

ДРЕВЕСИНА.

Древесина является уникальным природным строительным материалом, она обладает сравнительно высокой прочностью при небольшой объемной массе (высоким коэффициентом конструктивного качества), достаточной упругостью, низкой тепло- и звукопроводностью, высокой декоративностью, легко поддается механической обработке. Конструкции из древесины обладают комфортным микроклиматом, они просты в сборке, легки, транспортабельны. Все это определяет широкое применение деревянных конструкций в различных областях народного хозяйства, особенно в гражданском и сельском строительстве.

Древесина – природный полимерный композит, основные макромолекулярные компоненты которого целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин присутствуют в древесине всех видов. В небольших количествах в древесине присутствуют экстрактивные и минеральные вещества. Химические компоненты древесины представлены на схеме (рис. 1), а химический состав древесины некоторых хвойных и лиственных пород - в таблице 1.

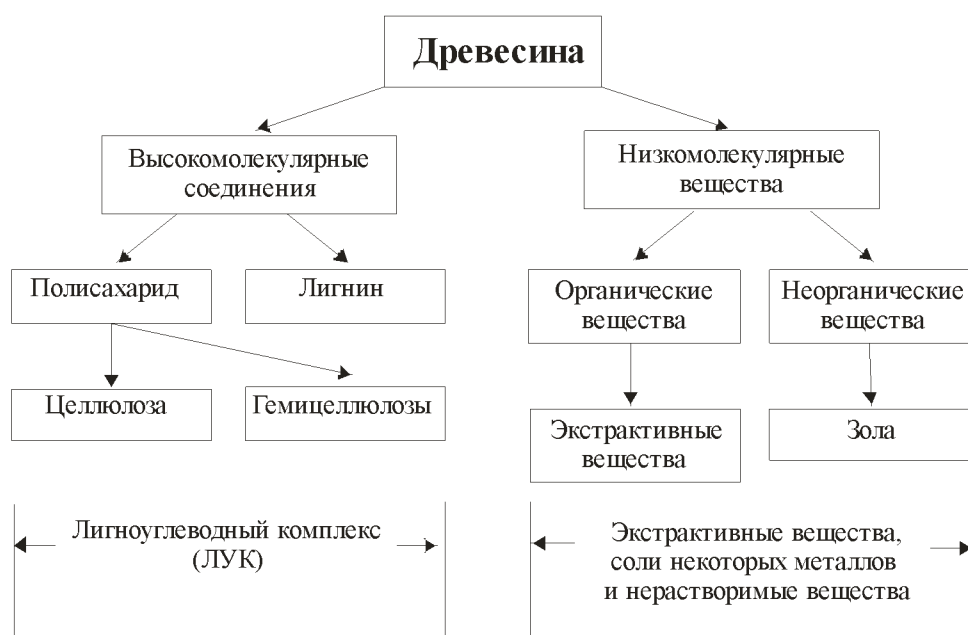


Рис. 1. Схема химических компонентов древесины.

Таблица 1.

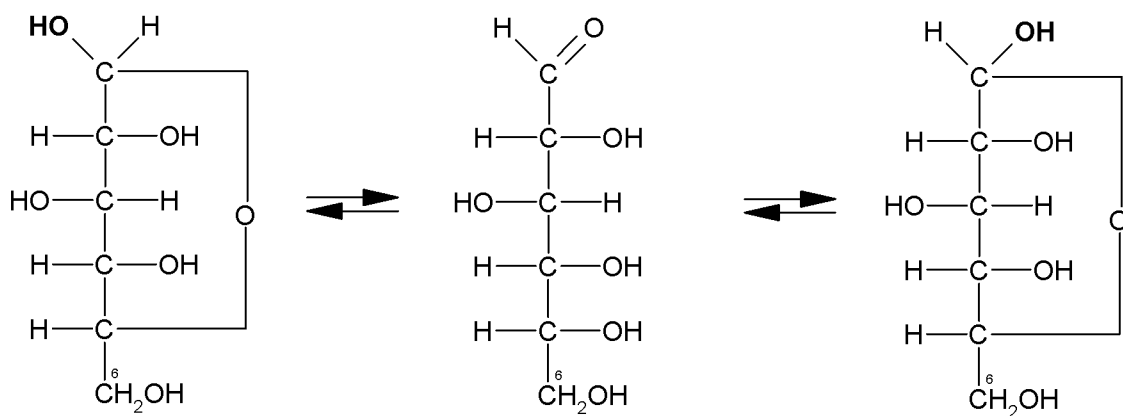
Химический состав древесины некоторых пород, %

