимальними умовами одержання лужної целюлози для її наступного карбоксиметилування монохлорацетатом натрію класичним методом є тривалість обробки 1 год при 20 °С; концентрація розчину

їдкого натру 18-20%; кратність віджимання 2,6; тривалість подрібнення в апараті періодичної дії 2-2,5 год.

Карбоксиметилювання. Лужну целюлозу перемішують з монохлорацетатом натрію чи монохлороцтовою кислотою в лопатовому змішувачі періодичної дії.

Під час перемішування компонентів відбувається карбоксиметилювання целюлози. Якщо перемішування проводити до закінчення реакції без охолодження, то температура реакційної суміші інтенсивно підвищується (до 80—90°C) внаслідок екзотермічного характеру реакції. По мірі утворення водорозчинного продукту маса ущільнюється в гумоподібні грудки, що важко піддаються подрібнюванню. Це ускладнює рівномірний розподіл реагенту в лужній целюлозі, і в результаті виходить Na-КМЦ зі зниженим ступенем заміщення та неоднорідна по розчинності у воді. Тому доцільно перемішування проводити протягом 1,5 - 2,5 год при самовільному чи примусовому підвищенні температури від 20 до 40 °С; при цьому досягається рівномірне проникнення монохлорацетату натрію всередину целюлозних волокон і лиш часткове карбоксиметилювання целюлози, що не супроводжується її ущільненням. Завершення процесу карбоксиметилювання здійснюється без перемішування реакційної суміші. Швидкість реакції залежить від температури і різко зростає з її підвищенням. Процес карбоксиметилювання - екзотермічний.

Швидкість реакції підвищується також зі збільшенням співвідношення монохлорацетат натрію: целюлоза.

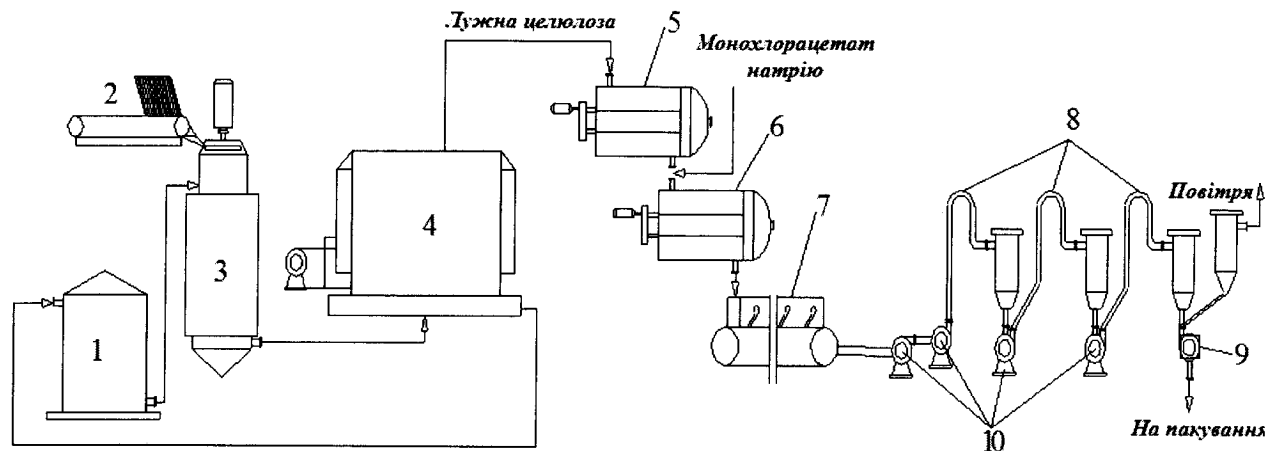


Рис.9.7. - Технологічна схема виробництва Na-КМЦ безперервним методом:

1-бак для лугу; 2 - живильник; 3 - апарат для лужної обробки целюлози; 4- віджимний прес; 5-овалковий змішувач; 6-дозрівач стрічкового типу; 7-сушарка; 8-дробарка; 9-дробарка; 10-вентилятор

При цьому процес карбоксиметилування незалежно від співвідношення реагентів закінчується практично одночасно - приблизно через 40 хв після перемішування і підігріву реакційної суміші до 40°C.

Таким чином, процес карбоксиметилування найбільш раціонально завершувати шляхом витримування реакційної суміші з самовільним підвищенням температури в стаціонарних ємностях. Якщо суміш після перемішування має початкову температуру 35—40°C, то процес закінчується протягом 0,5—1 год.

В промисловості одержують Na-КМЦ зі СЗ 65-100, яка розчинна в холодній і гарячій воді.

Технічна карбоксиметилцелюлоза містить домішки-хлорид і гликолят натрію. Крім того, у ній можуть міститися луг, карбонат і бікарбонат натрію.

Для *очищення технічної Na-КМЦ* від домішок запропоновані два методи:

1) перетворення Na-КМЦ у Н-КМЦ обробкою 20%-им розчином сірчаної кислоти, відмивання від домішок водою, нейтралізація Н-КМЦ розчином їдкого натру в низькомолекулярних спиртах, сушіння і порібнювання;

2) екстрагування домішок водним розчином етилового спирту. При екстрагуванні домішок водяним розчином етилового спирту у вертикальний екстрактор ємністю 2 м³ з нержавіючої сталі з мішалкою якірного типу і циліндричною фільтруючою сіткою заливають 50%-ий водний розчин етилового спирту. Через верхній люк при працюючій мішалці завантажують розпушену вологу технічну Na-КМЦ (модуль 1:6). Рівновага між вмістом домішок в екстракті і продукті встановлюється при перемішуванні маси протягом 10—15 хв. Потім екстракт безупинно відводиться в перегінний куб, звідки пари надходять у конденсатор, а конденсат водного етилового спирту знову направляється в

екстрактор. Процес очищення ведеться доти, доки вміст хлориду натрію у водноспиртовому розчині не досягне заданої величини (1—0,01 г/л — у залежності від вимог до чистоти готового продукту). Якщо екстракт має лужну реакцію, то маса нейтралізується оцтовою кислотою до $\text{pH} = 7 \pm 0,3$.

Очищена Na-КМЦ віджимається в гідравлічному пресі при надлишковому тиску 20 кгс/см^2 , розпушується і сушиться у камерній сушарці полочного типу гарячим повітрям при 70°C .

Властивості карбоксиметилцелюлози. Карбоксиметилцелюлоза відома як у формі целюлозогліколевої кислоти (H-КМЦ), так і у вигляді різних солей, найчастіше натрієвих (Na-КМЦ). H-КМЦ є кислотою, константа дисоціації залежить від ступеня заміщення.

H-КМЦ осаджується з розчинів Na-КМЦ під дією мінеральних кислот чи утворюється у вигляді водної дисперсії при пропусненні водних розчинів Na-КМЦ через шар іонообмінної смоли сильнокислого типу. Вона нерозчинна у воді, високомолекулярних спиртах і кетонах, але розчинна у водних розчинах гідроокисів лужних металів, а також у розчинниках для целюлози.

Найбільше практичне значення має Na-КМЦ. Вона являє собою білу без запаху тверду речовину (волокнисту, порошкоподібну чи гранульовану) насипною щільністю $400\text{—}800 \text{ кг/м}^3$ і істинною щільністю 1590 кг/м^3 .

Na-КМЦ неоднорідна за ступенем полімеризації і ступенем заміщення. Розчини Na-КМЦ у воді і лугах характеризуються високою в'язкістю. При дії розбавлених і концентрованих кислот і лугів при кімнатній температурі, а також при нагріванні відбувається деструкція КМЦ по глікозидних зв'язках.

Ефективними інгібіторами термоокислювальної деструкції КМЦ є феноли, анілін, п-амінофенол, п-фенилендіамін.

При нагріванні сухої Na-КМЦ вище 130 °С погіршується її розчинність у воді. При температурі вище 210 °С відбувається розкладання з утворенням карбонату натрію.

КМЦ має плівкотворні властивості.

Na-КМЦ широко застосовується в різних галузях народного господарства: у текстильній промисловості для шліхтування ниток основи; як загущувач для друкарських фарб; у виробництві миючих речовин як добавка, що перешкоджає повторному осадженню (ресорбції) забруднень на тканинах; для стабілізації глинистих суспензій при бурінні нафтових і газових свердловин; у флотаційному збагаченні руд; у виробництві кераміки для поліпшення пластичності маси і підвищення міцності виробів з цементу — для регулювання термінів «схоплювання»; у виробництві паперу для проклеювання.

Очищена КМЦ застосовується як добавка до харчових і косметичних продуктів.

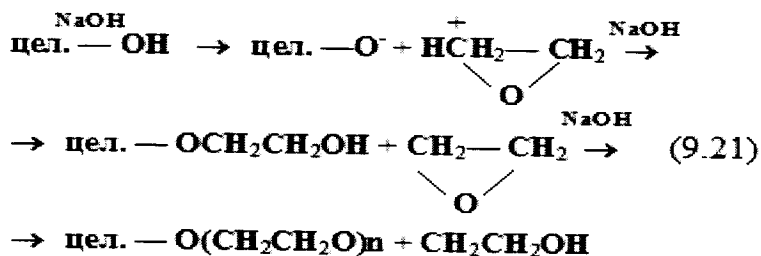
9.7 Оксигетилцелюлоза

Оксигетилцелюлози одержують реакцією целюлози з α -оксидами етилену, пропілену, бутілену та ін. Ця реакція нуклеофільного заміщення другого порядку може каталізуватися основами, кислотами. Найкращим каталізатором цього процесу є їдкий натр, інші каталізатори дуже значною мірою прискорюють побічну реакцію полімеризації оксиду. Оскільки полімеризація оксидів — це процес, що протікає зі значним виділенням тепла, така реакція може закінчитися вибухом. Тому алкілування целюлози α -оксидом повинно здійснюватися в умовах, що виключають їх полімеризацію.

Іншою побічною реакцією є взаємодія α -оксиду з водою з утворенням гліколів і полігліколів.

З оксиалкільних ефірів целюлози найбільше поширення отримали оксиетилкові ефіри.

Оксиетилцелюлоза - продукт реакції лужної целюлози з оксидом етилену отримують за наступною реакцією (9.21):



Оксид етилену реагує як з гідроксильними групами целюлози, так і з первинною гідроксильною групою оксиетилцелюлози. Таким чином оксиалкілпохідні характеризуються не тільки ступенем заміщення гідроксильних груп в елементарній ланці макромолекули целюлози, але і числом молей оксиду, приєднаним до первинного гідроксилу вже утвореної оксиалкілцелюлози.

Для характеристики таких продуктів вже недостатньо ступеня заміщення (СЗ), тому використовують поняття - молярне заміщення (МОЗ), що означає число молей α -оксиду, що припадають в середньому на одну елементарну ланку. Цей показник розраховується за вмістом оксиалкільних груп (у %). Відношення $\text{МОЗ}/\text{СЗ}=n$ характеризує середню довжину оксиалкільного ланцюга.

Під час синтезу оксиетилцелюлози протікають побічні реакції з утворенням етиленгліколів, а також ди- і триетилгліколя.

Оксиетилцелюлоза для гарної розчинності в воді повинна мати $MZ = 1,5 - 2,5$, $CZ = 0,7 - 1,0$, а середню довжину щепленого ланцюга відповідно $2 - 2,8$.

Оптимальні результати одержують обробкою целюлози 18%-им розчином $NaOH$ з наступним віджиманням з кратністю $2,5 - 2,6$.

З підвищенням температури синтезу значно збільшується кількість побічних продуктів, погіршуються властивості оксиетилцелюлози. Оптимальна температура процесу $33 - 40$ °C.

Швидкість заміщення різних OH -груп значною мірою залежить від концентрації лугу при отриманні лужної целюлози. З підвищенням концентрації лугу збільшується різниця у швидкостях заміщення первинних і вторинних гідроксильних груп, звичайний промисловий продукт з $MOZ = 1,0 - 2,0$ і $CZ = 0,6 - 1,0$ містить оксиетильних груп біля шостого вуглецевого атома до 42%, а незаміщеної целюлози до 45%. Це хоч і покращує розчинність, але знижує мікробіологічну стійкість продукту.

Для одержання оксиетилцелюлози використовується деревна сульфітна целюлоза та оксид етилену.

Для приготування лужної целюлози целюлозу обробляють 18%-им розчином $NaOH$ в прес-ванні з кратністю віджимання $2,5 - 2,7$. Лужна целюлоза, що надходить на оксиетилування, має наступний склад: целюлоза $34 - 40\%$, $NaOH$ $14 - 16\%$.

Оксиетилування проводиться у вертикальному шнековому апараті планетарного типу (рис. 9.8.) з сорочкою для охолодження і з пристроєм для введення газоподібного оксиду етилену. Лужна целюлоза надходить у апарат зверху через спеціальний завантажувальний пристрій. Шнек повільно транспортує продукт до розвантажувального пристрою.

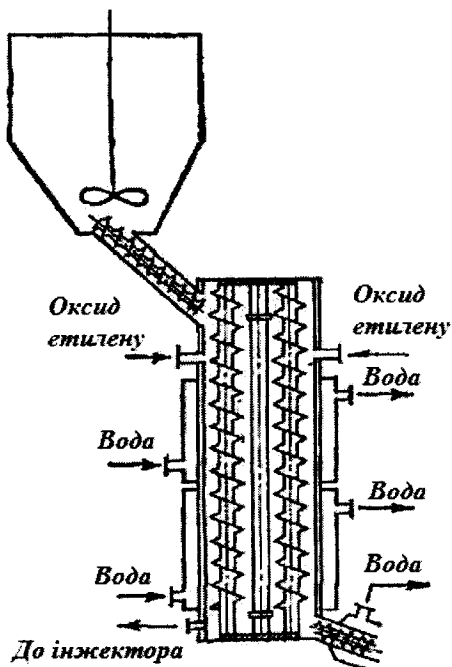


Рис. 9.8.- Апарат для отримання оксиетилцелюлози

Перед початком реакції апарат ретельно продувають азотом і вакуумують. Потім вакуум стравлюють азотом до залишкового тиску 550-650 мм рт. ст. Цей тиск підтримують в апараті за допомогою інжектора. У верхню частину апарата під перший виток шнека надходить газоподібний оксид етилену. Апарат має дві зони теплообміну, де протитоком циркулює холодоагент. Довжина першої зони становить 0,7% від загальної довжини

апарата. Тут підтримується температура в масі таким чином, щоб матеріал з температурою на вході 20 - 22 °С мав до кінця першої зони температуру 35 - 37 °С. У другій зоні, довжина якої дорівнює 0,3% від загальної довжини апарата, маса прогрівається до 38 - 40 °С, на виході з апарата маса надходить в приймальний бункер з мішалкою і сорочкою, де швидко охолоджується до 20 °С. Водяний інжектор весь час підтримує в апараті вакуум до 100 мм рт. ст., і за рахунок нього в апарат безперервно надходить оксид етилену. Кількість оксиду етилену має становити приблизно 1,5 ... 2 моль / год. на 1 моль целюлози. На 1 ваг. ч. целюлози витрачається ~ 1 ваг. ч. оксиду етилену.

На виході з апарату оксид етилену не виявляється, оскільки в зазначених умовах цілком витрачається на пряму й побічні реакції. Перемішування маси здійснюється пересуванням спеціальних шкребків, приварених до тіла шнека, і іншим спеціальним очищувальним шнеком. Час перебування маси в апараті 4,5 - 5 год. Підвищуючи температуру до 50 °С, можна скоротити тривалість процесу вдвічі, однак при цьому в стільки ж разів збільшується кількість побічних продуктів і відповідно витрата оксиду етилену.

