

В.А. Барбаш, І.М. Дейкун

ХІМІЯ РОСЛИННИХ ПОЛІМЕРІВ

Навчальний посібник

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

**Друге видання,
перероблене і доповнене**

Київ - 2018

УДК 54-112 (114)
+58.08+66-9
Б24

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

Рецензенти:

В.О. Віленський, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України;

М.Т. Лозовик, кандидат технічних наук, радник директора АТ “Інститут паперу”, академік Української технологічної академії.

Б24 Барбаш В.А., Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів/
Навчальний посібник. За редакцією В.А. Барбаша.
– 2-ге вид., перероб. і доповн.– Київ: «Каравела», 2018. – 440 с.

ISBN 978-996-7153-09-9

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

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

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

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

ISBN 978-996-7153-09-9

© В.А. Барбаш, І.М. Дейкун, 2018

ПЕРЕДМОВА

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЗМІСТ

Передмова	3
Розділ 1 ОСНОВИ ХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ	8
1.1 Загальні поняття про полімери	8
1.2 Класифікація і структура полімерів.....	11
1.3 Фізико - хімічні характеристики полімерів.....	19
1.4 Одержання полімерів методом полімеризації.....	24
1.4.1 Промислові способи полімеризації	30
1.5 Одержання полімерів методом поліконденсації.....	33
1.5.1 Промислові способи поліконденсації.....	35
1.6 Характеристика полімерів, що використовуються у виробництві паперу.....	37
Розділ 2 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО РОСЛИННУ СИРОВИНУ	57
2.1 Основні функції і класифікація рослин.....	57
2.2 Напрями використання рослинної сировини.....	59
2.3 Запаси рослинної сировини.....	64
2.4 Фізичні характеристики рослинної сировини.....	74
2.5 Хімічний склад рослинної сировини.....	78
2.6 Термічна деструкція компонентів рослин.....	88
2.7 Гідроліз рослинної сировини.....	91
Розділ 3 МОРФОЛОГІЯ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ	96
3.1 Загальні поняття про будову рослинної сировини.....	96
3.2 Анатомічна будова деревини хвойних порід.....	110
3.3 Анатомічна будова листяної деревини.....	113
3.4 Будова і хімічний склад кори.....	116
3.5 Будова листя рослин.....	123

3.6 Особливості будови недеревної рослинної сировини.....	128
3.7 Ультрамікроструктура клітинної стінки волокна.....	130
Розділ 4 ЦЕЛЮЛОЗА.....	141
4.1 Фотосинтез целюлози в рослинах.....	147
4.2 Конформації молекул целюлози.....	151
4.3 Середні елементарні ланки макромолекули целюлози.....	157
4.4 Кінцеві ланки в макромолекулі целюлози.....	159
4.5 Водневий зв'язок у целюлозі.....	161
4.6 Надмолекулярна структура целюлози.....	167
4.7 Хімічні властивості целюлози.....	176
4.7.1 Термічна деструкція.....	177
4.7.2 Гідролітична дія кислот.....	178
4.7.3 Дія окисників на целюлозу.....	180
4.7.4 Розщеплення целюлози під дією лугів.....	183
4.7.5 Дія на целюлозу соляної кислоти.....	185
4.7.6 Ацетоліз целюлози.....	185
4.7.7 Алкоголіз целюлози.....	188
4.7.8 Розщеплення целюлози під дією бактерій.....	189
4.7.9 Реакції етерифікації целюлози.....	191
Розділ 5 ГЕМЦЕЛЮЛОЗИ.....	193
5.1 Загальні відомості, термінологія, класифікація.....	193
5.2 Фізичні і хімічні властивості геміцелюлоз.....	200
5.3 Методи виділення геміцелюлоз.....	205
5.4 Пентозани.....	207
5.5 Гексозани.....	213
5.6 Поліуроніди.....	216

5.7 Використання геміцелюлоз.....	220
5.8 Вплив геміцелюлоз на властивості целюлозних матеріалів.....	223
Розділ 6 ЛІГНІН	227
6.1 Загальна характеристика лігніну.....	227
6.2 Типи зв'язків в макромолекулах лігніну.....	232
6.3 Найважливіші димерні структури.....	236
6.4 Функціональні групи лігнінів.....	241
6.5 Хімічні властивості лігніну.....	245
6.5.1 Окиснення лігніну.....	246
6.5.2 Реакції відновлення та гідрування.....	248
6.5.3 Дія хлору на лігнін.....	249
6.5.4 Дія азотної кислоти на лігнін.....	254
6.5.5 Дія фенолів на лігнін.....	257
6.5.6 Сплавлення лігніну з лугом (метод Фрейденберга).....	258
6.5.7 Дія на лігнін металічного натрію в рідкому аміаку.....	261
6.5.8 Гідролітична деструкція лігніну.....	262
6.5.9 Реакції зшивання ланцюгів або реакції конденсації.....	264
Розділ 7 ЕКСТРАКТИВНІ РЕЧОВИНИ	268
7.1 Загальні відомості про екстрактивні речовини.....	268
7.2 Смоли, жири, воски.....	273
7.3 Терпени.....	282
7.4 Водорозчинні екстрактивні речовини.....	285
Розділ 8 ХІМІЗМ ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ	290

8.1 Хімізм сульфїтного варїння.....	294
8.2 Хімізм бїсульфїтного варїння	307
8.3 Хімізм нейтрально-сульфїтного варїння.....	310
8.4 Хімізм натронного варїння.....	316
8.5 Хімізм сульфатного варїння.....	327
8.6 Нетрадиційні способи одержання целюлози.....	331
Розділ 9 ЕТЕРИ ЦЕЛЮЛОЗИ.....	337
9.1 Характеристика целюлози для хїмічної переробки	337
9.2 Загальна характеристика етерів целюлози.....	345
9.3 Метилцелюлоза.....	348
9.4 Етилцелюлоза.....	354
9.5 Циацетилцелюлоза.....	364
9.6 Карбоксилметилцелюлоза	370
9.7 Оксїетилцелюлоза.....	376
9.8 Змішані етери целюлози.....	381
Розділ 10 ЕСТЕРИ ЦЕЛЮЛОЗИ.....	385
10.1 Загальна характеристика естерів целюлози.....	385
10.2 Сульфати целюлози.....	386
10.3 Нїтрати целюлози.....	389
10.4 Ксантогенати целюлози.....	400
10.5 Ацетати целюлози.....	407
10.6 Змішані естери целюлози.....	421
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	431
ДОДАТКИ	433
ЗМІСТ	436

Навчальне видання

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Валерій Анатолійович Барбаши

Ірина Михайлівна Дейкун

Хімія рослинних полімерів

Навчальний посібник

В авторській редакції

Підписано до друку: 01.06.2018 р. Формат 60x84/16
Папір офсетний. Друк Riso. Гарнітура Times New Roman
Ум.-вид. арк. 27,00. Обл.-вид. арк 25,11. Зам. № 01/06/18-01
Наклад: 300 прим.

Свідоцтво
про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції:
ДК №2035 від 16.12.2004 р.