Традиционное название	Целлюлоза	Пентозаны	Лигнин	Низкомолекулярные вещества, растворимые в		Зола
				Спирто-бензольной смеси	горячей воде	
Хвойные породы						
Лиственница сибирская	41.5	8.9	26.4	2.8	13.8	0.2
Ель европейская	46.0	8.3	27.3	2.0	2.0	
Сосна обыкновенная	52.2	8.2	26.3			
Лиственные породы						
Ольха	43.4	23.0	23.9			0.5
Береза	45.3	25.3	23.9	2.1		0.4

Целлюлоза – главный компонент древесины как хвойных, так и лиственных пород, занимающий примерно её половину. Целлюлоза представляет собой линейный полимер с высокой молекулярной массой, построенной из остатков β -D-глюкозы. Целлюлоза выполняет функцию основного компонента клеточных стенок растений (древесины).

Целлюлоза относится к классу углеводов – полисахаридов, общая формула которых $C_mH_{2n}O_n$. Целлюлоза линейный полимер стереорегулярного строения. Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$. Молекулярная масса целлюлозы колеблется в широких пределах от 30000 до 5000000, что соответствует степени полимеризации “n” от 175 до 30000. Элементарным звеном макромолекулы целлюлозы является остаток D-глюкозы.

Глюкоза $C_6H_{10}O_5$ является альдозой (полиоксиальдегид) и содержит оксигруппы и альдегидную группы. В растворах глюкоза существует в двух формах – цепной и циклической, которые находятся в равновесии.



β , D-глюкопираноза

D-глюкоза

α , D-глюкопираноза

Циклическая форма

Цепная форма

Циклическая форма

Выделенные гидроксильные группы у 1-го атома С – глюкозидные.

Циклическая полуацетальная форма образуется при переходе атома водорода гидроксильной группы у C^5 -атома к кислороду карбонильной группы.

Такой переход объясняется соответствующей поляризацией связей $C=O$ и $O-H$, а также тем, что молекула глюкозы в пространстве изогнута, так что гидроксил у C^5 -атома находится рядом с кислородом карбонильной группы, что показано на **схеме 1**.

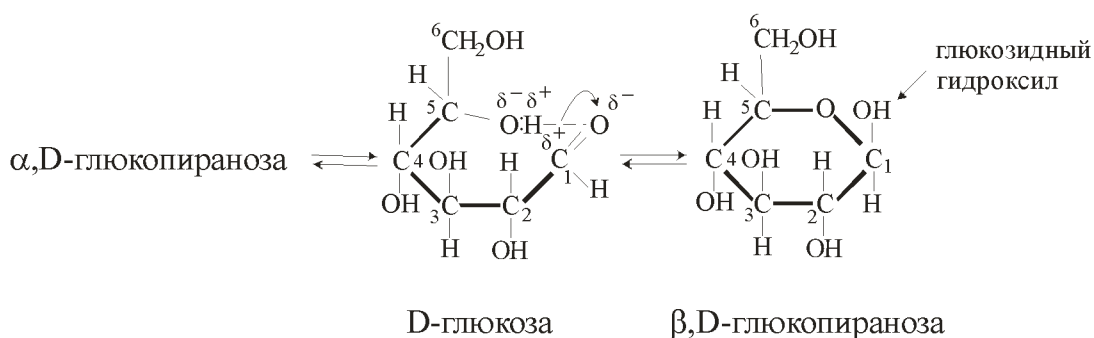


Схема 1.

С точки зрения стереоизомерии в зависимости от пространственного положения гидроксила у последнего асимметрического атома углерода, считая сверху от углерода, связанного с карбонильной группой, проводится отнесение моносахаридов к ряду D- или L. В представленной молекуле глюкозы такой последний асимметрический атом углерода 5-ый. Если

гидроксил у C^5 -атома расположен справа – это D-глюкоза, а если слева - L-глюкоза. Целлюлоза состоит из макромолекул, в которых остатки D-глюкопиранозы связаны β -гликозидными связями в положениях 1,4' через атомы кислорода.