Після закінчення реакції апарат продувають азотом і передають масу в екстрактор. У екстракторі спочатку проводиться нейтралізація лугу 20%-им розчином оцтової кислоти в ацетоні. Причому на 1 ваг. ч. лужної оксиетилцелюлози заливається 5,9 ваг. ч. екстрагенту і 0,75 – 0,9 ваг. ч. нейтралізуючої суміші, остання додається поступово при перемішуванні і періодичній перевірці рН (до рН = 6 – 7).

Після нейтралізації маса передається насосом в віджимний прес екстрактора для віджимання. Віджимання здійснюється через капронову тканину протягом 20 – 30 хв. при тиску 40 кгс/см². Віджата маса змішується з екстрагуючим розчином (розчинник - суміш метилового спирту з ацетоном у ваговому співвідношенні 1:1) при модулі ванни 1: 10 і перекачується знову в екстрактор. Через 30 – 40 хв. операція перемішування повністю повторюється. Після другої екстракції вміст ацетату натрію не повинен перевищувати 2 ваг.%.

Оксиетилцелюлоза сушиться у вакуум-сушарках при перемішуванні протягом 4 год при 60 °С і вакуумі 0,6 кгс/см². Екстрагент надходить у дистиляційний куб, де відганяються ацетон і метиловий спирт від полігліколів і ацетату натрію.

Властивості. Випускається декілька марок оксиетилцелюлози, що розрізняються головним чином в'язкість водних розчинів і вмістом зв'язаного оксиду етилену.

Розчини оксиетилцелюлози у воді стійкі до дії будь-яких температур. Такі солі, як хлориди, нітрати, борати та біхромати, не висаджують оксиетилцелюлозу з розчинів. Висаджуючою дією володіють сульфати, фосфати, карбонати, сульфіти і тіосульфіти.

Оксиетилцелюлоза розчиняється не тільки у воді, але і в інших полярних розчинниках або їх сумішах з водою.

Оксиетилцелюлоза використовується як загущувач при виготовленні фарб, фотоемульсій, фотопаперу і як емульгатор у виробництві полівінілхлориду та полівінілацетату.

9.8 Змішані етери целюлози

Відомі наступні змішані ефіри целюлози: етилоксиетилцелюлоза, оксиетилетилцелюлоза, етилметилцелюлоза, карбоксиметилоксиетилцелюлоза, оксиетилцианетилцелюлоза, оксиетилметилцелюлоза, оксипропілметилцелюлоза, оксибутилметилцелюлоза і оксибутилоксиетилцелюлоза. В назвах цих продуктів заступники перераховуються в порядку технології їх синтезу. Наприклад, назва «оксиетилметилцелюлоза» означає, що спочатку синтезують оксиетилцелюлозу, яка потім метилюється.

Синтез змішаних етерів зазвичай складається з двох стадій: спочатку отримують етер, потім синтезують змішаний. У деяких випадках ці процеси поєднуються в одному апараті.

Синтез етилметилцелюлози здійснюється так само, як і синтез метилцелюлози, але в реактор завантажуються одночасно хлористий метил і хлористий етил. В'язкість 2,5%-их водних розчинів отриманих продуктів 20 - 60 сП, температура коагуляції 60 ° С. Водний розчин стабільний при рН - 2,5 - 11,5 і в 60%-ному розчині сахарози і висолується тільки в 10%-ному розчині NaCl.

Етилоксиетилцелюлоза дуже близька за властивостями до етилцелюлози, розчиняється в органічних розчинниках, але

переробляється легше і за нижчих температур. Синтез здійснюється в тих же апаратах, що й етилування целюлози, після реакції етилування. Етилцелюлоза, що перебуває в автоклаві, містить надлишок луку, який і є каталізатором реакції оксиетилювання. Після охолодження реактора і стравлення надлишку летких продуктів в апарат завантажують оксид етилену в кількості 0,5 ваг. ч. на 1 ваг. ч. етилцелюлози. При інтенсивному перемішуванні і температурі не вище 40 °С за 3 – 4,5 год. здійснюється оксиетилювання етилцелюлози. Далі всі операції проводяться як під час етилювання.

Отриманий продукт має ступінь заміщення по етоксильній групі 220 – 260, а загальне заміщення по оксиду етилену 10- 30.

Етилоксиетилцелюлоза розчиняється у всіх розчинниках, в яких розчиняється етилцелюлоза з етоксильним числом 47,5 – 48,5%, добре поєднується з фенолоформальдегідними смолами, шоллаком, деревними смолами і деякими каучуками, дибутил- і диоктилфталатом, касторовим і лляним маслом.

Плівка стійка до лугів і слабких кислот, нестійка до дії сильних кислот, розчиняється або сильно набухає в рослинних, тваринних і мінеральних маслах.

Області застосування етилоксиетилцелюлози ті ж, що й для етилцелюлози.

Оксиетилетилцелюлоза - водорозчинний продукт, що володіє підвищеною стійкістю до солей і зниженою температурою коагуляції в порівнянні з оксиетилцелюлозою.

Цей продукт синтезується в апараті для етилування целюлози. Лужна обробка проводиться так само, як для оксиетилювання. Під час синтезу в автоклав завантажують хлористий етил, що містить оксид етилену в кількості 2 ваг. ч. на 1 ваг. ч. вихідної целюлози. Спочатку температуру реакції підтримують 37 - 40 °С протягом 2 - 3 год, а потім піднімають до 110 °С. При цій температурі реакція триває ще 6 год. Отриманий продукт, що має МОЗ = 90 і СЗ = 70 по етоксильній

групі, на відміну від оксиетилцелюлози нерозчинний в гарячій воді, це значно спрощує технологію, дозволяючи замість екстракції здійснювати промивання гарячою водою. Температура коагуляції продукту 75 - 80 ° С.

Продукт розчинний не тільки у воді, але і в суміші органічних розчинників, таких як метиленхлорид - метиловий спирт. Оксиетилетилцелюлоза, так само як і інші водорозчинні похідні целюлози, висолюється солями з розчинів.

Оксиетилетилцелюлоза застосовується для тих самих цілей, що й інші водорозчинні похідні целюлози. Особливо добре зарекомендувала себе для виготовлення опок у ливарному виробництві.

Метилоксиетилцелюлоза не розчиняється в гарячій воді і для її синтезу не потрібні операції екстракції. Синтез здійснюється в апараті для метилування целюлози. Спочатку проводиться звичайне метилування, причому непрореагувавший луг є каталізатором оксиетилування. Оксид етилену завантажується в кількості 0,07 ваг. ч. на 1 ваг. ч. метилцелюлози. Реакція проводиться при 35 ° С протягом 2,5 - 3,5 год.; температура коагуляції отриманого продукту 50 - 70 ° С.

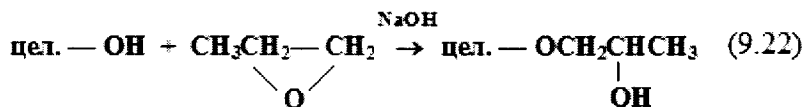
Метилоксиетилцелюлоза розчиняється в деяких полярних розчинниках або їх суміші з водою, наприклад, у диметилсульфоксиді, молочній кислоті, піридині.

Випускається зі ступенем заміщення по метоксильній групі 150 та 170 - 180 і молярним заміщенням по оксиду етилену 13 - 17 і 15 - 25.

Оксипропілметилцелюлоза - найпоширеніший змішаний етер целюлози. Вона є кращим емульгатором при суспензійній полімеризації вінілхлориду.

Цей продукт головним чином виходить на основі сульфатної целюлози. Синтез здійснюється повністю за технологією і в апаратурному оформленні синтезу

метилцелюлози, але алкілююча суміш складається з 87% хлористого метилу і 13% оксиду пропілену. Лужна целюлоза для метилування витримується 4 год. при 30 ± 2 °С в камері дозрівання. Після завантаження лужної целюлози реактор продувається азотом, вакуумується і охолоджується до 20 °С. В апарат заливається алкілююча суміш у кількості 1 ваг. ч. на 1 ваг. ч. лужної целюлози. Оксипропілювання протікає при 40 ± 3 °С протягом 2 - 2,5 год. за реакцією:



При цьому утворюються пропіленгліколь і дипропіленгліколь.

Оскільки оксид пропілену важко реагує з вторинними спиртами, основна та побічні реакції на цьому закінчуються, OH-групи оксипропілцелюлози і дипропіленгліколя дуже повільно взаємодіють з оксидом пропілену. Після закінчення реакції з оксидом пропілену температура піднімається до 60 ± 5 °С і при цій температурі протікає вже описана раніше реакція метилування. Отриманий продукт нейтралізують, промивають і сушать, як метилцелюлозу. Продукт містить 26 - 29% метоксильних і 2 - 5% оксипропільних груп.

Оксипропілметилцелюлоза випускається зі ступенем заміщення за метоксильними групами 130 - 180 і 10 - 30 за оксипропільними.

Оксипропілметилцелюлоза застосовується, як і метилцелюлоза. Відомо про застосування оксипропілметилцелюлози для лікування опіків, в шампунях, в складах для покриття доріг і навіть у ракетному паливі.

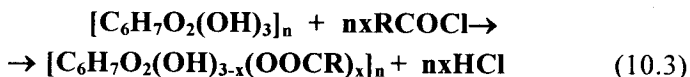
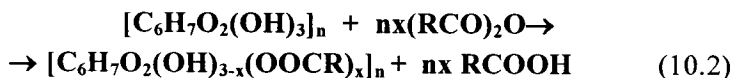
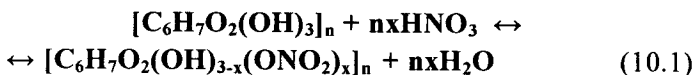
Продукти з високим вмістом оксиду пропілену термопластичні і можуть перероблятися литтям та екструзією. Пластифікаторами є гліколи, ефіри гліколей, етаноламіни.

Розділ 10

ЕСТЕРИ ЦЕЛЮЛОЗИ

10.1 Загальна характеристика естерів целюлози

Естери целюлози одержують взаємодією целюлози з різними етерифікуючими реагентами: сильними кислотами (10.1), ангідридами (10.2) і хлорангідридами кислот (10.3):



У результаті реакції етерифікації утворюються естери двох видів: неорганічних та органічних кислот. Можливе також одержання змішаних естерів, які містять одночасно залишки органічних і неорганічних кислот.

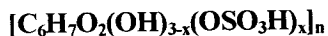
Обсяг виробництва естерів целюлози практично знаходиться на постійному рівні, або навіть знижується на 1-2% на рік. Причинами спаду виробництва естерів є наступне: одержання ксантогенату целюлози пов'язане зі значною шкідливістю виробництва, ацетатів - із втратою попиту населення на ацетатні тканини і шовк через здатність їх електризуватися та низьку стійкість до прання. Однак ацетати целюлози займають лідируюче положення як матеріал для виробництва цигаркових фільтрів, деяких типів пластмас, напівпроникних мембран.

Нині безумовними світовими лідерами в галузі виробництва ацетатів целюлози різного призначення є компанії Eastman Chemical (США) і Daicell Chemical Industries (Японія).

Запатентовано процеси одержання таких змішаних складно-простих ефірів целюлози, як карбоксиметилпропіонат, карбоксиметилбутират, карбоксиметилацетобутират целюлози, які одержують естерифікацією вільних ОН-груп Н-КМЦ відповідними ангідридами кислот (пропіоновим, масляним) в присутності H_2SO_4 . Ці похідні целюлози розчиняються в багатьох органічних розчинниках, сумісні з багатьма смолами і водними дисперсіями та використовуються в композиціях покриття як модифікатори реологічних властивостей.

10.2 Сульфати целюлози

Сульфати целюлози (СЦ) є естерами целюлози і сірчаної кислоти, склад їх може бути виражений наступною загальною формулою:

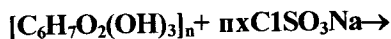


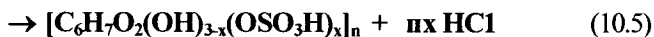
Сульфати целюлози можуть бути отримані взаємодією з наступними сполуками:

1) із сірчаним ангідридом (газоподібним, розчинним в чотирьоххлористому вуглеці, сірковуглеці, рідкому діоксиді сірки; у виді комплексів з диметилформамідом, диметилсульфоксидом, третинними алкіламінами, піридином, полі-2-вінілпіридином):



2) із хлорсульфоною кислотою чи хлорсульфонатом натрію в присутності піридину чи оцтової кислоти й ацетальдегіду:

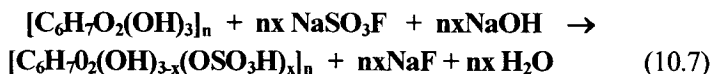




3) із сірчаною кислотою в присутності аліфатичних чи хлорованих спиртів і інертних розріджувачів:



4) із фторсульфонатами натрію чи амонію в присутності рідкого натру:



Найефективніші в технологічному відношенні методи одержання СЦ, які ґрунтуються на взаємодії целюлози із сірчаною кислотою в присутності аліфатичних спиртів, інертних розріджувачів і поверхнево-активних речовин неіоногенного типу ОП-10 (10.6), а також на взаємодії лужної целюлози з фторсульфонатами (10.7).

Перший метод включає наступні стадії: приготування сульфатуючої суміші перемішуванням сірчаної кислоти, спиртового розчину ОП-10 і гасу при температурі 0—5°C; перемішування сульфатуючої суміші з целюлозою при 5°C протягом 2—4 год; нейтралізація готового продукту порошкоподібним карбонатом натрію; сушіння, подрібнення, пакування.

Ступінь заміщення СЦ залежить від співвідношення сірчана кислота: целюлоза, температури і тривалості процесу сульфатування.

Одержання сульфатів целюлози з використанням твердого сульфатуючого реагенту - фторсульфонату натрію - може бути в принципі здійснено тими ж методами, що й одержання КМЦ.

Суспензійний метод. Целюлоза (порошкоподібна, різані целюлозні аркуші) перемішується з етиловим спиртом і бензолом при модулі 15:1, обробляється водним розчином їдкого натру при перемішуванні протягом 40 хв за температури 20 °С, а потім твердим фторсульфонатом натрію чи амонію. Суспензія перемішується спочатку протягом 15 хв при температурі 20 °С, потім нагрівається до 60 °С і перемішується ще протягом 3-4 год.

Отриманий продукт відфільтровують, нейтралізують (наприклад, оцтовою кислотою), висушують і упаковують.

Паралельно реакції сульфатування протікає гідроліз фторсульфонату натрію з утворенням сульфату та фториду натрію.

Підвищення температури призводить до значного збільшення швидкості сульфатування.

Сульфатування целюлози фторсульфонатом натрію протікає ефективніше, ніж фторсульфонатом амонію. Це пов'язано з тим, що фторсульфонат натрію стійкіший до гідролітичної дії водного розчину їдкого натру, ніж фторсульфонат амонію.

Ступінь заміщення СЦ регулюється зміною співвідношення целюлози і фторсульфонату натрію.

Максимальний ступінь заміщення досягається за вмісту 55 ваг. % етилового спирту і 45 ваг. % бензолу та мольному співвідношенні целюлоза: вода = 1:10.

