

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства»

А.В. Нуштаева

## **ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ**

Рекомендовано Редсоветом университета  
в качестве учебного пособия  
для студентов, обучающихся по направлению  
250400.62 «Технология лесозаготовительных  
и деревоперерабатывающих производств»

Пенза 2013

УДК 691.11:66(075.8)  
ББК 35.76-1я73  
Н90

Рецензенты: доктор химических наук, профессор  
Н.Г. Вилкова (ПГУАС);  
кандидат химических наук, доцент  
Н.В. Кошева (ПГУ)

**Нуштаева А.В.**

Н90 Химия древесины: учеб. пособие / А.В. Нуштаева. – Пенза:  
ПГУАС, 2013. – 100 с.

Изложены теоретические сведения о химическом составе и макро- и микро-структурном строении древесины. Рассмотрены основы биохимии растений и классификация органических веществ. Приведены общие сведения о полимерах. Вторая часть пособия содержит лабораторные работы, в ходе выполнения которых студенты знакомятся с некоторыми методами химического и физико-химического исследования древесины и ее компонентов.

Учебное пособие подготовлено на кафедре «Физика и химия» и предназначено для студентов 1-го курса направления 250400 – Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств (квалификация выпускника – бакалавр).

© Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства, 2013  
© Нуштаева А.В., 2013

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Обычно дисциплина «Химия древесины» является спецкурсом и изучается студентами 4-5-х курсов после усвоения таких разделов химии, как общая, органическая, физическая, коллоидная, аналитическая химия и физико-химические методы анализа.

Студенты направления 250400 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств» ПГУАС изучают «Химию древесины» на первом курсе, поэтому материал этой дисциплины был адаптирован и построен как ознакомительный, а не специальный курс. Специальные сведения о химии и строении древесины были дополнены теорией из области органической химии и биохимии.

Дисциплина «Химия древесины» относится к математическому и естественнонаучному циклу (Б.2. вариативная часть, согласно ФГОС ВПО 3-го поколения – федеральный государственный образовательный стандарт высшего профессионального образования).

*Цель дисциплины* – создать теоретический фундамент дисциплин технологического цикла и заложить основы комплексного подхода к использованию лесосырьевых ресурсов.

*Задачи дисциплины:*

- изучение основ химии древесной биомассы;
- знакомство с микро- и макроструктурой древесины;
- освоение физико-химических методов исследования.

*Дисциплина является предшествующей для следующих дисциплин профильной направленности:*

- Физика древесины.
- Энергетическое использование древесной биомассы.
- Методы и средства научных исследований.
- Химия ВМС.
- Синтетические клеи и технология клеевых соединений.
- Сертификация материалов на безопасность и экологическую чистоту.
- Инженерная защита окружающей среды.
- Материаловедение, технология конструкционных материалов.
- Древесиноведение, лесное товароведение.
- Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств.
- Технология лесопильно-деревообрабатывающих производств.
- Тепловая обработка и сушка древесины.
- Технология и оборудование для производства клееных материалов.
- Технология и оборудование композиционных материалов и древесных плит.

- Технология и оборудование для изготовления изделий из древесины.
- Способы переработки отходов деревообрабатывающей промышленности.

- Исследование процессов обработки древесины.
- Методы исследования свойств древесины и композиций на ее основе.
- Технология применения полимеров в деревообработке.

В результате изучения дисциплины студент должен:

*Знать:*

- основные законы преобразования энергии (в соответствии с ФГОС ВПО);

- современные представления о строении древесины (в соответствии с ФГОС ВПО);

- методы исследования микро- и макроструктуры древесинного вещества (в соответствии с ФГОС ВПО);

- основные принципы проведения научных исследований (в соответствии с ФГОС ВПО);

- химическое строение, структуру и свойства древесины и древесных материалов (согласно ООП вуза);

- основы органической химии и биохимии основных компонентов древесины (согласно ООП вуза).

*Уметь:*

- самостоятельно формулировать задачу научного исследования, наметить пути ее решения, организовать проведение научных исследований, делать выводы и обобщения (в соответствии с ФГОС ВПО).

*Владеть:*

- методами статистической обработки результатов эксперимента (в соответствии с ФГОС ВПО).

Учебное пособие состоит из двух частей: теоретической части и лабораторного практикума.

В данное пособие включены разделы органической химии, биохимии растений и химии высокомолекулярных соединений (ВМС), знание которых необходимо как для понимания состава и свойств древесины, так и для изучения последующих дисциплин.

Пособие рекомендуется для студентов 1-го курса очной формы обучения направления 250400 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств» (степень квалификации выпускника – бакалавр).

## ВВЕДЕНИЕ

Химия древесины – это наука, изучающая химический состав и строение древесины, ее микро- и макроструктуру, физико-химические процессы в древесной системе, а также химические и физико-химические методы исследования древесины и ее компонентов.

### Лесные запасы и лесная промышленность России.

Лесозаготовительная и деревоперерабатывающая отрасль традиционна для нашей страны. Это связано с тем, что на территории России сосредоточено около 1/4 мировых запасов леса и приблизительно 1/2 ценнейших хвойных лесов.

Площадь лесного фонда РФ составляет 1181 млн га. На ценные хвойные насаждения приходится 72 % площади, лиственными породами занято 18 %. Основные запасы лесов России концентрируются в Сибири и на Дальнем Востоке, а также на Европейском севере (рис. 1).

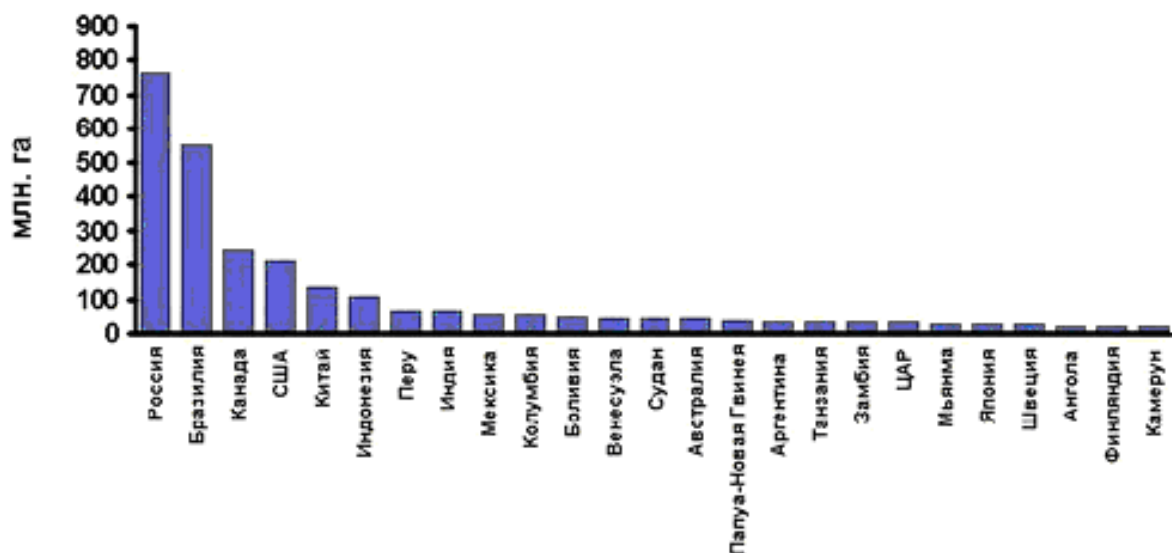


Рис. 1. Лесные ресурсы мира  
(80 % всех лесных ресурсов сосредоточены в 25 странах)

Ежегодный прирост леса в России составляет более 800 млн м<sup>3</sup>, а установленная расчетная лесосека, то есть количество леса, которое может быть вырублено без ущерба для экологии, – 538,4 млн м<sup>3</sup>.

России принадлежит первое место и по площади, покрытой лесами и составляющей более 750 млн га, что превосходит лесопокрытую площадь таких крупных лесных стран мира, как Канада, США, Швеция, Норвегия и Финляндия, вместе взятых.

Наибольшее количество древесины в России дают сосна, ель, лиственница. Древесина хвойных пород используется в основном для строительства и в целлюлозно-бумажной промышленности. Древесина лиственных пород – дуба, бука, березы, осины, липы и др. – широко применяется как поделочный материал.

Лесная промышленность – это совокупность отраслей промышленности, заготавливающих и обрабатывающих древесину. Лесная промышленность России подразделяется на отрасли: лесозаготовительная, деревообрабатывающая, лесохимическая и целлюлозно-бумажная.

Лесозаготовительные предприятия – это многочисленные лесхозы и леспромхозы, частные лесозаготовительные предприятия. Лидируют по объему лесозаготовок Иркутская, Архангельская, Вологодская, Кировская, Ленинградская области, Алтайский край, Хабаровский край, республика Карелия и республика Коми. Продукция, поставляемая лесозаготовительными предприятиями, – лес-кругляк, который впоследствии подвергается механической или химической обработке, осуществляемой на деревообрабатывающих предприятиях.

Лесопильные и деревообрабатывающие предприятия производят механическую (и частично химико-механическую) обработку древесины. Основная продукция этих предприятий – строительные материалы, такие, как брус, древесно-стружечные и древесно-волоконные плиты, паркет, а также фанера, мебель, заготовки для спичек, карандашей и другие изделия. Лидерами по производству пиломатериалов, доски обрезной, фанеры, паркета считаются деревообрабатывающие заводы (ДОЗ), деревообрабатывающие комбинаты (ДОК), лесхозы и леспромхозы Московской, Ленинградской, Вологодской областей, Карелии.

Лесохимические и целлюлозно-бумажные предприятия производят химическую обработку древесины. Основные центры целлюлозно-бумажной и лесохимической промышленности расположены в Карелии, Архангельской области, на Урале и в Волго-Вятском районе.

В Пензенской области есть два предприятия, относящиеся к целлюлозно-бумажной промышленности: это ОАО «Маяк» и ООО «Фабрика упаковки».

Целлюлозно-бумажная промышленность – наиболее сложная отрасль лесного комплекса, связанная с механической обработкой и химической переработкой древесины, – занимается производством целлюлозы, бумаги, картона и изделий из них.

Лесохимическая промышленность включает:

- гидролизное производство: изготовление этилового спирта, глицерина, скипидара, дегтя, канифоли и пр., для которых в качестве сырья используется древесина, причем в основном отходы лесопиления и деревообработки (опилки, стружки, щепки);
- производство искусственного волокна, пластмасс, целлофана, эфиров, лаков, линолеума и др., основанное на применении продукции целлюлозно-бумажной промышленности, в частности целлюлозы.

Искусственные волокна (вискозные, ацетатные и др.) вырабатываются из природного сырья, например из древесины, а также целлюлозы.

Значительное количество лесохимической продукции потребляет химико-фармацевтическая, текстильная, легкая и пищевая отрасли промышленности.

Лесохимическая промышленность широко использует в качестве сырья отходы лесозаготовительной промышленности и механической обработки древесины – опилки хвоею, щепу, сучья, кору и т.д.

Кроме того, древесина не утратила своей актуальности и как топливо. Так, например, частные компании и коммунальные предприятия, особенно в регионах, богатых лесными ресурсами, все чаще рассматривают использование древесного топлива как вполне реальную и жизнеспособную альтернативу природному газу. Украинские коммунальные предприятия также ищут возможные пути уменьшения своей зависимости от природного газа и применяют в качестве топлива в том числе и древесные отходы – древесную щепу, опилки и стружки.

В лесной промышленности России занято более миллиона человек, которые работают на 20000 предприятий различного масштаба. Современной чертой отрасли стало функционирование крупных лесопромышленных комплексов (ЛПК), организованных по принципу вертикально интегрированного холдинга. Интеграция, как правило, осуществляется на базе крупного целлюлозно-бумажного комбината, лесоперерабатывающего или фанерного завода. Выделяются Братский, Усть-Илимский, Енисейский, Асиновский ЛПК – в Сибири; Амурский ЛПК – на Дальнем Востоке; Архангельский и Сыктывкарский ЛПК – в Северном экономическом районе.

И, наконец, просто перечислим преимущества использования древесины как материала:

✓ *древесина является возобновляемым ресурсом* – в России ежегодный прирост превышает объемы ежегодной вырубки;

✓ *древесина является энергосберегающим ресурсом* – переработка дерева требует меньше энергии, чем переработка многих других видов сырья;

✓ *дерево уменьшает загрязнение атмосферы* – леса и древесина, используемая в строительстве, способствуют снижению выброса в атмосферу углекислого газа;

✓ *древесина – экологически чистый материал* – продукция, срок годности которой истек, может рециклироваться и использоваться вновь или же стать ценным источником энергии;

✓ *древесина обладает антиаллергенными свойствами* – она не задерживает микрочастицы пыли и других аллергенов, что исключительно важно с учетом растущего числа людей, страдающих разными видами аллергии;

✓ *древесина имеет широкий диапазон применения* – она используется для строительства домов, производства окон и напольных покрытий, мебели, заграждений – практически нет такой продукции, которую нельзя было бы изготовить из дерева.

# Часть I. ТЕОРИЯ ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ

## 1. ОСОБЕННОСТИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

Части растущего дерева – это корни, ствол и крона, состоящая из ветвей и листьев (рис. 2). Каждая часть выполняет свою функцию в процессах роста и развития дерева. Корни поглощают воду и минеральные вещества из почвы. В листьях протекает фотосинтез – поглощение солнечной энергии и синтез органических молекул из углекислого газа и воды. Ствол и ветви проводят воду из почвы вверх (восходящий ток) и продукты фотосинтеза из листьев вниз (нисходящий ток).

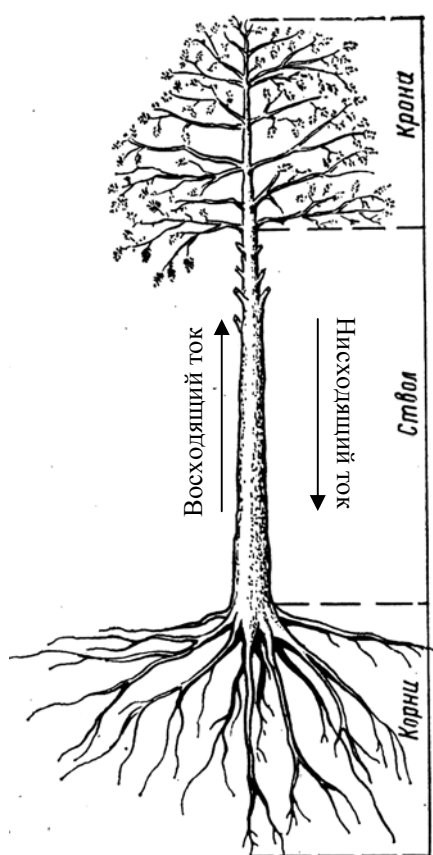


Рис. 2. Строение дерева и направления потоков питательных веществ

*Древесина* – это совокупность вторичных тканей (проводящих, механических и запасных), расположенных в стволах, ветвях и корнях древесных растений между корой и сердцевиной (рис. 3).

*Древесинное вещество* – это вещество, образующее клеточные стенки древесины.

Иными словами, древесина – это природный композиционный материал растительного происхождения. По составу древесина представляет собой сложный комплекс природных полимеров – целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина.

Древесина является весьма распространенным строительным и поделочным материалом. Достоинства древесины заключаются в том, что этот материал легко поддается обработке (его можно пилить, резать, строгать, сверлить и т.п.). Древесина – легкий материал (средняя плотность сосны –  $450-550 \text{ кг/м}^3$ ), обладающий высокой пористостью. Многие породы дерева отличаются высокой механической прочностью, приближаясь по данному показателю к стали. К тому же древесина –

декоративный, экологически чистый и долговечный материал.

К недостаткам древесины можно отнести: анизотропность (неодинаковость свойств в разных направлениях); низкую теплопроводность и слабую огнестойкость; чувствительность к влажности и повышенной температуре.

Особенности и свойства этого материала определяются тем, из какого дерева он получен: хвойная или лиственная порода, возраст, условия произрастания и т.д.



На поперечном разрезе ствола дерева различают следующие части древесины (рис. 3). *Сердцевина* – центральная часть, рыхлая первичная ткань, появляется в первый год жизни дерева в результате роста в высоту. Вся остальная часть – собственно древесина (или ксилема) появляется в результате роста дерева в ширину и нарастает в течение всего времени жизни дерева. Древесина многих древесных пород состоит из внутренней более темной и более плотной части (это *ядро*) и внешней более светлой и менее плотной части (это *заболонь* – молодой слой древесины, лежащий непосредственно под корой).



Рис. 3. Поперечный разрез ствола дерева (без коры)

Свойства древесины зависят от того, из какой части ствола она получена.

*Различают следующие типы древесины:*

- 1) ядровая (полученная из ядра ствола дерева);
- 2) заболонная (получена из заболони);
- 3) спелая (древесина неокрашенного ядра, характерного для спелодревесных пород);
- 4) креневая (древесина нижней стороны горизонтальных ветвей и стволов, подвергшаяся продольному сжатию);
- 5) тяговая (древесина верхней стороны горизонтальных ветвей, подверглась продольному растяжению);
- 6) ранняя (внутренний слой годичного кольца, формируемый весной и в начале лета) – более светлая и менее плотная;

7) поздняя (наружный темный слой годичного кольца, формируемый в конце лета и осенью) – темная и относительно более плотная.

Породы, древесины которых имеют характерное темное ядро, называются *ядровыми* (сосна, дуб, яблоня). Породы, древесина которых равномерно окрашена, называют *безъядровыми*. Последние делятся на *спелодревесные* (липа, пихта, бук, ель), которые на самом деле содержат ядро, но оно не отличается по окраске (но отличается большей плотностью и меньшей влажностью), и *заболонные* (береза, клен, каштан), у которых влажность по поперечному сечению ствола одинакова.

Прочность, цвет, текстура (рисунок) древесины определяются древесной породой. В табл. 1 представлены некоторые виды древесных растений, древесина которых используется в лесной промышленности. Приведены преимущественно те виды хвойных и лиственных деревьев, которые встречаются на территории России.

Цвет древесине придают находящиеся в полостях клеток дубильные, смолистые и красящие вещества.

Древесина пород, произрастающих в различных климатических условиях, имеет различный цвет: от белого (осина, ель, липа) до черного (черное дерево). Древесина пород, произрастающих в жарких и южных районах, имеет более яркую окраску по сравнению с древесиной пород умеренного пояса. В пределах климатического пояса каждой древесной породе присущ свой особый цвет, который может служить дополнительным признаком для ее распознавания. Так, древесина граба имеет светло-серый цвет, дуба и ясеня – бурый, грецкого ореха – коричневый. Под влиянием света и воздуха древесина многих пород теряет свою яркость, приобретая на открытом воздухе сероватую окраску.

На окраску древесины оказывает влияние также возраст дерева. У молодых деревьев древесина обычно светлее, чем у более старых.

Т а б л и ц а 1

Древесные породы и виды древесных растений умеренной зоны (хвойные и лиственные) и тропической зоны (экзотические)

Название рода (техн. – порода <sup>1</sup> дерева)	Название вида (русское и латинское)
1	2
<b>Хвойные породы</b>	
Сосна	Сосна обыкновенная ( <i>Pinus sylvestris</i> ) <sup>2</sup> , сосна сибирская (кедровая, <i>Pinus sibirica</i> )
Лиственница	Лиственница Гмелина ( <i>Larix gmelinii</i> ), лиственница амурская ( <i>Larix amurensis</i> )

<sup>1</sup>Порода – род или вид деревьев, древесных растений (Ожегов С.И., Шведова Н.Ю. Толковый словарь русского языка).

<sup>2</sup>Название вида растения всегда состоит из двух слов. Первое слово – это название рода. Второе – дополняет название вида.

Продолжение табл. 1

1	2
Ель	Ель обыкновенная ( <i>Picea abies</i> ), ель сибирская ( <i>Picea obovata</i> )
Пихта	Пихта белая ( <i>Abies alba</i> ), пихта сибирская ( <i>Abies sibirica</i> )
Кедр	Кедр гималайский ( <i>Cedrus deodara</i> ), кедр атласский ( <i>Cedrus atlantica</i> )
Можжевельник	Можжевельник обыкновенный ( <i>Juniperus communis</i> )
<b>Лиственные породы</b>	
Береза	Береза повислая ( <i>Betula pendula</i> ), береза бородавчатая ( <i>Betula verrucosa</i> )
Бук	Бук европейский или лесной ( <i>Fagus sylvatica</i> )
Граб	Граб обыкновенный ( <i>Carpinus betulus</i> )
Дуб	Дуб черешчатый ( <i>Quercus robur</i> )
Клен	Клен ясенелистный ( <i>Acer negundo</i> ), клён платанолистный ( <i>Acer platanoides</i> )
Ольха	Ольха черная ( <i>Alnus glutinosa</i> )
Орех	Орех грецкий ( <i>Juglans regia</i> ), орех чёрный ( <i>Juglans nigra</i> )
Орешник (Лещина)	Лещина обыкновенная ( <i>Corylus avellana</i> )
Ясень	Ясень обыкновенный ( <i>Fraxinus excelsior</i> )
Вишня	Вишня птичья (черешня) ( <i>Prunus avium</i> ), вишня кислая или обыкновенная ( <i>Prunus cerasus</i> )
Вяз	Вяз гладкий ( <i>Ulmus laevis</i> ), вяз мелколистный (карагач) ( <i>Ulmus parvifolia</i> )
Груша	Груша обыкновенная или дикая груша ( <i>Pyrus communis</i> )
Липа	Липа сердцевидная ( <i>Tilia cordata</i> )
Тополь	Тополь чёрный или осокорь ( <i>Populus nigra</i> ), тополь дельтовидный ( <i>Populus deltoides</i> )
Осина	Осина или тополь дрожащий ( <i>Populus tremula</i> )
Рябина	Рябина обыкновенная ( <i>Sorbus aucuparia</i> )
<b>Тропические породы</b>	
Бамбук	Бамбук ( <i>Bambusa ventricosa</i> , <i>Dendrocalamus giganteus</i> )
Венге	Венге ( <i>Millettia laurentii</i> )
Кемпас	Кемпас ( <i>Koompassia malaccensis</i> )
Лапачо	Лапачо, Муравьиное дерево ( <i>Tabebuia impetiginosa</i> )

1	2
Мербау	Мербау ( <i>Intsia palembanica</i> , <i>Intsia bijuga</i> )
Оливковое дерево	Оливковое дерево ( <i>Olea europaea</i> )
Сапеле	Сапеле ( <i>Entandrophragma cylindricum</i> )
Тик	Тик ( <i>Tectona grandis</i> )
Амарант	Амарант ( <i>Amaranthus retroflexus</i> , <i>Amaranthus blitum</i> )
Самшит	Самшит ( <i>Buxus colchica</i> )
Палисандр	Палисандр ( <i>Dalbergia latifolia</i> , <i>Dalbergia nigra</i> )

Текстура древесины зависит от особенностей анатомического строения ствола и направления разреза (рис. 4). Она определяется шириной годичных слоев, разницей в окраске ранней и поздней древесины, наличием сердцевинных лучей, крупных сосудов, неправильным расположением волокон (волнистое или путаное). Хвойные породы на тангенциальном разрезе из-за резкого различия в цвете ранней и поздней древесины дают красивую текстуру. Лиственные породы с ярко выраженными годичными слоями и развитыми сердцевинными лучами (дуб, бук, клен, карагач, ильм, платан) имеют очень красивую текстуру на радиальном и тангенциальном разрезах. Древесина хвойных и мягких лиственных пород имеет более простой и менее разнообразный рисунок, чем древесина твердых лиственных пород.

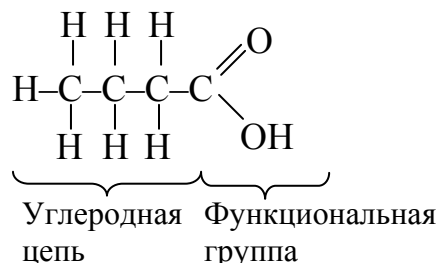


Рис. 4. Текстура – рисунок, который получается на разрезах древесины при перерезании ее волокон, годичных слоев и сердцевинных лучей

## 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Органическая химия – это химия соединений углерода.

В строении органической молекулы можно выделить углеродную цепь и функциональную группу:



Соединения, которые имеют схожее строение, одинаковые функциональные группы, а различаются только длиной углеродной цепи, называются гомологами и составляют гомологические ряды.

По строению углеродной цепи органические вещества разделяют на соединения с открытой цепью (алифатические соединения) и циклические соединения (рис. 5).

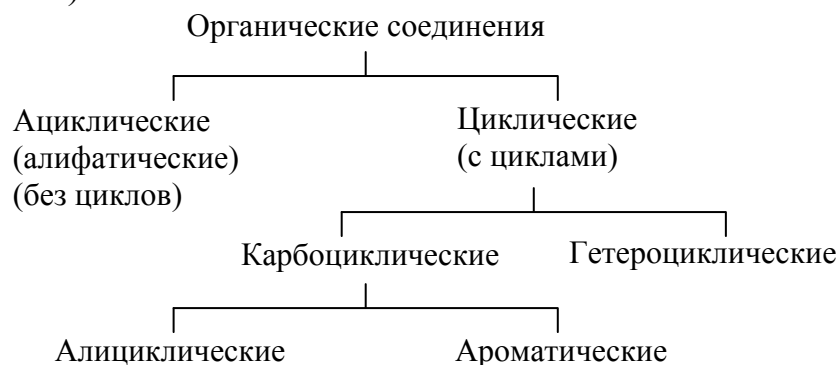
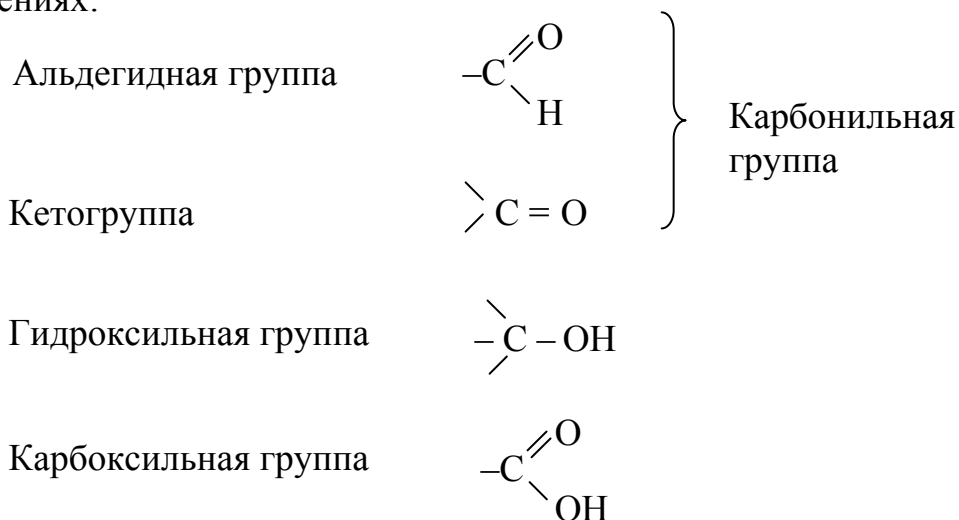


Рис. 5. Классификация органических веществ по строению углеродной цепи

Некоторые функциональные группы, встречающиеся в органических соединениях:



По содержащимся функциональным группам выделяют следующие основные классы органических веществ (R – это углеводородный радикал):

- 1) Углеводороды: R–H
- 2) Галогенопроизводные: R–hlg, где hlg – это Cl, Br, I
- 3) Спирты (R–OH)
- 4) Эфиры простые и сложные: R–O–R,  $\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_2$
- 5) Альдегиды:  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
- 6) Кетоны:  $\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2$
- 7) Карбоновые кислоты:  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
- 8) Амины: R–NH<sub>2</sub>,  $\text{R}_1-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{R}_2$ ,  $\text{R}_1-\overset{\text{R}_3}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{R}_2$
- 9) Нитросоединения: R–NO<sub>2</sub>
- 10) Металлорганические соединения: R–Me

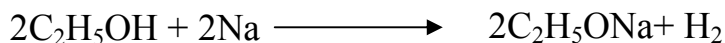
Во все эти классы входят предельные и непредельные соединения, содержащие кратные связи между атомами углерода: C=C и C≡C.

Здесь мы рассмотрим химические реакции, характерные для соединений, которые содержат гидроксильные группы (спирты) или бензольное кольцо (ароматические соединения).

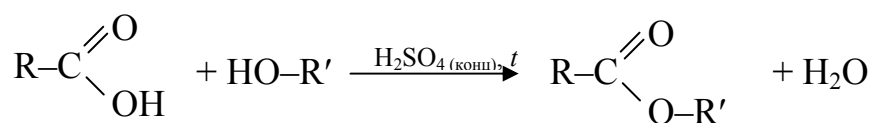
### Спирты

Химические свойства спиртов определяются реакционной способностью гидроксильной группы –OH. Реакции замещения могут идти или по водороду гидроксильной группы (с разрывом связи O–H), или с участием всей группы (с разрывом связи C–O).

