

графического происхождения древесных пород и технологических режимов получения целлюлозы. Эти данные согласуются с данными Дж. Граффа. Переводной коэффициент для осины соответствует показателю ГОСТа 7500—75.

На основании анализа литературных данных и проведенных исследований можно заключить, что переводные коэффициенты, приведенные в ГОСТе 7500—75, являются усредненными; ими можно пользоваться только при анализе неизвестных образцов целлюлозы и бумаги. Нами предложена усовершенствованная методика определения переводных коэффициентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1]. ГОСТ 7500—75. Бумага и картон. Методы определения состава по волокну.— Переизд. Февр., 1981. [2]. Методы SCAN-G—4—72. Анализ волокон. [3]. TAPPI—401—03—74. Анализ состава бумаги и картона по волокну. [4]. Gaff J. Pulp and paper microscopy.— II. Edition. The Institute of Paper Chemistry. Appleton, Wisc., 1942, p. 40—120.

Поступила 16 апреля 1984 г.

УДК 674.817-41

## ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ В ПРОЦЕССЕ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ ПОЛУСУХОГО ФОРМОВАНИЯ

Т. П. ШКИРАНДО, Т. В. СУХАЯ, В. М. РЕЗНИКОВ

Белорусский технологический институт

Изменения древесины на стадии горячего прессования, определяющие процесс образования древесноволокнистых плит (ДВП), имеют многоплановый характер и включают, по крайней мере, три типа превращений древесинного вещества — физические, морфологические и химические [7, 8]. Получаемый плитный материал по виду и свойствам столь существенно отличается от исходной древесины, что химические превращения приобретают особую значимость и вызывают повышенный интерес.

Ряд ученых [7] изучали прессование плит применительно к условиям полусухого способа, обладающего рядом преимуществ перед мокрым и сухим. Однако сведений о динамике химических превращений компонентов древесины в этом процессе в литературе мы не нашли.

В качестве исходного сырья использовали древесину осины (*Populus tremula* L.), как наиболее активную при этом способе получения ДВП [3]. Эксперимент состоял в следующем. Древесное волокно, полученное на дефибраторе МД-13 со степенью измельчения 400 ед. ВНИИдрова, высушивали до абсолютной влажности 28—29 % и формировали в ковер методом «падающего снега». Плиты прессовали при температуре 190 °С в лабораторном прессе. Для исследований в процессе прессования отбирали образцы: № 2 — в конце стадии отжима (через 1 мин с начала цикла), № 3 — на середине стадии сушки (через 3 мин), № 4 — в конце стадии сушки (через 5 мин), № 5 — в середине стадии закалки (через 6 мин) и № 6 — после прохождения теплового цикла прессования (через 7 мин). За образец № 1 брали исходное пропаренное древесное волокно. Анализ полученных образцов проводили после кондиционирования с доведением влажности до 6—7 % и сепарирования.

В табл. 1 представлены данные по изменению химического состава ДВП в процессе горячего прессования. Анализы проведены по методикам [6]. Как видно из табл. 1, в процессе горячего прессования ДВП содержание веществ, определяемых как лигнин Класона, изменяется неоднозначно. Его количество уменьшается в стадии отжима, затем не изменяется в стадии сушки, а по ее окончании резко возрастает. Вероятнее всего, это обусловлено образованием псевдолигнина в результате поли-

Таблица 1

Компоненты	Содержание компонентов, %, для образца					
	1	2	3	4	5	6
Лигнин Класона	20,0	14,2	14,0	22,3	22,4	22,8
Целлюлоза Кюршнера	47,8	47,9	47,8	49,8	49,8	50,1
Пентозаны	20,4	18,4	18,1	16,8	16,2	15,3
Легкогидролизуемые полисахариды	21,8	19,4	19,2	18,9	18,2	17,7
Трудногидролизуемые полисахариды	45,7	39,6	38,2	40,8	41,3	42,5
Вещества, экстрагируемые спирто-бензольной смесью	5,0	6,1	6,1	4,7	4,6	3,4
Вещества, экстрагируемые горячей водой	6,0	6,5	6,0	5,6	5,2	4,8
СП целлюлозы Кюршнера	465	460	420	400	400	380
СП холоцеллюлозы	770	760	695	689	656	640

меризации и поликонденсации продуктов деструкции компонентов древесины под воздействием высокой температуры и кислотности среды. Это подтверждается аналогичным характером изменений трудногидролизуемых полисахаридов.