Класичний метод. Сульфїтна целюлоза обробляється в прес-ванні розчином їдкого натру (330 г/л) за температури 18—20 °С протягом 1 год, віджимається до 2,7-кратного збільшення маси целюлози, подрібнюється в апараті періодичної дії протягом 2 год за температури 16—17 °С, а потім перемішується з фторсульфонатом натрію.

Властивості. Сульфати целюлози можуть бути отримані як у формі кислоти (Н-СЦ), так і у формі різних солей. Найбільше

значення має натрієва сіль сульфату целюлози Na-СЦ, що являє собою білу тверду речовину (порошкоподібну чи волокнисту) без запаху з насипною щільністю 480-720 кг/м³.

H-СЦ — сильна кислота. Вона і її солі нерозчинні в низькомолекулярних спиртах і кетонах. Солі лужних металів і амонію зі ступенем заміщення до 10 розчиняються в 6%-му розчині їдкого натру при заморожуванні, зі ступенем заміщення до 20 — за кімнатної температури; солі зі ступенем заміщення вище 30 розчинні у воді.

Розчинність СЦ у воді і розчинах лугів залежить від СП, СЗ і рівномірності розподілу замісників. У водних розчинах H-СЦ і її солі виявляють властивості поліелектролітів.

Внаслідок дії розведених розчинів кислот і лугів за кімнатної температури, а також ультрафіолетових променів не відбувається гідроліз СЦ. При кип'ятінні з 5%-им розчином HCl протягом 1,5 год відбувається відщеплення сульфатних груп. При нагріванні водних, лужних і особливо кислих розчинів Na-СЦ у присутності кисню повітря відбувається розрив глікозидних зв'язків.

Використовується сульфати целюлози, як і водорозчинні похідні целюлози: для покриття паперу з метою надання йому певних властивостей, як загущувач у косметичній і фармацевтичній промисловості, як добавка до мийних засобів та ін.

10.3 Нітрати целюлози

Нітрати целюлози - це естери целюлози і азотної кислоти. Це - найстаріші похідні целюлози, які були одержані Браконе у 1832 і Пелуз в 1838 р. обробленням бавовни, паперу, деревних волокон концентрованою азотною кислотою. У 1845р. Шенбайн використав для нітрування суміш азотної і сірчаної кислот.

Утворення нітратів целюлози відбувається за рівнянням:



У залежності від складу нітруючої суміші й інших умов реакції одержують продукти з різним ступенем нітрування і, отже, з різними властивостями.

Ступінь нітрування целюлози зазвичай виражається або через ступінь заміщення γ , або характеризується відсотковим вмістом азоту. Іноді для характеристики ступеня нітрування використовують кількість мілілітрів оксидів азоту, що виділяються з одного грама нітрату целюлози.

Ступінь заміщення нітратів може змінюватися від нуля до максимального (вміст азоту 14,14%), відповідно до цього змінюються і властивості одержуваних продуктів.

Промислове значення мають нітрати зі вмістом азоту 10...13,5 %.

Найбільш розповсюджена система класифікації нітратів за розчинністю в суміші спирту з діетиловим етером.

У табл. 10.1 наведені основні типи нітратів целюлози, які мають промислове застосування.

Основні властивості нітратів целюлози, які визначаються ступенем заміщення і ступенем полімеризації, залежать від складу нітруючої суміші, модуля ванни, температури і тривалості обробки.

Склад нітруючої суміші. Нітрування проводиться потрібною сумішшю: азотна кислота - сірчана кислота - вода. Процес зворотний, тому чим менше води у суміші, тим повніше і швидше іде реакція. За вмісту води більше 25% реакція не йде зовсім. Для зв'язування води вводять сірчану кислоту, яка утворює гідрати. Однак, це уповільнює реакцію і зменшує вміст азоту у кінцевому продукті. Підвищення кількості сірчаної кислоти знижує і в'язкість нітратів, особливо за підвищення температури процесу.

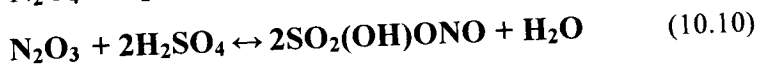
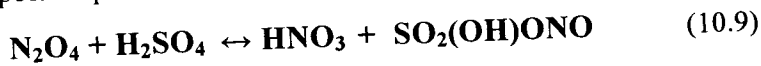
Таблиця 10.1 - Основні типи нітратів целюлози

| Назва | Вміст азоту, % | Розчинники | Застосування |
|---------------|-------------------|---|--|
| Колоксилін | 11,5...12,0 | Суміш спирту і діетилового етеру, ацетон | Лаки, целулоїд, плівки, нітрогліцеринові порохи |
| Піроксилін №2 | 12,05...12,4 | Ацетон; у суміші спирту і діетилового етеру розчиняється не менше 90% | У суміші з піроксиліном №1 для піроксидових порохів |
| Піроколодій | 12,6 ± 0,1 | У суміші спирту і діетилового етеру розчиняється не менше 95%; ацетон | Для піроксидових порохів замість суміші піроксилінів №1 і №2 |
| Піроксилін №1 | 13,0...13,5 | Ацетон; у суміші спирту і діетилового етеру розчиняється 5...10% | У суміші з піроксиліном №2 для піроксидових порохів |

Збільшення змісту азотної кислоти при постійному вмісті води різко підвищує в'язкість нітрату целюлози.

У технічних нітруючих сумішах крім води, сірчаної й азотної кислот присутні ще й оксиди азоту, які попадають у суміш з технічною азотною кислотою.

Оксиди азоту в сумішах з малим вмістом води реагують із сірчаною кислотою з утворенням азотної і нітрозилсірчаної кислот:



У присутності великих кількостей води реакція (10.10) зрушується вліво й у суміші міститься N_2O_3 у вільному стані. Цей оксид призводить до деструкції целюлози і знижує ступінь заміщення, тому необхідно знижувати вміст води в нітруючій суміші.

Модуль ванни. Чим менше відношення суміші до целюлози, тим більше води у відпрацьованій суміші, і тим сильніше зрушується реакція вліво. Щоб реакція протікала рівномірно, необхідно підтримувати склад суміші, за можливості, постійним протягом процесу. В той же час, великий модуль ванни знижує продуктивність процесу і збільшує втрати сировини. Зазвичай використовують модуль 50:1.

Тривалість обробки. Тривалість обробки целюлози нітруючої сумішшю визначається як цільовим призначенням нітрату, так і щільністю целюлози, складом нітруючої суміші, температурою реакційної суміші.

Тривалість обробки залежить також і від потрібної в'язкості готового продукту: чим нижча в'язкість, тим більше потрібно часу для обробки. Однак зниження в'язкості не завжди досягається збільшенням тривалості нітрування. У тих випадках, коли треба одержати дуже низьков'язкий продукт, проводиться спеціальна операція зниження в'язкості.

Температура. Підвищення температури збільшує швидкість усіх реакцій, що протікають у цих умовах. Так, за температури 0°C і тривалості 30 хв у целюлозі досягається

вміст азоту 10,71%, а за температури 40°C за той ж час — 13,07%. Однак, підвищення температури не збільшує кінцевого ступеня заміщення, який визначається складом нітруючої суміші.

Швидкість реакцій гідролізу і деструкції за рахунок окиснення також збільшується при підвищенні температури, що призводить до зниження виходу нітратів целюлози.

Режими нітрування бавовняної целюлози для одержання різних типів нітратів наведені в табл. 10.2.

Таблиця 10.2 - Режими нітрування бавовняної целюлози

| Тип нітрату целюлози | Склад кислотної суміші, % | | | Тривалість нітрування, хв | Температура, °C |
|-----------------------|---------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------|
| | H ₂ O | HNO ₃ | H ₂ SO ₄ | | |
| Піроксилін № 1 | 9,5 | 22,5 | 68,0 | 30 | 20 |
| Піроксилін № 2 | 14,5 | 22,5 | 63,0 | 30 | 30...40 |
| Колоксилін динамітний | 20,5 | 22,5 | 57,0 | 60 | 40 |

Розроблено багато методів нітрування целюлози, які відрізняються за технологією та апаратурним оформленням. Нітрати целюлози можна одержувати гомогенним і гетерогенним способами періодичним чи безперервним режимом.

У гомогенному способі нітруюча суміш містить будь-який розчинник нітрату целюлози і реакція закінчується в гомогенному середовищі, після чого іде операція висадження продукту з розчину з наступними промиванням й іншими операціями.

У гетерогенному способі протягом всього процесу одержання нітратів зберігається волокниста структура вихідної целюлози, для чого процес проводять у відсутності розчинника. Гетерогенний спосіб знайшов найбільш широке промислове застосування.

Схема періодичного процесу одержання нітратів целюлози показана на рис.10.1.

Виробничий цикл складається із наступних операцій: підготовки сировини, нітрування, віджимання, стабілізації, зниження в'язкості, зневоднювання.

Підготовка сировини. Для нітрування використовується як бавовняна, так і деревна целюлоза високого ступеня очищення. Велике значення має в'язкість целюлози, тому що від цього показника залежить в'язкість одержуваного нітрату. Целюлоза повинна бути гідрофільною, щоб швидко і рівномірно змочувалася нітруючою сумішшю.

Для підвищення продуктивності апаратів целюлоза використовується не у виді пухкої маси з моноволокон, а у вигляді паперу чи папки різної щільності або маси, що складається з окремих джгутиків.

Папір чи папку перед завантаженням зазвичай подрібнюють — розрізають на дрібні шматочки розміром 2×2 мм чи розривають на шматки неправильної форми, які потім розпушують на вовчках 4. Розпушена целюлоза має вигляд джгутиків різної щільності. Чим щільніші джгутики, тим повільніше йде нітрування і вихід нітратів знижується.

Для приготування нітруючої суміші вихідні компоненти зливають у змішувач і перемішують, після чого суміш аналізують і, у разі потреби, коригують її склад. Перед зливанням у нітратор температуру суміші доводять до необхідної за регламентом.

Нітрування целюлози. Нітрування целюлози здійснюється в нітраторах, що являють собою вертикальні

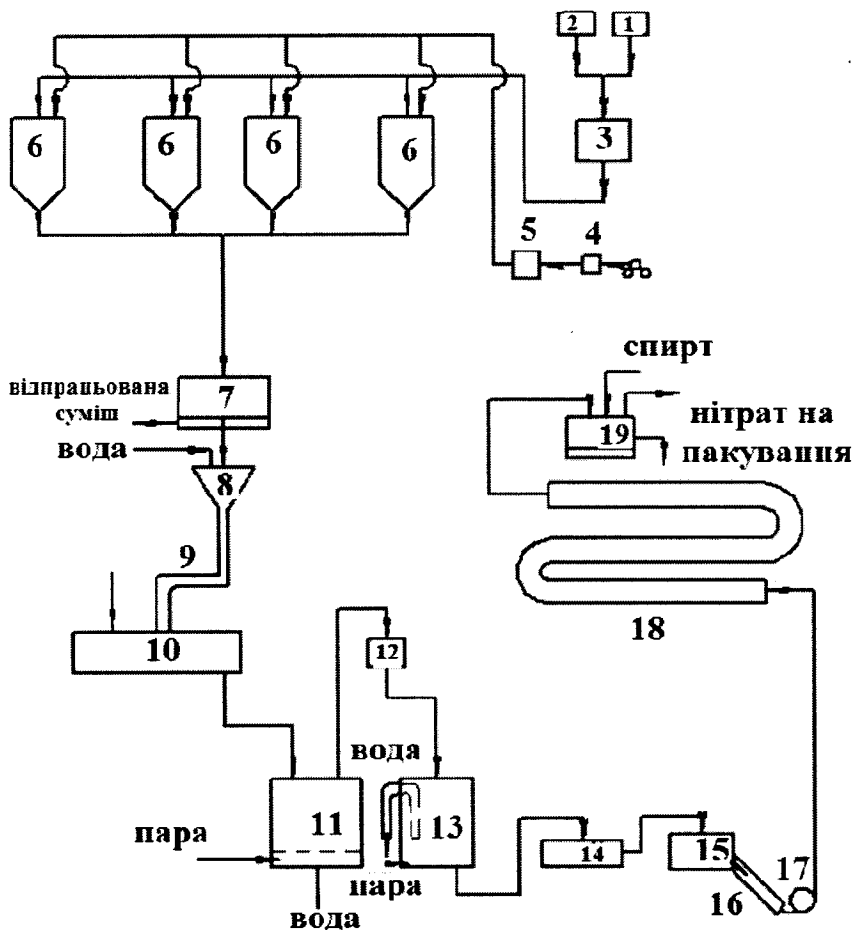


Рис.10.1.- Схема періодичного процесу одержання нітратів целюлози:

1 - ємність для азотної кислоти; 2 - ємність для сірчаної кислоти; 3 - ємність для нітруючої суміші; 4 - розрихлювач; 5 - сушарка; 6-нітратори; 7 - центрифуга; 8 - апарат для змивання; 9 - масопровід; 10-басейн для перемішування; 11 - чан для гарячого промивання; 12-подрібнювач; 13 - лавер; 14 - змішувач; 15 - сито; 16-жолоб; 17-масний насос; 18 - трубчатий автоклав; 19-центрифуга

ємності з еліптичним перерізом, оснащені двома мішалками, котрі обертаються в протилежні сторони. Днище апарата — конічне, з'єднане з трубою для зливу реакційної маси в центрифугу. Чотири нітратори розташовуються поряд й обслуговуються однією центрифугою.

У нітратори 6 завантажують кислотну суміш з ємності 3 і через люк у кришці апарата - целюлозу.

Віджимання. По закінченні нітрування реакційну масу трубопроводом переводять у центрифугу 7, де відбувається віджимання нітруючої суміші.

З центрифуги через нижній отвір волокно скидається в змивний апарат 8, що являє собою велику лійку, а звідти масопроводом 9 разом з водою направляється в проміжний басейн — «мутильник» 10, звідки надходить на стабілізацію.

Стабілізація нітратів целюлози. Нітрати целюлози— сполуки дуже нестійкі, стабільність їх зменшується з підвищенням вмісту азоту. При розкладанні цих продуктів виділяється велика кількість газів, що призводить до вибухів. Особливо легко розкладаються нітрати в сухому стані при підвищеній температурі. Однією з причин розкладання є присутність різних домішок, особливо неорганічних кислот, що залишилися в продукті після нітрування. Інша причина — утворення змішаних нітросульфоефірів целюлози при нітруванні сумішшю азотної і сірчаної кислот. Наявність навіть невеликих кількостей сульфогруп різко знижує стабільність нітратів целюлози. Для підвищення стійкості нітрати целюлози піддають стабілізації, яка складається з трьох операцій: промивання, подрібнювання, остаточна стабілізація.

Гаряче промивання водою, розбавленими розчинами кислот і лугів проводиться для видалення утримуваних волокном неорганічних кислот, руйнування естерів сірчаної кислоти і видалення азотнокислих ефірів нижчих цукрів.

Промитий нітрат целюлози вивантажують з апарату і подають на наступну операцію стабілізації - подрібнювання, яке проводиться для кращого видалення неорганічних кислот із всього об'єму волокна. Для нейтралізації залишків кислот в апарат додають соду. Для подрібнення можуть застосовуватися різні апарати періодичної і безперервної дії.