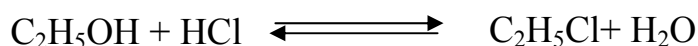
1) При действии щелочных металлов на спирты в безводной среде атом водорода замещается на металл:



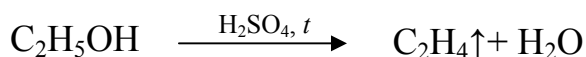
2) С кислотами спирты вступают в реакцию *этерификации*, образуя *сложные эфиры*:



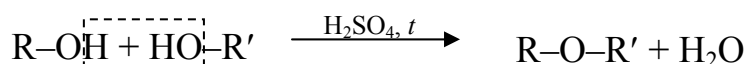
3) При реакции с галогенводородами гидроксильная группа замещается на галоген:



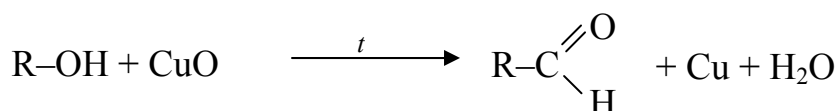
4) Реакция *дегидратации* (отщепление воды) спиртов. Внутримолекулярная дегидратация:



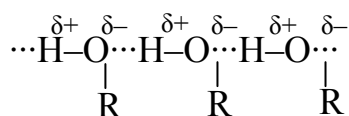
Межмолекулярная дегидратация приводит к образованию простых эфиров:



5) Оксидом меди(II) спирты окисляются с получением *альдегидов*:

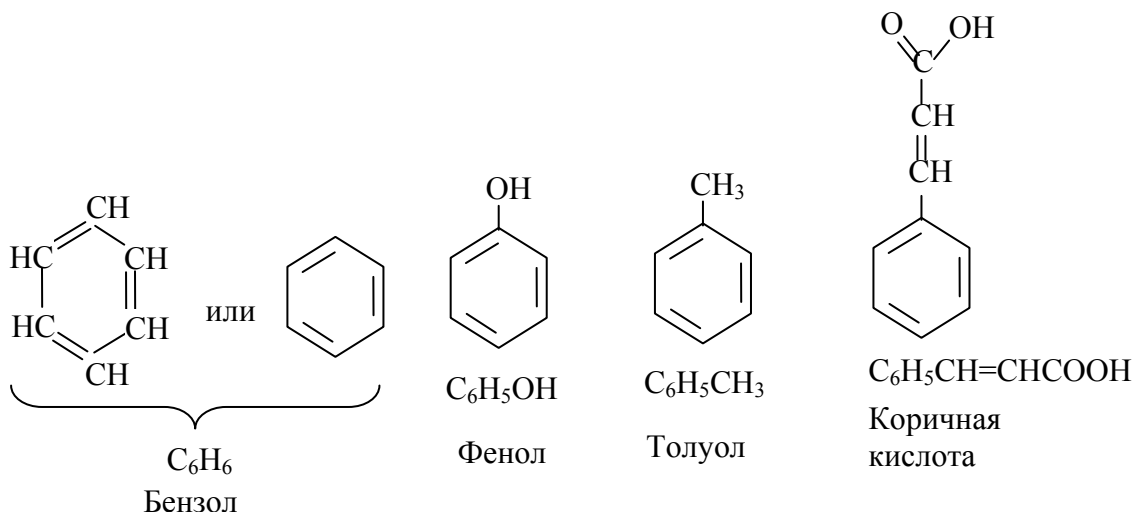


6) Между молекулами, содержащими OH-группы, образуются *водородные связи*:



### Ароматические углеводороды

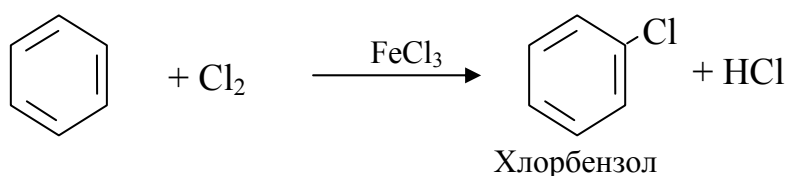
Ароматические соединения (арены) – это класс углеводородов, содержащих бензольное кольцо (цикл из шести атомов углерода). Формулы некоторых соединений ароматического ряда:



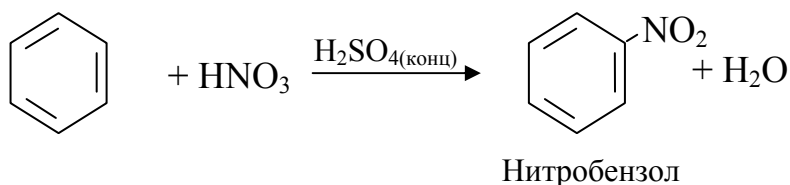
Основными химическими реакциями, в которых участвует бензольное кольцо, являются замещение, присоединение и окисление. Наиболее характерны реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, сульфирование, реакции алкилирования и ацилирования. В общем виде реакция электрофильного замещения выглядит так:



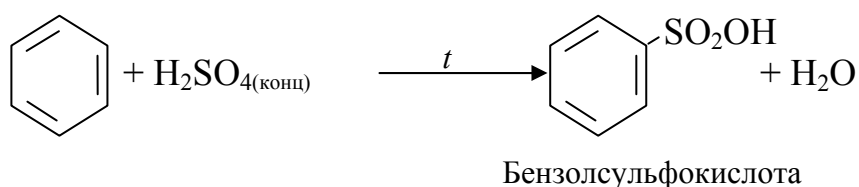
1. Галогенирование – замещение атома водорода бензольного кольца на галоген. Например, реакция хлорирования:



2. Нитрование – реакция с азотной кислотой, в результате которой происходит замещение водорода на группу NO<sub>2</sub> (нитрогруппу)

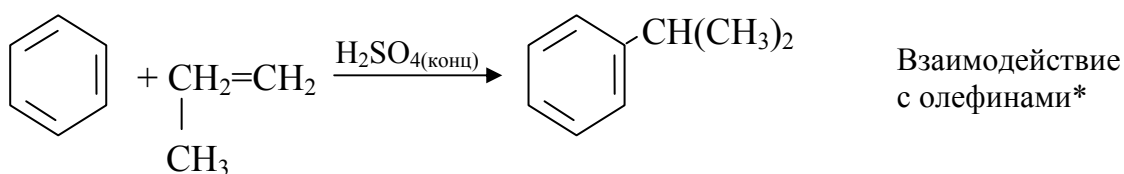
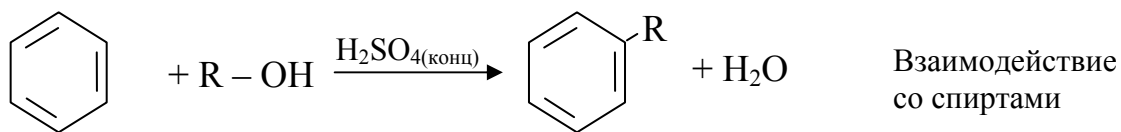


3. Сульфирование – реакция с концентрированной горячей серной кислотой, которая приводит к замещению атома водорода на группу SO<sub>2</sub>OH. В результате образуются сульфокислоты. Например:

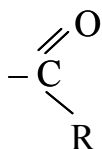




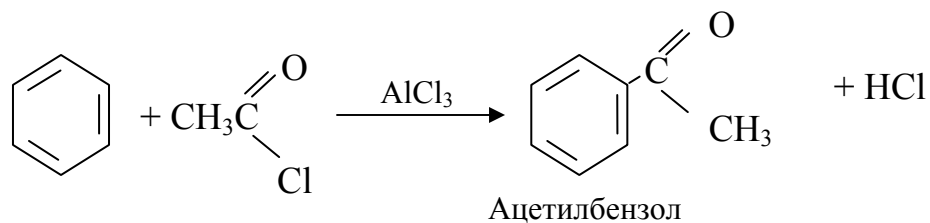
4. Алкилирование – замещение водородного атома алкильной группой (алкил – одновалентный радикал насыщенного углеводорода). Например:



5. Ацилирование – замещение водородного атома, ацильной группой



Например, при реакции с уксусным хлорангидридом происходит замещение водорода на ацетильную группу (ацелирование):



\*Олефины – ациклические углеводороды, содержащие одну двойную связь C=C.

### 3. ОСНОВЫ БИОХИМИИ

Биохимия – это химия живых организмов. Биохимия дает фундаментальные знания, которые применяются, в частности, в области обработки и применения древесины.

В земной коре встречается около 100 химических элементов (наиболее распространены O, Si, Al, Na). В живых организмах содержатся только некоторые элементы (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Элементы, встречающиеся в живых организмах<sup>1</sup>

Главные элементы органических молекул	Ионы	Микроэлементы	
H водород	Na <sup>+</sup> натрий	Mn марганец	B бор
C углерод	Mg <sup>2+</sup> магний	Fe железо	Al алюминий
O кислород	Cl <sup>-</sup> хлор	Co кобальт	Si кремний
N азот	K <sup>+</sup> калий	Cu медь	V ванадий
P фосфор	Ca <sup>2+</sup> кальций	Zn цинк	Mo молибден
S сера			I иод

Причем 99 % всей биомассы приходится на четыре элемента: H, C, O, N. Значение этих четырех элементов связано с их валентностью – H (I), O (II), N (III), C (IV), а также способностью образовывать прочные ковалентные связи.

Органические молекулы, составляющие основу биологических тканей, называют биомолекулами.

Основные типы биомолекул:

- 1) белки (протеины);
- 2) жиры (липиды);
- 3) углеводы (полисахариды);
- 4) нуклеиновые кислоты: ДНК и РНК.

Из них белки, углеводы и нуклеиновые кислоты являются биополимерами и характеризуются молекулярной массой  $M_r = 10^4 - 10^6$ . Молекулярная масса липидов  $M_r = 750 - 2500$ .

#### 3.1. Углеводы

Углеводами называются вещества с общей формулой  $C_x(H_2O)_y$ , где  $x$  и  $y$  могут принимать различные значения. Название «углеводы» отражает то, что в них водород и кислород находятся в таких же соотношениях, как и в молекуле воды. Молекула углевода содержит два вида функциональных групп: карбонильную группу и несколько гидроксильных групп. Таким

<sup>1</sup>Порядок расположения элементов в каждом столбце определяется их атомными массами, а не содержанием.

образом, все альдегиды являются либо альдегидами, либо кетонами и в то же время многоатомными спиртами. Химические свойства углеводов определяются в основном гидроксильными группами. Углеводы делятся на моносахариды, дисахариды и полисахариды (рис. 6). Моносахариды и дисахариды вместе называются сахарами.

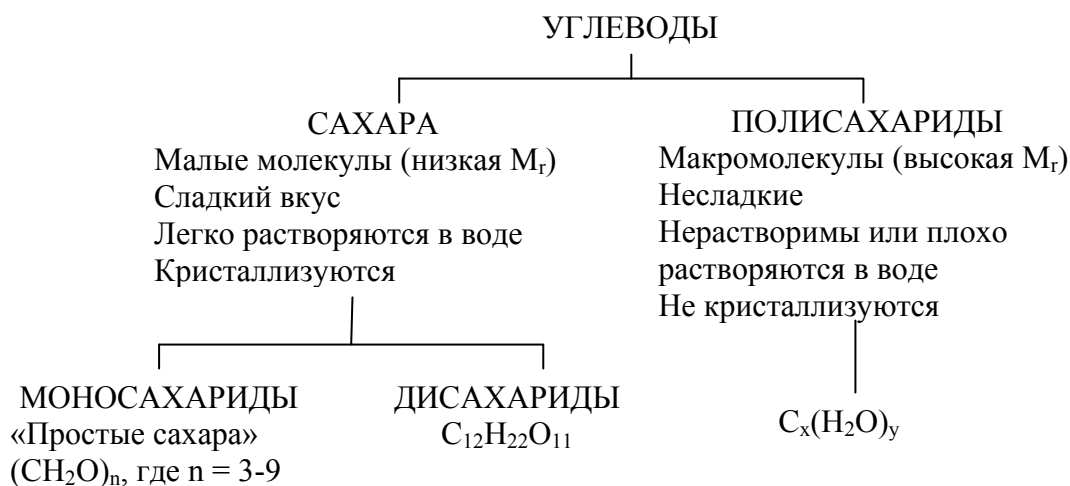


Рис. 6. Классификация углеводов

*Моносахариды* – «простые сахара». Функции моносахаридов: являются источником энергии и строительными блоками для более крупных молекул. В названии используется суффикс «-оз». В зависимости от числа атомов углерода в молекуле моносахарида различают триозы (3C), тетрозы (4C), пентозы (5C), гексозы (6C) и т.д. В природе наиболее часто встречаются пентозы  $C_5H_{10}O_5$  и гексозы  $C_6H_{12}O_6$ . В молекуле моносахарида ко всем атомам углерода (кроме одного) присоединены группы  $-OH$ , а один атом углерода входит в состав альдегидной или кетонной группы. Молекулы с альдегидной группой называются «альдозами», а с кетогруппой – «кетозами».

Структурные формулы некоторых распространенных моносахаридов изображены на рис. 7.

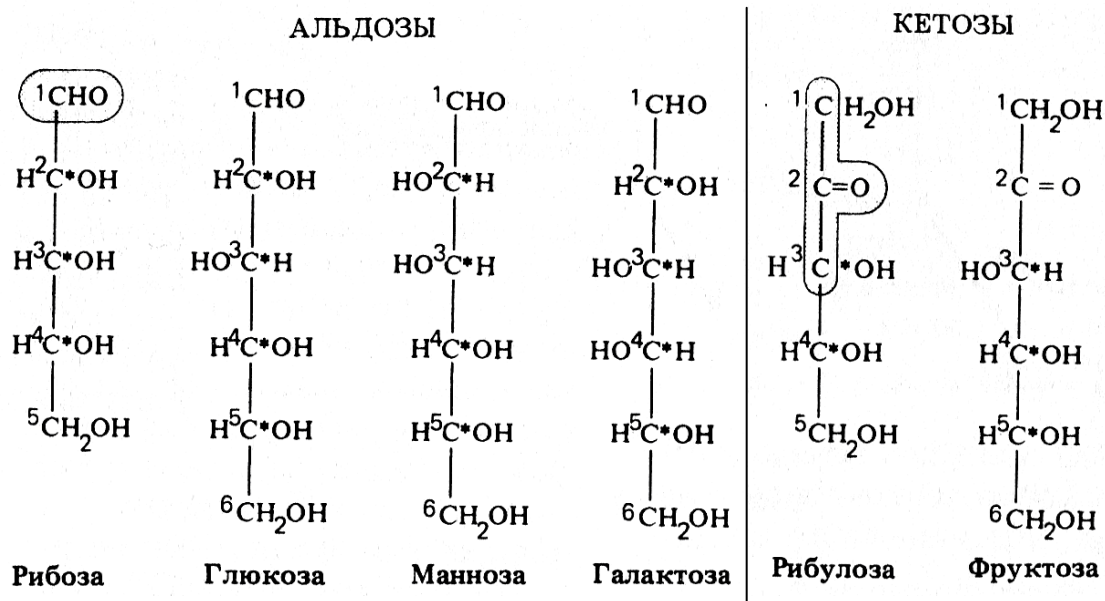


Рис. 7. Наиболее распространенные альдозы и кетозы. Атомы углерода пронумерованы согласно принятому порядку. Звездочкой отмечены асимметричные атомы углерода

На рис. 7 пентозы и гексозы представлены в виде открытых (прямолинейных) цепочек. Однако на самом деле углы связей между атомами углерода в этих молекулах таковы, что возможно также образование стабильных циклических структур. У пентоз 1-й атом углерода соединяется с кислородом при 4-м атоме, в результате чего образуется пятиугольный цикл, так называемое *фуранозное кольцо* (рис. 8). У гексоз, относящихся к альдозам, например у глюкозы, 1-й атом углерода соединяется с кислородом при 5-м атоме. Так образуется шестиугольный цикл, так называемое *пиранозное кольцо* (см. рис. 8). Гексозы, относящиеся к кетозам, образуют фуранозное кольцо в результате соединения 2-го атома углерода с кислородом при 5-м атоме.

Циклические структуры пентоз и гексоз – обычные их формы; в любой момент лишь небольшая часть молекул существует в виде открытой цепи.

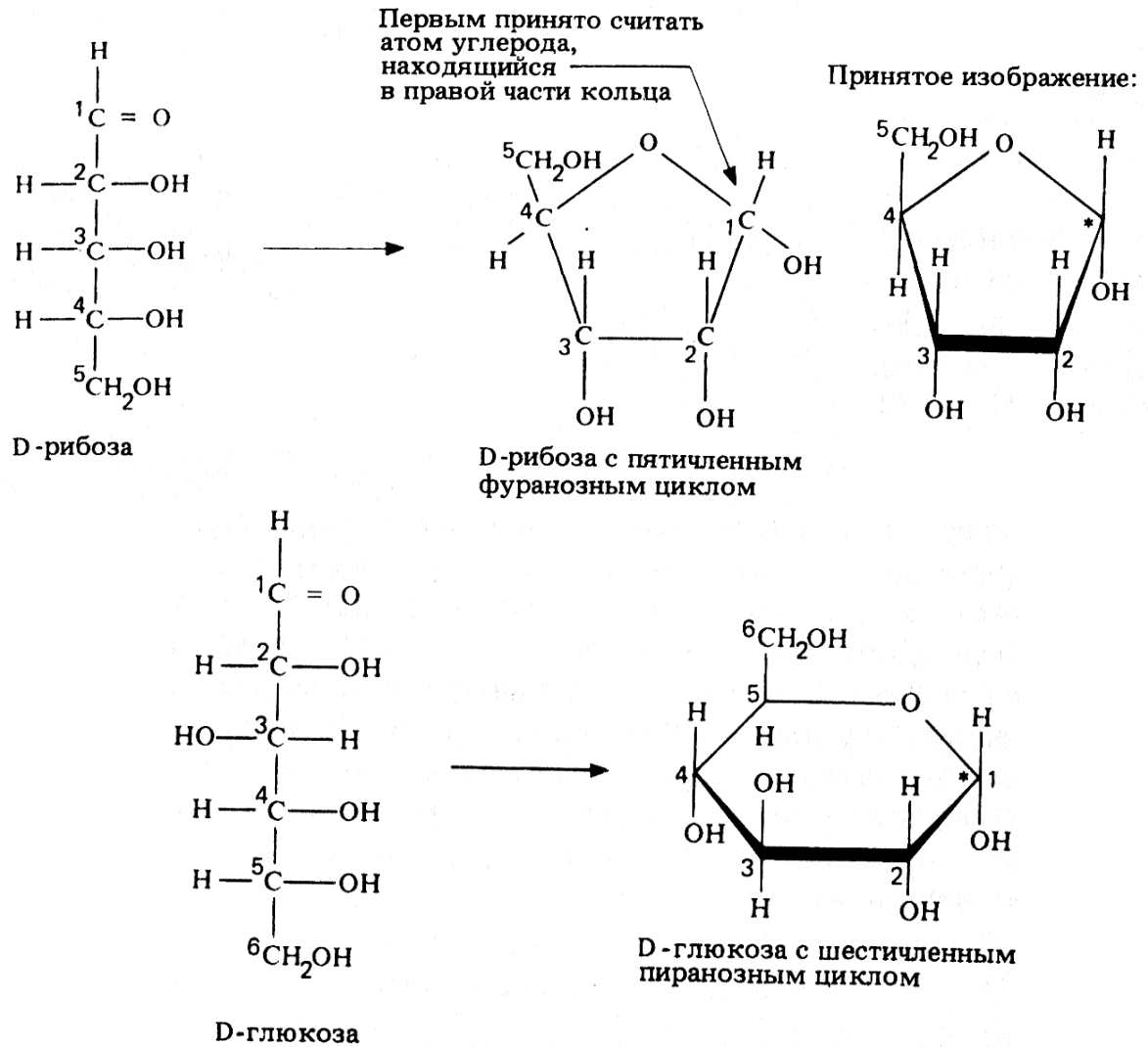
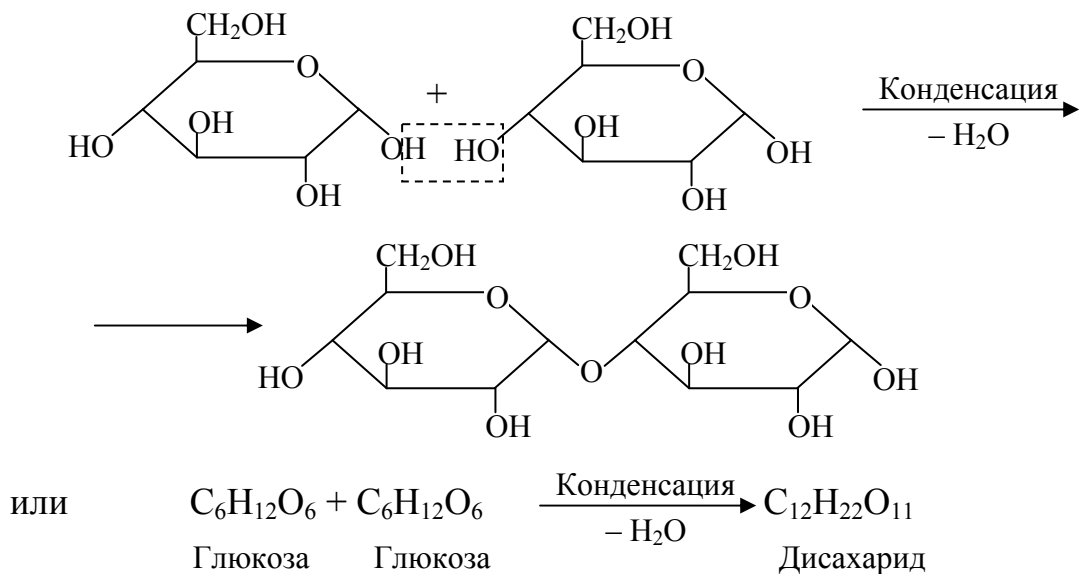


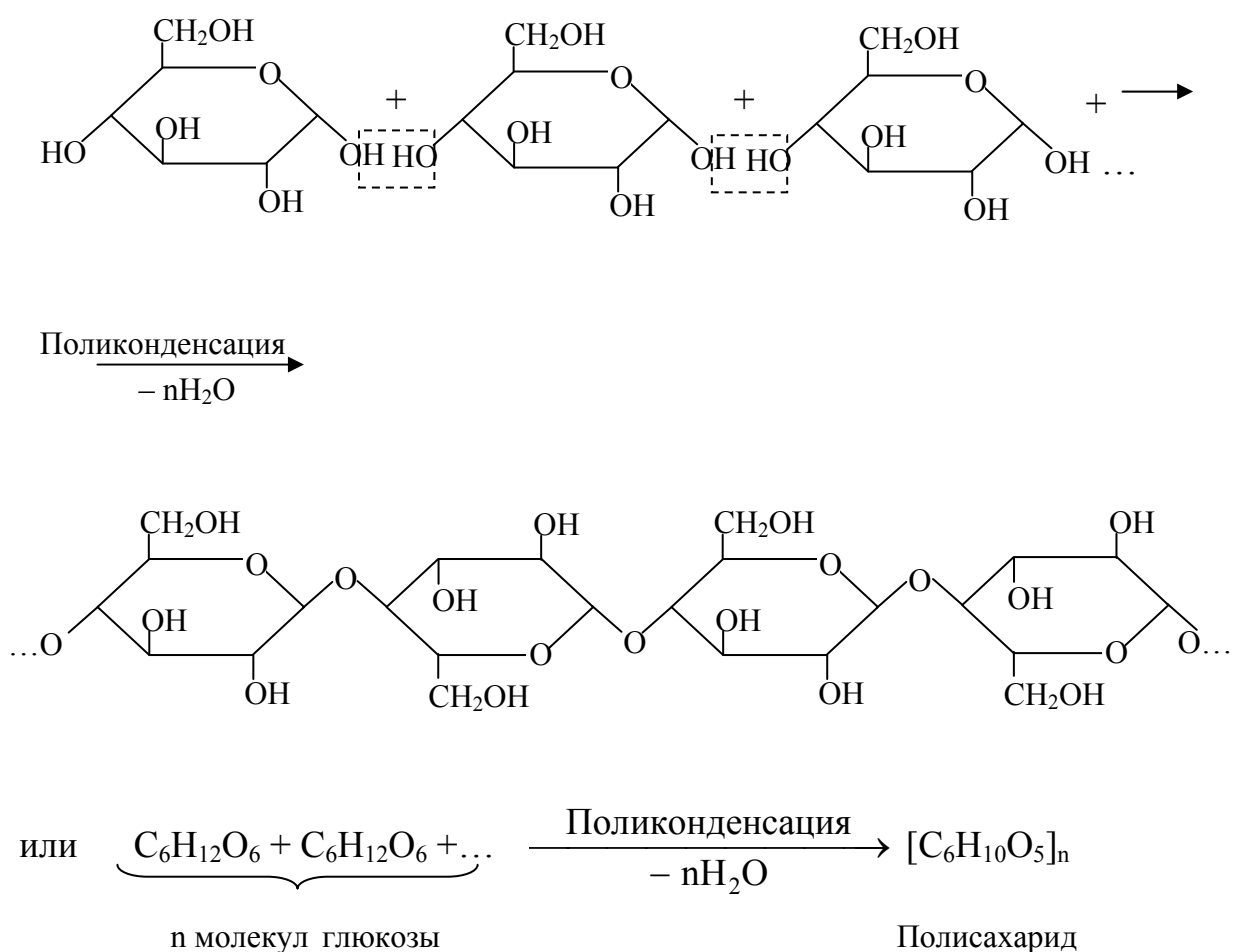
Рис. 8. Образование циклических структур молекулами пентоз и гексоз

**Дисахариды** – углеводы, состоящие из двух простых сахаров (обычно две гексозы). Образуются в результате реакции конденсации:



Связь между двумя кольцами в дисахаридах через атом кислорода называется *гликозидной связью*. Обычно она образуется между 1-м и 4-м углеродными атомами соседних моносахаридных единиц. Среди дисахаридов наиболее распространены: мальтоза (глюкоза + глюкоза); лактоза (глюкоза + галактоза) – «молочный сахар»; сахароза (глюкоза + фруктоза) – «тростниковый сахар». Все эти дисахариды являются изомерами и имеют формулу  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Дисахариды выполняют функцию запасных питательных веществ.

*Полисахариды* – полимеры, состоящие из циклических моносахаридов. Образуются, как и дисахариды, в результате реакции конденсации (поликонденсации):



Присоединяемые моносахаридные единицы при каждой очередной конденсации поворачиваются на  $180^\circ$ . Полисахаридами являются крахмал, гликоген и целлюлоза.

Полимеры, образующиеся из пентоз, называются «пентозаны», полимеры гексоз – гексозаны. Частный вариант: полимеры глюкоз – глюкозаны. Крахмал, гликоген и целлюлоза – все они являются глюкозанами, т.е. состоят из остатков глюкозы.

Две функции полисахаридов: 1) представляют собой резерв пищи и энергии (это резервные или запасные полисахариды); 2) используются в качестве строительных материалов в растительной клетке (это структурные полисахариды).

- Крахмал – резервный полисахарид. Образуется в хлоропластах клеток растений из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в результате фотосинтеза. Запасается в виде крахмальных зерен в клетках листьев, а также в клубнях (картофель) и семенах (бобовые и злаки). У растений служит основным запасом «горючего». В клетках животных отсутствует. У животных его роль выполняет гликоген.

- Гликоген – резервный полисахарид, эквивалент крахмала, синтезируемый в клетках животных. У позвоночных гликоген образуется в основном в печени и мышцах, т.е. в местах наибольшей метаболической активности. Служит источником глюкозы, которая образуется при гидролизе гликогена в процессе дыхания.

- Целлюлоза (клетчатка) – структурный полисахарид. Вместе с гемицеллюлозами и лигнином составляет структуру клеточной стенки – оболочки растительной клетки. Кроме растений встречается у низших беспозвоночных и у одного класса грибов – оомицетов. Подробно строение свойства целлюлозы рассмотрены в подразд. 4.1.

- Гемицеллюлозы<sup>1</sup> – группа структурных нецеллюлозных полисахаридов, состоящих из различных полисахаридов с разной величиной молекулы. В их число входят пентозаны ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ )<sub>n</sub> и гексозаны ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub>. Из пентозанов древесины известны ксилан и реже встречающийся арабинан, из гексозанов — маннан, галактан, фруктан и глюкан. Все они построены из остатков соответствующих моносахаридов: ксилозы, арабинозы, маннозы, галактозы, фруктозы, глюкозы.

- Пектиновые вещества (пектины) – структурные полисахариды. В растениях присутствуют в основном в виде нерастворимого протопектина, который под действием после обработки разбавленными кислотами или под действием фермента протопектиназы переходит в растворимый пектин. Пектиновые вещества содержатся в большом количестве в ягодах, фруктах и клубнях. Характерное свойство пектина – образует студни в присутствии кислоты (рН = 3,5) или сахара (65-70 %).

---

<sup>1</sup> Нецеллюлозные структурные полисахариды разделяют на гемицеллюлозы и пектиновые вещества по принципу их растворимости в некоторых растворителях: пектины лучше растворяются, гемицеллюлозы – хуже.

## 3.2. Белки

Белки – биополимеры, состоящие из аминокислот и составляющие основу любого живого организма.