Содержание целлюлозы Кюршнера в процессе прессования плит до стадии сушки не изменяется, а в конце ее увеличивается приблизительно на 2 % и остается на этом уровне до конца прессования, что, очевидно, также связано с образованием псевдолигнина, который не растворяется в азотной кислоте при проведении определений. При этом, судя по анализам целлюлозы Кюршнера и холоцеллюлозы, выполненным по методике [6], степень полимеризации клетчатки явно уменьшается, что указывает на ее деструкцию. Изменение степени полимеризации наиболее значительно на стадии сушки в прессе.

Превращения легкогидролизуемых полисахаридов, включая пентозаны, носят деструктивный характер. Наибольшей интенсивностью этих процессов отличается стадия сушки.

Рассматривая изменение содержания веществ, экстрагируемых спирто-бензольной смесью, прежде всего, необходимо отметить их повышенное количество в плите по сравнению с волокном. Это может быть результатом деструкции лигнина, мономерные фрагменты которого обычно определяются в составе экстрактивных веществ. В течение же процесса прессования содержание веществ, экстрагируемых спирто-бензольной смесью, уменьшается, в особенности на последней стадии, что, вероятно, обусловлено их участием в образовании псевдолигнина или карамелей, которые обычно выступают на поверхности плит полусухого формования [1].

Содержание водозэкстрактивных веществ, которые у осины состоят, в основном, из олигомеров углеводов, имеет тенденцию к уменьшению, вследствие их отжима из ковра и, возможно, участия в процессах гумификации. Высокая степень расходования водозэкстрактивных веществ в процессе прессования при полусухом способе показана в работе [11].

Дальнейшие исследования посвящены превращениям лигнина. Из образцов плит, отобранных по циклограмме прессования, были выделены препараты диоксанлигнина (ДЛВ) [5] и проанализированы по методикам [2, 4] с определением изменений молекулярной массы, функциональных групп и клеящей способности. Результаты анализа представлены в табл. 2 и на рис. 1, 2.

Данные показали, что при прессовании плит происходят конкурирующие процессы сшивки и деструкции лигнина. При этом в начальный период прессования вплоть до окончания сушки преобладают процессы сшивки, так как молекулярная масса лигнина возрастает. На стадии закал-

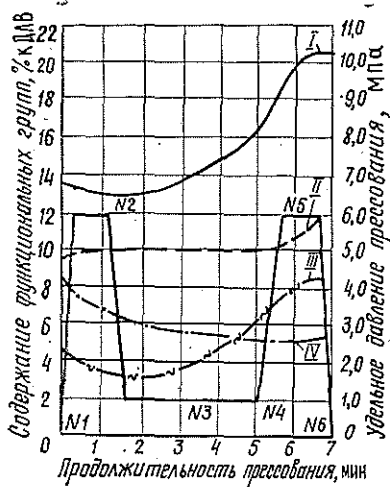


Рис. 1. Содержание функциональных групп ДЛВ в зависимости от продолжительности нахождения плиты в прессе.

I — гидроксильные общие; II — гидроксильные алифатические общие; III — алифатические первичные; IV — фенольные.

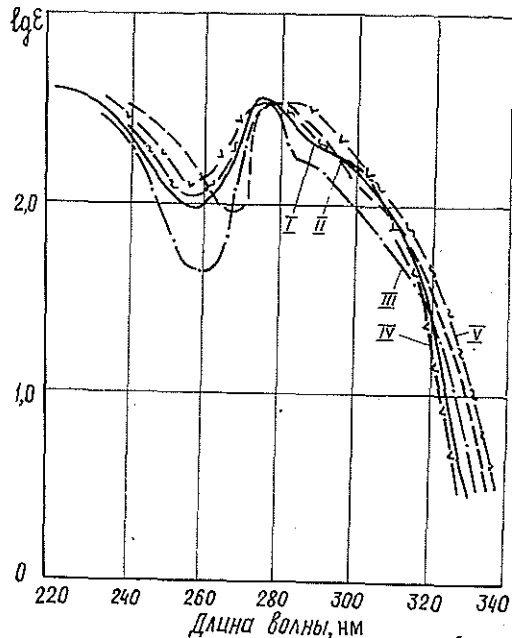


Рис. 2. УФ-спектры препаратов ДЛВ, выделенных из плиты, прессованной в течение 1 мин (I), 3 (II), 5 (III), 6 (IV), 7 мин (V).