Остаточна стабілізація досягається промиванням подрібнених нітратів целюлози підігрітою водою в лаверах, що являють собою циліндричні вертикальні апарати з мішалками. У дні апарата є отвір для спуску маси. У лаверах може проводитися відстоювання волокна, вода видаляється з апарата зверху за допомогою сифонного пристрою. До дна лавера підведений трубопровід для подачі гострої пари.

У лавер заливають гарячу воду з температурою 90...95 °С і завантажують нітрат целюлози, після чого подають гостру пару. Модуль ванни 8...10. Промивання ведуть з безупинним перемішуванням протягом 2...3 год, після чого мішалку зупиняють, волокно осідає на дно апарата, а воду за допомогою сифонного пристрою видаляють через верхню частину апарата.

У такий спосіб проводять 5...7 гарячих промивань і кілька холодних. У результаті стабілізації вміст сірчаної кислоти в нітратах целюлози знижується з 1 до 0,05%.

Відмитий нітрат целюлози подають у змішувачі, де усереднюють кілька партій, що надходять з лаверів. Змішувачі являють собою великі резервуари з мішалками. 10%-а суспензія, що надійшла з лаверів, перемішується протягом декількох годин. Потім розведену водою суспензію пропускають через спеціальні сита, де затримуються нездрібнені частки нітратів целюлози і великих домішок.

Зниження в'язкості. Для одержання низьков'язких продуктів нітрата целюлози піддають обробці водою з температурою вище 100 °С під тиском у трубчастих

автоклавах, які являють собою труби невеликого діаметра (~10 см) довжиною 1200 м, оснащені паровою сорочкою для обігріву.

Зневоднювання. Готовий продукт зневоднюється центрифугуванням і потім на центрифuzі кілька разів промивається етиловим спиртом до повного витіснення води. Нітрат віджимається до вмісту спирту 25...30%. Продукт упаковують у герметичні металеві коробки.

Властивості нітратів. Технічні нітрати целюлози неоднорідні за молекулярною масою і за ступенем заміщення. В залежності від цього змінюються і властивості.

Розчинність залежить від вмісту азоту. Нітрати з однаковим ступенем заміщення, але одержані різними способами, розчиняються по-різному.

Крім ступеня заміщення, на розчинність нітратів впливає і молекулярна маса: чим нижча, тим краща розчинність. Має значення також і ступінь подрібнення. Розчинність залежить і від температури, причому для кожного розчинника вона своя.

Крім зазначених у табл.10.1 розчинників, є ще ряд речовин, у яких розчиняються нітрати целюлози. До них відносяться етилацетат, амілацетат та ін.

Окрім рідких розчинників є речовини, з якими нітрати повністю суміщуються, утворюючи в'язку масу (суміш камфари зі спиртом).

В'язкість розчинів нітратів целюлози залежить від ступеня полімеризації і може змінюватися в часі, причому як у ту, так і в іншу сторону. Зниження в'язкості пояснюється більш повним дезагрегуванням молекулярних утворень, а підвищення в'язкості - гелеутворенням.

Нітрати целюлози стійкі до дії розведених кислот навіть при підвищених температурах. За цих умов не відбувається ні деполімеризації, ні відщеплення нітратних груп. У

концентрованих мінеральних кислотах нітрати деполімеризуються і втрачають нітратні групи.

Під дією лугів нітрати целюлози легко руйнуються. При цьому відбуваються денітрація й окиснення целюлози, у результаті яких утворюються прості продукти - азотовмісна кислота, діоксид вуглецю, мурашина і щавлева кислоти, цукроподібні речовини й ін. Дуже сильну дію мають їдкі луги, деякі аміни, сірчистий натрій, менш сильно діє аміак. Содові розчини впливають менше і застосовуються у виробництві для стабілізації, тому що легко руйнують нестійкі домішки.

До дії окисників нітрати целюлози так само стійкі, як і до дії кислот. Ця властивість використовується для вибілювання нітратів целюлози. З цією метою застосовуються кислі розчини хлорнуватої кислоти, хлорна вода і розчини перманганату калію.

Більшість відновників впливає на нітрати так же, як і луги, тобто відбувається денітрація і регенерується целюлоза. Однак ця реакція супроводжується окисно-відновними процесами, у результаті чого відбувається деструкція целюлозної молекули.

Нітрати целюлози гідролізуються у вологій атмосфері. Гідроліз супроводжується реакціями окиснення і відновлення, у результаті яких утворюється велика кількість низькомолекулярних сполук.

За інтенсивної і тривалої дії світла нітрати целюлози поступово розкладаються з утворенням газоподібних продуктів розкладання. Знижується механічна міцність, в'язкість, погіршується розчинність, відбувається пожовтіння.

Нітрати целюлози здатні до самовільного автокаталітичного розкладу. При розкладанні виділяються оксиди азоту. Стійкість нітратів різко знижується у присутності домішок.

Нітрати з вмістом азоту 10,5...12,5%-колоксиліни-використовуються для виготовлення етролів, лаків, емалей, плівок та пластмаси - целулоїду.

Нітрати целюлози з вмістом азоту 12,5...13,5% - піроксиліни легко розкладаються з вибухом і застосовуються у виробництві порохів.

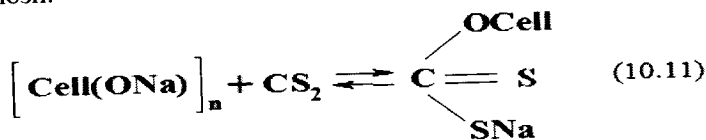
Нітрат з вмістом азоту 13,6...14,14% одержують з великими складнощами, тому у промисловості не виробляється.

Останніми роками нітрати з різним ступенем заміщення знаходять застосування як біологічні мембрани, детектори іонізуючого випромінення, тест-діагностики різних захворювань, компоненти композиційних складів, які працюють в умовах високих температур, УФ- та γ -випромінювання.

10.4 Ксантогенати целюлози

Ксантогенат целюлози - це натрієва сіль целюлозо-ксантогенової кислоти (складного кислого ефіру целюлози і дітіовугільної кислоти), який є напівпродуктом виробництва віскозного волокна і плівки.

Дією на лужну целюлозу сірковуглецю відбувається процес етерифікації, у результаті чого утворюється ксантогенат целюлози:



ксантогенат целюлози

Ксантогенат розчинний у 4...6%-му розчині NaOH. Отриманий розчин називають віскозою (віскозним розчином). З цього розчину і формують волокна чи плівки.

Як сировину для виробництва віскозного волокна зазвичай використовують деревну облагороджену целюлозу з високим вмістом α -целюлози (не менше 89%, а для кордного волокна 90...95%, з низькою зольністю, порівняно невисокою в'язкістю (СП 800—1000) і однорідну за молекулярною масою).

Віскозне волокно одержують періодичним чи безперервним способом. Технологічний процес включає наступні основні стадії: 1) підготовку целюлози до мерсеризації, що полягає в кондиціонуванні по вологості; 2) одержання лужної целюлози (мерсеризацію); 3) подрібнення лужної целюлози; 4) переддозрівання лужної целюлози; 5) ксантогенування; 6) розчинення ксантогенату целюлози; 7) дозрівання віскозного розчину; 8) фільтрування і видалення повітря з розчину віскози; 9) формування волокна (прядіння) чи плівки.

Процес мерсеризації полягає у обробленні целюлози розчином NaOH концентрацією не менше 16%.

Набрякання целюлози в лугові, що відбувається під час мерсеризації, сприяє рівномірній дифузії усередину волокна O_2 під час переддозрівання і CS_2 під час ксантогенування. Крім того, під час мерсеризації низькомолекулярні фракції целюлози і домішки геміцелюлоз розчиняються і вимиваються під час віджимання лужної целюлози.

Оскільки формування (прядіння) віскозного волокна проводять з розчину ксантогенату в лугові, для одержання цілком розчинного ксантогенату целюлози необхідно одержання продукту, у якому розірвана значна кількість водневих зв'язків між молекулами, що і досягається мерсеризацією целюлози у 16-18%-му розчині NaOH.

Переддозрівання лужної целюлози. Одержану лужну целюлозу подрібнюють до пухкої маси. Ця операція проводиться для прискорення дифузії кисню і сірковуглецю в

наступних процесах переддозрівання і ксантогенування. Завдяки інтенсивному механічному впливові і контактів з повітрям відбувається механічна і, головним чином, окисна деструкція целюлози, у результаті чого зменшується її молекулярна маса.

Віскозна сульфітна целюлоза має СП 800—1000. При такому високому СП неможливо одержати віскозу, що добре фільтрується, тому що в'язкість її буде занадто велика. Тому для одержання прядильного розчину необхідної в'язкості штучно знижують середній СП. З цією метою і проводиться переддозрівання лужної целюлози. СП частково знижується ще до переддозрівання в процесі мерсеризації (до 750—900) і при подрібнюванні целюлози (до 700).

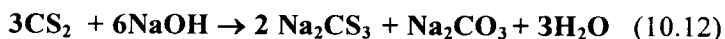
Процес переддозрівання полягає в більш-менш тривалому витримуванні подрібненої лужної целюлози в контакт з повітрям. При цьому відбувається додаткова окисна деструкція целюлози для зниження середньої молекулярної маси і її вирівнювання, що необхідно для регулювання в'язкості віскозного прядильного розчину. Для текстильних волокон СП знижують до 450—550. У випадку одержання високоміцних волокон (для корду) деструкцію целюлози при переддозріванні значно зменшують. У результаті процесу переддозрівання збільшується молекулярна однорідність целюлози.

Ксантогенування. Реакція утворення ксантогенату оборотна (10.11). Під дією надлишку NaOH , що є в лужній целюлозі, може відбуватися зворотний процес часткового омилення ксантогенату целюлози, що утворився.

У залежності від умов реакції і кількості сірковуглецю можуть бути отримані продукти будь-якого ступеня етерифікації (аж до $\gamma=300$). У виробництві віскозного волокна обмежуються одержанням ксантогенату з $\gamma=50\div 60$, тобто з мінімальним ступенем етерифікації, що забезпечує

розчинення ксантогенату і збереження віскозного розчину після дозрівання. При одержанні такого продукту витрата CS_2 складає приблизно 30—35% від маси целюлози. Теоретично для утворення ксантогенату з $\gamma=50$ потрібно 23,4% CS_2 від маси целюлози. Фактично витрачається більша кількість CS_2 , тому що частина його йде на побічні реакції з NaOH , у результаті чого утворюються тіокарбонати.

Склад побічних продуктів міняється в залежності від умов проведення реакції ксантогенування. Чим більше лугу в лужній целюлозі, вища температура і більша тривалість ксантогенування, тим більше утвориться побічних продуктів. Основним побічним продуктом є тритіокарбонат натрію, який надає ксантогенату яскраве жовтогаряче забарвлення:



За звичайних умов проведення процесу ксантогенування на утворення побічних продуктів витрачається 25...30% загальної кількості CS_2 .

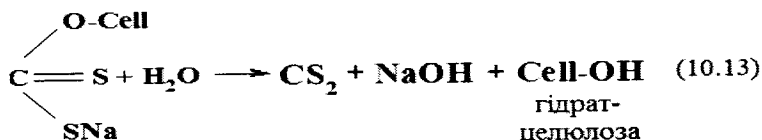
Під час ксантогенування відбувається додаткова деструкція целюлози за рахунок окиснення повітрям. Однак на цій стадії процесу молекулярна маса целюлози знижується незначно (СП після ксантогенування 350-400); деяке зниження СП відбувається і у процесі дозрівання віскози. Зазвичай у готового текстильного волокна $\text{СП} = 350 \dots 375$, а у високоміцного корду 450...500 і вищий. Подальше зниження СП призводить до значної втрати міцності.

Розчинення ксантогенату і дозрівання віскози. Одержаний ксантогенат целюлози розчиняють у лугові такої концентрації, щоб в отриманому розчині (віскозі) вміст целюлози складав 6,5...9,0%, а вміст NaOH - 5,5...7,5%.

Отриману віскозу далі піддають дозріванню. Це специфічний процес, що являє собою комплекс хімічних і фізико-хімічних змін.

Хімічні процеси при дозріванні віскози зводяться, в основному, до поступового часткового гідролізу ксантогенату (омилення) під дією води.

Реакцію повного гідролізу можна виразити рівнянням:



Під час дозрівання гідроліз йде лише частково, що призводить до зниження середнього ступеня заміщення. Швидкість гідролізу ксантогенату залежить від концентрації NaOH і целюлози в розчині та від температури. Сірковуглець, який виділяється при частковому омиленні ксантогенату, реагує з NaOH з утворенням тіокарбонатів і інших сірчистих сполук.

Формування (прядіння) віскозного волокна. Розчин віскози після дозрівання кілька разів фільтрують, а потім вакуумують для видалення повітря. Далі цей розчин продавлюють через фільтри з отворами діаметром близько 0,03 мм в осаджувальну ванну (застосовують головним чином однованний і двохванний способи формування).

Під час формування волокна протікають наступні процеси:

1) нейтралізація NaOH і осадження у вигляді ниток ксантогенату;

2) дегідратування отриманих ниток, зниження ступеня їх набрякання;

3) омилення ксантогенату целюлози і регенерування целюлози (утворення гідратцелюлози). При цьому нитки витягають для додання необхідної міцності й еластичності волокну.

В однованному способі формування осаджувальна ванна містить два основних компоненти: кислоту - для омилення ксантогенату і сіль для регулювання процесу коагуляції. Зазвичай застосовують сірчану кислоту. Кислота цілком розкладає ксантогенат і перетворює його в гідратцелюлозу.

Поряд з омиленням ксантогенату нейтралізуються також вільний NaOH і розкладаються побічні продукти у розчині (тритіокарбонат натрію). При цьому виділяються CS_2 , H_2S .

За відсутності солей, тобто дією тільки однієї кислоти, процес формування протікає дуже швидко і нерівномірно, з різною швидкістю у зовнішніх і внутрішніх шарах волокна. Одержане волокно має неоднорідну структуру і низькі механічні властивості, оскільки при формуванні волокно можна достатньо витягнути через гідратцелюлозну плівку на поверхні волокна.

Для рівномірного формування в осаджувальну ванну додають сіль – сульфат натрію, частково сульфат амонію і сульфат магнію. Сіль знижує набухання сформованого волокна. Чим менша ступінь набухання волокна, тим щільніше буде волокно і рівномірніша його структура.

На формування волокна, крім складу ванни впливають інші фактори: температура (45-50 °C), довжина шляху нитки у ванні, швидкість циркуляції ванни, склад і властивості віскози. На якість волокна впливає витягування ниток. У волокні, сформованому без витягування, зберігається хаотичне, неорієнтоване розміщення макромолекул целюлози. Таке волокно має низьку міцність, особливо у вологому стані. При витягуванні відбувається орієнтація макромолекул вздовж волокна і в результаті підвищуються

його механічні властивості. Підвищена міцність кордної нитки у порівнянні з текстильною досягається значним витягуванням нитки за підвищеної температури (90-95⁰) і введенням в осаджувальну ванну до 6...8% сульфату цинку.

Властивості віскози. За складом віскозне волокно являє собою гідратцелюлозу, тому воно порівняно нестійке до дії кислот і розведених лугів у присутності кисню, але стійке до дії органічних розчинників. Значним недоліком текстильного віскозного волокна є невисока міцність в мокром стані.