Функции белков очень разнообразны. По выполняемым функциям различают: 1) структурные белки – вместе с липидами составляют структуру всех клеточных мембран (коллаген, склеротин, кератин, эластин); 2) ферменты – катализаторы в биохимических реакциях; 3) гормоны – регуляторы и стимуляторы обмена и роста (инсулин, глюкагон); 4) транспортные – переносят различные вещества (гемоглобин, сывороточный альбумин); 5) защитные (антитела, фибриноген, тромбин); 6) сократительные (миозин, актин); 6) запасные белки (яичный альбумин, казеин); 7) токсины (змеиный яд).

В растущих клетках содержание белков достигает 50 % сухой массы.

Однако в древесине содержание белков невелико – около 1 %. Это связано с тем, что древесина в основном состоит из клеток, которые уже не растут. Молодые растущие (и соответственно богатые белками) клетки располагаются вблизи зон роста: это точка роста (рост дерева в высоту) и камбий – слой клеток между древесиной и корой (рост дерева в ширину).

## 3.3. Липиды

Липиды – это группа нерастворимых в воде органических соединений, которые извлекаются из клетки (экстрагируются) органическими растворителями (эфир, хлороформ, бензол). В первую очередь сюда входят сложные эфиры жирных кислот и какого-либо спирта (это «настоящие липиды»). Большая часть липидов – это сложные эфиры спирта глицерола, их называют глицеридами. Образуются сложные эфиры в результате реакции этерификации (реакция между спиртом и кислотой):



Здесь R – остаток кислоты (причем это могут быть остатки различных кислот).

Триглицериды – самые распространенные липиды. Их делят на жиры и масла, в зависимости от того, остаются ли они твердыми при температуре 20 °C (жиры) или имеют жидкую консистенцию (масла). В растениях масла



накапливаются в семенах, плодах и хлоропластах листьев. Такие накопленные масла являются потенциальным источником энергии и воды.

Другой вид липидов – воск – образует водоотталкивающее покрытие на поверхности растений.

Фосфолипиды – сложные эфиры глицерола, в которых одна гидроксильная (спиртовая) группа этерифицирована фосфорной кислотой (одним из остатков  $-R$  будет  $-H_2PO_4$ ). Фосфолипиды вместе с белками образуют клеточные мембраны (оболочки клетки и всех клеточных органелл).

Итак, функции липидов: 1) запас энергии (липиды – это «энергетическое депо»; при окислении липидов выделяется больше энергии, чем при окислении углеводов); 2) источник воды; 3) теплоизоляция (накапливаются под кожей); 4) плавучесть (у водных животных); 5) защитный и водоотталкивающий слой; 6) структурная функция (фосфолипиды); 7) являются витаминами (витамин D), входят в состав желчи, гормонов и т.п.

### 3.4. Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты – биополимеры, состоящие из мономерных единиц, называемых нуклеотидами. Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды) представляют собой генетический материал всех живых организмов. Функция нуклеиновых кислот – сохранение и передача генетической информации. Существует два вида нуклеиновых кислот: дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК).

Молекула ДНК состоит из двух закрученных полинуклеотидных цепей. Из молекул ДНК состоят гены и хромосомы, содержащие всю информацию о клетке и обо всем живом организме.

Молекулы РНК (транспортные тРНК, рибосомные рРНК и матричные мРНК) участвуют в переводе кода ДНК в синтез соответствующих белков.

## 4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ

По химическому составу древесина представляет собой сложный комплекс органических молекул и биополимеров с небольшой примесью минеральных веществ.

Минеральные вещества – это природные неорганические вещества.

Химический состав древесины показан на рис. 9.

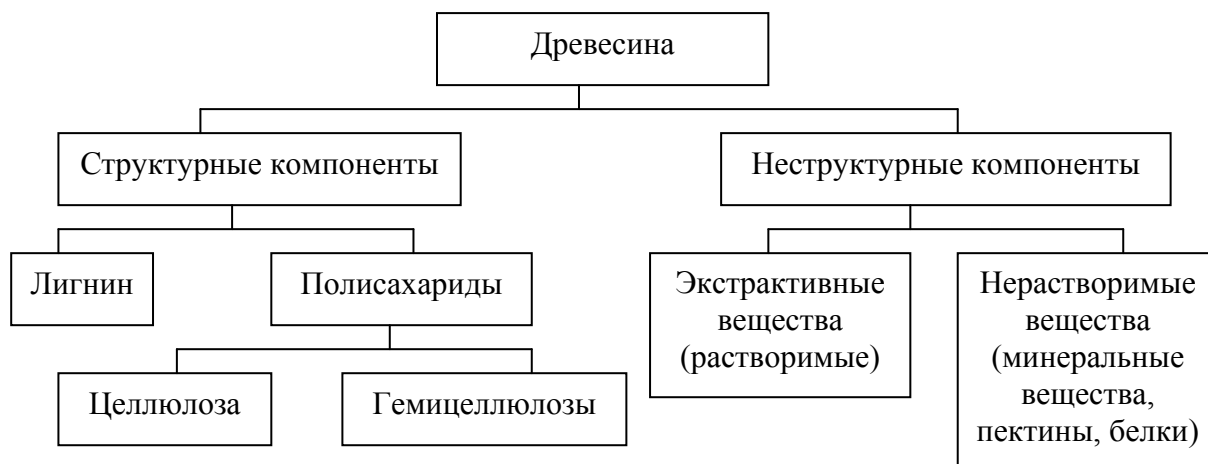


Рис. 9. Химический состав древесины

Все вещества древесины разделяют на структурные и неструктурные. Основную массу древесины составляют *структурные* компоненты – строительные вещества стенки клеток древесной ткани. Они не извлекаются растворителями. Такими веществами являются три основных компонента древесины – целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Они образуют стенки древесных клеток и относятся к природным полимерам.

*Целлюлоза* – природный структурный полимер, основной компонент древесины, составляет 40-50 % ее сухой массы. Является основой (каркасом, сеткой-матрицей) клеточных стенок.

*Гемицеллюлозы* – это группа нецеллюлозных структурных полисахаридов, нерастворимых в воде. Вместе с целлюлозой выстраивает клеточные стенки. Весь комплекс полисахаридов древесины (целлюлоза вместе с гемицеллюлозами) называют *холоцеллюлозой*.

*Лигнин* – природный полимер ароматического ряда. Пропитывает целлюлозную сетку-матрицу в составе клеточной стенки.

К *неструктурным* компонентам относятся различные растворимые и нерастворимые вещества. Часть из них (растворимые) – до 5 % – можно

извлекать (экстрагировать) из древесины водой или органическими растворителями. Это экстрактивные вещества.

*Экстрактивные вещества* древесины не входят в состав клеточных стенок (но могут их пропитывать). Чаще всего они находятся внутри клеток или в межклеточном пространстве. Эти вещества могут экстрагироваться из древесины растворителями (органическими или водой).

Итак, в древесине встречаются следующие классы веществ (по убыванию массовой доли):

1. *Углеводы* (70-75 %). Представлены в основном полисахаридами. К ним относятся: целлюлоза (40-50 %), гемицеллюлозы; крахмал (запасной полисахарид); пектиновые вещества (нерастворимые полисахариды); водорастворимые полисахариды (такие как арабогалактины).

2. *Фенольные вещества* (20-30 %). Это ароматические соединения, содержащие фенольные группы. Большая часть фенольных соединений образует систему, называемую лигнином (до 30 %). Кроме того, к фенольным соединениям относятся танины, флорафены, красители, лигнаны (растворяются в воде или органических растворителях, т.е. экстрагируются).

3. *Терпены и терпеноиды* (в хвойных породах – около 5 %, в лиственных – очень незначительно). Этот класс веществ включает летучие компоненты и смоляные кислоты. Терпены – это ненасыщенные ациклические и циклические углеводороды, содержатся в эфирных маслах и в живице (клеякая масса, выделяющаяся из надрезов на стволах хвойных деревьев).

4. *Алифатические кислоты* (~ 1-5 %). Высшие жирные кислоты содержатся в виде сложных эфиров.

5. *Спирты*. В этот класс входят алифатические спирты и стерины.

6. *Белки*. Наибольшее количество их содержится в развивающейся растительной ткани. В зрелой древесине содержание белков около 1 %.

7. *Минеральные вещества*. В древесине пород умеренной зоны – не более 0,5 %, в тропических породах – 1-5 % и более.

## 4.1. Целлюлоза

Целлюлоза, или клетчатка (от лат. *cellula* – «клетка») –  $(C_6H_{10}O_5)_n$  – полисахарид, биополимер линейного строения, главная составная часть клеточных стенок всех высших растений. В природе целлюлоза получается в процессе реакции поликонденсации молекул глюкозы (структурная формула  $\beta$ -глюкозы показана на рис. 8).

Таким образом, структурная единица целлюлозы – это остаток  $\beta$ -глюкозы  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$  (рис. 10). Число  $n$  обозначает степень полимеризации – число мономерных единиц (остатков глюкозы), связанных

между собой эфирными мостиками (гликозидными связями), – от 300 до 10000.

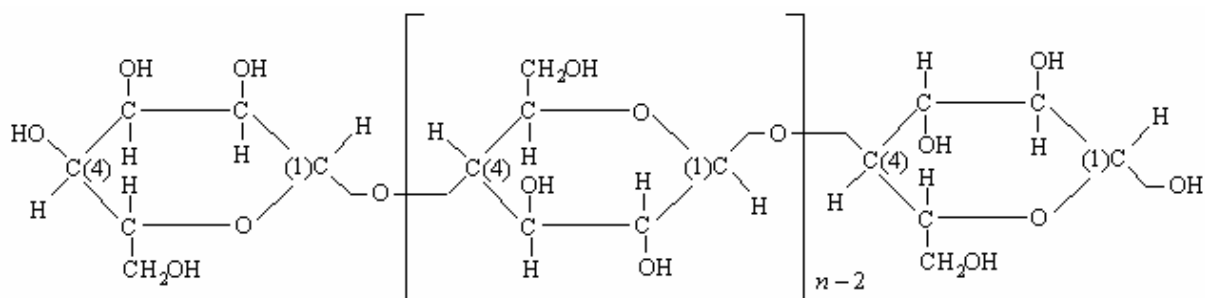


Рис. 10. Структура молекулы целлюлозы и ее структурная единица:  
n – степень полимеризации

По общей массе целлюлоза занимает первое место среди всех органических веществ. В ней заключено 50 % углерода, находящегося в растениях.

### Строение целлюлозных волокон

Макромолекулы целлюлозы представляют собой длинные линейные цепи, из которых выступает наружу множество ОН-групп. Эти группы направлены во все стороны и образуют между собой водородные связи. Это обеспечивает жесткое поперечное сшивание полимерных цепей. В результате образования водородных связей линейные макромолекулы собираются вместе по 40-60 штук и образуют нити (пучки), называемые *микрофибриллами*, которые, в свою очередь, собираются в *макрофибриллы (целлюлозные волокна)* (рис. 11).

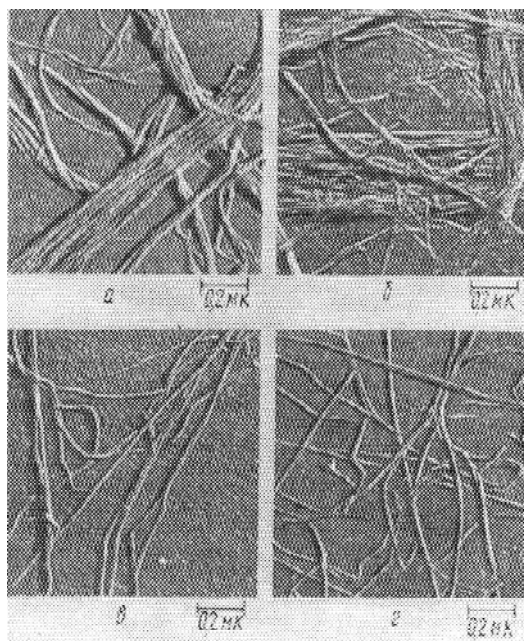


Рис. 11. Электронные микрофотографии волокон целлюлозы [13]:  
а – египетский хлопок; б – еловая древесная целлюлоза; в – животная целлюлоза (туницин); г – бактериальная целлюлоза (*Acetobacter xylinum*).  
Увеличение в 47000 раз

При таком строении прочность на разрыв очень велика.

Макрофибриллы располагаются слоями и погружены в цементирующий матрикс, который состоит из лигнина и других полисахаридов (гемицеллюлоз и пектина). Это и есть клеточная стенка растительной клетки.

В природной целлюлозе микрофибриллы имеют поперечный размер около 50-70 Å (5-7 мкм) и длину от 300-600 Å (30-60 мкм) и более. При гидролизе микрофибриллы целлюлозы распадаются на более мелкие «сигарообразные» частицы (рис. 12).

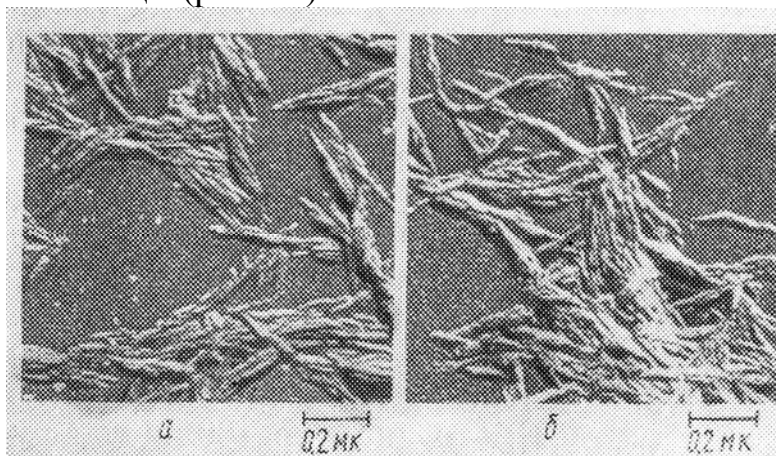


Рис. 12. Электронные микрофотографии гидролизованной целлюлозы [13]: а – хлопковой; б – древесной. Увеличение в 47000 раз

### Физические свойства

Целлюлоза – белое твердое вещество, не разрушается при нагревании (до 200 °С). Является горючим веществом, температура воспламенения 275 °С, температура самовоспламенения 420 °С (хлопковая целлюлоза). Не растворяется в воде и слабых кислотах.

### Химические свойства

Целлюлоза очень устойчива к химическим воздействиям. Она не растворяется в воде, органических растворителях – спирте, эфире, ацетоне и др. – и в растворах щелочей.

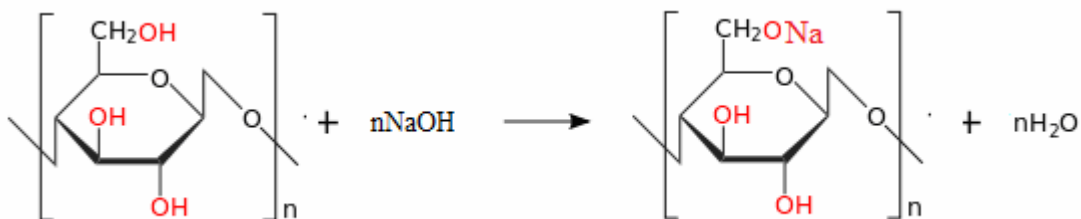
Хорошо растворяется в концентрированном растворе хлорида цинка и реактиве Швейцера ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ , получаемый растворением гидроксида меди(II) в концентрированном растворе аммиака).

Химические свойства целлюлозы  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$  определяются главным образом содержащимися гидроксильными группами. В каждом мономерном звене (остатке целлюлозы) содержатся три ОН-группы (см. строение молекулы целлюлозы на рис. 10).

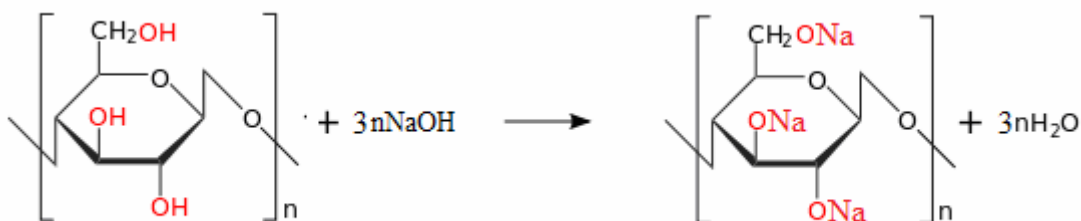
Поэтому, несмотря на химическую инертность, целлюлоза изменяется под действием химически активных агентов – кислот и щелочей – и обра-

зуют производные целлюлозы. Кислоты и щелочи взаимодействуют с OH-группами целлюлозы.

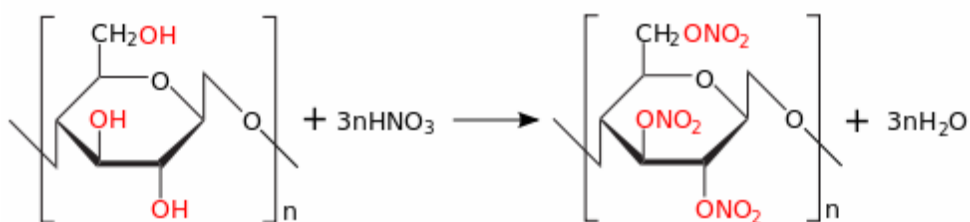
**Обработка целлюлозы щелочью.** При обработке концентрированным раствором щелочи, например, гидроксида натрия водород в OH-группах заменяется на металл. В результате получают щелочную целлюлозу  $[C_6H_7O_2(OH)_2Na]_n$  или  $[C_6H_7O_2(Na)_3]_n$ :



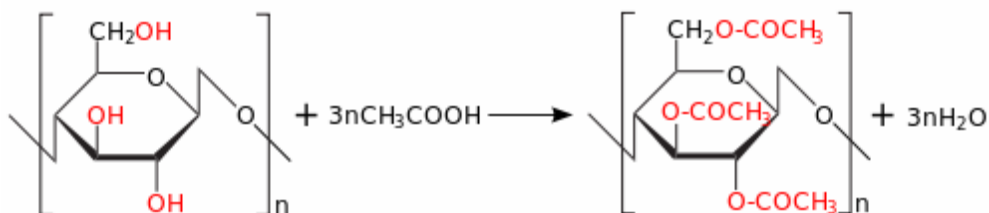
или



**Обработка целлюлозы кислотой.** При обработке целлюлозы минеральными или органическими кислотами происходит замещение OH-группы на кислотный остаток. В результате получают сложные эфиры целлюлозы. Эта реакция (характерная для спиртов) называется реакцией этерификации. Например, при обработке смесью серной и азотной кислот образуется нитроцеллюлоза  $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$  (здесь  $H_2SO_4$  – катализатор):



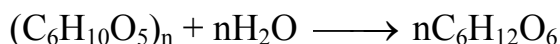
В процессе обработки уксусной кислотой получается ацетатцеллюлоза  $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$ :



**Гидролиз.** Расщепление целлюлозы при взаимодействии с водой – гидролиз – протекает, например, в присутствии природного катализатора – фермента целлюлазы (такой тип гидролиза называется ферментативным) или под действием кислоты (кислотный гидролиз).

Кислотный гидролиз идет при взаимодействии целлюлозы с концентрированными растворами сильных минеральных кислот (64-80 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при нормальной температуре (около 20 °С) или с разбавленными растворами сильных кислот при повышенной температуре (160-190 °С).

В результате гидролиза целлюлоза превращается в D-глюкозу:



### Варка целлюлозы

Термин «варка целлюлозы» обозначает технологию производства целлюлозы из растительного сырья (древесной щепы). Это сложная многостадийная технология, главный процесс которой заключается в разрушении молекул лигнина, связанного с целлюлозой, – *делигнификация*. Под действием активных реагентов и нагревания до высоких температур (отсюда и название «варка») лигнин расщепляется и переходит в варочный раствор.

Существуют две основные технологии варки целлюлозы.

Сульфатная щелочная варка (крафт-процесс) заключается в обработке древесины варочным раствором, основными компонентами которого являются гидроксид и сульфид натрия (NaOH и Na<sub>2</sub>S). Сульфид натрия образуется в результате реакции исходного компонента – сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – с углем при высокой температуре. Это наиболее распространенный промышленный метод получения целлюлозы. Целлюлозу, производимую сульфатным методом, называют *сульфатной целлюлозой*.

Сульфитная кислотная варка заключается в обработке древесины варочным раствором, содержащим оксид серы (SO<sub>2</sub>) и соли сернистой кислоты сульфиты и гидросульфиты натрия, калия, аммония, кальция или магния), при повышенной температуре и давлении. Сульфитный процесс является вторым по распространённости (после сульфатного процесса) методом производства целлюлозы в мире. Целлюлозу, производимую методом сульфитной варки, называют *сульфитной целлюлозой*.

Третий способ (менее распространенный) – натронная варка – тоже щелочная, но с использованием только гидроксида натрия.

### Виды технических целлюлоз

Целлюлоза – химическое вещество определенного строения и состава. Но выделенные из растений и химически обработанные волокна целлюлозы могут несколько различаться по степени полимеризации и содержанию

функциональных групп. Такие волокна называются *технической целлюлозой*.

В зависимости от типа сырья различают *древесную* (хвойную и лиственную), а также *хлопковую* целлюлозы.

В зависимости от способа делигнификации (удаления лигнина) и обработки различают следующие виды целлюлозы:

- сульфитную (полученную в результате сульфитной варки);
- сульфатную (полученную методом сульфатной варки);
- натронную (получена методом натронной варки)
- беленую (прошедшую стадию химической отбелки) и небеленую.

Используются еще и названия, связанные с формой, например кристаллическая и листовая целлюлоза (бумага).

Кристаллическая целлюлоза – это карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ, целлюлозогликолевая кислота,  $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$ , где  $x = 0,08-1,5$ ) – производная целлюлозы, в которой карбоксиметильная группа ( $-CH_2-COOH$ ) соединяется гидроксильными группами глюкозных мономеров. В химической, пищевой и медицинской промышленности часто используется в форме натриевой соли – натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na-карбоксиметилцеллюлоза).

## Применение

Целлюлозу и её производные применяют для получения искусственного волокна. Это вискозный, ацетатный, медно-аммиачный шёлк, а также искусственная шерсть. Хлопок, состоящий большей частью из целлюлозы (до 99,5 %), используется для изготовления тканей.

Из древесной целлюлозы получают бумагу, пластмассы, кино- и фотоплёнки, лаки, бездымный порох и т.д.

Хлопок, лен, фильтровальная бумага, очищенная вата (волокна хлопчатника), эковата (утеплитель) – это практически на 96-100 % целлюлоза.

## 4.2. Гемицеллюлозы

В древесине и других растительных тканях помимо целлюлозы присутствуют и другие полисахариды, называемые гемицеллюлозами или полиозами. Таким образом, гемицеллюлозы – это нецеллюлозные полисахариды. Гемицеллюлозы отличаются от целлюлозы составом мономерных звеньев, длиной цепи и разветвленным строением цепных молекул (напомним, что макромолекула целлюлозы имеет линейное строение). Звенья моносахаридов, входящие в состав гемицеллюлоз, делятся на пентозы, гексозы, гексуроновые кислоты и дезоксигексозы (рис. 13).

Большинство полисахаридов смешанные, т.е. построено из звеньев моносахаридов, принадлежащих к разным группам. Поэтому их принято



классифицировать по главному составляющему моносахариду. Так, гемицеллюлозы делятся на ксиланы, маннаны, галактаны, глюкоманнаны и т.д.

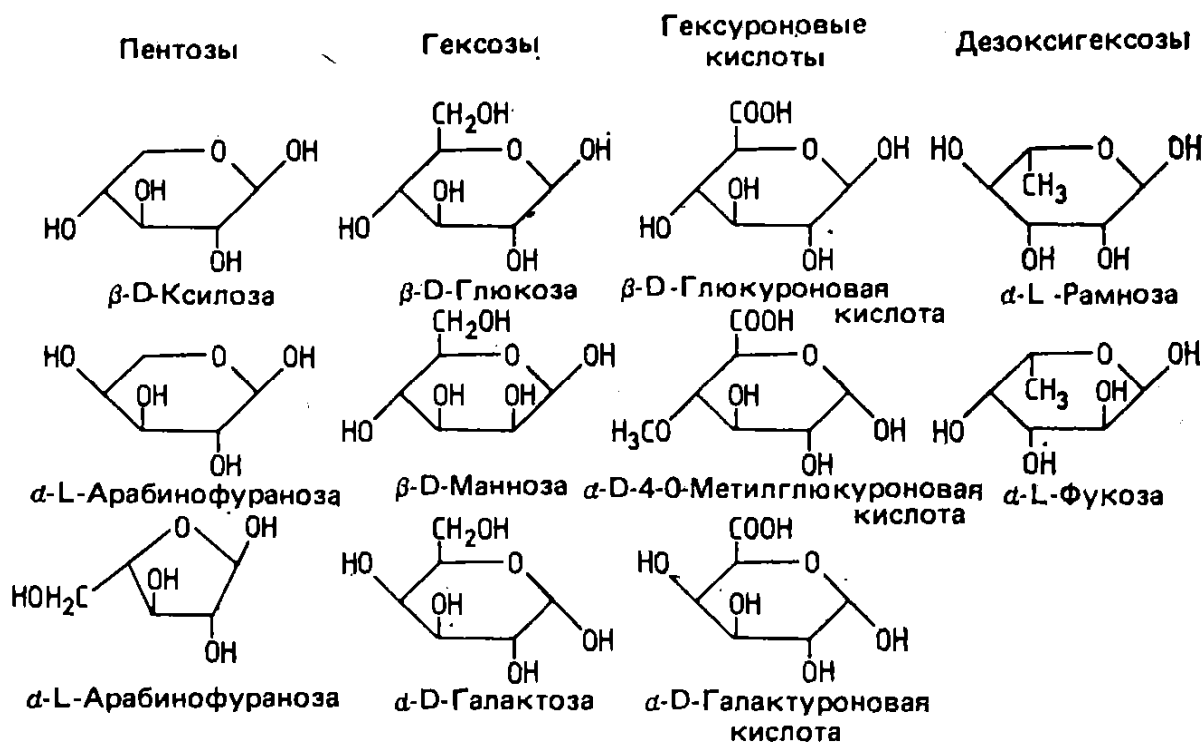


Рис. 13. Моносахариды, входящие в состав гемицеллюлоз

### 4.3. Лигнин

Лигнин (от лат. lignum — дерево, древесина) представляет собой природный полимер, характеризующий одревесневшие стенки растительных клеток. Содержится в клетках сосудистых растений и некоторых водорослей. Почти так же распространен, как целлюлоза. Древесина лиственных пород содержит 18-25 % лигнина, хвойных – 23-50 %, солома злаков – 12-20 % от сухой массы. В анализе древесины лигнин рассматривают как негидролизуемую часть древесины.

Одревесневшие клеточные стенки (оболочки) обладают микроструктурой, которую можно сравнить со структурой железобетона: микрофибриллы целлюлозы выполняют функцию арматуры, а лигнин, обладающий высокой прочностью на сжатие, работает как бетон. Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна. Вместе с гемицеллюлозами он определяет механическую прочность стволов и стеблей. Кроме того, лигнин обладает мембранными свойствами, снижает проницаемость клеточных стенок для воды и питательных веществ.

С химической точки лигнин – понятие условное и обобщающее. Как нет двух одинаковых людей, так и нет двух одинаковых лигнинов. Лигнины, получаемые из разных растений, значительно отличаются друг от друга по химическому составу.

На рис. 14 приведено изображение химической структуры лигнина, рекомендованное Международным институтом лигнина.