Образование целлюлозы из молекул глюкозы упрощенно можно выразить **схемой 2**:

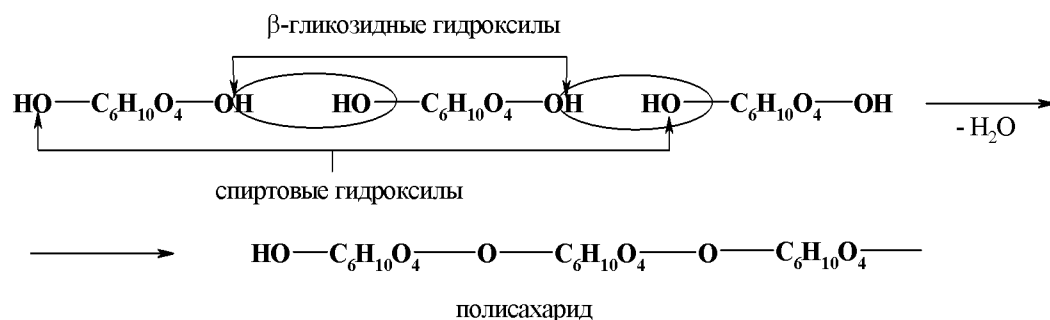


Схема 2.

Строение макромолекулы целлюлозы можно представить в следующем виде, **схема 3**:

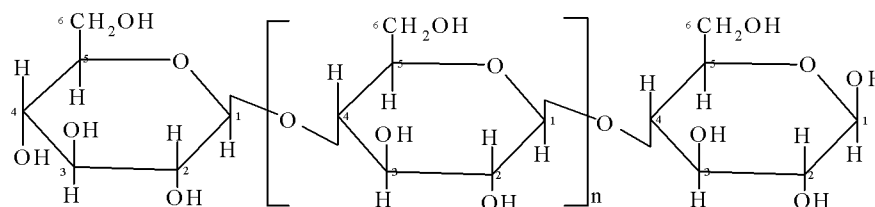


Схема 3.

Полиозы (гемицеллюлозы) тесно связаны с целлюлозой в клеточной стенке. Молекулярные цепи полиоз намного короче цепей целлюлозы. Основными представителями являются гексозаны и пентозаны. Древесина лиственных пород содержит больше полиоз, чем древесина хвойных пород. Целлюлоза и полиозы составляют полисахаридную часть древесных веществ.

Лигнин – третий макромолекулярный компонент древесины. Лигнин – полимер, макромолекулы которого построены из производных фенилпропана.

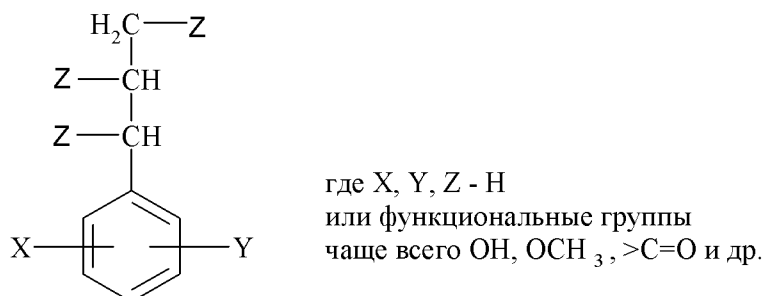


Рис. 2. Общая формула мономерной единицы лигнина.

Лигнин совместно с полисахаридами древесины (целлюлозой и полиозами) составляет лигноуглеводный комплекс (ЛУК), строение которого определяет основные физические и химические свойства древесины.

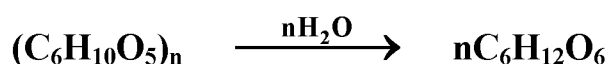
Несмотря на многочисленные исследования по химии и физической химии лигнина, можно считать, что классического определения лигнина как совокупности определенных химических соединений на сегодня не существует.

Наличие свободных оксигрупп в молекуле целлюлозы определяет её основные характерные реакции. Целлюлоза является химически наиболее устойчивым компонентом древесины. В научной литературе доказано, что закономерности химических превращений целлюлозы однозначно проецируются на древесину.