Віскозні нитки випускають у вигляді філаментних ниток чи штапельного волокна. Філаментні нитки складаються з великої кількості поодиноких тонких довгих волокон. Вони підрозділяються на текстильні і технічні (кордне волокно, яке використовується для виробництва автомобільних шин і транспортерних стрічок). Штапельне волокно являє собою короткі відрізки одиночних тонких волокон (штапельки).

Крім волокна, з віскозного розчину одержують гідратцелюлозну плівку — целофан.

Для його формування застосовують фільтру у вигляді горизонтальної щілини. Формування целофанової плівки відбувається шляхом коагуляції і наступного хімічного розкладання ксантогенату целюлози. У процесі цих операцій регенованої целюлозі надають форму довгої тонкої полотни. Отриману після двосторонньої коагуляції плівку ретельно промивають, звільняють від сірки, що утворилася при розкладанні ксантогенату, і в разі потреби вибілюють. Потім знову багаторазово промивають, пластифікують і висушують.

Целофанова плівка стійка до жирів, має низьку газопроникність. Недоліком її є підвищена гігроскопічність і здатність набухати у воді. Для підвищення вологостійкості і поліпшення експлуатаційних властивостей плівки покривають лаком.

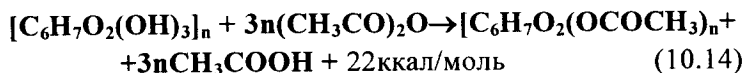
З віскози одержують також штучну губку, ковбасне упакування, штучну шкіру та ін.

10.5 Ацетати целюлози

Ацетати целюлози — складні оцтовокислі ефіри целюлози, що одержують взаємодією целюлози з оцтовим ангідридом. Вперше ацетати целюлози були відкриті в 1869 р. французьким хіміком Шутценбергером.

Реакція ацетилювання протікає за рівнянням:

каталізатор



Процес екзотермічний і тому під час реакції слід відводити тепло.

У процесі одержання ацетатів целюлози виконуються наступні основні операції: активація целюлози, ацетилювання, гідроліз, виділення і промивання продукту, сушіння й упакування, регенерація відпрацьованих сумішей.

Під час ацетилювання активована целюлоза піддається впливу оцтового ангідриду в присутності каталізаторів і речовин, що не вступають у реакцію, але які або розчиняють продукт, що утвориться, або, навпаки, стабілізують його вихідну форму - волокно.

Поряд з ацетилюванням відбувається деструкція целюлозних макромолекул, при цьому знижується в'язкість розчинів одержуваного продукту. Деструкція залежить від температури, тому процес проводять за заданим температурним режимом і закінчують при досягненні необхідної в'язкості розчинів. Для припинення деструкції

каталізатори нейтралізують чи видаляють іншими способами.

Гідроліз — відщеплення зв'язаної оцтової кислоти до заданого вмісту її в ацетаті целюлози — проводиться в тому випадку, коли потрібно одержати неповністю заміщений продукт. Спосіб гідролізу залежить від способу одержання ацетатів целюлози.

У процесі регенерації відпрацьовані суміші, що залишилися після виділення продукту, розділяються на вихідні компоненти, очищаються і знову повертаються в виробництво чи надходять у продаж.

Відходами виробництва є стічні води, забруднені кислотами, розріджувачами і солями, і кубові залишки з відділення регенерації відпрацьованих сумішей.

Способи одержання триацетату целюлози (ТАЦ) поділяються на гомогенні і гетерогенні; кожний з них може бути оформлений у вигляді періодичного, безперервного чи напівбезперервного процесів.

Ацетилювання целюлози. Кінетика реакції і її механізм залежать від властивостей вихідної целюлози, складу ацетилюючої суміші, природи і кількості каталізатора, температурного режиму, модуля ванни.

Склад суміші. Сюди входять обов'язкові компоненти: оцтовий ангідрид, оцтова кислота і каталізатори; крім них часто вводяться неполярні інертні розчинники, вибір яких залежить від типу процесу — для гомогенних процесів використовуються речовини, що розчиняють ТАЦ, для гетерогенних - які не розчиняють.

Оцтовий ангідрид - основний ацетилюючий агент. Звичайно в ацетилюючій суміші він присутній у надлишку стосовно целюлози. Від його вмісту залежить швидкість реакцій ацетилювання і деструкції макромолекул ТАЦ.

Оцтова кислота в ацетилюючій суміші присутня навіть у тому випадку, коли її спеціально не вводять. Вона залишається на волокні після активації, утворюється в результаті реакції ацетилювання і при гідролізі оцтового ангідриду вологою целюлози і технічний ангідрид завжди містить деяку кількість оцтової кислоти.

Оцтова кислота є розчинником ТАЦ і в гомогенному процесі може використовуватися для цієї мети. Показана пряма участь оцтової кислоти в процесах як ацетилювання, так і деструкції ацетатів целюлози. Так, при збільшенні вмісту її в суміші зменшується швидкість ацетилювання. Такий же характер дії її виявляється в процесі деструкції.

Розчинниками можуть бути будь-які нейтральні речовини, що змішуються з оцтовою кислотою й оцтовим ангідридом і не вступають у реакцію з ними і каталізаторами. У промисловому виробництві ТАЦ найбільше застосування знайшли бензол, чотирихлористий вуглець, ксилол - для гетерогенного процесу - і метиленхлорид - для гомогенного.

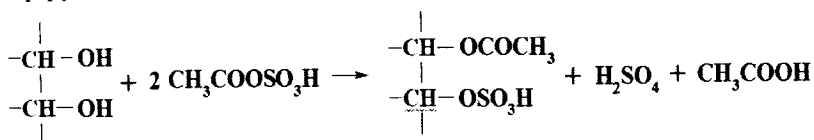
Каталізаторами ацетилювання є неорганічні кислоти - сірчана і хлорна і їх суміші.

Основними реакціями є наступні:

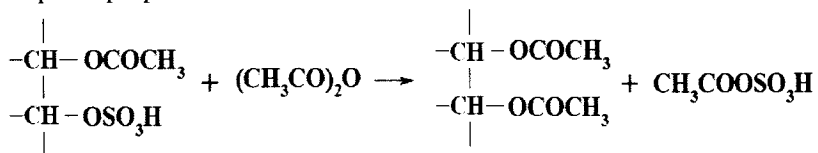
1. Взаємодія сірчаної кислоти з оцтовим ангідридом з утворенням ацетилсірчаної кислоти:



2. Реакція ацетилсірчаної кислоти з гідроксильними групами целюлози з утворенням змішаного ефіру:



3. Заміщення сульфогрупи змішаного ефіру ацетильною групою у присутності оцтового ангідриду, тобто реакція переетерифікації:



Сульфоацетат целюлози, який утворюється, має гарну розчинність у суміші оцтового ангідриду й оцтової кислоти, кращу навіть, ніж ацетат целюлози. Причому відбувається настільки сильне набування волокна, що може утворитися гель. Через це сірчана кислота застосовується, в основному, для гомогенного ацетилювання.

Сірчана кислота каталізує і процес деструкції целюлозних макромолекул, особливо на початку ацетилювання, поки не утворився ацетат, після чого розпад макромолекул сильно уповільнюється.

Хлорна кислота була вперше застосована як каталізатор ацетилювання в 1929 р. Вивчаючи її властивості, Крюгер і Чирч припустили, що кислота утворює з оцтовим ангідридом і целюлозою активний комплекс, що і ацетилює целюлозу. Ряд інших дослідників вважають, що хлорна кислота вступає в реакцію з оцтовим ангідридом, утворюючи ацетилперхлорат, що і є ацетилюючим агентом.

На відміну від сірчаної, хлорна кислота сорбується целюлозою з ацетилюючої суміші без утворення хімічної сполуки.

Волокна з ацетатів в ацетилюючій суміші з хлорною кислотою набухають менше, ніж з сірчаною. Тому в цих сумішах у присутності розчинника форма волокна зберігається, тобто здійснюється гетерогенне ацетилювання.

Застосування хлорної кислоти в гомогенному процесі ацетилювання ускладнене через те, що утворюються так звані «сиропи», схильні до желатинизації, значно в меншій мірі це відбувається при використанні сірчаної кислоти.

Ацетилювання з хлорною кислотою проходить практично до кінця, при цьому утворюється повністю заміщений термостабільний продукт.

У виробництві часто застосовують суміш хлорної і сірчаної кислот, використовуючи переваги обох каталізаторів. Так, у гетерогенному ацетилюванні ведеться з хлорною кислотою майже до повного заміщення гідроксильних груп і тільки потім додається невелика кількість сірчаної кислоти. При цьому використовується властивість сірчаної кислоти утворювати з целюлозою сульфоефіри, що мають кращу розчинність, ніж ацетати. Непроацетильовані з хлорною кислотою ділянки целюлози, що навіть у дуже невеликій кількості погіршують однорідність розчинів, у присутності сірчаної кислоти етерифікуються і набувають розчинності. Розчини ТАЦ у цьому випадку стають повністю однорідними.

У гомогенному процесі ацетилювання починається із сірчаною кислотою і на визначеному етапі вводиться хлорна кислота для прискорення процесу і підвищення якості розчинів.

Температура. Реакція ацетилювання — екзотермічна, тому необхідно регулювати температуру процесу. Відомі різні способи регулювання температури:

- 1) подача охолодного агента в сорочку апарата;
- 2) охолодження ацетилюючої суміші перед завантаженням в ацетилятор до мінусових температур;
- 3) збільшення модуля ванни;
- 4) введення в ацетилюючу суміш компонента, який легко випаровується в гомогенному способі виробництва;

5) циркуляція ацетилюючої суміші через холодильник і ацетилятор при гетерогенному способі виробництва.

Температура реакції визначає і швидкість деструкції ТАЦ, а, отже, і загальну тривалість процесу та якість продукту.

Модуль ванни впливає на швидкість реакції та якість продукту. Чим вищий модуль ванни, тим менше змінюється склад суміші в процесі ацетилювання і повільніше піднімається температура реакційної маси. При цьому процес протікає рівномірніше і продукт виходить більш однорідний. Зазвичай для періодичних гетерогенних процесів модуль ванни підтримується в межах 14:1 - 16:1; гомогенних 8 : 1-10 : 1.

Гідроліз триацетату целюлози. Основним фактором, який визначає властивості ацетатів целюлози, є ступінь заміщення. Розчинні ацетати целюлози зі ступенем заміщення $\gamma < 300$ (вторинні продукти) одержують з цілком заміщеного ТАЦ (первинного продукту), видаляючи частину ацетильних груп реакцією гідролізу. Такий шлях необхідний тому, що отриманий при прямому ацетилюванні неповністю заміщений ацетат целюлози не розчиняється в звичайних для нього розчинниках.

У гомогенному і гетерогенному способах ацетилювання гідроліз протікає по-різному.

На відміну від гомогенного процесу, у якому гідроліз ведеться до одержання діацетату целюлози, добре розчинного в ацетоні, у гетерогенному процесі глибокий гідроліз не проводиться, тому що продукт втрачає розчинність при вмісті зв'язаної оцтової кислоти нижче 58%. У гетерогенному процесі ТАЦ обробляється водним розчином азотної кислоти при визначеній температурі. Тривалість обробки до заданого ступеня заміщення залежить від концентрації розчину азотної кислоти і температури.

Гетерогенний безперервний спосіб виробництва.

Відмінна риса гетерогенних способів — введення в ацетилюючу суміш речовини, що перешкоджає розчиненню ТАЦ в реакційній суміші. Практично використовуються у виробництві ТАЦ бензол, ксилоли, чотирихлористий вуглець.

Готовий продукт, отриманий по гетерогенному способу, зберігає волокнисту форму вихідної целюлози.

Процес одержання ТАЦ складається з наступних операцій: підготовка сировини; активація целюлози; ацетилювання целюлози, нейтралізація каталізатора; бензолні промивання; відгонка бензолу; частковий гідроліз; водні промивання; сушіння; регенерація відпрацьованих сумішей; нейтралізація стічних вод. Схема процесу наведена на рис.10.2.

Целюлозу розпушують і завантажують в активатор, який являє собою глибоку ванну, що герметично закривається, оснащену перемішувальним пристроєм, люками для завантаження і вивантаження целюлози. В апарат введені трубки невеликого діаметра, якими зі спеціального мірника зливається визначена кількість оцтової кислоти. Активатор має водяну сорочку для підтримки необхідної температури активації. Після завантаження целюлози активатор герметично закривають, включають перемішувальний пристрій і завантажують оцтову кислоту в кількості 20 ваг. % від целюлози. Перемішування ведуть протягом 45...50 хв за температури 40...45 °С, після чого целюлозу через нижній люк вивантажують на транспортер ацетилятора. Активатор завантажують новою порцією целюлози і процес повторюють.

Ацетилятор являє собою горизонтальну герметичну камеру, усередині якої знаходиться безупинна перфорована чи сітчаста стрічка транспортера. Над транспортером на визначеному рівні розташовані зрошувачі, через які реакційні суміші подаються до апарату.

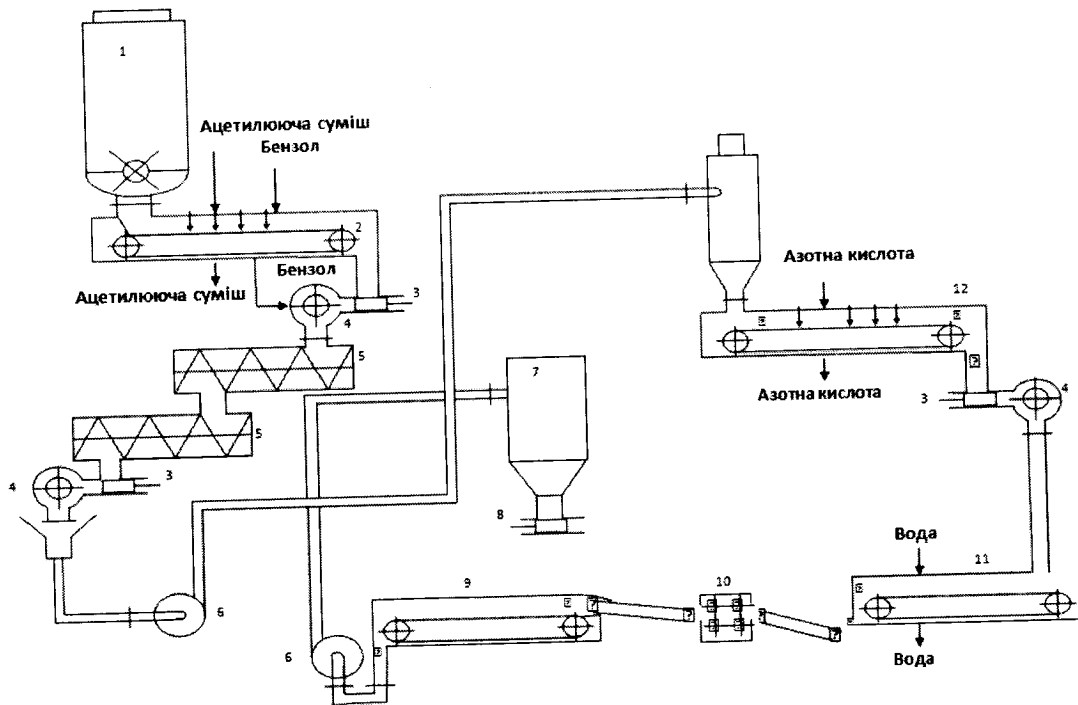


Рис. 10.2 - Схема безперервного гетерогенного процесу одержання ацетату целюлози:
 1 - активатор, 2 - ацетилятор, 3 - рошнєвий прес, 4 - розрихлювач, 5 - апарат для відгонки бензолу, 6 - вентилятор, 7 - бункер;
 8 - кінувальний прес, 9 - сушарка, 10 - віджимний валковий прес, 11 - апарат для водних промивань, 12 - апарат для гідролізу

Апарат розділений на дві зони- ацетилювання і бензолних промивань. Зона ацетилювання розділена на три ділянки: на I і II ділянку подається ацетилююча суміш з каталізатором хлорною кислотою, на III ділянці у суміш вводиться сірчана кислота. Тому ванни I і II ділянок з'єднані між собою, але ізольовані від ванн III ділянки. У зоні бензолних промивань всі ванни ізольовані одна від іншої. Ацетилююча суміш з ванн через спеціальні стоки збирається в загальну лінію і зливається в ємність, звідки з допомогою насоса знову повертається в апарат. Активована целюлоза на транспортері проходить зону ацетилювання протягом 5 годин. Оскільки під час реакції відбувається виділення тепла, необхідно ацетилюючу суміш охолоджувати до визначеної температури.