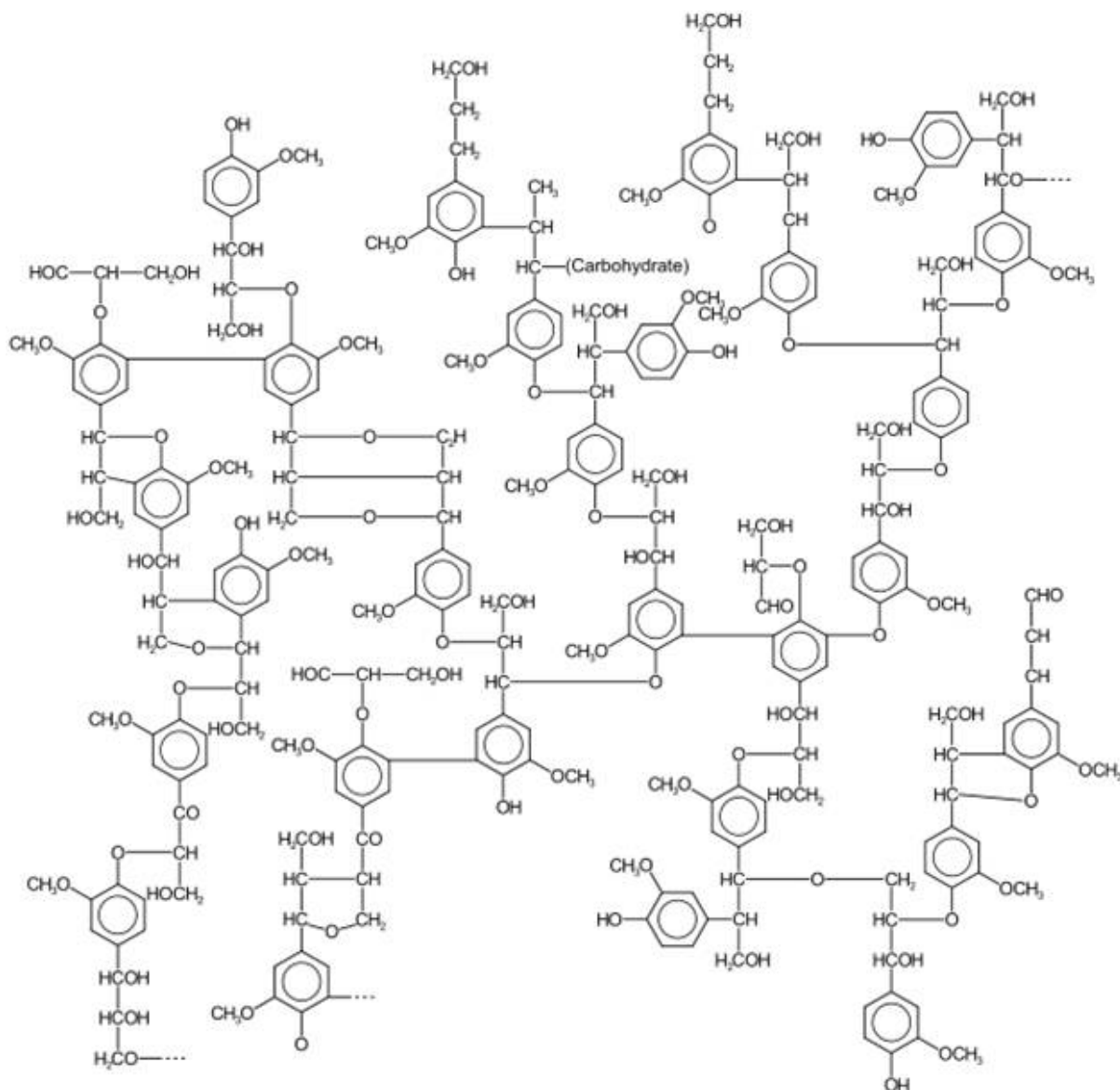


Рис. 14. Фрагмент разветвленной молекулы лигнина

В соответствии с современными познаниями лигнин – сложный трехмерный сетчатый полимер, имеющий ароматическую природу и получающийся в результате поликонденсации нескольких монолигнолов – *p*-гидроксикоричных спиртов (кумарового, кониферилового, синапового), формулы которых показаны на рис. 15.

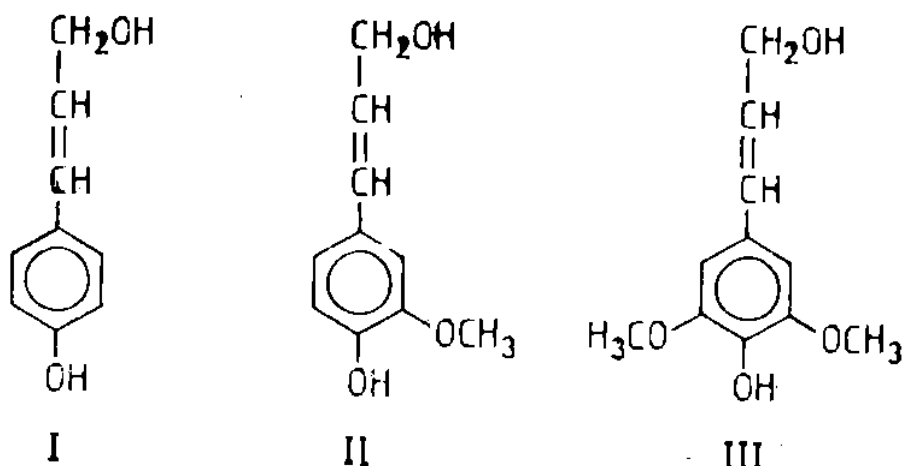
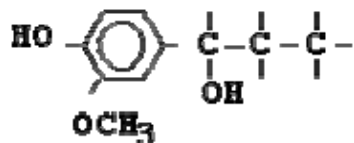


Рис. 15. Структурные единицы лигнина – p-гидроксикоричные спирты:  
 I – кумаровый; II – кониферилловый; III – синаповый

В отличие от углеводов лигнин не является индивидуальным веществом, а представляет собой сополимер ароматических мономеров близкого строения. Мономерные звенья макромолекулы лигнина называют фенилпропановыми единицами (ФПЕ), поскольку все эти структурные единицы являются производными фенилпропана:



Таким образом, общей структурной единицей всех видов лигнина является фенилпропан ( $C_9H_{10}$ ), а различия между видами лигнина связаны с разным содержанием функциональных групп.

### Физические свойства

Лигнин – аморфное вещество от светло-кремового до темно-коричневого цвета, молекулярная масса растворимых лигнинов от  $10^3$  до  $15 \cdot 10^4$ , плотность 1,25-1,45 г/см<sup>3</sup>. Окрашивается основными красителями и даёт цветные реакции, характерные для фенолов. Проявляет пластические свойства при повышенном давлении и температуре, особенно во влажном состоянии.

### Виды лигнинов

Принято различать *протолигнин* – лигнин, содержащийся внутри растения в его естественной форме, и *технические формы лигнина*, извлекаемые из растительной ткани с помощью различных физико-химических методов.

Лигнин не изготавливают специально. Он и его химически модифицированные формы являются отходами биохимического производства. В ходе физико-химической переработки растительной ткани молекулярная масса лигнина уменьшается в несколько раз (в результате разрушения сетчатой полимерной макромолекулы), а его химическая активность возрастает.

В гидролизной промышленности получают порошковый, так называемый *гидролизный лигнин*.

В целлюлозном производстве образуются водорастворимые формы лигнина: *сульфатный лигнин* (побочный продукт сульфатной варки целлюлозы) и *сульфитный лигнин* (лигносульфонат, побочный продукт сульфитной варки целлюлозы). Эти формы лигнина в большом количестве утилизируются; часть их сбрасывается со сточными водами предприятия.

## Применение

Сульфатный лигнин применяется в производстве полимерных материалов, фенолформальдегидных смол и как компонент клеящих композиций в производстве ДСП, картона, фанеры и др.

Гидролизный лигнин широко применяется. Например, служит топливом (топливные брикеты), а также сырьем для получения гранулированного активного угля, пористого кирпича, удобрений. Лигнин является сырьем для получения фенола, уксусной и щавелевой кислот.

Лигнин используется как наполнитель или как связующее в производстве композиционных материалов, например биопластика, называемого «арбоформом» или «жидкой древесиной». Арбоформ в застывшем состоянии похож на пластик, но имеет свойства полированной древесины.

Активированный лигнин применяют для сбора разливов нефти и нефтепродуктов с водных и твердых поверхностей.

В медицине и ветеринарии гидролизный лигнин используется как энтеросорбент (Полифан, Полифепан, Лигносорб, Энтегнин, Лактофильтум). Энтеросорбенты связывают различные микроорганизмы и вредные вещества (токсины, аллергены, ксенобиотики, тяжелые металлы, радиоактивные изотопы, аммиак) и способствуют их выведению.

Лигнин добавляется в асфальтобетоны: получается лигнино-битумная смесь.

## Интересный факт

Лигнин – один из основных компонентов, отвечающих за ванильный аромат старых книг. Лигнин, как и древесная целлюлоза, разлагается со временем под действием окислительных процессов и источает приятный запах.

#### 4.4. Экстрактивные вещества

Экстрактивные вещества – это все вещества, которые можно извлекать (экстрагировать) из древесины нейтральными растворителями. Нейтральные растворители – это растворители, которые не вступают в химическую реакцию с извлекаемыми соединениями. Это вода и некоторые органические растворители, например этанол, ацетон.

Условно по методу выделения экстрактивные вещества разделяют на три группы: летучие вещества; вещества, экстрагируемые органическими растворителями («смолы»); вещества, экстрагируемые водой (холодной или горячей).

Часть экстрактивных веществ называется смолой (эти вещества растворяются в органических растворителях). В состав смолы входят ароматические углеводороды (терпены, лигнаны, флавоноиды и др.).

Экстрактивные вещества главным образом содержатся внутри клеток (в смоляных ходах в древесине хвойных пород и различных специализированных каналах в древесине тропических лиственных пород), в меньшей степени – в межклеточном пространстве, а также могут пропитывать клеточные стенки. Именно экстрактивные вещества придают древесине цвет и запах. Некоторые являются токсичными для бактерий, грибов и термитов, тем самым защищают древесину от них.

Массовая доля экстрактивных веществ в древесных породах умеренной зоны, как правило, невелика (до 3-4 %), а некоторые тропические породы содержат очень много экстрактивных веществ (иногда до 40 %).

#### 4.5. Сравнение химического состава хвойных и лиственных пород древесины

В древесине хвойных пород больше лигнина (28-32 %), чем в древесине лиственных (18-26 %).

В лиственных породах в 1,5 раза больше гемицеллюлоз, чем в хвойных. Причем гемицеллюлозы лиственных – это ксиланы (пентозаны) (20-25 %) с небольшой примесью глюкомананы (гексозаны) (0,5-3 %), тогда как в хвойных более ощутима массовая доля глюкомананов (8-14 %), чем ксиланов (5-12 %).

В экстрактивных веществах хвойных пород преобладают смоляные кислоты; в лиственных они практически отсутствуют.

Содержание целлюлозы – главного компонента древесины – не зависит от принадлежности к хвойным или лиственным породам.

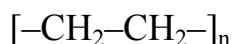
Тропические породы лиственных деревьев по химическому составу ближе к хвойным породам умеренной зоны.

## 5. ПОЛИМЕРЫ В СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

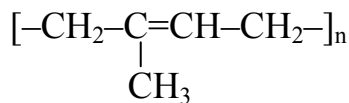
*Высокомолекулярные соединения (ВМС)* – это химические вещества, которые состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев), соединенных между собой химическими связями.

Такие молекулы имеют высокую молекулярную массу ( $10^4$ - $10^6$ ) и называются *макромолекулами*.

Высокомолекулярные соединения часто называют просто *полимерами* (от греч. poly – много и meros – часть). Макромолекулы полимеров построены из элементарных звеньев – остатков *мономеров*:



Полиэтилен



Полиизопрен

*Мономер* – это исходное низкомолекулярное соединение.

Число элементарных звеньев в макромолекуле ( $n$ ) называется *степенью полимеризации* полимера.

Полимеры с низкой степенью полимеризации и небольшой молекулярной массой (меньше 5000) называются *олигомерами*.

В зависимости от формы макромолекул различают линейные, разветвленные и пространственные (трехмерные) полимеры (рис. 16).

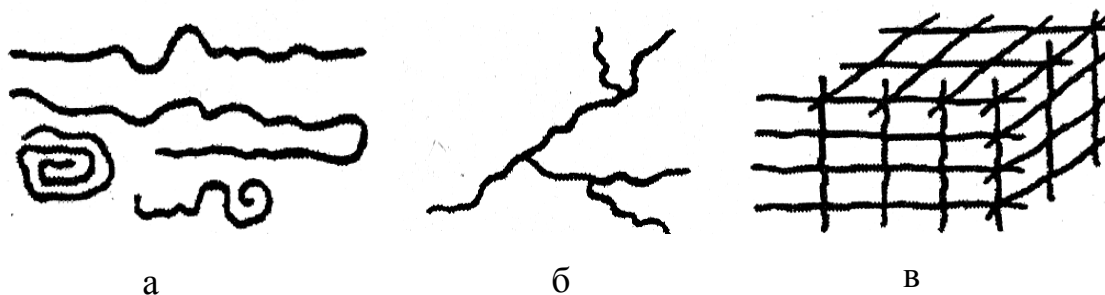


Рис. 16. Форма полимерных цепей макромолекул:  
а – линейная; б – разветвленная; в – трехмерная

Линейные макромолекулы представляют собой длинные цепи без ответвлений. Разветвленные – длинные цепи с боковыми ответвлениями. Пространственные (трехмерные) построены из соединенных («сшитых») между собой макромолекулярных цепей.

По происхождению полимеры делят на природные (биополимеры), искусственные (получены химической обработкой натурального сырья) и синтетические (синтезированы в лабораторно-промышленных условиях).

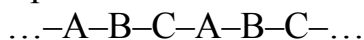
К природным полимерам относятся целлюлоза, крахмал, гликоген, природные белки, нуклеиновые кислоты. Искусственным полимером явля-

ется, например, вискоза – волокно, получаемое из целлюлозы. К синтетическим полимерам относятся полиэтилен, полипропилен, фенолформальдегидные смолы и т.д.

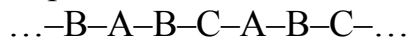
По отношению к нагреванию различают термопластичные и термоактивные полимеры. Термопластичные – при нагревании размягчаются и обратимо плавятся, а при охлаждении снова твердеют. Термореактивные – при нагревании подвергаются необратимому химическому разрушению без стадии плавления.

Если макромолекулы полимера построены из разных элементарных звеньев (обозначим их – А, В, С), то они называются *сополимерами* и делятся на:

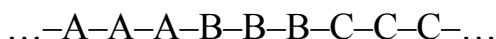
1) регулярные сополимеры, цепь которых состоит из регулярно чередующихся звеньев, например:



2) нерегулярные сополимеры, в цепи которых звенья расположены без видимого порядка, например:



3) блок-сополимеры, состоящие из блоков; каждый блок построен из звеньев одного вида:

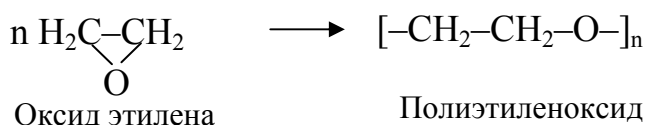
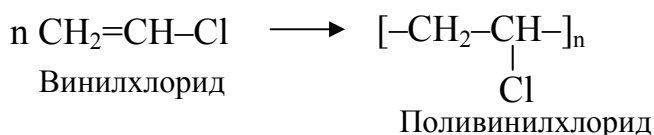


### Методы получения

Синтез полимеров состоит из двух этапов: получения мономеров и превращения их в полимеры. Второй этап можно осуществить двумя способами: полимеризацией или поликонденсацией.

*Полимеризация* – это реакция соединения нескольких молекул мономера, при которой не происходит выделения побочных низкомолекулярных продуктов, т.е. она не сопровождается изменением элементарного состава мономера.

В реакцию полимеризации могут вступать молекулы, содержащие кратные связи или циклы:

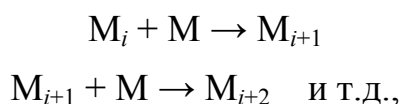


*Поликонденсация* – это процесс образования полимеров путем химического взаимодействия мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ ( $H_2O$ ,  $NH_3$  и т.д.).

В реакцию поликонденсации могут вступать молекулы, содержащие две (и более) функциональные группы:  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $-CHO$  и др.

**Полимеризация.** В зависимости от характера роста макромолекул полимеризация может быть: цепная и ступенчатая. Известна также смешанная ступенчато-цепная полимеризация.

*Цепную полимеризацию* в общем виде можно представить следующей схемой:



где  $M$  – молекула мономера,  $M_i$ ,  $M_{i+1}$ ,  $M_{i+2}$  – растущие полимерные цепи.

В случае ступенчатой полимеризации схема иная:



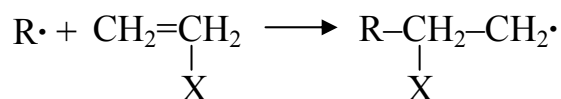
т.е. имеет место взаимодействие олигомеров  $M_i$  и  $M_j$  между собой. Взаимодействие происходит только между мономерами и растущей цепью.

Цепная полимеризация включает в себя три основные стадии:

- инициирование;
- рост цепи;
- обрыв цепи.

Цепная полимеризация может протекать по свободно-радикальному, ионному или координационному механизму.

В случае *свободно-радикальной полимеризации* свободный радикал (частица с неспаренным электроном) атакует двойную связь в молекуле мономера, что приводит к образованию нового радикала (это стадия инициирования):



Здесь  $X$  – алкил, арил,  $Cl$ ,  $CN$  и т.д.

Источником свободных радикалов могут быть инициаторы – это обычно термически неустойчивые соединения, распадающиеся с образованием свободных радикалов, отличающихся высокой активностью.

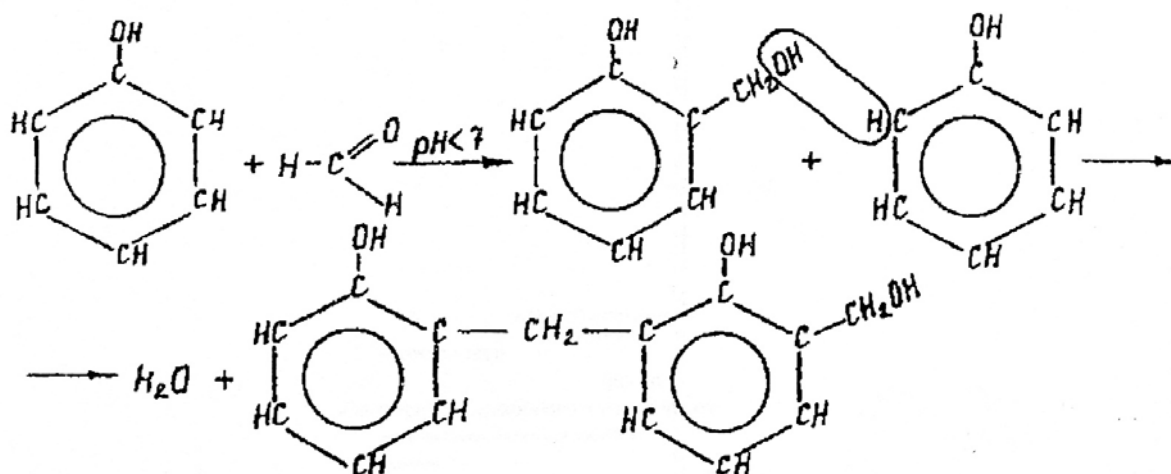
Следующая стадия – рост цепи: образовавшийся радикал атакует следующую молекулу мономера и т.д.

Обрыв цепи может происходить в результате соединения двух радикалов (реакции рекомбинации, диспропорционирования и др.).



**Поликонденсация.** Протекает по ступенчатому механизму (как ступенчатая полимеризация, но с выделением низкомолекулярного соединения).

Рассмотрим поликонденсацию на примере получения фенолформальдегидной смолы из фенола  $C_6H_5OH$  и формальдегида  $CH_2O$ . В зависимости от соотношения компонентов и условий процесса поликонденсации образуются новолачные или резольные смолы: новолачные смолы – при небольшом избытке фенола и наличии кислотного катализатора при нагревании; резольные смолы – при небольшом избытке формальдегида и наличии щелочного катализатора.



### Биополимеры

Биополимеры – класс полимеров, встречающихся в природе в естественном виде и входящих в состав живых организмов. Биополимерами являются белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, лигнин. *Таким образом, три основных структурных компонента древесины – целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнин – биополимеры.*

Мономерами белков являются аминокислоты, мономеры нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) – нуклеотиды, мономеры углеводов (полисахаридов) – моносахариды.

По содержанию мономерных единиц выделяют два типа биополимеров – регулярные и нерегулярные. Регулярными являются некоторые полисахариды, например целлюлоза. Нерегулярные – лигнин, белки, нуклеиновые кислоты, некоторые полисахариды (например гемицеллюлозы).

## 6. СТРОЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ. МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРА ДРЕВЕСИНЫ

Строение ствола и его тканей изучают на трех разрезах (рис. 17): *поперечном* (плоскость разреза перпендикулярна оси ствола) и двух продольных, параллельных оси ствола, – *продольно-радиальном* (плоскость разреза проходит вдоль ствола по радиусу) и *продольно-тангенциальном* (плоскость разреза проходит вдоль ствола по хорде, т.е. перпендикулярно радиусу).

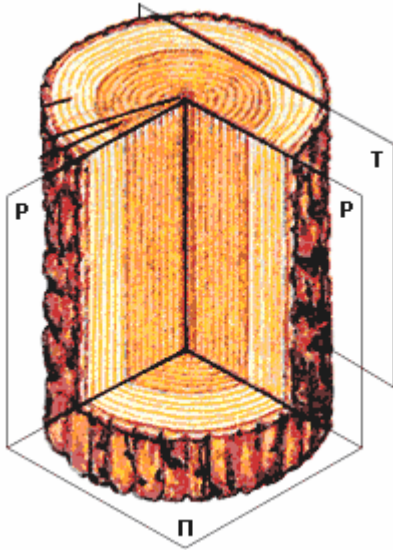


Рис. 17. Три разреза  
ствола дерева:  
П – поперечный;  
Р – радиальный;  
Т – тангенциальный

Под макроскопическим строением (макроструктурой) древесины понимают детали структуры, которые можно исследовать невооруженным глазом и с помощью лупы.

Строение древесины, видимое в микроскоп, называется микроструктурой.

### 6.1. Макроструктура древесины

Невооруженным глазом на поперечном разрезе ствола дерева можно различить следующие основные части: сердцевину, собственно древесину (иногда ее называют ксилемой), камбий и кору (рис. 18, 19).

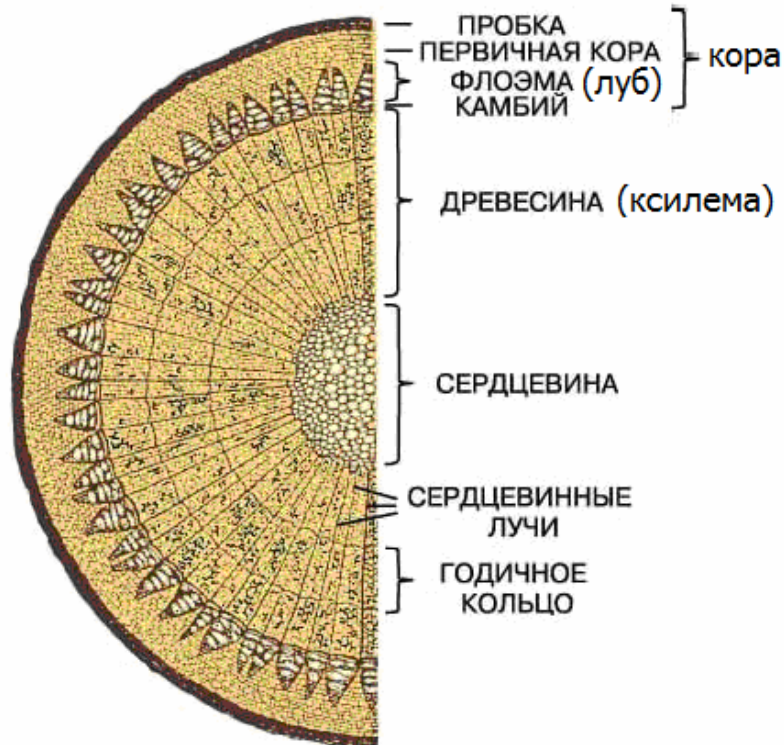
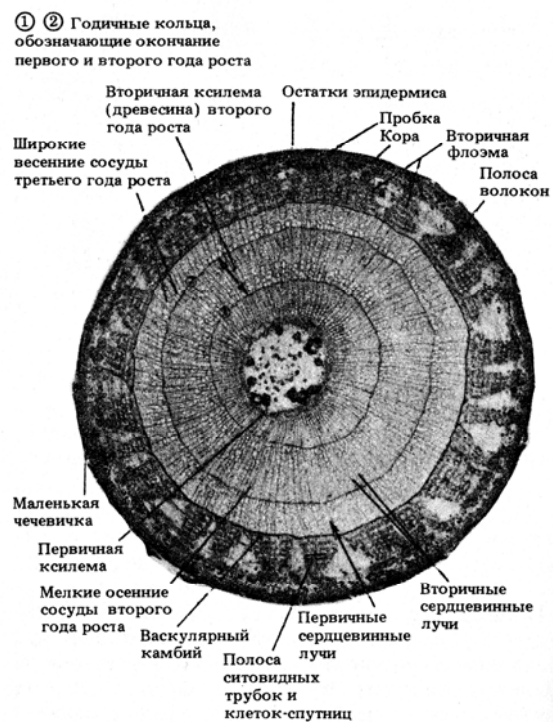


Рис. 18. Схематичное изображение макроскопического строения древесины

а)



б)

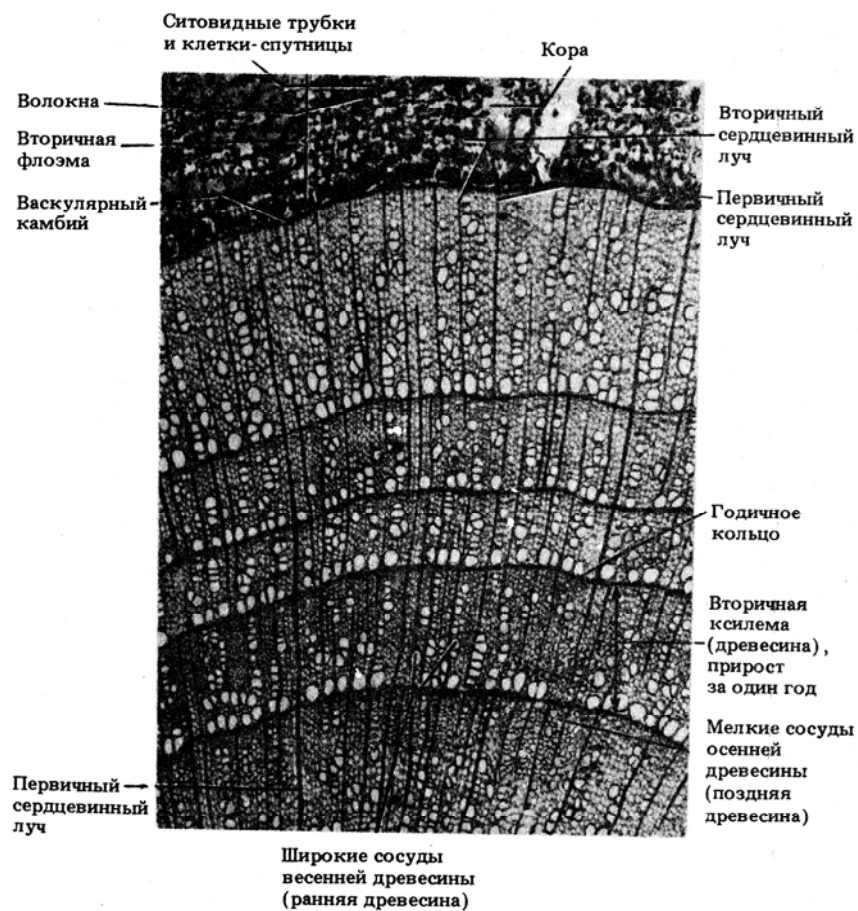


Рис. 19. Фотографии макроструктуры древесины:  
 а – поперечный срез ветки *Tilia vulgaris* в возрасте двух лет (третий год роста) (увеличение  $\times 2,2$ );  
 б – часть поперечного среза ветки *Tilia vulgaris* в возрасте пяти лет (шестой год роста) (увеличение  $\times 11,5$ )

**Сердцевина** – это центральная часть ствола, появляющаяся при росте дерева из семени в высоту (в первый год) и называемая *первичной древесиной* (рыхлая первичная ткань диаметром в несколько миллиметров). На поперечном разрезе она имеет округлую, овальную, многоугольную или звездчатую форму. У некоторых пород сердцевина после ее одревеснения разрушается.

**Ксилема** – *вторичная древесина* (вторичная древесная ткань), которая образуется в результате деления клеток камбия, благодаря чему обеспечивается прирост дерева в толщину.

Ткань ксилемы не однородна и содержит ядро (более темная и плотная часть древесины), заболонь (более светлая часть), годовичные кольца, сердцевинные лучи, сердцевинные повторения, сосуды и смоляные ходы.

**Заболонь и ядро.** У некоторых деревьев центральная зона ствола приобретает более темную окраску. Внутренняя тёмно-окрашенная часть называется ядром, а наружная светлая зона – заболонью. Такие деревья называют *ядровыми*. К ним относятся среди хвойных пород – лиственница, сосна, кедр, тис, можжевельник; среди лиственных – дуб, ясень, вяз, ильм, карагач, грецкий орех, тополь, ива, рябина.

У других пород древесина окрашена равномерно. Они называются *безъядровыми*. Безъядровые деревья подразделяются на две группы: *спелодревесные* (ель, пихта; липа, бук, осина), у которых центральная часть не отличается по цвету от наружной, но содержит значительно меньше воды и называется спелой древесиной, и *заболонные*, у которых и влажность и цвет по поперечному сечению ствола одинаковы (береза, берёза, ольха, граб, клён, каштан, самшит, груша, орешник).

Считается, что ядро образуется у всех пород, только у одних оно приобретает тёмную окраску, а у других – остается светлым. Следовательно, спелая древесина — это неокрашенное ядро.