Гидролиз целлюлозы

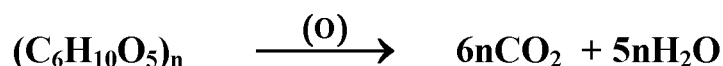
При высоких температурах гидролиз целлюлозы может быть осуществлён водой без кислых катализаторов, но скорость при этом будет мала. Гидролиз целлюлозы в присутствии кислых катализаторов протекает через ряд стадий. Под действием разбавленных кислот происходит разрыв

гликозидных связей с уменьшением степени полимеризации (СП). В присутствии 0,1н HCl при температуре 53°C, степень полимеризации целлюлозы через 6 часов 445, после 50 суток гидролиза – 150. Исходная СП – 1700. Затем образуются целлотриоза $C_{18}H_{32}O_{16}$ и целлобиоза $C_{12}H_{22}O_{11}$. При разрыве всех гликозидных связей в макромолекуле целлюлозы (т.е. полном гидролизе) образуется глюкоза:



Окисление целлюлозы

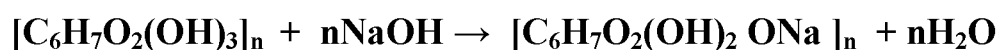
В начальной стадии процесса окисления целлюлозы происходит частичное окисление гидроксильных групп. На более глубоких стадиях процесса окисления происходит деструкция макромолекул целлюлозы с образованием низкомолекулярных моно- и дикарбоновых оксикислот. При полном окислении целлюлозы образуется диоксид углерода и вода:



Взаимодействие щелочей с целлюлозой:

При действии концентрированных растворов щелочей происходят химические, физико-химические и структурные изменения целлюлозы. Химические реакции приводят к образованию нового соединения – щелочной целлюлозы, физико-химические процессы – к интенсивному набуханию, структурные превращения – к изменению степени кристалличности целлюлозы и, возможно, изменению конформации глюкопиранозных звеньев.

Целлюлоза является многоатомным спиртом, способным образовывать алкоголяты при действии концентрированных щелочей, что представлено схемой:



Нитрование целлюлозы

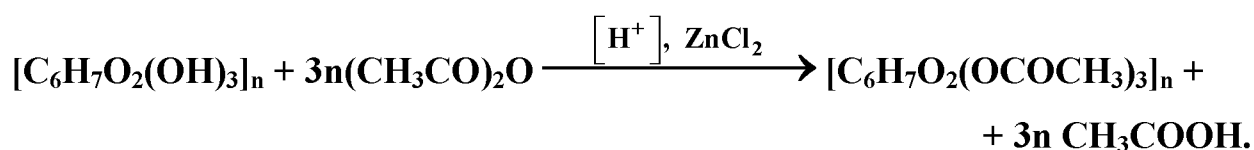
При получении нитратов целлюлозы используется азотная кислота и редко её ангидрид. Реакция протекает с выделением воды, вызывающей частичное омыление образующегося нитрата целлюлозы, т.е. реакция является обратимой:



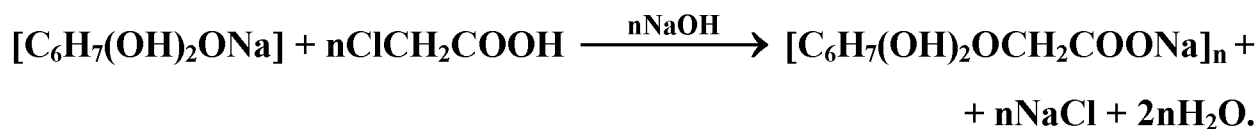
В случае нитрования целлюлозы азотным ангидридом реакция необратима. Нитрат целлюлозы используется для получения лаков «НЦ».

Ацилирование целлюлозы

Обработка целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств CH_3COOH , H_2SO_4 или $ZnCl_2$ дает триацетат целлюлозы, широко используемый в производстве ацетатного щёлка:



При действии на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислоты получается простой эфир целлюлозы, содержащий $COOH$ -группу – *карбоксиметилцеллюлоза*. В избытке щёлочи получается её натриевая соль. Реакция идет по схеме:



Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) растворяется в воде и дает вязкие растворы. Эти растворы обладают клейкостью, хорошими пленкообразующими свойствами, свойствами защитных коллоидов и др. По сравнению с такими природными водорастворимыми полимерами, как крахмал, желатин, КМЦ биологически более устойчива. Крупным потребителем Na-КМЦ является производство синтетических моющих средств. Небольшая её добавка (0,3 – 1%) к рецептурам моющих средств повышает их эффективность.