Особливо інтенсивно виділяється тепло на I ділянці ацетилювання. Для підтримки необхідної температури на лінії циркуляції суміші перед входом її в ацетилятор встановлено кілька теплообмінників. Швидкість подачі холодної води в них автоматично регулюється в залежності від температури суміші.

Найбільше охолодження відбувається на початку ацетилювання, у протилежному випадку реакційна маса сильно нагрівається, частково проацетильоване волокно значне набухає і утворюється драглиста маса, через яку рідина проходити не може. На наступних стадіях процесу ця маса висаджується у вигляді твердої речовини, переробка якої неможлива. Для запобігання такого явища необхідний суворий контроль за температурою і станом волокна на I ділянці зони ацетилювання, оптимальна температура 27...29 °С.

Друга стадія ацетилювання характеризується меншим виділенням тепла, але більшим набряканням волокна. На II ділянці температура може бути на 1—2°С вища, ніж на I

ділянці, однак не повинна перевищувати 36 °С, інакше також може відбутися сильне набрякання волокна з наступним зроговінням.

На III ділянці, після 3 год ацетилювання, заміщення гідроксильних груп уже не відбувається, але йде процес зниження в'язкості. На цій стадії в ацетилюючу суміш вводиться сірчана кислота для покращення розчинності одержуваного продукту.

Температурний режим процесу, склад суміші і кількість каталізатора в суміші повинні забезпечити таке протікання процесу, щоб до кінця зони ацетилювання одержуваний ТАЦ мав гарну розчинність і необхідну в'язкість.

Далі ТАЦ попадає в зону нейтралізації і бензольних промивань, що складається з 7 ділянок.

Промивання здійснюються за принципом протитоку. Для нейтралізації каталізаторів у промивну суміш, що надходить на першу ділянку, додають оцтовокислий калій. Після першого промивання промивна суміш містить 50% бензолу. Ця суміш видаляється із системи і передається на регенерацію. У промивній рідині після першого промивання містяться також калієві солі хлорної і сірчаної кислот.

Після бензольних промивань волокно триацетату целюлози повинне бути цілком звільнене від бензолу. Видалення бензолу здійснюється відгонкою його з водяною парою. Ця операція проводиться вже в іншому апараті, герметично відділеному від ацетилятора. Повна ізоляція цих апаратів необхідна для того, щоб пара води не проникала в зону ацетилювання, де вона буде реагувати з оцтовим ангідридом. Крім того, пара бензолу й інших компонентів ацетилюючої суміші не повинна попадати в наступні ділянки. Ізоляція ділянок здійснюється за допомогою віджимного пристрою, у якому надлишок рідини видаляється з волокна, а саме волокно утворює щільну пробку. Таким віджимним

пристроєм є поршневий прес. Волокно за допомогою спеціального розрихлювача, розташованого наприкінці ацетилятора, скидається зі стрічки в невелику ванну, з якої подвійним шнеком подається в поршневий прес, де і віджимається надлишок бензолу. Бензол перекачується насосом на промивання, а спресоване волокно розпушується за допомогою розрихлювача і потім надходить у шнековий апарат для відгонки бензолу. Туди ж безупинно подається гаряча вода і пара. В апараті підтримується температура $\sim 100^{\circ}\text{C}$. Протягом 5—7 хв, поки волокно переміщається шнеком від одного кінця апарата до іншого, бензол майже цілком відганяється водяною парою з волокна, і останнє передається в наступний такий же апарат, де видаляються залишки бензолу. Волокно, просочене водою, з температурою $\sim 100^{\circ}\text{C}$ попадає знову в поршневий прес, подібний описаному, де видаляється надлишок води. Вологість ТАЦ після віджимання складає близько 84...86%.

Віджимний прес служить також і герметизуючим пристроєм, що ізолює ділянку відгонки бензолу від усіх наступних операцій. Після преса гаряче волокно розпушується і пневмотранспортом спеціальним масопроводом подається в бункер апарата для гідролізу. Під час проходження волокна масопроводом його температура знижується до $42\text{--}45^{\circ}\text{C}$.

З бункера вологий ТАЦ надходить в апарат, де відбувається частковий гідроліз. Апарат, як і ацетилятор, являє собою камеру зі стрічковим транспортером і зрошувачами. На початку камери розташований шнек, що розрівнює, а наприкінці — розрихлювач. Спочатку ТАЦ попадає на стрічку транспортера, розрівнюється шнеком по всій ширині стрічки в рівний суцільний килим і потім зрошується 10%-им розчином азотної кислоти з температурою $32\text{--}34^{\circ}\text{C}$. Зрошення здійснюється тільки на початку

транспортера, а потім просочений азотнокислим розчином ТАЦ переміщується до кінця апарата протягом 5 год. Температура в апараті повинна підтримуватися в тих же межах, що і температура розчину, інакше гідроліз піде нерівномірно.

Процес гідролізу може бути інтенсифікований за рахунок підвищення температури і збільшення концентрації розчину азотної кислоти, але при цьому варто мати на увазі агресивність цього середовища. Розчин азотної кислоти, що пройшов через шар ТАЦ, містить масу дрібних волокон ТАЦ, що при тривалому перебуванні в розчині гідролізуються до целюлози і стають нерозчинними в метиленхлориді з метанолом. Потрапляючи в ТАЦ, вони погіршують його розчинність і надають мутність розчинам. Для того щоб ці волоконця не поверталися в апарат, на лінії циркуляції азотнокислого розчину встановлений фільтр, в якому використовується фільтруючий матеріал, стійкий до кислого середовища. Частково гідролізований ТАЦ скидається зі стрічки спеціальним розрихлювачем в жолоб зі збираючим шнеком, звідки через масопровід ТАЦ надходить в поршневий прес. При скиданні ТАЦ зі стрічки частина волокна може прилипати до торцевої стінки апарату, утворюючи товстий шар. По мірі потовщення куски його відвалюються і попадають в загальний потік ТАЦ. Після поршневого пресу надлишок азотної кислоти повертається в систему циркуляції, а ТАЦ розрихлюється і за допомогою гідротранспорту подається в апарат водних промивань. Цей апарат також являє собою камеру зі стрічковим транспортером, що рухається.

Водні промивання, як і бензольні, проводяться за принципом протитоку.

Відмитий від кислоти ТАЦ розрихлювачем скидається з транспортера і відділяється від надлишку рідини або на центрифугі безперервної дії, або на віджимних валках.

Віджати до вологості близько 60% ТАЦ розрихлюється і надходить на стрічкову сушарку безперервної дії. Тривалість сушіння ТАЦ 15-20 хв за температури 120-145⁰С.

Сухий ТАЦ пневмотранспортером передається у відділення упаковки, де він на автоматичному пресові спресовується в паки.

Властивості ацетатів целюлози визначаються молекулярною масою (СП), ступенем заміщення і способом одержання.

ТАЦ розчиняється в хлороформі, дихлоретані, метиленхлориді і дуже добре в суміші метиленхлориду з нижчими спиртами (етиловим, метиловим), але не розчиняється в ацетоні. Діацетат, навпаки, розчиняється в ацетоні і не розчиняється в метиленхлориді й інших розчинниках ТАЦ.

Гідрофобність зменшується зі збільшенням вмісту в ацетаті целюлози гідроксильних груп.

Сорбційна здатність. У залежності від сорбційної здатності ацетатів застосовуються різні барвники і способи фарбування волокон і тканин.

Механічні властивості. Еластичність плівок і волокон визначається різним ступенем стереорегулярності продукту: чим більше порушена стереорегулярність, тобто чим менше ацетильних груп, тим вища еластичність.

Діелектричні властивості. Найкращими електроізоляційними властивостями володіє цілком заміщений продукт— ТАЦ. З нього виготовляють електроізоляційну плівку і шовк.

Від **ступеня полімеризації залежать** термопластичність продукту, а також крихкість, еластичність

виробів. Так, для виготовлення гідратцелюлозної плівки і шовку по мокрому способу прядіння використовуються ацетати з високим ступенем полімеризації ~350—550, для етролів і шовку по сухому способу прядіння 250—300.

Термостійкість, кислотність, в'язкість, мутність, колірність і здатність до фільтрації розчинів, вміст низькомолекулярних фракцій (ацетонорозчинних) залежать від умов ведення технологічного процесу.

Для ацетатів, одержуваних з каталізатором сірчаною кислотою, характерна більш низька термостійкість (~180—200 °С). Термостійкість підвищують введенням різних стабілізаторів. Зокрема, такими стабілізаторами є деякі солі лужних і лужноземельних металів Na, Mg, Ca, а також ряд органічних сполук. Стабілізатори вводяться зазвичай на останніх стадіях обробки — при водних промиваннях.

Мутність і колірність розчинів залежать від чистоти і реакційної здатності вихідної целюлози, ефективності активації, чистоти промивної води. На колірність розчинів значно впливає спосіб одержання оцтового ангідриду.

Для переробки ацетатів целюлози у вироби зазвичай готують концентровані розчини з заданим значенням в'язкості. Тому в'язкість є надзвичайно важливим показником для характеристики продукту.

Вміст золи в ацетаті целюлози зумовлений, в основному, вмістом діоксиду кремнію (піску) у вихідній целюлозі і тим, наскільки повно він видаляється при технологічних операціях.

Ацетати з різними властивостями застосовуються по-різному. Так, у залежності від в'язкості, з діацетату виробляють волокна мокрим чи сухим способом прядіння, з низьков'язкого діацетату одержують етроли, низьков'язкий триацетат целюлози використовується для виробництва волокна сухим способом прядіння, а частково гідролізований

триацетат застосовується для виготовлення основи кіноплівки.

Ацетатне волокно має меншу, ніж віскозне волокно, міцність і меншу втрату міцності в мокрому стані, а також значно менше набухає у воді, хороші теплоізоляційні властивості, пропускає ультрафіолетові промені, рівномірно й глибоко фарбується, має малу стійкість до стирання, стійкість до дії розведених кислот і лугів та підвищену здатність електризуватися. Попит на ацетатні нитки продовжує знижуватися внаслідок їхнього витіснення синтетичними волокнами. Зростання виробництва спостерігається лише ацетатного джгута, який використовується для виготовлення сигаретних фільтрів.

10.6 Змішані естери целюлози

Введення в молекулу целюлози різних кислотних радикалів дозволяє отримати естери з кращими показниками, ніж під час етерифікації будь-якою однією кислотою.

Із змішаних складних ефірів найбільше значення мають *ацетобутирати* (змішані ефіри целюлози і оцтової та масляної кислот) загальною формулою:



Ацетобутирати целюлози отримують етерифікацією целюлози сумішшю оцтового і масляного ангідридів у присутності каталізатора - суміші сірчаної та хлорної кислот. Реакцію проводять в середовищі метиленхлориду. По закінченні реакції отриманий ефір омилують з одночасною відгонкою метиленхлориду. По досягненню певної кількості вільних гідроксилів розчин фільтрують і виливають для осадження в розведену оцтову кислоту.

Ацетобутирати целюлози, в основному отримують гомогенним способом. Як розчинник застосовується метиленхлорид, як каталізатор – хлорна або сірчана кислоти.

В результаті гомогенного процесу етерифікації з каталізатором сірчаною кислотою, відбувається утворення змішаних сульфоацетобутиратів, сульфогрупи з яких видаляються способом часткового гідролізу, в результаті чого кінцевий продукт завжди має певну кількість гідроксильних груп.

Отримання змішаних естерів має деякі особливості, які враховуються при виборі технології:

1. В сумішах, які мають у своєму складі оцтову кислоту та масляний ангідрид, в присутності каталізатора проходять реакції обміну, в результаті яких утворюється деяка кількість змішаного оцтовомасляного ангідриду, а потім оцтового ангідриду.

2. Швидкість реакції целюлози з оцтовим ангідридом значно вища, ніж з масляним.

Враховуючи ці дві особливості, етерифікацію целюлози ведуть в декілька ступенів сумішами різного складу.

Періодичний гомогенний процес. Процес складається із наступних стадій: активація целюлози; етерифікація; частковий гідроліз; нейтралізація каталізаторів; відгонка метиленхлориду; висадження; подрібнення; промивання; сушіння; пакування; регенерація оцтової та масляної кислот; нейтралізація стічних вод. Принципова схема процесу показана рис.10.3.

Для отримання АБЦ застосовується бавовняна целюлоза, яка повинна відповідати тим же вимогам, що й для отримання ацетатів.