У молодых деревьев всех пород древесина состоит только из заболони. В растущем дереве заболонь служит для проведения воды вверх по стволу (из корней в крону) и для отложения запасных питательных веществ. Затем по мере роста живые элементы вокруг сердцевинки отмирают, а влагопроводящие пути закупориваются, и в них происходит постепенное накопление экстрактивных веществ – смол, таннидов, красящих веществ. В результате древесина темнеет, её плотность несколько увеличивается, возрастает стойкость к гниению. Вследствие закупорки водопроводящих путей древесина ядра малопроницаема для воды и воздуха, что имеет положительное значение при изготовлении из древесины тары под жидкие товары и отрицательное – при пропитке древесины антисептиками (ядро обычно не пропитывается). В растущем дереве ядро придаёт стволу устойчивость, вместе с тем ядро может служить хранилищем для воды (дуб, вяз).

**Годичные кольца (годичные слои).** В умеренной климатической зоне прирост дерева в толщину происходит неравномерно: осенью прекращается и возобновляется весной, при этом образуются годичные кольца, которые нарастают по одному в год, и по их числу можно определить возраст дерева. Эти слои хорошо видны на поперечном срезе ствола ( см.рис. 18, 19). Они представляют собой концентрические слои вокруг сердцевины. Причем каждое годовое кольцо состоит из внутреннего и наружного слоя. Внутренний слой формируется весной и в начале лета. Он называется *ранней древесиной*. Наружный слой образуется к концу лета и называется *поздней древесиной*. Ранняя древесина – менее плотная и более светлая; поздняя – более плотная и темная, имеет меньшую плотность, чем поздняя, и более светлый цвет. Поздняя древесина выполняет главным образом механические функции, а ранняя – также и проводящую функцию.

Годичные слои хорошо заметны у древесины хвойных пород и многих лиственных пород умеренной климатической зоны. Ширина годичных колец зависит от породы, возраста дерева, условий произрастания, продолжительности вегетационного периода. У медленно растущих древесных пород образуются узкие годичные кольца (менее 1 мм), а у быстро растущих – широкие (1 см и более).

Древесина деревьев, растущих в тропическом климате, не имеет четких различий между ранней и поздней древесиной. В большинстве тропических областей рост деревьев в течение года происходит более или менее непрерывно, и поэтому признаки зон роста отсутствуют. Такая древесина более однородна по строению и составу, чем древесина с четко различимыми годичными кольцами.

**Сердцевинные лучи.** На поперечном разрезе некоторых пород (например дуба) хорошо видны светлые блестящие линии, расходящиеся от сердцевины к коре по радиусам и называемые сердцевинными лучами. Сердцевинные лучи служат для проведения воды и выработанных деревом органических веществ в горизонтальном направлении. Они представляют собой тонкостенные клетки, направленные поперек ствола по радиусам его поперечного сечения. У лиственных пород они занимают до 15 % объема древесины, у хвойных – 5–6 %, причем, чем больше их количество, тем хуже механические свойства древесины. Ширина сердцевинных лучей колеблется от 0,005 до 1,0 мм, в зависимости от породы деревьев.

**Сердцевинные повторения.** Так называются заметные на продольных разрезах древесины некоторых лиственных пород буроватые или коричневатые чёточки, полосы или пятнышки, расположенные главным образом у границ годичных слоёв. По своему цвету и строению они напоминают сердцевину. Ранее считали, что сердцевинные повторения (прожилки) возникают в результате повреждения камбия насекомыми. Н.Е. Косиченко, В.В. Коровин полагают, что эти микроструктурные аномалии могут быть вызваны и другими причинами. Они встречаются преимущественно в

нижней части ствола лиственных пород (берёза, ольха, рябина, груша, клён, ива и др.) и изредка у хвойных (пихта). Присутствие этих образований в древесине некоторых пород настолько постоянно (у берёзы), что они могут служить диагностическим признаком при распознавании породы по древесине.

**Сосуды.** На поперечном разрезе древесины некоторых лиственных пород (дуб, грецкий орех и др.) можно заметить небольшие отверстия, представляющие собой поперечные разрезы сосудов. Сосуды имеют форму трубок разной величины и являются характерным элементом строения древесины лиственных пород (у хвойных пород сосудов нет). В растущем дереве по сосудам из корней в крону поднимается вода и растворенные в ней минеральные вещества.

Диаметр сосудов 0,02-0,5 мм, длина в среднем 10 см, но у дуба достигает 3,6 м, а у ясеня доходит даже до 18 м. Сосуды редко проходят в стволе строго вертикально, на продольных разрезах бороздки сравнительно короткие, так как в разрез попадает только часть сосуда.

Сосуды делят на крупные, ясно видимые невооружённым глазом, и мелкие, не различимые невооружённым глазом. У ряда пород мелкие сосуды собраны в группы, которые можно обнаружить без микроскопа. Крупные сосуды чаще сосредоточены только в ранней зоне годичного слоя и образуют на поперечном разрезе пористое кольцо (например у дуба), реже крупные сосуды распределены по годичному слою равномерно (например у грецкого ореха). Собранные в группы мелкие сосуды при наличии крупных сосудов в ранней зоне располагаются в поздней зоне, где они заметны благодаря более светлой окраске.

Сосуды, являясь слабыми элементами, понижают прочность срубленной древесины. Наличием сосудов объясняется повышенная проницаемость жидкостями и газами древесины лиственных пород в направлении вдоль волокон

**Смоляные ходы** встречаются только в древесине хвойных пород и служат для накопления и выделения смолы. Они имеются в древесине сосны, кедра, лиственницы и ели; в древесине пихты, тиса и можжевельника смоляных ходов нет (а есть только разобщенные смоляные клетки).

По расположению в стволе различают вертикальные и горизонтальные смоляные ходы; последние проходят по сердцевинным лучам и образуют с вертикальными ходами общую смолоносную систему. Невооружённым глазом можно рассмотреть только вертикальные смоляные ходы, которые на поперечном разрезе заметны преимущественно в поздней зоне годичных слоёв в виде беловатых точек.

Длина вертикальных ходов колеблется в пределах 10–80 см при диаметре около 0,1 мм, а горизонтальные смоляные ходы тоньше, но их очень много – до 300 штук на 1 см<sup>2</sup>.

Наиболее крупные смоляные ходы у кедра – их диаметр в среднем 0,14 мм; у сосны диаметр смоляных ходов 0,1 мм, у ели – 0,09 мм, у лиственницы – 0,08 мм; длина ходов в пределах 10-80 см.

Наибольшее число смоляных ходов у сосны, довольно много их у кедра, меньше у лиственницы, ещё меньше у ели. У двух последних пород смоляные ходы занимают не более 0,2 % общего объёма древесины. Однако даже у пород с крупными и многочисленными смоляными ходами их доля в общем объёме древесины менее 1 %. Поэтому сами по себе ходы не могут оказать влияния на свойства древесины, но заполняющая их смола повышает стойкость древесины к гниению.

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

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

**Флоэма (луб)** – образуется, как и ксилема, за счет деления клеток камбия. Луб выполняет проводящую функцию (нисходящий ток), проводит продукты реакции фотосинтеза от листьев кроны к ксилеме и корням. Клетки флоэмы функционируют только один год, затем отмирают и переходят в кору. По строению луб представляет собой ситовидные трубки.

**Корка (пробка)** – образуется из отмерших клеток флоэмы. Защищает от перепада температур и механических повреждений.

**Камбий** – слой живых клеток, расположенных между древесиной и корой. За счет деления клеток камбия осуществляется прирост дерева в ширину.

## 6.2. Микроструктура древесины

Микроскопическое исследование древесины показывает, что она состоит из плотно соединенных между собой различных по форме и размерам клеток (рис. 20, 21).

Древесина растущего дерева называется ксилемой и представляет собой смесь живых и неживых клеток. Древесина как материал является капиллярно-пористой дисперсной системой, свойства которой (пористость, плотность, твердость и т.п.) зависят в первую очередь от типа и породы древесины. На рис. 22 хорошо видна пористая структура древесного угля (древесный уголь – это сгоревшее в условиях недостатка воздуха дерево; при этом структура древесины сохраняется, она становится прочной и неспособной гнить).

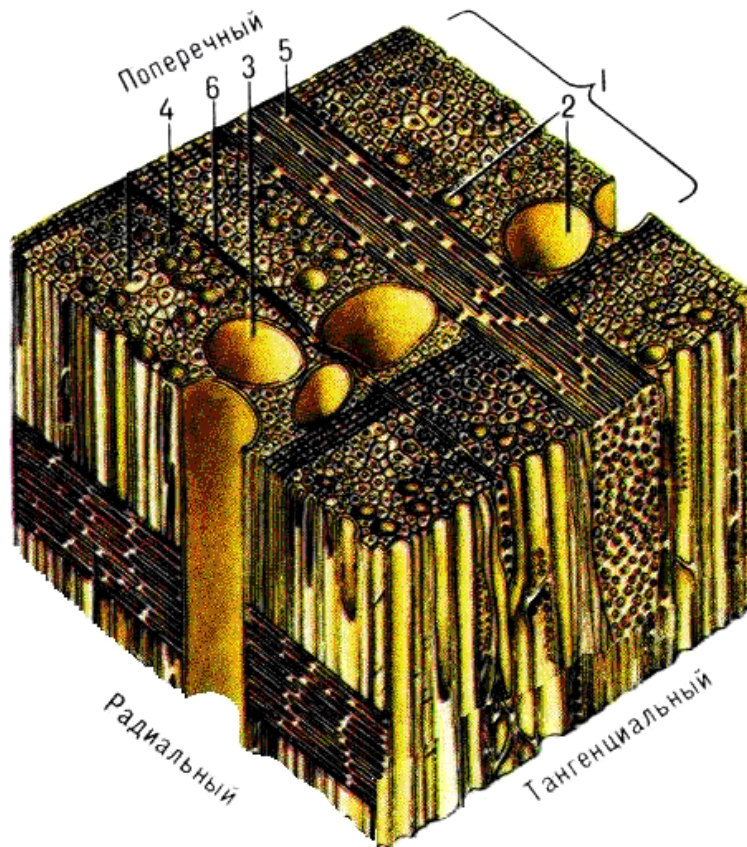


Рис. 20. Микроскопическое строение лиственной древесины (дуб) в трех разрезах:  
 1 – годичный слой; 2, 3, 4 – сосуды (3 – крупный сосуд ранней древесины, 4 – мелкий сосуд поздней древесины); 5 – широкий сердцевинный луч; 6 – узкий сердцевинный луч

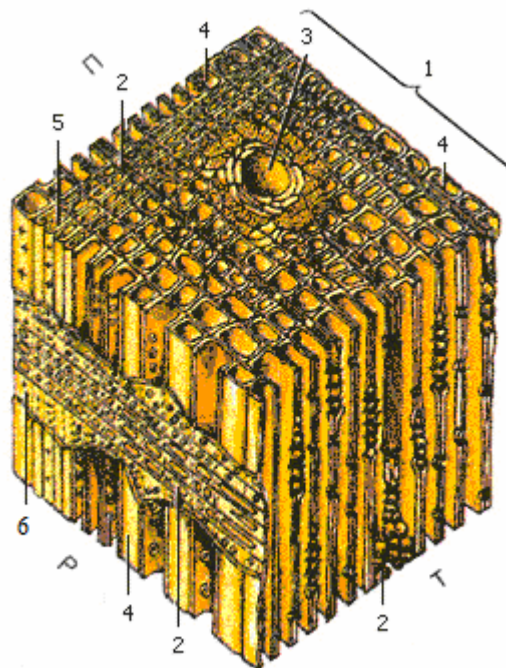


Рис. 21. Микроскопическое строение хвойной древесины (сосна) в трех разрезах:  
 1 – годичный слой; 2 – сердцевинный луч; 3 – вертикальный смоляной ход; 4 – ранняя трахеида; 5 – поздняя трахеида; 6 – лучевая трахеида (проходящая по сердцевинному лучу)



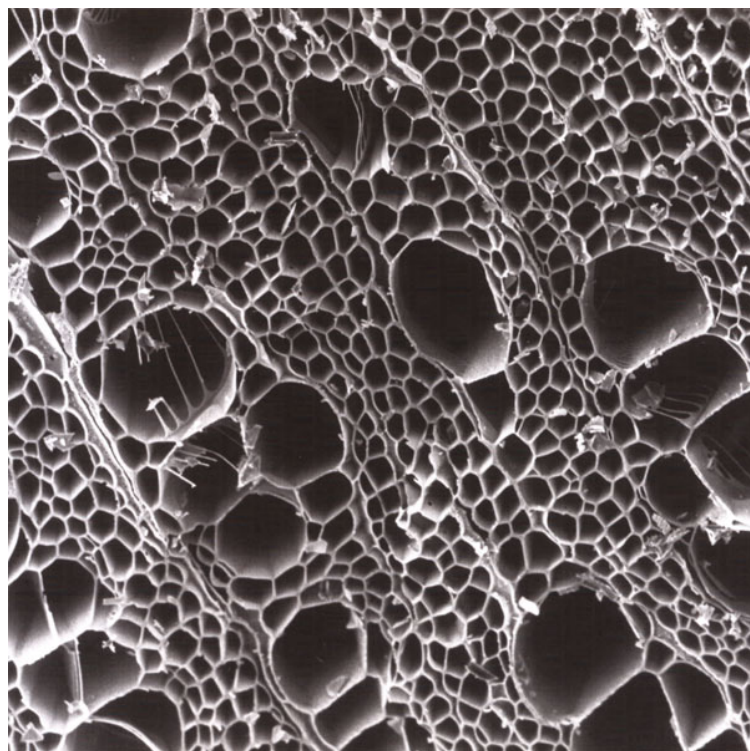


Рис. 22. Углеродный скелет лневесного угля под микроскопом  
([www.poliform.com.ru](http://www.poliform.com.ru))

### Виды клеток и тканей древесины

Клетки – это структурные и функциональные единицы живых организмов. На рис. 23 представлена обобщенная растительная клетка с теми структурами, которые можно видеть с помощью светового микроскопа при увеличении в 1500 раз.

Для нас особый интерес представляет клеточная стенка, которая есть только в растительных клетках. В животных клетках есть только плазматическая мембрана – липидно-протеиновая оболочка, в которую заключено содержимое клетки. В растительных клетках плазматическая мембрана окружена дополнительной, более жесткой оболочкой (линоуглеводной), которая и называется клеточной стенкой.

Между клетками находится межклеточное пространство, заполненное межклеточной жидкостью. Прослойка жидкости между двумя клеточными стенками называется срединной пластинкой.

Совокупность клеток, сходных по строению и функциям, называется *тканью*. В соответствии с назначением и видом клеток различают 4 типа тканей: запасные, проводящие, механические (опорные) и покровные ткани.

В растениях есть простые ткани (состоящие из одного типа клеток) и смешанные ткани (представляющие собой смесь клеток разного типа).

Простые растительные ткани перечислены в табл. 3. Это – паренхима, колленхима и склеренхима.



Рис. 23. Обобщенная растительная клетка, например клетка мезофилла листа. Звездочкой отмечены структуры, характерные для растительных клеток и отсутствующие в животных

Т а б л и ц а 3

Простые растительные ткани

Ткань	Состояние клеток	Форма клеток	Основные функции	Распределение
Паренхима	Живые	Обычно округлая, иногда вытянутая	Выполняющая ткань <sup>1</sup> . Метаболически активна. Газообмен. Хранение запасных продуктов. Транспорт веществ по клеткам и клеточным стенкам	Кора, сердцевина, сердцевинные лучи; в ксилеме и флоэме – древесинная и лубяная паренхима
Коленхима	Живые	Вытянутая, многоугольная, клетки к концам сужаются	Опора (механическая функция)	Наружная часть коры, например, в местах ветвления стеблей; средняя жилка листьев
Склеренхима	Неживые	Вытянутая, многоугольная, суженные концы клеток соединены.	Опора (механическая функция)	Наружная часть коры, ксилема и флоэма
б) склереиды	Неживые	Приблизительно округлая, хотя возможны варианты	Опора или механическая защита	Кора, сердцевина, флоэма, плоды, семенные оболочки

<sup>1</sup> Паренхиму называют выполняющей тканью, поскольку ее неспециализированные клетки заполняют пространство между более специализированными тканями, как это можно видеть, например, в сердцевине, коре или сердцевинных лучах.

**Смешанные растительные ткани** состоят из клеток несколько типов.

В растениях имеются два типа таких тканей – ксилема и флоэма (табл. 4). Это два типа проводящей ткани. Вместе они образуют проводящую систему, функции которой – перемещение веществ по растению. По ксилеме движутся в основном вода и минеральные соли в восходящем направлении – от корней в другие части растения («восходящий ток»). По флоэме – главным образом органические вещества, поступающие из листьев и перемещающиеся по растению («нисходящий ток»). Ксилема и флоэма имеются у двух главных групп растений – у папоротникообразных (Pteridophyta) и у семенных (Spermatophyta). Вместе эти две группы составляют одну большую группу сосудистых растений (Tracheophyta).

Т а б л и ц а 4

Смешанные растительные ткани

Ткань	Состояние клеток	Материал клеточных стенок	Форма клеток	Основные функции
Ксилема	Смесь живых и неживых клеток	Лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы, пектины	Вытянутая и трубчатая	Транспорт воды и минеральных солей. Опора
Флоэма	Смесь живых и неживых клеток	Целлюлоза, гемицеллюлозы, пектины	Вытянутая и трубчатая, клетки узкие	Транспорт органических веществ

**Ксилема** выполняет две функции: проводящую и опорную. Первая ксилема, появляющаяся в растении, носит название первичная ксилема; она закладывается в корнях и на верхушках побегов. Последующая ксилема называется вторичной. Вторичную ксилему называют древесиной. Строение древесины показано на рис. 19.

В состав ксилемы входят гистологические<sup>1</sup> элементы четырех типов: трахеиды, сосуды (или трахеи), паренхимные клетки и склеренхимные волокна (рис. 24, 25).

**Трахеиды** (рис. 24 (д, е) и рис. 26) – это клетки, служащие для проведения воды в хвойных породах. Они представляют собой сильно вытянутые замкнутые клетки, имеющие веретенообразную форму, длиной до 6,5 мм и диаметром 0,025–0,038 мм. Трахеиды имеют довольно толстые одревесневшие стенки (более толстые у поздней древесины). Трахеиды составляют у хвойных пород почти всю массу древесины – 90–95 % по объему – и являются их водопроводящей и механической тканью. Механические свойства древесины хвойных пород обуславливаются механическими свойствами трахеид. Толстые стенки трахеид придают им большую механическую крепость.

<sup>1</sup> Гистология – наука о тканях. Гистологические элементы – это клетки различных тканей.

**Сосуды (или трахеи)** (рис. 24 (в) и рис. 27) – система клеток, имеющаяся только в древесине лиственных пород. Они служат для проведения воды вдоль ствола дерева и представляют собой широкие и очень длинные сквозные трубки, состоящие из ряда расположенных одна над другой клеток, поперечные стенки которых полностью или частично растворились. Стенки сосудов очень рано деревенеют и в дальнейшем не утолщаются. Таким образом, сосуды являются тонкостенными элементами, и чем их больше, тем древесина более рыхлая. Диаметр сосудов весьма различен: у крупнососудистых пород достигает 0,5 мм, у мелкососудистых составляет сотые доли миллиметра. Длина сосудов в среднем около 10 см. Сосуды являются одним из главных элементов древесины лиственных пород и составляют от 7 до 43 % от объема древесины. В древесине хвойных пород сосудов нет.

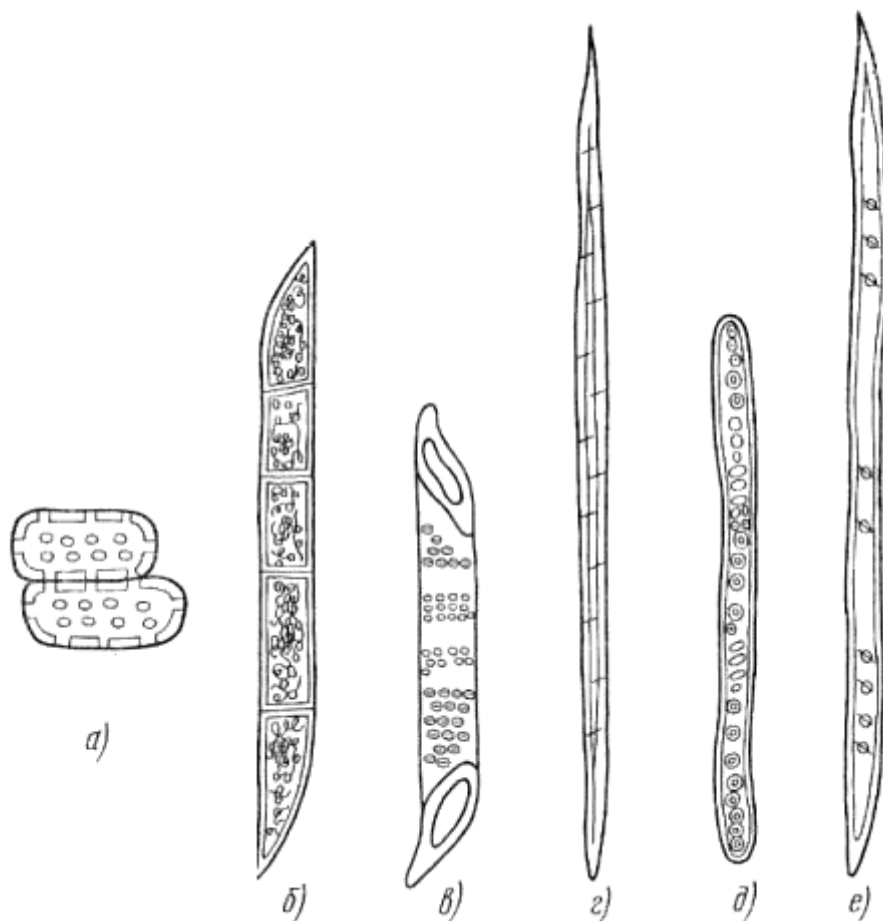


Рис. 24. Схематичное изображение клеток, из которых состоит ксилема (древесина):

- а, б – паренхимные клетки (а – запасная клетка сердцевинных лучей, б – древесная паренхима); в – сосуд (изображена часть сосуда);
- г – древесные (склеренхимные) волокна (или либриформ); д, е – трахеиды (д – трахеида ранней древесины, е – трахеида поздней древесины)

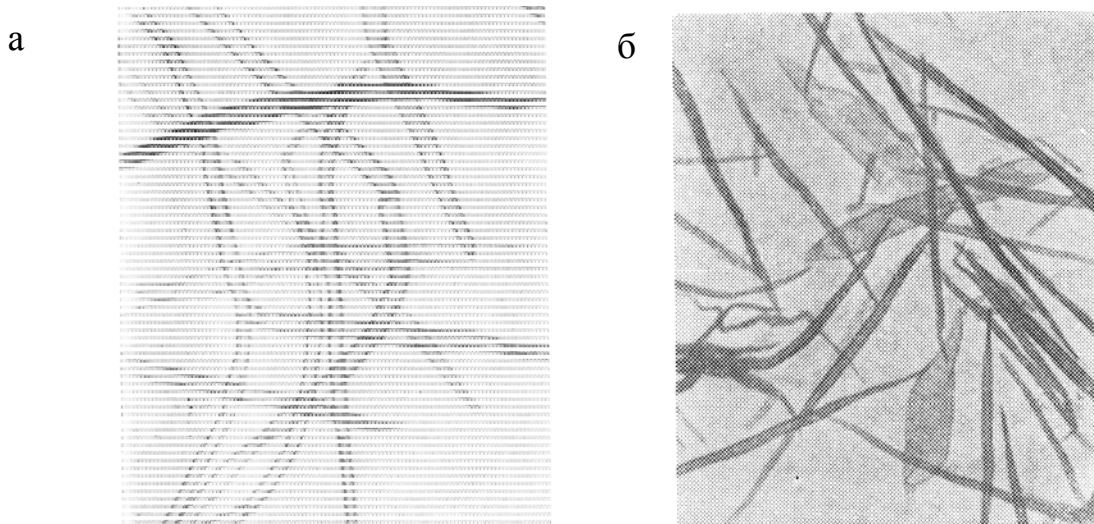


Рис. 25. Микрофотографии клеток хвойной (а) и лиственной (б) древесины [13]. Увеличение в 50 раз

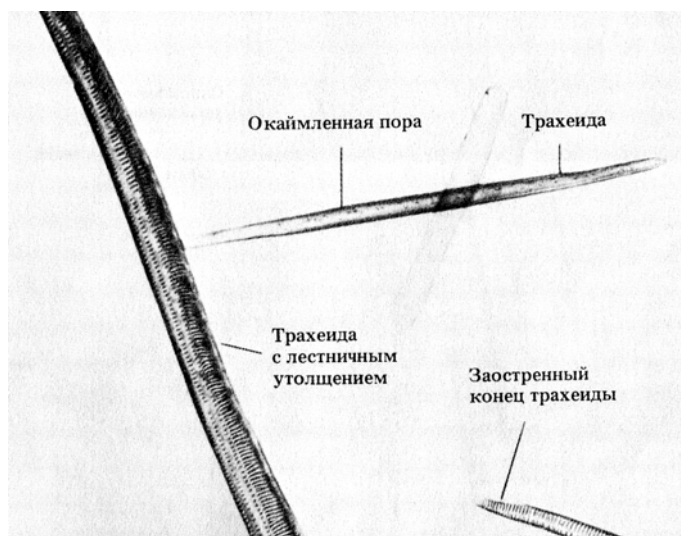


Рис. 26. Микрофотографии трахеидов из древесины сосны

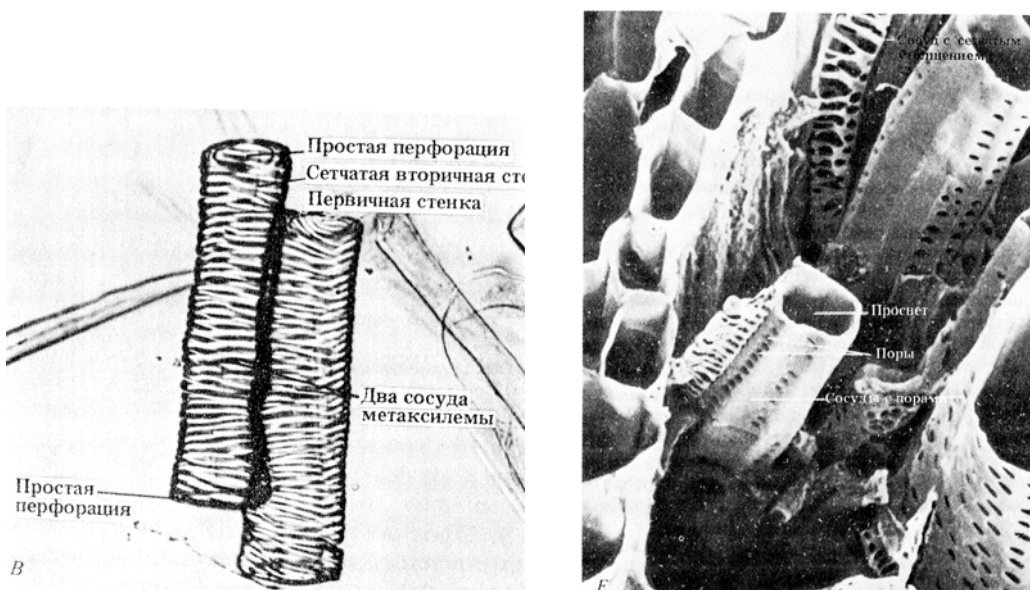


Рис. 27. Микрофотографии сосудов древесины

**Склеренхимные волокна** (или **древесные волокна**, или **либриформ**) – это сильно вытянутые клетки, заостренные на концах, обеспечивающие прочность и твердость древесины (рис. 24 (г) и рис. 28). Древесные волокна являются наиболее распространенными клетками древесины лиственных пород, занимая от 36 до 67 % объема древесины. Они представляют собой длинные клетки с заостренными концами, с толстыми оболочками и узкими полостями. Стенки волокон либриформа всегда одеревенелые. Размер древесных волокон у различных пород различен и по длине колеблется от 0,7 до 1,6 мм, а по ширине – от 0,02 до 0,05 мм. По своим механическим качествам они являются одним из наиболее крепких анатомических элементов, и крепость древесины зависит от количества этих волокон и от сочетания их с другими анатомическими элементами древесины.

**Паренхимные клетки.** Стенки клеток древесной паренхимы сравнительно тонкие, хотя и одревесневшие. Древесная паренхима встречается в древесине как хвойных, так и лиственных пород. Количество ее у хвойных пород в среднем равно 1 % от объема всей древесины, у лиственных пород она занимает от 2 до 15 % по объему. Сердцевинные лучи образованы запасными паренхимными клетками.