ки характер процессов резко меняется: деструкция лигнина становится преобладающей, так как его молекулярная масса уменьшается и увеличивается полидисперсность. Отсюда следует вывод о том, что уменьшение количества лигнина, определяемого по Класону, в первом периоде прессования связано с удалением из композиции плит его низкомолекулярных фрагментов. В последней стадии прессования деструкции подвергается уже законденсированный лигнин. Это явление наблюдается при производстве целлюлозы, но применительно к технологии ДВП отмечается впервые.

Таблица 2

Показатель	Изменение показателя для ДЛВ, выделенного из образца					
	1	2	3	4	5	6
Среднемассовая молекулярная масса	18 966	32 930	38 303	42 172	29 855	26 893
Среднечисловая молекулярная масса	7142	10 421	15 536	18 329	10 946	8790
Адгезионная прочность клеевого шва при растяжении со сдвигом, МПа	0,25	0,18	0,15	0,11	0,23	0,27

Существенная роль деструктивных процессов, протекающих с компонентами древесины при образовании ДВП, подтверждается данными по определению клеящей способности препаратов лигнина с разной мо-

лекулярной массой (табл. 2). Из данных табл. 2 видно, что с понижением молекулярной массы лигнина его клеящая способность увеличивается. Это находится в полном соответствии с известным из химии полимеров фактом о необходимости превращения высокомолекулярных веществ в олигомерную форму для использования их в качестве связующего [9].

Как видно из результатов эксперимента (рис. 1), реакции сшивки протекают с участием как первичных алифатических гидроксильных групп (их количество уменьшается), так и конифериловых альдегидных (судя по уменьшению поглощения образцом № 3 в длинноволновой области ультрафиолетового спектра на рис. 2).

По окончании стадии сушки и при закалке в прессе поглощение в этой области возрастает, что указывает на образование сопряженных непредельных группировок. Это возможно, например, вследствие реакций элиминирования [10].

Четкий рост в конце процесса прессования плит суммарного количества гидроксильных групп, в том числе фенольных и общих алифатических (рис. 1), подтверждает наличие реакций деструкции лигнина или лигноуглеводного комплекса. Этот процесс, сопровождающийся образованием новых гидроксильных групп, повышает реакционную способность древесинного вещества и, несомненно, способствует монолитизации плит. Механизм подобных реакций был рассмотрен одним из авторов статьи [10] применительно к процессу кислотной конденсации лигнина. Найденные закономерности позволяют подчеркнуть их универсальность.

Из результатов проведенных исследований можно сделать вывод о существенных количественных и качественных изменениях древесинного вещества в процессе горячего прессования ДВП полусухого формования. Наибольшей интенсивностью превращений компонентов древесины отличается стадия сушки. Углеводы на протяжении всего цикла прессования преимущественно деструктируются. Лигнин в первом периоде процесса конденсируется, а затем также подвергается деструкции с образованием активных функциональных групп, способных участвовать в химических процессах образования плит.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Дорохова О. В., Шишкина А. П., Эльберт А. А. Исследование карамелизации углеводов в условиях производства древесноволокнистых плит.— *Технология древесных плит и пластиков*, Свердловск, 1981, вып. 8, с. 110—114. [2]. Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Тельшева Г. М. Методы определения функциональных групп лигнина.— Рига: Зинатне, 1975.— 173 с. [3]. Изучение физико-химических процессов при прессовании древесноволокнистых плит из ковра влажностью 10—15 %: Отчет/ БТИ; Руководитель работы Т. В. Сухая; № ГР 77013194; Инв. № 715282.— Минск, 1978.— 53 с. [4]. Исследование полидисперсности лигнина Бьеркмана/ А. Д. Алексеев, В. М. Резников, Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов.— *Химия древесины*, Рига, 1969, № 4, с. 49—50. [5]. Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы.— М.: Лесн. пром-сть, 1960.— 468 с. [6]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы/ А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким и др.— М.: Лесн. пром-сть, 1965.— 410 с. [7]. Ребрин С. П., Мерсов Е. Д., Евдокимов В. Г. Технология древесноволокнистых плит.— М.: Лесн. пром-сть, 1982.— 272 с. [8]. Солечник Н. Я. Производство древесноволокнистых плит.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Гослесбумиздат, 1963.— 368 с. [9]. Стрелихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений.— М.: Химия, 1976.— 440 с. [10]. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. Б. Реакционная способность лигнина.— М.: Наука, 1967.— 368 с. [11]. Эльберт А. А., Дорохова О. В. Прессование древесноволокнистых плит полусухого формования с использованием добавок различных веществ.— *Технология древесных плит и пластиков*, Свердловск, 1982, вып. 9, с. 12—19.