Активация. Наважку целюлози завантажують в бункер активатора, який являє собою горизонтальний апарат еліптичного перерізу, установлений під невеликим кутом в бік

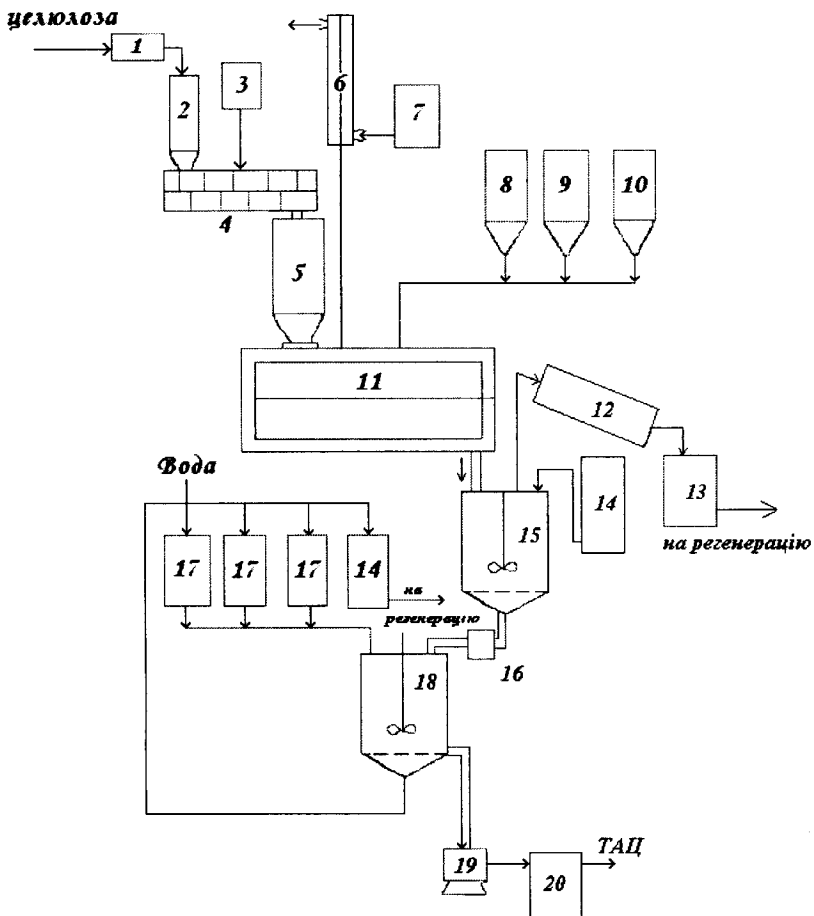


Рис.10.3- Схема періодичного гомогенного процесу:

1 – розрихлювач; 2 – бункер; 3 – ємність для активуючої оцтової кислоти; 4 – активатор; 5 – бункер; 6 – зворотній холодильник; 7 – ємність для розбавленої оцтової кислоти; 8, 9, 10 – ємності для етерифікуючих сумішей; 11 – реактор; 12 – прямий холодильник; 13 – збирач метиленхлориду; 14 – ємність для відпрацьованої розбавленої оцтової кислоти; 15 – висаджувач; 16 – дробарка; 17 – ємність для промивної води; 18 – ємність для промивання; 19 – центрифуга; 20 – сушарка

розвантаження. Апарат має перемішувальний пристрій у вигляді горизонтального валу із закріпленими на ньому білами. Біла розташовані під таким кутом, щоб під час перемішування целюлоза перемішувалась від місця завантаження до розвантажувального люку на іншому кінці апарата. Для підігріву використовується водяна сорочка. Всередині активатора розмішені розбризкувачі, через які подається підігріта до 110 °С оцтова кислота у кількості 40 – 80 ваг. % від завантаженої целюлози (відношення целюлози до кислоти 1:0,4... 1:0,8).

Активація проводиться при інтенсивному перемішуванні протягом 20–30 хв, після чого целюлозу вивантажують в бункер, а потім в охолоджений ацетилятор. Для завантаження цього апарата потрібно дві порції активованої целюлози.

Активовану целюлозу передають в ацетилятор, де і відбувається етерифікація.

Етерифікація. Реактор являє собою горизонтальний циліндричний апарат, всередині якого на горизонтальному валу закріплена рамкова мішалка. Апарат має люки для завантаження целюлози та розвантаження сиропу. До нього підведені трубопроводи для подачі реагентів. Ацетилятор забезпечений потужними зворотніми холодильниками.

Процес проводять в три стадії, тобто поступово обробляють целюлозу трьома сумішами, які відрізняються за складом. На кожній стадії підтримується певний температурний режим та відповідна тривалість обробки. В залежності від призначення отриманого продукту – пластмаси або лаки – змінюється склад сумішей та температурний режим. При отриманні АБЦ для етролів всі три суміші містять оцтовий ангідрид, для лаків – тільки перша суміш.

Температура процесу при отриманні АБЦ для лаків повинна бути значно вища, ніж для етролів, так як АБЦ для лаків

повинен мати низьку молекулярну масу і потрібно забезпечити інтенсивну деструкцію молекул.

Перша стадія. Активовану целюлозу обробляють сумішшю, яка складається з масляного та оцтового ангідриду, розчинник – метиленхлорид і каталізатор – сірчана кислота в кількості 0,5% від целюлози. Початкова температура 20 – 22 °С, потім температура піднімається приблизно до 28 °С, після чого її знижують до 22 – 24 °С. Період обробки 2,5 год.

Друга стадія. В апарат заливають суміш, яка має ті ж компоненти, але каталізатором є хлорна кислота. Температура обробки: початкова 22 – 24 °С, кінцева 22 – 20 °С; тривалість процесу 1 година.

Після другої стадії гідроксильні групи целюлози в основному заміщуються естерними, продукт стає розчинним, в апараті утворюється сироп.

Третя стадія. В апарат подають третю порцію суміші, яка складається з тих же компонентів, що і на другій стадії. Загальна кількість витраченої в процесі (в другій і третій стадіях) хлорної кислоти складає 0,2 ваг.% від целюлози. Температуру плавно піднімають із швидкістю 0,5 – 2 °С/хв. до 25°С і підтримують до кінця процесу. На цій стадії в'язкість сиропу знижується: після досягнення потрібної в'язкості процес закінчується.

При отриманні АБЦ для лаків температура на перших двох стадіях досягає 87 °С, а на третій підтримується 35 °С.

Після етерифікації проводиться гідроліз таким самим чином, як і у виробництві ацетатів.

Частковий гідроліз. Для видалення зв'язаної сірчаної кислоти, а також часткового видалення ацетильних груп гідроліз проводиться у 2 стадії: спочатку в ацетиляторі при підвищених тиску та температурі, а потім у висаджувачі при атмосферному тиску та нижчій температурі. Тривалість гідролізу кожної стадії залежить від марки продукту.

Гідроліз під тиском проводиться після завантаження в апарат гідролізної води, подачі сірчаної кислоти та доведення її вмісту до 7 ваг. % від целюлози. Температура піднімається до 57 – 58 °С, при цьому в ацетиляторі утворюється надлишковий тиск близько 1,25 кгс/см². В залежності від тривалості одержують продукт із потрібним заміщенням ацетатних груп. Після закінчення вказаного часу в ацетилятор подають іншу гідролізну воду, температуру знижують до 50 – 55 °С і сироп вивантажують в інший апарат – висаджувач.

Висаджувач являє собою вертикальну ємність зі сферичним дном, обладнану потужною мішалкою. Апарат має сорочку для обігріву. Ємність забезпечена системою холодильників для відгонки метиленхлориду. До неї підведені лінії подачі розчинів оцтової кислоти, нейтралізуючої суміші, а також вакуумна лінія. Після завантаження у висаджувач сироп підігрівають до 55 – 56 °С. Гідроліз ведуть при безперервному перемішуванні. При цьому одночасно відбувається відгонка метиленхлориду.

Нейтралізація каталізатора. Після досягнення потрібного ступеня заміщення операція гідролізу завершується, для чого у висаджувач завантажують нейтралізуючу суміш, яка зв'язує сірчану кислоту. Такою сумішшю можуть бути оцтовокислі розчини ацетатів Na, K, Mg та інших металів або розчини деяких амінів, наприклад триетаноламіну.

Нейтралізуюча суміш подається у невеликому надлишку по відношенню сірчаної кислоти.

Відгонка метиленхлориду. Після нейтралізації сірчаної кислоти із сиропу видаляють метиленхлорид, який залишився. Температуру в апараті піднімають до 80 – 85 °С і деякий час відгонку ведуть під тим тиском, який утворився у висаджувачі. Коли основна маса розчинника відгониться, вмикають вакуумний відсмоктувач і залишки метиленхлориду видаляються при розрідженні до 400 – 500 мм. рт. ст.

Висаджування. Після відгонки метиленхлориду сироп містить АБЦ, оцтову кислоту, воду та сіль сірчаної кислоти. Виділення АБЦ із сиропу проводять висадженням, для чого сироп розбавляють оцтовою кислотою до того складу води в ньому, при якому АБЦ стає нерозчинним. Висадження повинне виконуватись таким чином, щоб продукт випадав із сиропу у формі, яка є зручною для наступних промивань, тобто гранули повинні бути пористими та достатньо дрібними. Цей ефект залежить від концентрації водної оцтової кислоти, швидкості її подавання та інтенсивності перемішування.

Подрібнення та промивання. В тому випадку, коли режим висаджування не забезпечує форму гранул, зручну для промивання, проводять операцію подрібнення. Продукт подрібнюється спочатку у млині попереднього подрібнення, а потім у млині для тонкого розмелювання.

Подрібнений АБЦ надходить на водне промивання. Перші промивання проводять відпрацьованою оцтовою кислотою концентрації не більше 4%. Після того як вміст оцтової кислоти у промивних водах досягне 6%, для наступних промивань використовують чисту воду, причому при необхідності хімічно очищуючи або знесолюючи. Відмитий продукт передається у флотатор, де можуть виконуватись додаткові операції: відбілювання, стабілізація і т.п.

Сушіння і пакування. Готовий АБЦ віджимають від води на центрифусі до вологості 50 – 60 % і сушать в сушарці будь-якого типу, причому температурний режим та тривалість залежать від типу сушарки. Вологість отриманого продукту не перевищує 3%. Висушений ацетат целюлози упаковують у мішки із міцної вологонепроникної тканини.

Властивості ацетобутиратів визначаються вмістом зв'язаних масляної та оцтової кислот і ступенем полімеризації. Змінюючи співвідношення оцтового і масляного ангідридів, а також умови реакції, отримують естери та вироби з них різних марок. Ці

естери добре розчиняються в ацетоні, метилацетаті, метиленхлориді, бензолі та в деяких інших розчинниках.

Ацетобутирати застосовують для виробництва пластмас (етролів), плівок і лаків.

Труби з ацетобутирату целюлози застосовуються передусім в нафтовій і хімічній промисловості, що переробляє нафтові продукти, завдяки стійкості до дії хімічних речовин, невеликим гідравлічним втратам (при однаковій потужності насоса кількість нафти, що протікає в одиницю часу через трубопровід з ацетобутирату целюлози, приблизно на 40% вища, ніж в металевому трубопроводі).

У промисловості отримують також *ацетопропіонати* дією на активовану бавовняну целюлозу пропіонового ангідриду і оцтової кислоти в присутності змішаного каталізатора - сірчаної та хлорної кислот у середовищі розчинника - метиленхлориду. Пропіонати, як і ацетобутирати, мають підвищену міцність і стабільніші, оскільки характеризуються нижчим водопоглинанням. Ці ефіри термопластичні і використовуються для виготовлення етролів. Пропіонат целюлози часто застосовують для виготовлення упаковки, деталей автомашин, таких, наприклад, як рульові колеса, освітлювальних приладів та іграшок.

Також велику цікавість являють змішані ефіри целюлози з оцтовою та фталевою кислотами - *ацетофталати*. Отримують їх дією фталевого ангідриду на частково омилену ацетилцелюлозу. Загальна формула ацетофталатів має наступний вигляд



Можна отримати ацетофталати, які розчинні не лише в органічних розчинниках, а й у воді.

Промислове призначення мають продукти із вмістом фталевої кислоти 30–38 % та оцтової кислоти 18–23 %. Вони

розчиняються в органічних розчинниках – оцтовій кислоті, метилетилкетоні, діоксані, піридині, в сумішах ацетону зі спиртом та ін.; добре розчиняються у слаболужних водних розчинах, але не розчиняються в слабких водних розчинах кислот. Остання властивість дозволяє використовувати їх у фармацевтичній промисловості для покриття таблеток та гранул медичних препаратів кислотостійкими плівками. Ці естери застосовуються також в поліграфії для виготовлення друкарських форм.

У промисловості ацетофталати отримуються гомогенним способом з використанням як розчинника оцтової кислоти, каталізатор – ацетат натрію. Сировиною служить не целюлоза, а ацетат целюлози із вмістом зв'язаної оцтової кислоти 43 – 45 %. Такий продукт отримують шляхом глибокого гідролізу триацетату целюлози.

Використання готового ацетату целюлози пояснюється тим, що неможливо отримати змішаний естер із фталевої кислоти звичайним способом, тобто обробкою активованої целюлози сумішшю ангідридів у присутності кислих каталізаторів. В цих умовах фталевий естер нестійкий і реакція зміщується вліво, тому етерифікація ведеться з лужним каталізатором. При цьому вільні гідроксильні групи в ацетаті целюлози заміщуються на фталеві.

Процес отримання ацетофталатів полягає в наступному. Ацетат целюлози з ацетильним числом 43 – 45% і ступенем полімеризації 220 – 390 завантажують в апарат із потужною мішалкою і готують 12 – 13 % розчин в льодяній оцтовій кислоті. Після повного розчинення ацетату до апарату подають фталевий ангідрид у кількості 2 – 2,5 ваг.ч. на 1 ваг.ч. ацетату целюлози і каталізатор ацетат натрію у кількості 0,5 – 0,6 ваг.ч. на 1 ваг.ч. ацетату целюлози. Процес ведуть при 80 – 90 °С протягом 2 – 3 год. По закінченні процесу проводять

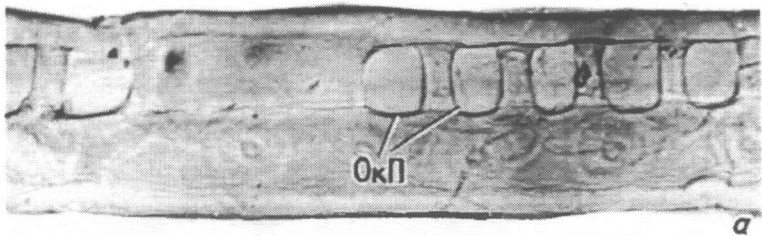
висадження продукту з розчину, відмивання його від кислот та сушіння при 70 – 80 °С.

Властивості неластифікованих плівок із ацетофталату целюлози дуже мало залежать від ступеня полімеризації і відношення замісників у продукті. При підвищенні температури дослідження плівок міцність при розтягуванні падає з 1000 кгс/см² при 20 °С до 160 кгс/см² при 160 °С, а видовження зростає із 3 – 8% при 20 °С до 40 – 50% при 160 °С.

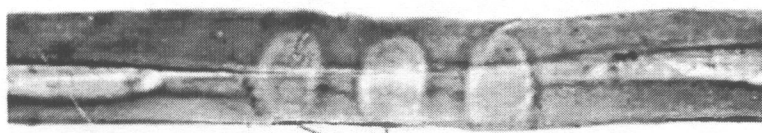
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров.: Учебник для ВУЗов.- СПб.:СПбЛТА, 1999. - 628 с.
2. Кларк Дж. Технология целлюлозы / Пер. с англ. — М.: Лесн. пром-сть, 1983. — 456 с.
3. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. - М.: Лесн. пром-сть, 1973. — 399 с.
4. Гемичеселлюлозы/Дудкин М. С., Громов В. С., Ведерников Н. А., Каткевич Р. Г., Черно Н. К. -Рига: Зинатне, 1991.- 488 с.
5. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы.- М: Лесн. пром-сть, 1978. - 367 с.
6. Примаков С.П., Барбаш В.А. Технологія паперу і картону: Навчальний посібник для вузів. - Київ: ЕКМО, 2008.— 396 с.
7. Примаков С.Ф., Миловзоров В.П., Кухникова М.С., Царенко И.М. Лабораторный практикум по целлюлозо-бумажному производству М.: Лесн. пром-сть. 1980. - 168с.
8. Технология целлюлозно-бумажного производства в 3 т., т.П.4.1. Производство бумаги и картона. ч.1. Технология производства и обработки бумаги и картона.- СПб.: Политехника, 2005. — 423с.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства В 3т. т.П, Производство бумаги и картона. ч.2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. — СПб.: Политехника, 2006. - 499с.
10. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы.- Л.:Химия, 1974. — 208 с.
11. Иоффе Л.О. Целлюлоза для химической переработки. - М.: Лесн. пр.-сть, 1970. — 63 с.