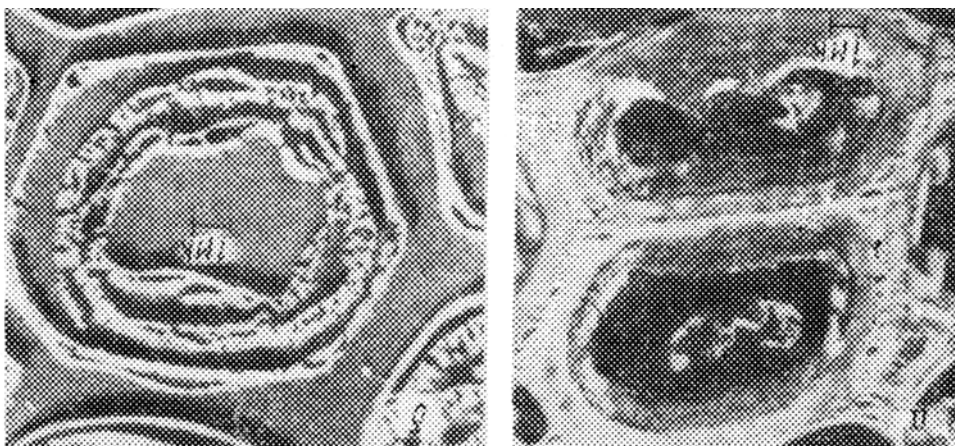


Рис. 28. Микрофотография поперечного среза древесных волокон ивы:  
а – до удаления лигнина и гемицеллюлоз; б – после удаления

### 6.3. Сравнение микроструктуры древесины хвойных и лиственных пород

*Особенности строения древесины хвойных пород:*

- Древесина хвойных пород отличается сравнительной простотой и правильностью строения.
- Основную ее массу (90-95%) составляют трахеиды, которые выполняют проводящую функцию.

- Сердцевинные лучи у хвойных пород узкие, слабозаметные или вообще не заметные простым глазом, но многочисленные. Они состоят преимущественно из паренхимных клеток.

- Смоляные ходы – особенность строения древесины хвойных пород.

- Древесная паренхима у хвойных пород распространена мало и представляет собой вытянутые по длине ствола единичные паренхимные клетки или клетки, соединенные в длинные ряды, идущие вдоль оси ствола. Древесной паренхимы нет у тиса и сосны.

*Особенности строения древесины лиственных пород:*

- По сравнению с хвойными породами лиственные имеют более сложное строение.

- Основной объем древесины лиственных пород составляют сосуды и трахеиды, волокна либриформа, паренхимные клетки.

- Сосуды – это система проводящих клеток, характерных для лиственных пород.

- Волокна либриформа являются наиболее распространенными клетками древесины лиственных пород и составляют их главную массу (до 76 %).

- Остальной объем древесины составляют клетки древесной паренхимы. Это связано с тем, что лиственные породы сбрасывают на зиму листья и нуждаются в большом количестве запасных питательных веществ, необходимых для образования новых листьев весной следующего года. Запасные вещества накапливаются и хранятся в клетках паренхимы.

- Сердцевинные лучи у лиственных пород развиты сильнее, чем у хвойных. По ширине сердцевинные лучи могут быть узкие однорядные, состоящие из одного ряда вытянутых по радиусу клеток, и широкие многорядные, состоящие по ширине из нескольких рядов клеток.

#### 6.4. Строение клеточной стенки

Растительные клетки заключены в сравнительно жесткую клеточную стенку. Материал для построения этой клеточной стенки синтезирует сама клетка (протопласт). Функция клеточной стенки – опора и защита. Клеточная стенка, образующаяся в процессе деления клеток, называется первичной клеточной стенкой, затем в результате утолщения она превращается во вторичную клеточную стенку. Позже происходит ее одревеснение (лигнификация).

*Первичная клеточная стенка* состоит из целлюлозных микрофибрилл, погруженных в матрикс, в состав которого входят сложные полисахариды, которые делят на гемицеллюлозы и пектины (в зависимости от растворимости в разных растворителях).

*Пектины*, или *пектиновые вещества*, при экстракции обычно выделяются первыми, поскольку их растворимость выше. Это – смешанная группа кислых полисахаридов (построенных из моносахаридов арабинозы и галактозы, галактуроновой кислоты, принадлежащей к классу сахарных кислот, и метанола). Длинные молекулы пектиновых веществ могут быть линейными или разветвленными. *Срединная пластинка*, скрепляющая стенки соседних клеток (см. рис. 23), состоит из клейких студнеобразных пектиновых веществ – пектанатов магния и кальция.

Гемицеллюлозы – это смешанная группа полисахаридов, растворимых в щелочах. К ним относятся полимеры ксилозы, галактозы, маннозы, глюкозы и глюкоманнозы. У гемицеллюлоз, как и у целлюлозы, молекулы имеют форму цепи, однако их цепи короче, менее упорядочены и сильно разветвлены.

*Вторичная клеточная стенка* возникает, когда на первичной стенке отлагаются дополнительные слои целлюлозы. Обычно это происходит после того, как клетка достигнет своего максимального размера.

На электронной микрофотографии на рис. 29 (а) видны целлюлозные волокна в отдельных слоях клеточной стенки зеленой морской водоросли *Chaetomorfa melagonium*. Толщина целлюлозных волокон составляет 20 нм.

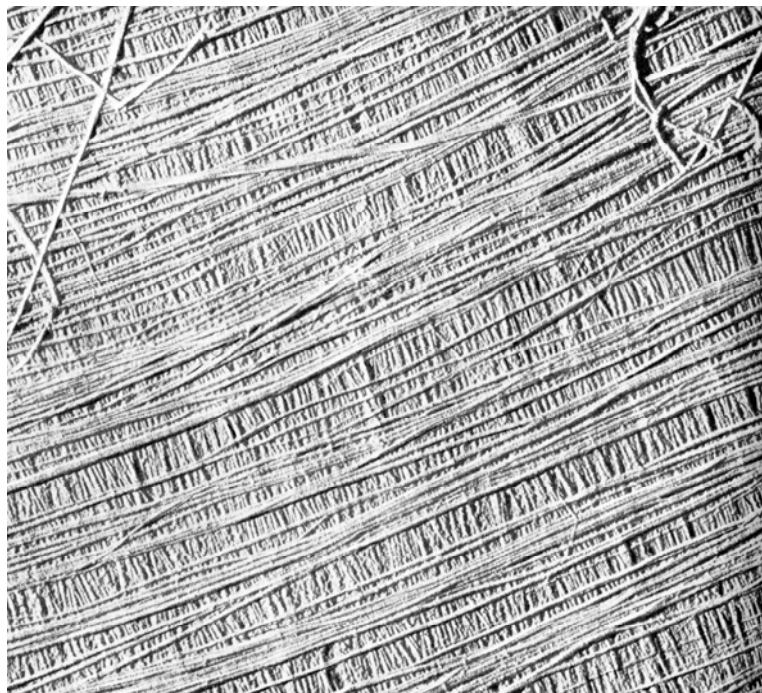
Клетки тканей древесины претерпевают еще и интенсивную *лигнификацию* (т.е. одревеснение). При этом все слои целлюлозы пропитываются лигнином – сложным полимерным веществом (не относящимся к полисахаридам). Лигнин скрепляет целлюлозные волокна. Он же обеспечивает клеткам дополнительную защиту. Вместе с целлюлозой лигнин образует так называемую *линоуглеводную матрицу* и придает древесине те особые свойства, которые делают ее незаменимым строительным материалом. Структура линоуглеводной матрицы (см. рис. 29) напоминает железобетонную конструкцию: волокна целлюлозы выступают как железная арматура, а лигнин – как бетон.

Материалы с повышенной механической прочностью, подобные материалу клеточной стенки, т.е. состоящие из нескольких (2-х и более) компонентов, называются *композиционными материалами* или *композитами*. Их прочность обычно выше, чем у каждого из компонентов в отдельности.

Клеточные стенки гидратированы: 60-70 % их массы составляет вода.



а



б



Рис. 29. Микрофотографии структур целлюлоза-лигнин, сделанные с помощью электронного микроскопа

## 7. ТЕРМОДИНАМИКА В ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ

### 7.1. Виды и взаимные превращения энергии

*Термодинамика* – наука о взаимопревращениях различных форм энергии и законах этих превращений.

*Химическая термодинамика* изучает превращения энергии в ходе химических реакций, а именно:

- 1) энергетические эффекты, сопровождающие различные химические процессы;
- 2) переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой;
- 3) возможность и направление самопроизвольного протекания химических процессов.

Рассмотрим основные понятия термодинамики.

*Термодинамическая система* – это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально обособленные от окружающей среды (окружающей средой называется все, что находится за пределами условной или реальной границей системы).

*Фаза* – часть системы, однородная по свойствам и отделенная поверхностью раздела. Различают три типа фаз – твердую (т), жидкую (ж) и газообразную (г). *Гомогенная система* состоит из одной фазы. *Гетерогенная система* состоит из двух и более фаз. Например, древесина – это гетерогенная система (капиллярно-пористое тело).

*Изолированная система* – система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

*Закрытая система* – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом.

*Открытая система* – система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её *термодинамическое состояние*. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы, – *параметры состояния*. В качестве параметров состояния обычно рассматривают параметры, поддающиеся непосредственному измерению, например температуру ( $T$ ), давление ( $P$ ), концентрацию и т.д. Всякое изменение термодинамического состояния системы (изменение хотя бы одного параметра состояния) есть *термодинамический процесс*.

*Энергия* – это общая качественная мера движения и взаимодействия материи. Энергия является неотъемлемым свойством материи. Любая система обладает различными видами энергии. Все виды энергии, которыми обладает система, составляют ее общую энергию. Общая энергия состоит из внешней и внутренней видов энергии.

*Внешняя энергия* определяется взаимодействием системы с окружающей средой и состоит из двух видов: потенциальной энергии (обусловленной положением системы в поле некоторых сил) и кинетической энергии (обусловленной движением системы в пространстве).

*Внутренняя энергия*  $U$  – сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих систему. Можно также определить внутреннюю энергию системы как её полную энергию за вычетом кинетической и потенциальной энергии системы как целого.

Энергия может переходить от одной системы к другой двумя способами. Способ первый – *теплота*  $Q$  – микроскопический способ передачи энергии за счет разницы температур (посредством хаотичного движения молекул). Второй способ – *работа*  $W$  – макроскопический способ передачи энергии за счет перемещения масс вещества.

Теплота и работа не могут содержаться в теле. Теплота и работа возникают только тогда, когда возникает процесс, и характеризуют только процесс. В статических условиях теплота и работа не существуют. Различие между теплотой и работой, принимаемое термодинамикой как исходное положение, и противопоставление теплоты работе имеет смысл только для тел, состоящих из множества молекул, т.к. для одной молекулы или для совокупности немногих молекул понятия теплоты и работы теряют смысл.

Различают два вида работы: работу расширения газа  $W = P\Delta V$  ( $P$  – давление газа,  $\Delta V$  – изменение объема газа) и полезную работу  $W'$  (включающую все остальные виды работы, кроме работы расширения).

### Термодинамические функции

Термодинамические функции (термодинамические потенциалы) – это характеристические функции в термодинамике, убыль которых в равновесных процессах, протекающих при постоянстве значений соответствующих независимых параметров, равна полезной внешней работе. Все они – тоже *виды энергии*, которыми обладает система, а именно:

- 1) внутренняя энергия;
- 2) энтальпия;
- 3) энтропия;
- 4) свободная энергия Гиббса;
- 5) свободная энергия Гельмгольца.

Внутренняя энергия уже рассматривалась выше.

*Энтальпия*  $H$  – функция, тождественно равная сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H = U + PV.$$

*Изменение энтальпии равно тепловому эффекту* процесса, который протекает при постоянном давлении (при  $P = \text{const}$ ):

$$\Delta H = Q_p^1 = \Delta U + P\Delta V.$$

Чтобы пояснить остальные функции представим внутреннюю энергию как сумму свободной ( $X$ ) и связанной ( $Y$ ) энергий:

$$U = X + Y.$$

*Свободная энергия* – та ее часть, которая может быть превращена в работу. *Связанная энергия* может перейти только в теплоту. Ее нельзя перевести в работу.

Тогда мерой связанной энергии является *энтропия*  $S$  – мера неупорядоченности системы («мера хаоса»). Например, энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем энтропия этого вещества в кристаллическом состоянии (при одной и той же температуре).

Мерой свободной энергии являются две следующие функции – энергия Гиббса ( $G$ ) и энергия Гельмгольца ( $A$ ). Энергия Гельмгольца, или изохорно-изотермический потенциал, – это часть свободной энергии при постоянных температуре и объеме ( $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ):

$$A = U + TS,$$

$$\Delta A = \Delta U + T\Delta S.$$

Энергия Гиббса, или изобарно-изотермический потенциал, представляет собой свободную часть энергии системы при постоянных температуре и давлении ( $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$ ):

$$G = H + TS$$

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S.$$

## 7.2. Основные законы преобразования энергии

**Первый закон** (первое начало) термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы: *энергия не возникает из ниоткуда и не исчезает в никуда; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях.*

Или: *изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  равно теплоте  $Q$ , полученной системой, за минусом работы  $W$ , совершенной системой против внешних сил:*

$$\Delta U = Q - W.$$

**Второй закон** (второе начало) термодинамики позволяет определять возможность и невозможность протекания любого процесса: *теплота не*

---

<sup>1</sup> Нижним индексом в термодинамике обозначают параметр, который остается постоянным.

может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более тепловому.

Или: любая форма энергии может полностью перейти в теплоту, но теплота преобразуется в другие формы энергии лишь частично.

Процессы, в которых участвуют тепловые явления, самопроизвольно идут лишь в одном направлении и останавливаются после того, как будет достигнуто состояние термодинамического равновесия – т.е. более «предпочтительное» состояние.

Энтропия – функция состояния, характеризующая меру этого «предпочтения». В изолированной системе возможны лишь такие процессы, при которых энтропия растёт или остаётся постоянной.

**Третий закон** термодинамики (тепловая теорема Нернста в формулировке Планка): энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле температуры равна нулю. Т.е. при  $T = 0$  К идеальный кристалл представляет собой абсолютно упорядоченную структуру. Из этой теоремы следует недостижимость абсолютного нуля и невозможность температуры ниже 0 К ( $-273$  °С).

### Возможность и направление самопроизвольного протекания процессов

В изолированной системе возможность и направление протекания процессов определяется энтропией. Процессы протекают самопроизвольно при условии, что энтропия возрастает или не изменяется:

$$\Delta S \geq 0.$$

Изолированной системой является вселенная в целом.

В любой другой реальной системе (не изолированной) критерием протекания процессов является возможность совершения работы, а, следовательно, изменение свободной энергии: процессы протекают самопроизвольно только при условии, что свободная энергия убывает или не изменяется:

$$\Delta G \leq 0 \text{ (при } T = \text{const, } P = \text{const),}$$

$$\Delta A \leq 0 \text{ (при } T = \text{const, } V = \text{const).}$$

Обычно оценивается изменение энергии Гиббса, так как чаще всего приходится иметь дело с изобарными процессами (протекающими при постоянном давлении).

А если учесть, что  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , то становится ясно, что поведение всякой термодинамической системы в общем случае определяется одновременным действием двух факторов – *энтальпийного* ( $\Delta H$ ), отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии, и *энтропийного* ( $T\Delta S$ ), отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности.

Здесь возможны следующие варианты процессов:

1) Экзотермический процесс (выделение тепла,  $\Delta H < 0$ ) с переходом к большей хаотичности ( $\Delta S > 0$ ) протекает самопроизвольно при любых температурах, т.к.  $\Delta G < 0$ .

2) Экзотермический ( $\Delta H < 0$ ) с переходом к большей упорядоченности ( $\Delta S < 0$ ) будет возможен, если энтальпийный фактор преобладает:  $\Delta H > T\Delta S$  – т.е. должно выделяться большое количество теплоты.

3) Эндотермический процесс (поглощение тепла,  $\Delta H > 0$ ) с увеличением хаотичности ( $\Delta S > 0$ ) протекает только при условии, что преобладает энтропийный фактор:  $T\Delta S > \Delta H$ .

В последнем случае положительная величина  $\Delta G$  уменьшается при увеличении температуры. При некоторой температуре  $\Delta G$  становится равно нулю и переходит в отрицательную область, именно при этой температуре и начинается реакция:

при  $T\Delta S = \Delta H$   $\Delta G = 0$  (состояние равновесия),

при  $T\Delta S \geq \Delta H$   $\Delta G \leq 0$  (протекает процесс).

Температура, при которой наступает состояние равновесия и начинается реакция (процесс), есть температура начала реакции (процесса).

Причем эндотермический процесс (поглощение тепла,  $\Delta H > 0$ ) с переходом к большей упорядоченности ( $\Delta S < 0$ ) не возможен, т.к. при любых температурах будет  $\Delta G > 0$ .

### 7.3. Термодинамика растворения полимеров

Растворение полимеров подчиняется второму закону термодинамики.

Из термодинамики следует, что для самопроизвольного растворения необходимо, чтобы изменение свободной энергии  $\Delta G$  в процессе растворения было отрицательным:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ причем } \Delta G \leq 0.$$

Рассмотрим процесс растворения полимеров с этой точки зрения. Возможны следующие варианты:

1) Если  $\Delta H \leq T\Delta S$ , то в целом изменение свободной энергии будет отрицательным:  $\Delta G \leq 0$ . В этом случае полимер растворяется.

2) Если  $\Delta H > T\Delta S$ , то изменение свободной энергии будет положительным:  $\Delta G > 0$ . При таком условии процесс растворения не возможен<sup>1</sup>.

Это объясняет, почему, например, не происходит растворения целлюлозы в воде. Хотя при переходе молекул из довольно упорядоченного твердого состояния в относительно неупорядоченное состояние в растворе энтропия увеличивается ( $\Delta S > 0$ ), но большие размеры и жесткость макромолекул не позволяют им принимать столько вариантов расположения, сколько принимают более мелкие или более гибкие молекулы ( $\Delta S$  очень мало).

<sup>1</sup> При увеличении температуры значение  $T\Delta S$  возрастает, и когда оно станет равно  $\Delta H$ , начнется процесс растворения.

## Часть II. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

### 1. ПОРЯДОК РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

**Оформление рабочей тетради.** Во время проведения опытов следует внимательно наблюдать за всеми изменениями, происходящими с веществами и материалами. Студент сразу же после каждого опыта в рабочую тетрадь должен записать: 1) методику и условия опыта или измерения; 2) наблюдения, результаты измерений; 3) расчеты и выводы.

В случае работы с прибором следует нарисовать его схему.

По окончании каждой лабораторной работы рабочая тетрадь должна быть представлена преподавателю для проверки и подписи.

#### Общие правила работы в химической лаборатории

- В химической лаборатории запрещается выполнять работу в одиночку.

- **К работе в лаборатории допускаются только лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности и пожарной безопасности.**

- Перед работой надо внимательно изучить методику проведения эксперимента. Запрещается приступать к работе без разрешения преподавателя или лаборанта.

- Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать порядок, чистоту, рационально планировать порядок действий; осторожно обращаться с химической посудой, приборами и реактивами.

- Не следует вести записи в тетради непосредственно под тягой или рядом с приборами. Для этой цели имеются письменные столы.

- Приступая к работе с химической посудой, необходимо убедиться, что она чистая и сухая. После выполнения опытов посуда также должна быть вымыта и высушена.

- Все емкости с реактивами и исследуемыми материалами должны быть подписаны. Запрещается использовать реактивы из емкостей, не имеющих этикеток.

- Взяв реактив для опыта из склянки, нужно сразу же закрыть ее и поставить на место. Не путайте пробки от разных склянок.

- В лаборатории запрещается пить или принимать пищу.

- Крайне не рекомендуется заглядывать сверху в любые открытые емкости с химическими соединениями. При нагревании жидкости также нельзя наклоняться над сосудом, так как в лицо могут попасть брызги.

- Запрещается нюхать химические вещества. При необходимости для определения запаха надо осторожно направлять рукой его поток к себе.

- Любой прибор, содержащий нагревающиеся части, должен быть предварительно проверен «вхолостую», без нагрузки растворителей и реагентов. Например, в колбе для кипячения реакционных смесей сначала нагревают до кипячения воду, проверяя надежность установки.

- При сборке приборов необходимо внимательно следить за тем, чтобы в них в процессе работы не могло создаваться избыточное давление (**опасность взрыва!**).

- Запрещается оставлять работающие лабораторные установки или включенные приборы без присмотра.

- Все работы с ядовитыми и летучими веществами, концентрированными кислотами и щелочами проводить **в вытяжном шкафу**.

- Для разбавления концентрированных кислот вливать их в воду небольшими порциями, при тщательном перемешивании. Особую осторожность соблюдать при разбавлении серной кислоты.

- При работе с легковоспламеняющимися веществами запрещается использовать открытый огонь.

## Работа с легковоспламеняющимися и горючими веществами

- Многие органические жидкости и их пары могут легко воспламеняться. Для них существует специальный термин – **легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ)** – это горючие жидкости с температурой вспышки менее 61 °С в закрытом или 66 °С в открытом тигле. К ЛВЖ относится, например, этиловый спирт, использующийся как органический растворитель. Температура самовоспламенения этилового спирта 365 °С. Наиболее опасен диэтиловый эфир, имеющий температуру самовоспламенения, равную 164 °С.

- Не держать ЛВЖ вблизи открытого огня или нагревательных приборов.

- Запрещается нагревать ЛВЖ на открытом пламени, вблизи огня или в открытом сосуде. Для нагревания органических жидкостей необходимо применять эффективные холодильники, водяную баню и электрическую плитку с закрытой спиралью.

- Нельзя использовать для нагревания жидкостей стеклянную посуду с трещинами. В процессе нагревания трещина может увеличиться и стеклянный сосуд лопнет. Это приведет к попаданию растворителя на нагретую поверхность и может спровоцировать пожар.

- Древесное сырье также является пожароопасным материалом. Особенно опасны в отношении возгорания древесные опилки и древесная пыль. Температура самовозгорания опилок составляет 275 °С (см. прил. 1).

- Меры предосторожности в обращении с древесными опилками такие же, как с ЛВЖ.



- Если произошло возгорание на рабочем месте, отключите вентиляцию и электричество общим рубильником, засыпьте очаг возгорания песком или накройте асбестовым одеялом. Позовите преподавателя или лаборанта. В случае возгорания на большой площади используйте огнетушитель и вызовите пожарную команду, не прекращая бороться с огнем.

- При воспламенении нерастворимого в воде вещества (эфир, бензол, гексан и т.п.), а также, если возгорание произошло на электрической плитке, нельзя тушить очаг возгорания водой. Это может увеличить площадь горения. В этом случае нужно использовать песок, асбестовое одеяло или углекислотный огнетушитель.

- Растворимые в воде ЛВЖ (спирт, ацетон), а также древесину можно тушить водой.

## Первая помощь при несчастных случаях

- **В случае любого, даже незначительного происшествия немедленно поставьте в известность преподавателя.**

- При термическом ожоге промойте пораженное место проточной водой и обратитесь к врачу.

- При попадании на кожу кислоты смывайте ее проточной водой в течение 15 мин, а затем промойте пораженный участок 2-3 % раствором пищевой соды.

- При попадании на кожу щелочи также смывайте ее проточной водой в течение 15 мин, а затем промойте пораженный участок 1-2 % раствором уксусной или борной кислоты.

- Аммиак и амины на кожу почти не действуют, но при попадании в глаза могут вызвать сильное поражение. В этом случае глаза необходимо промыть проточной воды.

- При попадании любых веществ в глаза тщательно промойте их большим количеством воды и обязательно обратитесь к врачу.

- При порезах стеклом необходимо убедиться, что в ранке не осталось стекла, края ранки дезинфицировать 3 % раствором спиртовым раствором йода и наложить стерильную повязку.

- При возгорании одежды на человеке бросьте на него войлочное одеяло или любую плотную ткань, чтобы сбить пламя. Если загорелась одежда, ни в коем случае нельзя бежать – это усилит горение! Следует быстро отойти от очага возгорания и лечь на пол, чтобы дать возможность находящимся в лаборатории сотрудникам бросить плотную ткань и оказать помощь.

## 2. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Термин «анализ» означает метод исследования, основанный на разложении, разделении целого вещества на части. Анализ древесины основан на разделении ее на компоненты.

Химический анализ – совокупность методов, используемых для определения химического состава вещества.

Физико-химические методы анализа – методы, основанные на наблюдении (измерении) изменений физических параметров системы, происходящих в результате химических взаимодействий.

Анализ древесины проводится с помощью, во-первых, классических методов органической химии и, во-вторых, специальных методов. При этом следует различать методы, используемые в научных исследованиях, и методы, применяемые в производстве для контроля качества сырья и продуктов. Эти методы различаются по целям, условиям выполнения и требуемой точности.

Химический анализ древесины – довольно сложный процесс, что связано со сложным строением как самой древесины, так и клеточных стенок, а также с существованием прочных химических связей между ее компонентами. Основные компоненты древесины и любого другого растительного сырья – целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин – являются высокомолекулярными соединениями. Это тоже вносит трудности в методы их выделения и анализа.

Разделение древесины на компоненты возможно только после определенных химических реакций, которые позволяют перевести один или несколько компонентов в растворимое состояние. Различают прямые и косвенные методы анализа компонентов древесины.

Прямые методы основаны на выделении компонентов в чистом виде. Однако при этом приходится использовать жесткие методы химического воздействия, которые приводят к изменению химического состава и степени полимеризации выделяемого компонента – целлюлозы, холоцеллюлозы или лигнина. Кроме того, выделенные препараты содержат различные примеси (другие компоненты и продукты их разложения).

Косвенные методы разделяют на три группы: 1) способы, основанные на расчете компонента по разности (например, содержание целлюлозы можно определить, вычитая содержание нецеллюлозных полисахаридов из содержания холоцеллюлозы); 2) способы, основанные на проведении характерных реакций с количественным определением получаемых производных; 3) способы, основанные на расчете расхода окислителя на реакцию окисления (например, окисление лигнина). При вычислении применяют эмпирические расчетные формулы и различные поправочные коэффициенты.

Критерием правильности результатов химического анализа служит суммирование его данных: сумма всех компонентов должна быть близка к 100 %. На практике суммирование дает обычно значение в интервале 95-102 %. И это в случае, если при анализе не было потерь компонентов, наложения их друг на друга (в виде примесей) и неучтенных компонентов. Таким образом, любая схема разделения и анализа древесины лишь приблизительно показывает ее действительный состав.

## Классификация методов анализа

Все методы анализа в зависимости от характера применяемой методики и техники делят на химические, физические и физико-химические (инструментальные).

В зависимости от цели исследования методы анализа делят на две группы: качественный и количественный анализ. *Качественный анализ* устанавливает качественный состав материала (*какие* компоненты входят в его состав), а *количественный анализ* определяет количественный состав материала (*сколько* каждого компонента содержится). Основные методы количественного анализа: гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный).

**Гравиметрический анализ** – метод, основанный на точном измерении массы определяемого вещества и его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде их производных. Все многочисленные гравиметрические методы можно разделить на три группы: методы выделения, осаждения и отгонки.

*Методы выделения.* В этих методах определяемый компонент выделяют в свободном состоянии из анализируемого вещества и взвешивают на аналитических весах. Так, например, определение доли золы в древесине основано на сжигании и прокаливании образца известной массы с последующим взвешиванием.

*Методы отгонки.* В методах отгонки определяемый компонент отгоняют в виде летучего соединения нагреванием анализируемого вещества или действием реагентов, сопровождающимся выделением летучих веществ. Летучий компонент поглощают специфическим поглотителем, который и взвешивают (прямой метод). Либо массу летучего компонента определяют, взвешивая анализируемое вещество до и после отгонки (косвенный метод).

*Методы осаждения.* Основаны на осаждении компонента химическими способами в виде малорастворимого вещества, которое промывают, высушивают и взвешивают.

**Объемный анализ** – метод, основанный на измерении количества вещества реагента, требующегося для завершения реакции с данным количеством вещества определяемого соединения. По типу используемых реак-

ций все методы объемного анализа делят на следующие группы: методы нейтрализации (кислотно-основное титрование), методы окисления-восстановления, методы осаждения, методы комплексообразования.

**Физико-химические методы анализа** – методы количественного анализа, основанные на наблюдении изменения физических свойств системы в результате химических реакций. Поскольку физические свойства веществ измеряются с помощью приборов («инструментов»), то эти методы называются также инструментальными. Классификация этих методов основана на том, какие свойства системы измеряются. Различают следующие группы методов.

*Электрохимические методы* основаны на зависимости электрических параметров системы (чаще всего, раствора) от концентрации определяемого компонента. Измеряются такие параметры, как электродный потенциал, электропроводность, сила тока, количество электричества.

*Оптические (спектральные) методы* основаны на взаимодействии света (т.е. электромагнитного излучения) с веществом, в результате которого регистрируются поглощение, излучение, отражение и рассеивание света.

*Хроматографические методы* – это методы разделения веществ, основанные на различной скорости сорбционных процессов. Сорбция – это поглощение газа или растворенного вещества твердыми поглотителями (сорбентами). Таким образом, *хроматография* – динамический сорбционный метод разделения смесей, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых подвижна, а другая – неподвижна.

*Радиометрические методы* – методы, основанные на радиоактивности (самопроизвольном превращении атома изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента), которая сопровождается испусканием элементарных частиц или ядер.

*Масс-спектрометрические методы* основаны на переводе анализируемого соединения в ионное состояние и последующем разделении ионов в результате комбинированного действия на них электрического и магнитного полей. Регистрируют разделение ионов электрическим или фотографическим способом.

## Общие указания к проведению анализа древесины

По содержанию воды (степени влажности) различают следующие типы древесины:

- мокрую (после долгого нахождения в воде);
- свежесрубленную;
- воздушно-сухую (высушенную в естественных условиях на воздухе), частный вариант – комнатно-сухая (высушенная на воздухе в комнатных условиях);

- абсолютно-сухую (специально высушенную до полного испарения содержащейся воды).

При химическом анализе древесины используются только *воздушно-сухие опилки*, которые содержат определенное количество гигроскопической влаги, которое зависит от влажности воздуха.

Проба древесины, выдержанная на воздухе до состояния равновесия по содержанию влаги, называется *воздушно-сухой* древесиной.

Массовую долю любого компонента в процентах рассчитывают по отношению к абсолютно сухой древесине. Для этого в пробах определяют влажность  $W$  и коэффициент сухости  $K_{\text{сух}}$ .

Во всех анализах для взвешивания навесок древесины (в виде опилок) либо выделенных из нее компонентов или их производных при гравиметрических (весовых) анализах пользуются аналитическими весами (если требуется точность взвешивания до 0,0002 г) или электронными весами (если допускается точность взвешивания до 0,002 г). Для взвешивания навесок применяют алюминиевые или стеклянные бюксы, фарфоровые тигли или бумажные фильтры.

*Высушивание (сушка)* древесины или выделенных компонентов проводится в электрическом *сушильном шкафу* с терморегулятором до *постоянной массы*. Для ускорения процесса сушки используют лампы инфракрасного излучения. Влажные образцы не следует помещать в шкаф с частично высушенными образцами. Рекомендуется влажные образцы подсушить сначала на воздухе, а затем уже в сушильном шкафу.

После сушки навески древесины (или ее компонента) в течение определенного времени и при определенной температуре (все строго оговаривается в методике) навеску переносят в эксикатор. *Эксикатор* – это емкость с крышкой, в которой поддерживается определенная влажность воздуха (обычно близкая к нулю) и которая изготовлена из толстого стекла или пластика. В анализе древесины эксикатор используется для охлаждения и хранения образцов, чтобы предотвратить насыщение образцов парами воды из воздуха. Для этого на дно эксикатора помещается гигроскопичное (поглощающее влагу) вещество, например безводный хлорид кальция.

После каждого цикла сушки образцы взвешивают. Затем снова высушивают, охлаждают, взвешивают. И так до постоянной массы.

*Постоянной массой* в химии древесины условно считают такое значение массы, которое отличается от предыдущего не более чем на 0,0006 г. При этом сравнивают значения, полученные в течение одного рабочего дня. При прерывании сушки (с хранением частично высушенного образца в эксикаторе) в следующий рабочий день необходимо провести не менее двух операций сушки по 1 ч с последующим охлаждением и взвешиванием. При увеличении массы при сушке в результате окисления кислородом воздуха за постоянную массу принимают последнее наименьшее значение.

## Лабораторная работа № 1

### Определение плотности и пористости древесины

*Материалы и оборудование:* образцы древесины (прямоугольные призмы с основанием примерно 20×20 мм и длиной 30 мм вдоль волокон), штангенциркуль, аналитические весы, сушильный шкаф с лампой инфракрасного излучения.

#### Методика выполнения работы.

Различают *плотность древесинного вещества* (составляющего клеточные стенки) и *плотность самой древесины* (состоящей из растительных клеток и представляющей собой капиллярно-пористую структуру). Плотность самой древесины зависит также от влажности. Различают плотность абсолютно сухой древесины и плотность при некоторой влажности.

1) Определяют плотность образца древесины при влажности образца  $W$  в момент испытания следующим образом.

С помощью штангенциркуля измеряют параметры образца древесины с точностью 0,1 мм. Рассчитывают объем образца, см<sup>3</sup>:

$$V_W = a \cdot b \cdot c,$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – размеры образца, см.

Определяют массу образца при влажности в момент испытания –  $m_W$ , г. Рассчитывают плотность древесины, г/см<sup>3</sup>:

$$\rho_W = \frac{m_W}{V_W}.$$

Умножая на 1000, получают плотность в кг/м<sup>3</sup>.

2) Далее определяют плотность древесины в абсолютно сухом состоянии. Для этого образец древесины высушивают до *постоянной массы* в сушильном шкафу (для ускорения процесса сушки применяют лампу инфракрасного излучения). Взвешивают высушенный образец и сразу же снова измеряют его параметры –  $a'$ ,  $b'$  и  $c'$ . Рассчитывают объем сухого образца:

$$V = a' \cdot b' \cdot c'$$

и плотность абсолютно сухой древесины:

$$\rho_0 = \frac{m_1 - m}{V},$$

где  $m$  – масса пустого бюкса, г;

$m_1$  – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

3) Рассчитывают пористость ( $\Pi$ ) древесины, выраженную в процентах от объема древесины в абсолютно сухом состоянии. Плотность древесинного вещества равна в среднем  $1,54 \text{ г/см}^3$ . Тогда пористость древесины можно рассчитать по формуле

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_0}{1,54}\right) \cdot 100,$$

где  $\rho_0$  – плотность древесины в абсолютно сухом состоянии,  $\text{г/см}^3$ .

Пористость характеризует объем внутренних пустот – полостей клеток и межклеточных пространств. С увеличением плотности абсолютно сухой древесины от  $300$  до  $800 \text{ кг/м}^3$  ( $0,3$ - $0,8 \text{ г/см}^3$ ) пористость снижается от  $81$  до  $55 \%$ .

## Лабораторная работа № 2

### Подготовка древесного сырья для анализа

*Материалы и оборудование:* пробы древесины (можно древесные опилки), сита (0,5 и 0,25 мм), стеклянные банки с притертыми пробками, шпатели.

#### Методика выполнения работы

Образцы древесины должны быть характерными, т.е. характеризовать весь исследуемый материал. Отбирают пробы в виде дисков (без коры), брусков или щепы.

Отобранные образцы измельчают до опилок. Из первичной пробы отбирают лабораторную пробу (не более 0,5 кг). С этой целью производят сокращение пробы методом квартования.

*Квартование* – это способ отбора проб сыпучих материалов для химического анализа, который состоит в том, что пробы, отобранные из различных мест партии, смешиваются. Общая проба рассыпается ровным слоем, делится накрест на 4 части (квартуется), из них две противоположные удаляются, а две оставшиеся вновь перемешиваются и снова делятся на 4 части; так поступают, пока количество материала не уменьшится до необходимого для анализа.

Полученную лабораторную пробу опилок сортируют на ситах. В большинстве случаев используют фракцию опилок размером 0,25-0,5 мм. Более мелкую и более крупную фракции отбрасывают. Мелкие опилки могут забивать тонкопористые фильтры и, наоборот, проходить через грубые фильтры. Однородные по размеру опилки объединяют и тщательно перемешивают. Отбираемая для анализа фракция опилок должна составлять не менее 90-95 % массы общего образца, полученного после квартования.

Отсортированные опилки выдерживают на воздухе (24-28 ч) для уравнивания влажности и доведения ее до равновесного состояния с относительной влажностью воздуха в лаборатории. После этого опилки тщательно перемешивают и хранят в стеклянных банках с притертыми пробками.



## Лабораторная работа № 3 Определение влажности древесины

*Материалы и оборудование:* древесные опилки, бюксы стеклянные или алюминиевые с крышками, шпатели (стеклянные или алюминиевые), сушильный шкаф с терморегулятором (для ускоренного метода используют инфракрасную лампу или сушильный шкаф с инфракрасным излучением), аналитические весы, эксикатор с безводным хлоридом кальция.

Методика выполнения работы (по ГОСТ 16483.7-71)

Для анализа используют воздушно-сухие древесные опилки.

Предварительно готовят бюксы для анализа. Чистые пустые бюксы (стеклянные или алюминиевые) вместе с крышками (в открытом виде) высушивают в сушильном шкафу при температуре  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Бюксы нумеруются. В бюкс помещают пробу древесных опилок, взвешивают вместе с крышкой (навеска должна составлять около 1-2 г).

Пробу высушивают в сушильном шкафу при температуре  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (по ГОСТу – 6 ч). Причем крышки сушат вместе с бюксами, но не закрывают. Перед извлечением из сушильного шкафа бюкс с опилками закрывают крышкой, а затем помещают в эксикатор, где охлаждают 20-30 мин и взвешивают. Время охлаждения должно быть строго постоянным. Бюкс достают из эксикатора непосредственно у весов. Перед взвешиванием крышку бюкса приоткрывают, чтобы уравнять давление воздуха.

Далее проводят повторные сушки по 1 ч (по ГОСТу – 2 ч) с последующим охлаждением и взвешиванием до постоянной массы.

*Постоянной массой* в химии считают такое значение массы, которое отличается от предыдущего не более чем на 0,01 г (согласно ГОСТу образец достиг постоянной массы, если различие между результатами двух последующих взвешиваний не превышает 0,1-0,2 % от исходной массы испытываемого образца). При этом сравнивают значения, полученные в течение одного рабочего дня. При прерывании сушки (с хранением частично высушенного образца в эксикаторе) в следующий рабочий день необходимо провести не менее двух операций сушки по 1 ч с последующим охлаждением и взвешиванием. При увеличении массы при сушке в результате окисления кислородом воздуха за постоянную массу принимают последнее наименьшее значение.

Важно соблюдать температурный режим. При температуре ниже  $100^\circ\text{C}$  удаление воды может быть неполным, а при температуре выше  $105^\circ\text{C}$  может наблюдаться разрушение компонентов древесины, приводящее к потере массы.

Относительную влажность древесины, выраженную в процентах по массе (%), рассчитывают с точностью 0,1 % по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100,$$

где  $m$  – масса пустого бюкса, г;

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

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

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 0,5 %.

Коэффициент сухости древесины вычисляют по формуле

$$K_{\text{сух}} = \frac{100 - \omega}{100}.$$

Во всех химических анализах, которым подвергают древесину, для расчета абсолютно сухой навески значение воздушно-сухой навески умножают на  $K_{\text{сух}}$ .

#### **Ускоренный метод.**

Высушивание образца можно проводить с помощью прибора с лампой инфракрасного излучения при температуре 125-135 °С. При работе с лампой инфракрасного излучения необходимо применять темные защитные очки!

Навеску опилок помещают в предварительно высушенную и взвешенную чашку. Устанавливают чашку на столике прибора. Высушивают опилки под лампой в течение 7 мин. Затем чашку помещают в эксикатор для охлаждения на 5-7 мин. Взвешивают. Повторные сушки проводят по 2-3 мин с последующим взвешиванием до постоянной массы.

Все расчеты производят так же, как в основном методе.

## Лабораторная работа № 4

### Определение зольности древесины

*Материалы и оборудование:* древесные опилки, тигли фарфоровые с крышками, шпатели (стеклянные или алюминиевые), муфельная печь или электрическая плитка, щипцы, аналитические весы, эксикатор.

#### Методика выполнения работы

Пустой фарфоровый тигель с крышкой прокаливают в муфельной печи при температуре  $(575 \pm 2)^\circ\text{C}$  до постоянной массы. В тигель помещают навеску древесных опилок (пробу древесины) массой 2-3 г, взвешивают вместе с крышкой. Опилки должны занимать не более половины объема тигля.

Осторожно озоляют пробу на электрической плитке (в вытяжном шкафу) или на краю муфельной печи (можно тигель закрыть крышкой). Если вся навеска не помещается в тигель, ее осторожно вносят по частям после озоления очередной порции. Нельзя допускать воспламенения древесины (чтобы не было потерь золы); поэтому озоление ведут с закрытой крышкой.

После образования золы тигель прокаливают в муфельной печи при той же температуре еще в течение 3-4 ч до полного удаления углерода, о чем судят по отсутствию черных частичек. Если зола имеет темный цвет, ее осторожно смачивают несколькими каплями 3 %-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Поместив тигель на плитку, выпаривают жидкость и вновь прокаливают в печи около 1 ч. Тигель извлекают из муфельной печи щипцами, помещают на негорячую подставку, закрывают крышкой и дают остыть в течение 1-2 мин. После чего переносят в эксикатор, где оставляют для охлаждения на 30-40 мин. Затем тигель с золой и крышкой взвешивают.

Продолжают прокаливание по 1 ч до постоянной массы (разница двух взвешиваний не более 0,002 г).

Массовую долю золы (%) в абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле

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

где  $m_1$  – масса тигля с золой, г;

$m$  – масса пустого тигля, г;

$g = m_0 \cdot K_{\text{сух}}$  – масса абсолютно сухой навески древесины, г;

$m_0$  – масса навески древесины, г;

$K_{\text{сух}}$  – коэффициент сухости древесины, расчет которой приведен в лабораторной работе № 2.

## Лабораторная работа № 5 Определение влажности целлюлозы и содержания в ней сухого вещества

*Материалы и оборудование:* целлюлоза, бюксы стеклянные или алюминиевые с крышками, шпатели, сушильный шкаф с терморегулятором, аналитические весы, эксикатор.

Методика выполнения работы (по ГОСТ 16932-93)

Метод применяется для влажных или воздушно-сухих образцов целлюлозы (в форме волокнистого сырья). В предварительно высушенные и взвешенные бюксы помещают около 10 г целлюлозы, взвешивают с точностью до 0,001 г (допускается уменьшение навески до 2 г). Высушивают бюксы с целлюлозой (вместе с крышкой) в сушильном шкафу при температуре  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Подробно методика сушки описана в лабораторной работе № 3.

Время сушки – не менее 3 ч и не более 16 ч. В процессе сушки не рекомендуется помещать в сушильный шкаф новую порцию образцов. После каждой процедуры сушки тигель закрывают крышкой, переносят в эксикатор для охлаждения (в течение строго определенного времени), взвешивают.

Влажность целлюлозы в процентах по массе рассчитывают по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – масса пробы целлюлозы до высушивания, г;

$m_2$  – масса пробы после высушивания, г. Результат определяют с точностью до 0,1 %.

Содержание сухого вещества в процентах по массе вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100.$$

Результат также определяют с точностью до 0,1 %.

### **Ускоренный метод.**

Высушивание образца проводят с применением ламп инфракрасного излучения или электронагревательного прибора, которые обеспечивают температуру 100-150 °С. Время первой сушки – 10 мин, повторной сушки – 3-5 мин.

В случае лампы инфракрасного излучения используют темные защитные очки!

## Лабораторная работа № 6 Определение содержания целлюлозы в древесных опилках азотно-спиртовым методом

*Материалы и оборудование:* воздушно-сухие опилки, азотно-спиртовая смесь (азотная кислота и этиловый спирт 1:4 по объему), коническая колба на 250 см<sup>3</sup>, обратный холодильник, водяная баня, электрическая плитка, стеклянная воронка, бумажные фильтры с «синей полосой», индикатор метиловый оранжевый или универсальная индикаторная бумага, сушильный шкаф с терморегулятором, аналитические весы, эксикатор.

### Методика выполнения работы

Навеску опилок (около 1 г) помещают в коническую колбу на 250 см<sup>3</sup>, приливают 25 см<sup>3</sup> свежеприготовленной азотно-спиртовой смеси (или 0,5 г опилок в колбе на 150 см<sup>3</sup> заливают 13 см<sup>3</sup> смеси). К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят на водяной бане в течение 1 ч, избегая бурного кипения. После кипячения дают опилкам осесть, жидкость сливают. Опилки заливают новой порцией азотно-спиртовой смеси и снова кипятят в течение 50 мин.

Затем содержимое колбы фильтруют через предварительно взвешенный бумажный фильтр. Целлюлозу на фильтре промывают 10 см<sup>3</sup> азотно-спиртовой смеси, а затем горячей водой до нейтральной реакции (по метилоранжу или по универсальной индикаторной бумаге). После этого фильтр с целлюлозой сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2) °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание целлюлозы в процентах от абсолютно сухой древесины вычисляют по формуле

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

где  $m$  – масса воздушно-сухой навески древесины, г;

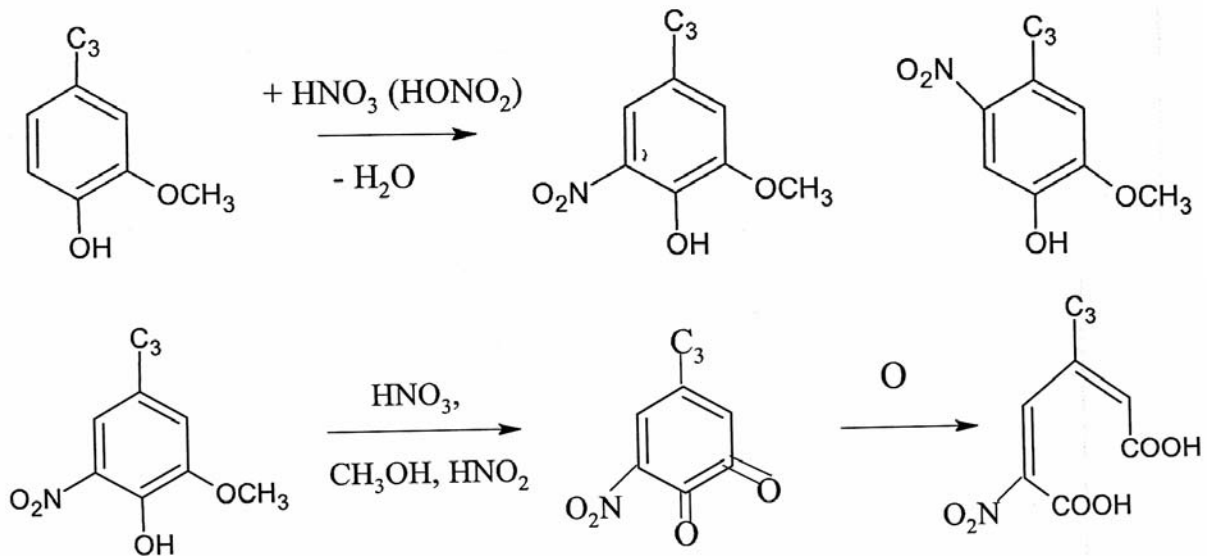
$m_1$  – масса абсолютно сухого фильтра, г;

$m_2$  – масса фильтра с целлюлозой после высушивания, г;

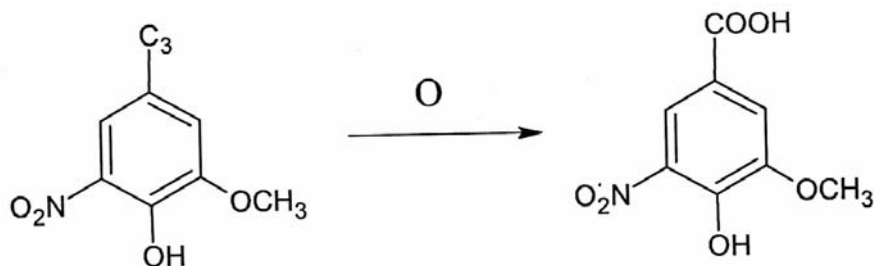
$K_{\text{сух}}$  – коэффициент сухости (см. лабораторную работу № 3).

**П о я с н е н и я .** При обработке древесины спиртовым (этанольным) раствором азотной кислоты протекают следующие процессы:

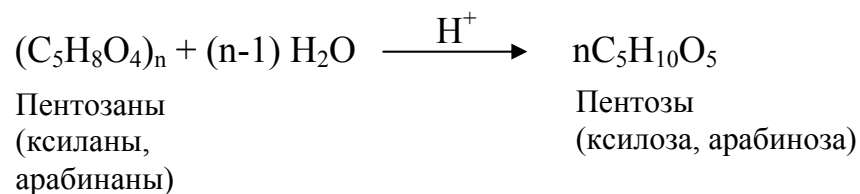
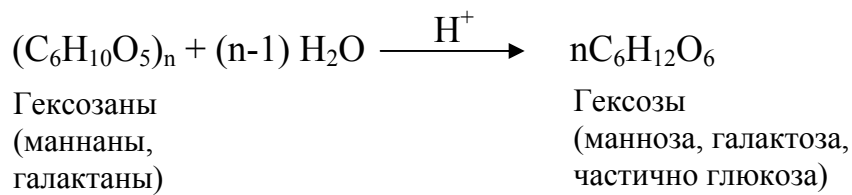
1) Лигнин взаимодействует с азотной кислотой и частично окисляется. Продукты эти реакций растворяются в спирте. Реакции нитрования лигнина (т.е. взаимодействия с азотной кислотой):



Реакция окисления лигнина:



2) Гемичеселлюлозы гидролизуются примерно на 65-75 %, в результате чего образуются растворимые моносахариды. Реакция гидролиза гемичеселлюлоз:



3) Экстрактивные вещества растворяются в спирте.

## Лабораторная работа № 7 Определение массовой доли веществ, экстрагируемых горячей водой

*Материалы и оборудование:* воздушно-сухие опилки, коническая колба на 150 см<sup>3</sup>, обратный холодильник, водяная баня, электрическая плитка, стеклянная воронка, бумажные фильтры с «синей полосой», сушильный шкаф с терморегулятором, аналитические весы, эксикатор.

### Методика выполнения работы

Навеску воздушно-сухих опилок массой 1 г помещают в коническую колбу на 150 см<sup>3</sup> и заливают 50 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. К колбе присоединяют обратный холодильник и помещают ее в кипящую водяную баню. Экстрагирование проводят в течение 2 ч.

По окончании кипячения содержимое колбы фильтруют через предварительно взвешенный бумажный фильтр. Промывают опилки 500 см<sup>3</sup> горячей воды, смывая при этом опилки из колбы. Фильтр с опилками сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2) °С до постоянной массы.

Массовую долю веществ, экстрагируемых горячей водой, в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по уменьшению массы древесины:

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

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

$m$  – масса пустого фильтра, г;

$g = m_0 \cdot K_{\text{сух}}$  – масса абсолютно сухой навески древесины, г;

$m_0$  – масса навески древесины, г;

$K_{\text{сух}}$  – коэффициент сухости древесины (см. лабораторную работу № 2).

## Лабораторная работа № 8

### Макроскопическое исследование строения древесины хвойных и лиственных пород

*Материалы и оборудование:* образцы древесины разных пород (поперечный, продольно-радиальный и продольно-тангенциальный срезы), лупа.

#### Методика выполнения работы

Рассмотрите визуально и с помощью лупы три среза древесины: а) хвойной породы; б) лиственной породы. Зарисуйте макроскопическое строение древесины на трех срезах. Отметьте элементы макроскопического строения: сердцевину, ксилему (собственно древесину), камбий, флоэму (луб), корку, а также заболонь, ядро, сердцевинные лучи, сердцевинные повторения (если есть), годовичные кольца, сосуды (для лиственных пород), смоляные ходы (для хвойных пород).

Отметьте, в чем состоит различие в строении древесины хвойных и лиственных пород.

## Лабораторная работа № 9

### Микроскопическое исследование строения древесины хвойных пород

*Материалы и оборудование:* препараты микроскопического строения древесины хвойных пород (поперечный, продольно-радиальный и продольно-тангенциальный срезы), бинокулярный микроскоп.

#### Методика выполнения работы

Рассмотрите с помощью микроскопа три среза древесины.

Зарисуйте микроскопическое строение хвойной древесины на трех срезах. Отметьте элементы микроскопического строения, которые можно рассмотреть. Это – годовичный слой, сердцевинные лучи, различные типы клеток: смоляные ходы, трахеиды, склеренхимные клетки (древесные волокна или волокна либриформа). Учитывая увеличение микроскопа, определите размер этих структурных элементов.

Отметьте особенности микроструктуры хвойной древесины, которые отличают ее от лиственной древесины.



## Лабораторная работа № 10

### Микроскопическое исследование строения древесины лиственных пород

*Материалы и оборудование:* препараты микроскопического строения древесины лиственных пород (поперечный, продольно-радиальный и продольно-тангенциальный срезы), бинокулярный микроскоп.

#### Методика выполнения работы

Рассмотрите с помощью микроскопа три среза древесины лиственной породы. Зарисуйте ее микроскопическое строение. Отметьте годичный слой, сердцевинные лучи, сосуды, паренхимные клетки, склеренхимные клетки (древесные волокна или волокна либриформа). Определите размер этих структурных элементов с учетом коэффициента увеличения микроскопа.

Отметьте характерные особенности, которые присущи именно лиственной древесине.

## ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Особенности древесного сырья. Понятие о древесине. Древесина как природный полимерный композиционный материал. Продукты переработки древесины.

2. Источники древесины. Хвойные и лиственные древесные породы.

3. Строение дерева, его основные части, их относительный объем и сырьевое значение. Строение и свойства древесины. Различие древесины хвойных и лиственных пород.

4. Химический состав древесины. Элементарный состав. Органические и минеральные вещества древесины. Компоненты древесины: целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин, экстрактивные вещества.

5. Основы химии органических веществ. Строение атома углерода, его роль в органических соединениях. Ковалентная связь в молекуле органического соединения.

6. Классификация органических соединений. Разделение углеводов по структуре на алифатический и циклический ряды.

7. Структура, номенклатура, распространение в природе углеводов, их использование. Соединения, содержащие функциональные группы: галогенпроизводные, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные, амины.

8. Типы химических реакций в органической химии. Реакции замещения, присоединения, отщепления.

9. Основы биохимии растений. Белки, липиды, углеводы, нуклеиновые кислоты.

10. Углеводы: классификация, номенклатура, химические свойства. Моносахариды, дисахариды.

11. Полисахариды. Классификация и номенклатура полисахаридов. Запасные и структурно-строительные полисахариды. Полисахариды древесины.

12. Лигнин. Понятие о лигнинах. Природный лигнин. Роль лигнина в формировании свойств древесной ткани. Лигнификация клеточных стенок, образование линоуглеводной матрицы.

13. Общие сведения о полимерах и структуре макромолекул. Высокомолекулярные соединения (ВМС). Полимеры, олигомеры, мономеры. Степень полимеризации и полидисперсность полимера.

14. Классификация полимеров. Природные, искусственные, синтетические полимеры. Пространственная структура макромолекул. Линейные, разветвленные и сетчатые полимеры.

15. Методы получения и свойства полимеров.

16. Древесина как комплекс природных полимеров. Природные полимеры в составе древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин). Химическое строение целлюлозы; повторяющиеся и концевые звенья.

17. Макроскопическое строение ствола дерева: сердцевина, ксилема, камбий, кора. Годичные кольца, ранняя и поздняя древесина. Ювенильная и зрелая древесина. Заболонная и ядровая древесина.

18. Микроскопическое (анатомическое) строение древесины. Клетки и ткани древесины. Строение древесины хвойных и лиственных пород.

19. Основные принципы проведения научных исследований. Классификация методов химического анализа. Объемный и весовой анализ. Физико-химические методы исследования.

20. Методы исследования древесины. Определение влажности древесины и целлюлозы.

21. Органогенная коррозия древесины. Понятие коррозии. Типы коррозии. Факторы органогенной коррозии. Способы замедления органогенной коррозии древесины.

22. Термодинамика в химии древесины. Виды и взаимные превращения энергии. Внутренняя энергия, теплота, работа. Основные законы преобразования энергии. Термодинамические функции. Энтропия, энтальпия. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Определение направления самопроизвольного протекания физико-химических процессов (метод термодинамических функций).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главными направлениями развития комплекса лесной промышленности являются рост производства наиболее прогрессивных видов продукции, сокращение экспорта круглого леса и пиломатериалов и увеличение экспорта готовой продукции механической и химической переработки древесины.

Одной из важнейших задач перспективного развития (как лесной промышленности, так и развития человечества в глобальном масштабе) является защита и охрана леса, меры по уходу за ним, воспроизводство лесных ресурсов.

С другой стороны, необходимо внедрение новейших технологий комплексной переработки древесины, снижающих потери материала, позволяющих использовать всю биомассу дерева. Технология безотходного использования дерева – одно из перспективных направлений развития лесопользования.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст]: учебник / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – 2-е изд., испр. – СПб.: Изд-во «Лань», 2010. – 624 с.
2. Алиев, Р.Г. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст]: учебно-методическое пособие. Ч. 2. Строение и химия древесины и ее компонентов / Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко. – СПб.: Санкт-Петербургский гос. технологический ун-т растительных полимеров, 2011. – 37 с.
3. Артеменко, А.И. Органическая химия [Текст]: учеб. пособие / А.И. Артеменко. – 2-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 2005. – 605 с.
4. Базарнова, Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов [Текст]: методическое пособие / Н.Г. Базарнова. – Барнаул: Алтайский гос. ун-т, 2002. – 50 с.
5. Базарнова, Н.Г. Методы исследования древесины и ее производных [Текст]: учеб. пособие / Н.Г. Базарнова [и др.]; под ред. Н.Г. Базарновой. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. – 160 с.
6. Буров, А.В. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст]: учебно-методическое пособие, рабочая программа и контрольные задания / А.В. Буров [и др.]. – СПб.: Санкт-Петербургский гос. технологический ун-т растительных полимеров, 2006. – 43 с.
7. Грин, Н. Биология [Текст]: в 3 т./ Н. Грин, У. Стаут, Д. Тейлор; пер. с англ. под ред. Р. Сопера. – М.: Изд-во «Мир», 1990.
8. Ковернинский, И.Н. Основы технологии химической переработки древесины [Текст] / И.Н. Коверницкий. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 184 с.
9. Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) [Текст]: пер. с англ. / Д. Фенгел, Г. Вегенер; предисл. А.А. Леоновича; под ред. А.А. Леоновича. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 512 с.
10. Филиппова, Г.Г. Основы биохимии растений: курс лекций [Текст] / Г.Г. Филиппова, И.И. Смолич. – Минск: БГУ, 2004. – 136 с.
11. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов [Текст]: учебник для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд, А.З. Книжник; под ред. Ю.А. Ершова. – 4-е изд., стер. – М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.
12. Физико-химические основы коррозии и меры защиты от нее [Текст]: учеб. пособие / Н.В. Кошева, Н.Г. Вилкова, Т.Н. Хаскова, А.А. Шумкина. – Пенза: ПГУАС, 2011.