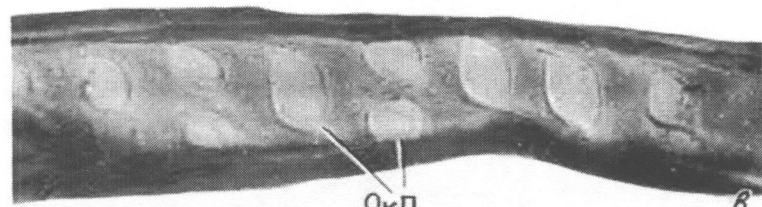
12. Закощиков А.П. Нитроцеллюлоза. - М.: Оборонгиз, 1950. – 370 с.
13. Еременко, Л.Т. Нитроцеллюлоза и ее использование в технике/ Л.Т.Еременко, А.М.Королев.- Аннот. Библиография за 1958-1978 гг.- Черноголовка, 1981.- 272с
14. Рязуов А.Н., Груздев В.А., Бакшеев И.П. Технология производства химических волокон.- М:Химия, 1980. – 448 с.
15. Аким Э.Л., Перепечкин Л.П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы. - М.: Лесн. пром-сть, 1971. – 232 с.
16. Манушин В.И., Никольский К.С., Минскер К.С., Колесов С.В. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе.- Владимир.: ОАО НПО Полимерсинтез, 2002. – 107 с.
17. Серков А.Т. Вискозные волокна.- М: Химия, 1980. – 296 с.
18. Перепелкин К. Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы — СПб: Издание СПГУТД, 2008. – 354 с.
19. Юркевич В. В., Пакшвер А. Б. Технология производств химических волокон. -М.: Химия, 1987. – 304 с.



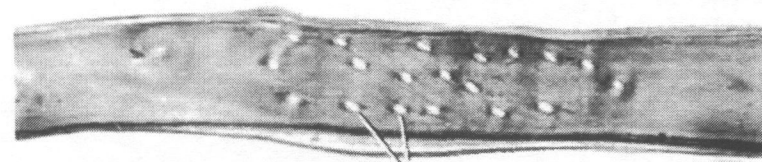
а



б



в

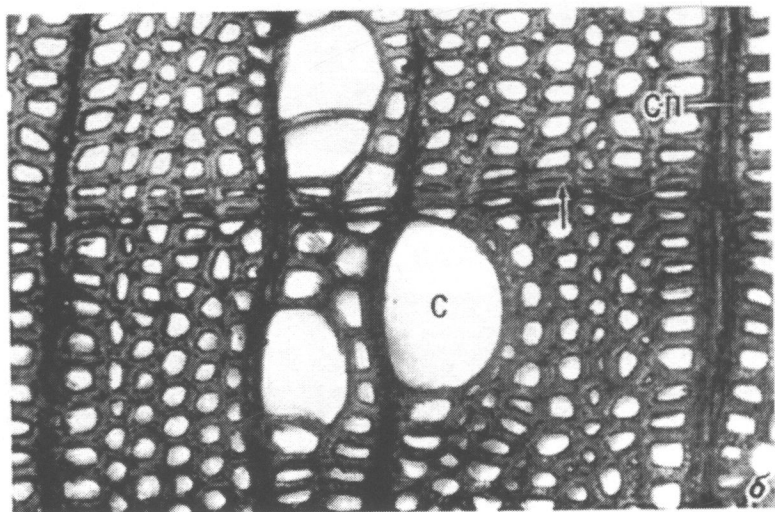
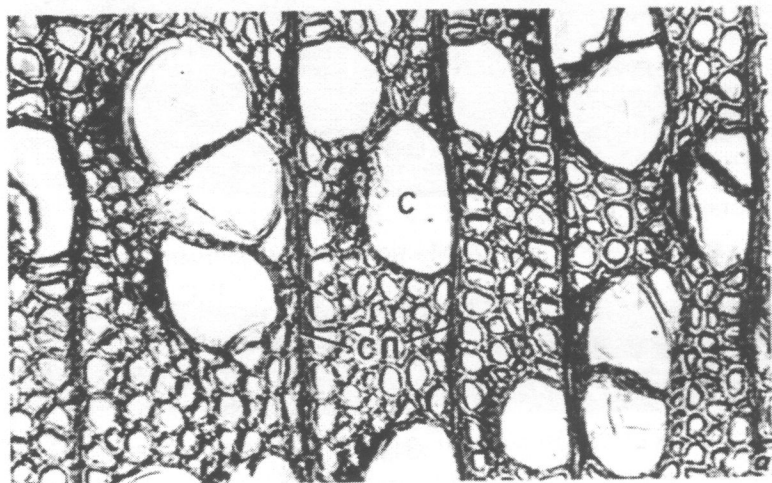


г

Деревні волокна хвойних порід деревини:

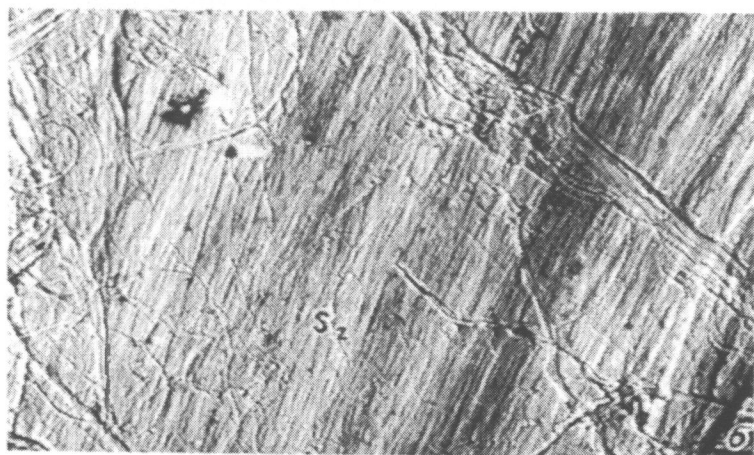
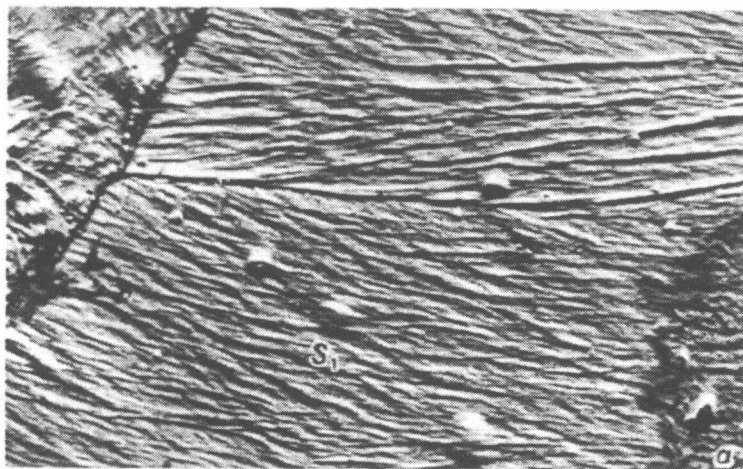
а — рання; б — пізня трахеїда сосни, видні окінцьовані пори (ОкП); в — рання трахеїда кедра сибірського, видно дві невеликі окінцьовані пори на полі перехрещення; г — рання трахеїда ялини, піцеоїдні пори (ПцП) на місці перехрещення волокна з серцевинним променем.

Зб.: а, б, в, г — 7х40



Поперечні зрізи деревини осини (а) та берези (б),
 а — судини (С) численні, утворюють групи на 2...5 судин.
 Серцевинні промені (СП) вузькі; б — судини поодинокі та групами.
 Видно межу між річними шарами.

Зб.: а, б — 7х20



Репліка поверхні целюлозних волокон із деревини хвойних порід:
a — модрина, целюлозне волокно, видно окремі фібрили шару S_1 з
 різним кутом нахилу мікрофібрил; на кінцях волокна — розірвана
 фібрила первинного шару; *б* — сосна, целюлозне волокно після
 розмелювання ($64\text{ }^\circ\text{ШР}$). Спостерігається паралельне розміщення
 мікрофібрил в шарі і поверхнева фібриляція цього шару.

Зб.: а, б — 3000х

ЗМІСТ

| | |
|--|-----|
| Передмова | 3 |
| Розділ 1 ОСНОВИ ХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ | 8 |
| 1.1 Загальні поняття про полімери | 8 |
| 1.2 Класифікація і структура полімерів..... | 11 |
| 1.3 Фізико - хімічні характеристики полімерів..... | 19 |
| 1.4 Одержання полімерів методом полімеризації..... | 24 |
| 1.4.1 Промислові способи полімеризації | 30 |
| 1.5 Одержання полімерів методом поліконденсації..... | 33 |
| 1.5.1 Промислові способи поліконденсації..... | 35 |
| 1.6 Характеристика полімерів, що використовуються у виробництві паперу..... | 37 |
| | |
| Розділ 2 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО РОСЛИННУ СИРОВИНУ | 57 |
| 2.1 Основні функції і класифікація рослин..... | 57 |
| 2.2 Напрями використання рослинної сировини..... | 59 |
| 2.3 Запаси рослинної сировини..... | 64 |
| 2.4 Фізичні характеристики рослинної сировини..... | 74 |
| 2.5 Хімічний склад рослинної сировини..... | 78 |
| 2.6 Термічна деструкція компонентів рослин..... | 88 |
| 2.7 Гідроліз рослинної сировини..... | 91 |
| | |
| Розділ 3 МОРФОЛОГІЯ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ | 96 |
| 3.1 Загальні поняття про будову рослинної сировини..... | 96 |
| 3.2 Анатомічна будова деревини хвойних порід..... | 110 |
| 3.3 Анатомічна будова листяної деревини..... | 113 |
| 3.4 Будова і хімічний склад кори..... | 116 |
| 3.5 Будова листя рослин..... | 123 |

| | |
|---|------------|
| 3.6 Особливості будови недеревної рослинної сировини..... | 128 |
| 3.7 Ультрамiкроструктура клiтинної стiнки волокна..... | 130 |
| Роздiл 4 ЦЕЛЮЛОЗА..... | 141 |
| 4.1 Фотосинтез целюлози в рослинах..... | 147 |
| 4.2 Конформацiї молекул целюлози..... | 151 |
| 4.3 Середнi елементарнi ланки макромолекули целюлози..... | 157 |
| 4.4 Кiнцевi ланки в макромолекулi целюлози..... | 159 |
| 4.5 Водневий зв'язок у целюлозi..... | 161 |
| 4.6 Надмолекулярна структура целюлози..... | 167 |
| 4.7 Хiмiчнi властивостi целюлози..... | 176 |
| 4.7.1 Термiчна деструкцiя..... | 177 |
| 4.7.2 Гiдролiтична дiя кислот..... | 178 |
| 4.7.3 Дiя окисникiв на целюлозу..... | 180 |
| 4.7.4 Розщеплення целюлози пiд дiєю лугiв..... | 183 |
| 4.7.5 Дiя на целюлозу соляної кислоти..... | 185 |
| 4.7.6 Ацетолiз целюлози..... | 185 |
| 4.7.7 Алкоголiз целюлози..... | 188 |
| 4.7.8 Розщеплення целюлози пiд дiєю бактерiй..... | 189 |
| 4.7.9 Реакцiї етерифiкацiї целюлози..... | 191 |
| Роздiл 5 ГЕМIЦЕЛЮЛОЗИ..... | 193 |
| 5.1 Загальнi вiдомостi, термiнологiя, класифiкацiя..... | 193 |
| 5.2 Фiзичнi i хiмiчнi властивостi гемiцелюлоз..... | 200 |
| 5.3 Методи видiлення гемiцелюлоз..... | 205 |
| 5.4 Пентозани..... | 207 |
| 5.5 Гексозани..... | 213 |
| 5.6 Полiуронiди..... | 216 |

| | |
|--|-----|
| 5.7 Використання геміцелюлоз..... | 220 |
| 5.8 Вплив геміцелюлоз на властивості целюлозних матеріалів..... | 223 |
| Розділ 6 ЛІГНІН | 227 |
| 6.1 Загальна характеристика лігніну..... | 227 |
| 6.2 Типи зв'язків в макромолекулах лігніну..... | 232 |
| 6.3 Найважливіші димерні структури..... | 236 |
| 6.4 Функціональні групи лігнінів..... | 241 |
| 6.5 Хімічні властивості лігніну..... | 245 |
| 6.5.1 Окиснення лігніну..... | 246 |
| 6.5.2 Реакції відновлення та гідрування..... | 248 |
| 6.5.3 Дія хлору на лігнін..... | 249 |
| 6.5.4 Дія азотної кислоти на лігнін..... | 254 |
| 6.5.5 Дія фенолів на лігнін..... | 257 |
| 6.5.6 Сплавлення лігніну з лугом (метод Фрейденберга)..... | 258 |
| 6.5.7 Дія на лігнін металічного натрію в рідкому аміаку..... | 261 |
| 6.5.8 Гідролітична деструкція лігніну..... | 262 |
| 6.5.9 Реакції зшивання ланцюгів або реакції конденсації..... | 264 |
| Розділ 7 ЕКСТРАКТИВНІ РЕЧОВИНИ | 268 |
| 7.1 Загальні відомості про екстрактивні речовини..... | 268 |
| 7.2 Смоли, жири, воски..... | 273 |
| 7.3 Терпени..... | 282 |
| 7.4 Водорозчинні екстрактивні речовини..... | 285 |
| Розділ 8 ХІМІЗМ ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ | 290 |

| | |
|---|------------|
| 8.1 Хімізм сульфїтного варіння..... | 294 |
| 8.2 Хімізм бісульфїтного варіння | 307 |
| 8.3 Хімізм нейтрально-сульфїтного варіння..... | 310 |
| 8.4 Хімізм натронного варіння..... | 316 |
| 8.5 Хімізм сульфатного варіння..... | 327 |
| 8.6 Нетрадиційні способи одержання целюлози..... | 331 |
| Розділ 9 ЕТЕРИ ЦЕЛЮЛОЗИ..... | 337 |
| 9.1 Характеристика целюлози для хімічної переробки | 337 |
| 9.2 Загальна характеристика етерів целюлози..... | 345 |
| 9.3 Метилцелюлоза..... | 348 |
| 9.4 Етилцелюлоза..... | 354 |
| 9.5 Циацетилцелюлоза..... | 364 |
| 9.6 Карбоксиметилцелюлоза | 370 |
| 9.7 Оксиетилцелюлоза..... | 376 |
| 9.8 Змішані етери целюлози..... | 381 |
| Розділ 10 ЕСТЕРИ ЦЕЛЮЛОЗИ..... | 385 |
| 10.1 Загальна характеристика естерів целюлози..... | 385 |
| 10.2 Сульфати целюлози..... | 386 |
| 10.3 Нітрати целюлози..... | 389 |
| 10.4 Ксантогенати целюлози..... | 400 |
| 10.5 Ацетати целюлози..... | 407 |
| 10.6 Змішані естери целюлози..... | 421 |
| СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ..... | 431 |
| ДОДАТКИ | 433 |
| ЗМІСТ | 436 |

Навчальне видання

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Валерій Анатолійович Барбаш

Ірина Михайлівна Дейкун

Хімія рослинних полімерів

Навчальний посібник

В авторській редакції

Підписано до друку: 01.06.2018 р. Формат 60x84/16
Папір офсетний. Друк Riso. Гарнітура Times New Roman
Ум.-вид. арк. 27,00. Обл.-вид. арк 25,11. Зам. № 01/06/18-01
Наклад: 300 прим.

Свідоцтво
про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції:
ДК №2035 від 16.12.2004 р.