13. Химия древесины [Текст] / под ред. Б.Л. Браунинга, сокр. пер с англ. А.В. Оболенской, В.П. Щеголева. – М.: Лесная промышленность, 1967. – 415 с.

14. Химия древесины: учеб. пособие / сост. Н.Г. Костюкевич. – СПб.: СПбГЛТА, 2010. – 85 с.

15. ГОСТ 23431–79 (СТ СЭВ 6830-89). Древесина. Строение и физико-механические свойства. Термины и определения. – М.: Изд-во стандартов, 1980.

16. ГОСТ 16932–93. Целлюлоза. Определение содержания сухого вещества. – М.: Изд-во стандартов, 1995.

17. ГОСТ 16483.7–71. Древесина. Метод определения влажности. – М.: Изд-во стандартов, 1973.

18. ГОСТ 9105–74. Целлюлоза. Метод определения средней степени полимеризации / переизд. с изм. – М.: Изд-во стандартов, 1999.

## Пожароопасность древесного сырья

Древесное сырье является пожароопасным материалом. При хранении измельченной древесины (опилок) возможно их самовоспламенение.

Выход летучих веществ из древесины начинается уже при температуре 105 °С, поэтому при 200°С они быстро воспламеняются. Температура самовоспламенения опилок близка к 275°С.

Особо опасными в отношении пожара и взрыва являются сухие опилки и древесная пыль. Условиями для возгорания являются: определенная концентрация древесной пыли в воздухе, присутствие в воздухе достаточного количества кислорода, наличие источников тепла, скопление электростатических зарядов.

Температура вспышки – наименьшая температура, при которой пары над поверхностью горючего вещества способны вспыхивать при контакте с открытым источником огня. Вспышка – быстрое сгорание газовой смеси. Устойчивое горение при этом не возникает.

Температура воспламенения – наименьшая температура, при которой пары над поверхностью горючего вещества выделяются с такой скоростью, что при воздействии на них открытого источника огня наблюдается воспламенение. То есть возникает устойчивое горение.

Температура самовоспламенения – наименьшая температура, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических объемных реакций, приводящее к возникновению пламенного горения и/или взрыва.

Некоторые вещества самовозгораются при смешивании. Так, например, воздействие азотной кислоты на древесину, бумагу, ткани вызывает воспламенение последних.

### Г р у п п ы с а м о в о з г о р а н и я

1-я – вещества, способные самовозгораться при контакте с воздухом при обычной температуре. Это растительное масло, олифа, масляные краски. Грунтовки. Бурые и каменные угли, белый фосфор, магниевая пудра и др.

2-я – вещества, способные самовозгораться при повышенных температурах (50°С и выше). Это нитролаки, пироксилиновые и нитроглицериновые порохи и т.д.

3-я – вещества, которые самовозгораются при контакте с водой. К ним относятся щелочные металлы, карбиды щелочных металлов, карбид кальция, алюминия и т.д.

4-я – вещества, вызывающие самовозгорание горючих веществ при контакте с ними. Это азотная, марганцевая, хлорноватистая, хлористая кислоты, перекиси натрия, калия, водорода, газы-окислители, кислород, хлор и др.

## Приложение 2

### Таблица плотности древесины, кг/м<sup>3</sup>

№	Порода	Плотность в абсолютно-сухом состоянии	Плотность при относительной влажности 12 %	Условная плотность
<i>Хвойные породы</i>				
1	Лиственница	630	660	520
2	Сосна обыкновенная	470	500	400
3	Ель	420	445	360
4	Кедр	410	435	350
5	Пихта сибирская	350	375	300
<i>Лиственные породы</i>				
6	Граб	760	800	630
7	Акация белая	760	800	-
8	Груша	670	710	
9	Дуб	650	690	550
10	Клен	650	690	550
11	Ясень обыкновенный	640	680	550
12	Бук	640	670	530
	Вяз	625	650	
13	Береза	600	650	520
14	Орех	-	590	470
15	Ольха	490	520	420
16	Осина	470	495	400
17	Липа	470	495	400
18	Ива	430	455	



## Влажность древесины

Влажность древесной биомассы – это количественная характеристика, показывающая содержание в биомассе влаги. Различают абсолютную и относительную влажность биомассы.

Абсолютной влажностью называют отношение массы влаги к массе сухой древесины:

$$W_{\text{абс}} = \frac{m_0 - g}{g} \cdot 100,$$

где  $m_0$  – масса образца во влажном состоянии, г;  $g$  – масса того же образца, высушенного до постоянного значения, г.

Относительной, или рабочей, влажностью называют отношение массы влаги к массе влажной древесины:

$$W_{\text{отн}} = \frac{m_0 - g}{m_0} \cdot 100.$$

Пересчет абсолютной влажности в относительную и наоборот производится по формулам:

$$W_{\text{абс}} = \frac{100 \cdot W_{\text{отн}}}{100 - W_{\text{отн}}}, \quad W_{\text{отн}} = \frac{100 \cdot W_{\text{абс}}}{100 + W_{\text{абс}}}.$$

**По степени относительной влажности древесину подразделяют на следующие виды:**

- *Мокрая древесина.* Ее влажность более 50%. Мокрой называют древесину, длительное время находившуюся в воде.
- *Свежесрубленная.* Ее влажность составляет от 33 до 50 %, в зависимости от породы дерева (см. таблицу). Свежесрубленной называют древесину, сохранившую влагу растущего дерева.
- *Воздушно-сухая* – это древесина, выдержанная длительное время на открытом воздухе. Во время пребывания на открытом воздухе древесина постоянно подсыхает и ее влажность постепенно снижается до устойчивой величины. Ее влажность может составлять 13-17 %, в зависимости от климатических условий и времени года.
- *Комнатно-сухая древесина* – это древесина, длительное время находящаяся в отапливаемом и вентилируемом помещении. Влажность комнатно-сухой древесины обычно равна 7-11 %.
- *Абсолютно сухая* – древесина, высушенная при температуре  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Ее влажность равна 0 %.

## Величины средней влажности свежесрубленной древесины

№	Род дерева	Влажность, %
<i>Хвойные породы</i>		
1	Пихта	50
2	Ель	48
3	Сосна	47-48
4	Лиственница	45
<i>Лиственные породы</i>		
5	Тополь	48
6	Ива	46
7	Ольха	46
8	Осина	45
9	Береза	44
10	Вяз	44
11	Дуб	41
12	Бук	39
13	Липа	38
14	Граб	38
15	Клен	33

При расчетах процессов сушки древесины используется абсолютная влажность. В теплотехнических расчетах применяется только относительная, или рабочая, влажность. С учетом этой установившейся традиции в дальнейшем мы будем пользоваться только относительной влажностью.

Различают две формы влаги, содержащейся в древесной биомассе: связанную (гигроскопическую) и свободную. Связанная влага находится внутри стенок клеток и удерживается физико-химическими связями; удаление этой влаги сопряжено с дополнительными затратами энергии и существенно отражается на большинстве свойств древесинного вещества.

Свободная влага находится в полостях клеток и в межклеточных пространствах. Свободная влага удерживается только механическими связями, удаляется значительно легче и оказывает меньшее влияние на механические свойства древесины.

Состояние древесинного вещества, при котором свободная влага отсутствует, а клеточные стенки содержат максимальное количество связанной влаги, соответствует пределу насыщения или пределу гигроскопичности.

При выдерживании древесины на воздухе происходит обмен влагой между воздухом и древесинным веществом. Если влажность древесинного вещества очень высока, то при этом обмене происходит высыхание древесины. Если влажность его низка, то древесинное вещество увлажняется. При длительном пребывании древесины на воздухе, стабильных температуре и относительной влажности воздуха влажность древесины становится также стабильной; это достигается тогда, когда упругость паров воды окружающего воздуха сравнивается с упругостью паров воды у поверхности древесины. Величина устойчивой влажности древесины, выдержанной длительное время при определенной температуре и влажности воздуха, одинакова для всех древесных пород, но зависит от направления процесса. В процессе сушки древесины устойчивая влажность выше той, которая получается в процессе увлажнения древесины. Разницу между значениями влажности при сушке и увлажнении принято называть гистерезисом сорбции.

Мелкая древесина (опилки, стружка, щепа) с большой удельной поверхностью имеет ничтожно малый гистерезис сорбции, и ее устойчивую влажность называют равновесной  $W_{\text{равн}}$ .

Равновесная влажность одинакова у древесины различных пород и полностью определяется параметрами воздуха, в среде которого она находится, т.е. его температурой и относительной влажностью.

## Приложение 4

### Зольность древесины

Зольностью называют содержание минеральных веществ, остающихся после полного сгорания всей массы.

Озоление – это процесс окисления биомассы при свободном доступе кислорода и медленном нагревании.

Содержание золы в стволовой древесине составляет от 0,2 до 1,17 %, зольность коры выше (см. таблицу ).

При загрязнении во время заготовки и хранения биомассы зольность древесины может повышаться иногда до 8%.

Зольность абсолютно сухой биомассы, %

Порода	Древесина ствола (ксилема)	Кора	Ветви, корни
Сосна	0,2-0,7	1,4-2,2	0,3-0,7
Ель	0,2	2,3	0,3-0,4
Береза	0,2-0,4	2,4	0,3-0,6
Осина	0,2-0,3	2,7	0,3

## Кипячение с обратным холодильником

Холодильник – это прибор для конденсации пара с помощью охлаждающей среды, чаще всего воды.

В зависимости от способа применения различают следующие типы холодильников:

Прямой холодильник (нисходящий) применяется для конденсирования паров и отвода образовавшегося конденсата из реакционной системы. Сбор конденсата ведется в колбу-приемник.

Обратный холодильник используется для конденсирования паров и возврата конденсата в реакционную массу. Устанавливают такие холодильники обычно вертикально.

На рис. I приведены различные конструктивные типы холодильников.

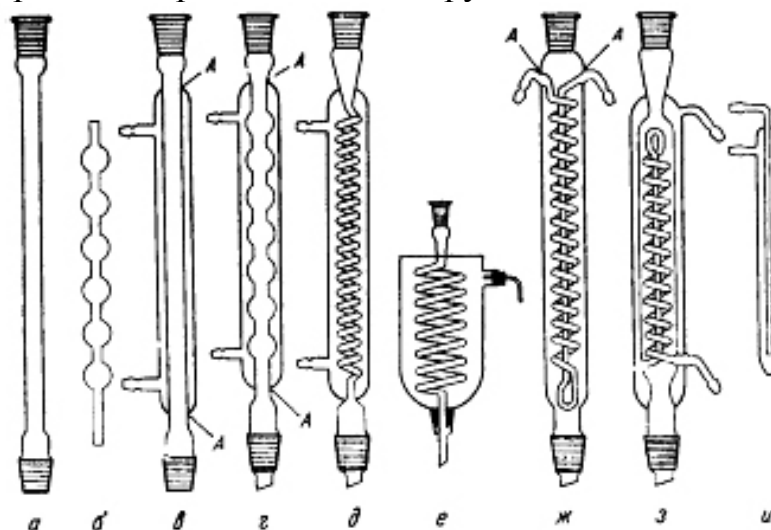


Рис. I. Конструктивные типы холодильников:

- а – воздушный холодильник; б – шариковый воздушный холодильник;  
 в – холодильник Либиха; г – шариковый холодильник; д – змеевиковый холодильник; е – холодильник Штеделера; ж – холодильник Димрота;  
 з – холодильник, сочетающий принципы холодильников Либиха и Димрота;  
 и – "охлаждающий палец"

Шариковые холодильники используются исключительно как обратные. Шариковые холодильники более эффективны, чем обычные (прямые по конструкции) воздушные холодильники, за счет большей поверхности теплообмена.

Следует отдельно заметить, что охлаждающий агент (вода) подается исключительно снизу вверх. При подаче хладагента сверху вниз заполнение рубашки холодильника будет неполным, что сделает охлаждение неэффективным. Кроме того, при такой подаче холодильник может выйти из строя (треснуть) из-за локальных перегревов рубашки.

## Окончание прил. 5

Общее примечание. Необходимо постоянно следить, чтобы через рубашку холодильника не прекращалась циркуляция воды, так как отключение холодильника может привести к пожарам и взрывам!

Типичный прибор для кипячения приведен на рис. II.

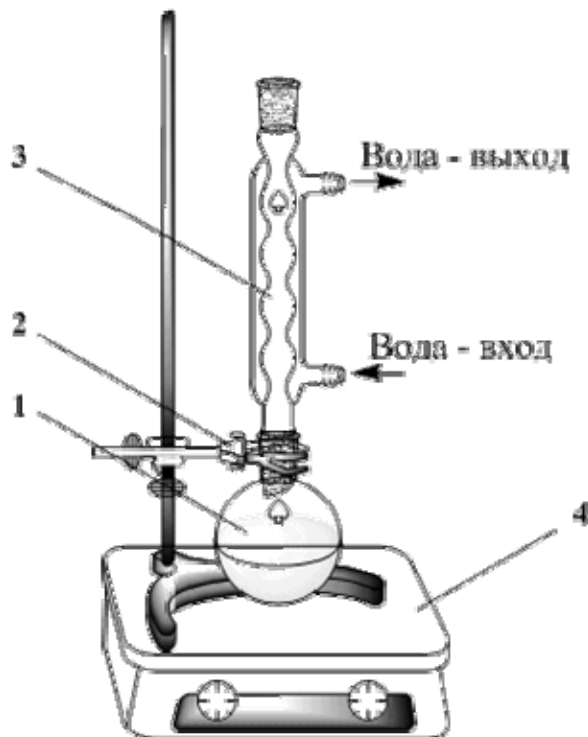


Рис. II. Прибор для кипячения с обратным холодильником:  
1 – круглодонная колба; 2 – лапка; 3 – обратный холодильник;  
4 – нагревательная плитка с водяной баней

### Рекомендации.

✓ Жидкость должна занимать не более  $2/3$  объема колбы для предотвращения выброса кипящей жидкости из прибора.

✓ **Важно!** Металлическая лапка НЕ должна соприкасаться со стеклом во избежание растрескивания колбы при перегонке. Для этого между колбой и лапкой помещают резиновые прокладки.

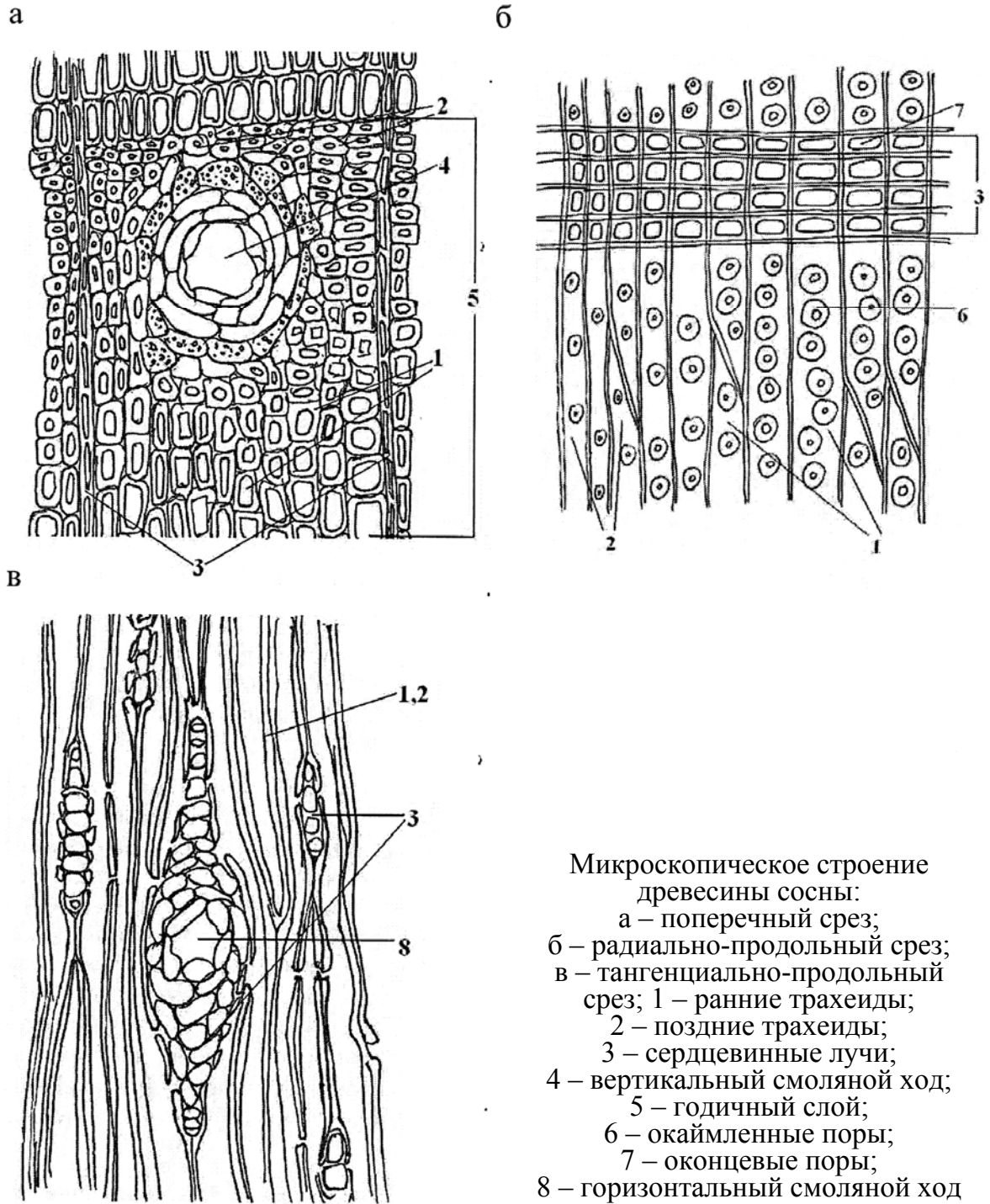
✓ **Важно!** Для ЛВЖ (температура кипения вещества до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) используются водяные бани. При этом температура бани на  $20\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$  выше температуры кипения жидкости.

✓ Холодильник подключают к водопроводу таким образом, чтобы холодная вода входила снизу. При кипячении нужно следить, чтобы парами омывалось не более  $1/4$  объема холодильника.

✓ **Важно!** Следует следить, чтобы прибор всегда был соединен с атмосферой.

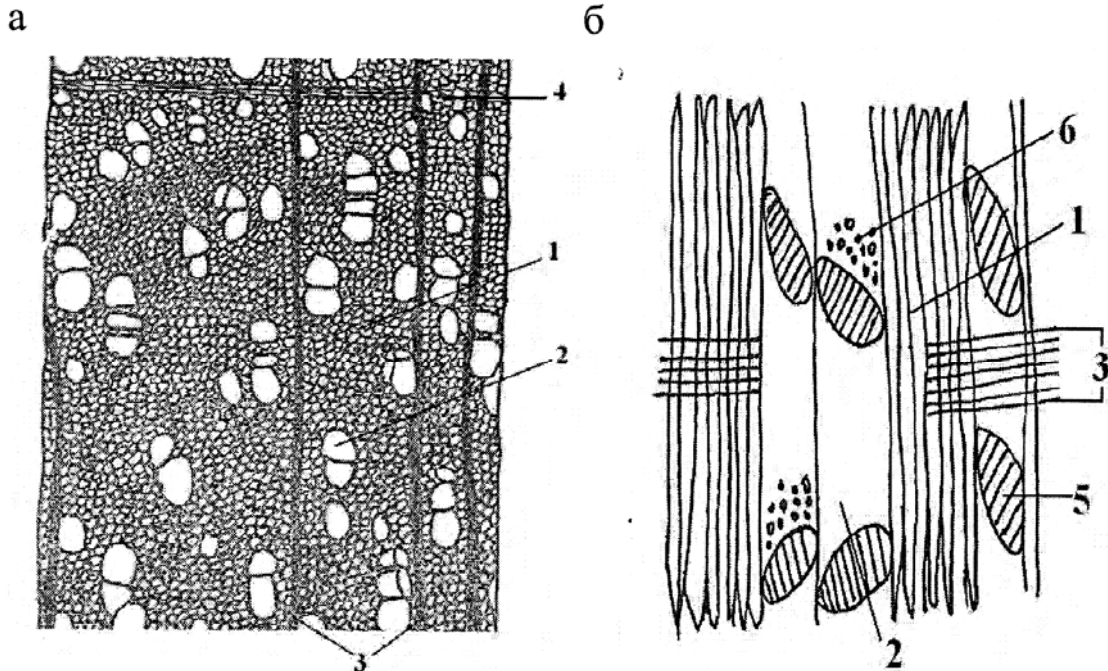
## Приложение 6

### Микроскопическое строение древесины сосны

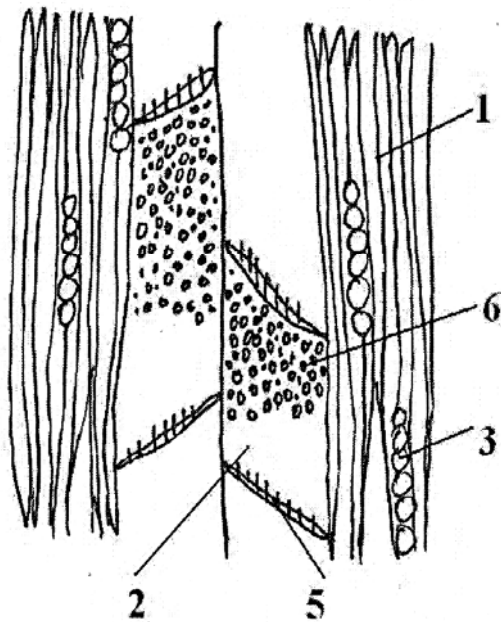


## Приложение 7

### Микроскопическое строение древесины березы



в

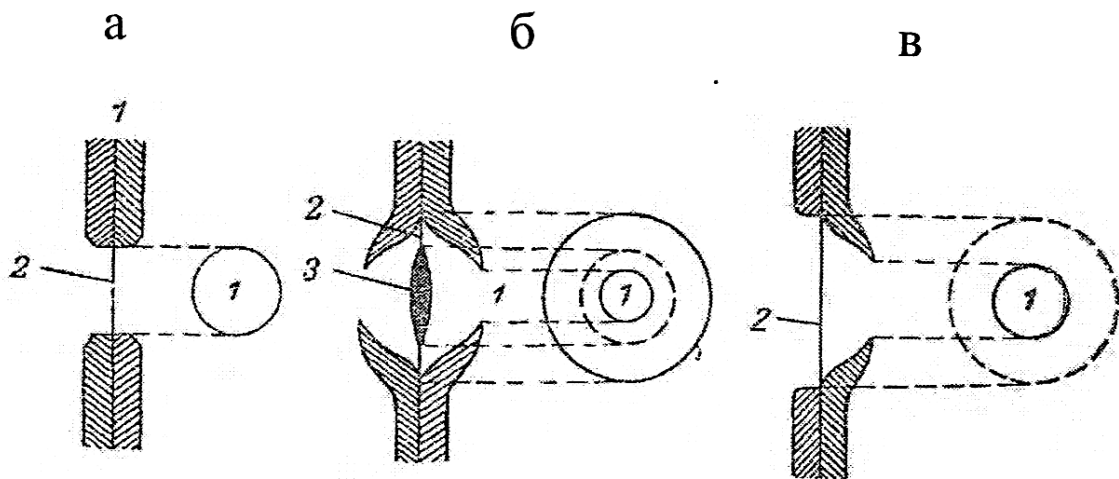


Микроскопическое строение  
древесины березы:  
а – поперечный срез;  
б – радиально-продольный срез;  
в – тангенциально-продольный  
срез; 1 – волокна либриформа;  
2 – сосуд (часть сосуда);  
3 – сердцевинные лучи;  
4 – граница годичного слоя;  
5 – лестничная перфорация;  
6 – окаймленные поры



Типы пор с стенках растительных клеток

Поры – это неутолщенные участки клеточной стенки, через которые происходит водообмен между соседними клетками. Пора не является свободным отверстием; в ней находится тонкая мембрана, состоящая из первичной клеточной стенки и межклеточного вещества. На рисунке изображены три вида пор, которые встречаются в клетках древесины.



Типы пор:  
а – простая пора; б – окаймленная пора; в – полуокаймленная пора;  
1 – канал; 2 – мембрана; 3 – торус

Простые поры образуются в стенках двух смежных паренхимных клеток. Окаймленные поры образуются в стенках смежных трахеид. У окаймленной поры мембрана в центре имеет утолщение – торус, который играет роль клапана и может перекрывать пору. Полуокаймленные поры находятся в стенках между клеткой сердцевинного луча и клеткой трахеиды и образуют так называемое поле перекреста.

Характер и число пор на поле перекреста имеют основное диагностическое значение. На радиальном срезе сосны можно наблюдать в поле перекреста по одной крупной полуокаймленной поре, которую называют оконцевой порой. Наличие оконцевых пор является диагностическим признаком только для сосны.

Древесина лиственницы отличается от древесины сосны и ели резким переходом от ранней части древесины к поздней в пределах одного годичного слоя, а также большой шириной ранних трахеид и двурядным расположением окаймленных пор.

У ели и у лиственницы в поле перекреста сердцевинных лучей с трахеидами имеется по 4-6 мелких полуокаймленных пор. Это является диагностическим признаком для ели и лиственницы.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	5
<b>Часть I. ТЕОРИЯ ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ</b> .....	<b>8</b>
1. ОСОБЕННОСТИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ .....	8
2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ .....	13
3. ОСНОВЫ БИОХИМИИ .....	18
3.1. Углеводы .....	18
3.2. Белки .....	24
3.3. Липиды .....	24
3.4. Нуклеиновые кислоты .....	25
4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ .....	26
4.1. Целлюлоза .....	27
4.2. Гемицеллюлозы .....	32
4.3. Лигнин .....	33
4.4. Экстрактивные вещества .....	37
4.5. Сравнение химического состава хвойных и лиственных пород древесины .....	37
5. ПОЛИМЕРЫ В СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ .....	38
6. СТРОЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ. МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРА ДРЕВЕСИНЫ .....	42
6.1. Макроструктура древесины .....	42
6.2. Микроструктура древесины .....	47
6.3. Сравнение микроструктуры древесины хвойных и лиственных пород .....	54
6.4. Строение клеточной стенки .....	55
7. ТЕРМОДИНАМИКА В ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ .....	58
7.1. Виды и взаимные превращения энергии .....	58
7.2. Основные законы преобразования энергии .....	60
7.3. Термодинамика растворения полимеров .....	62
<b>Часть II. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ</b> .....	<b>63</b>
1. ПОРЯДОК РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ .....	63
Общие правила работы в химической лаборатории .....	63
Работа с легковоспламеняющимися и горючими веществами .....	64
Первая помощь при несчастных случаях .....	65
2. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ .....	66
Классификация методов анализа .....	67

Общие указания к проведению анализа древесины .....	68
Лабораторная работа № 1. Определение плотности и пористости древесины .....	70
Лабораторная работа № 2. Подготовка древесного сырья для анализа .....	72
Лабораторная работа № 3. Определение влажности древесины.....	73
Лабораторная работа № 4. Определение зольности древесины.....	75
Лабораторная работа № 5. Определение влажности целлюлозы и содержания в ней сухого вещества .....	76
Лабораторная работа № 6. Определение содержания целлюлозы в древесных опилках азотно-спиртовым методом .....	77
Лабораторная работа № 7. Определение массовой доли веществ, экстрагируемых горячей водой .....	79
Лабораторная работа № 8. Макроскопическое исследование строения древесины хвойных и лиственных пород .....	80
Лабораторная работа № 9. Микроскопическое исследование строения древесины хвойных пород.....	80
Лабораторная работа № 10. Микроскопическое исследование строения древесины лиственных пород .....	81
ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ .....	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	84
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	85
П р и л о ж е н и е 1. Пожароопасность древесного сырья.....	87
П р и л о ж е н и е 2. Таблица плотности древесины, кг/м <sup>3</sup> .....	88
П р и л о ж е н и е 3. Влажность древесины.....	89
П р и л о ж е н и е 4. Зольность древесины .....	92
П р и л о ж е н и е 5. Кипячение с обратным холодильником .....	93
П р и л о ж е н и е 6. Микроскопическое строение древесины сосны ...	95
П р и л о ж е н и е 7. Микроскопическое строение древесины березы ..	96
П р и л о ж е н и е 8. Типы пор с стенках растительных клеток .....	97

Учебное издание

Нуштаева Алла Владимировна

## ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Учебное пособие

Редактор М.А. Сухова

Верстка Н.В. Кучина

---

Подписано в печать 09.04.2013. Формат 60x84/16.  
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.  
Усл.печ.л. 5,8. Уч.-изд.л. 6,25. Тираж 80 экз.  
Заказ № 75.

---

Издательство ПГУАС.  
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28

