

УДК 674.817-41:634.0.813.11

Т. П. Шкирандо, Т. В. Сухая, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ КОВРА НА ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНО-ВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

1. ИЗМЕНЕНИЯ ЛИГНИНА

Различия в способах производства древесно-волоконистых плит (ДВП) определяются содержанием влаги в волокнистом ковре перед горячим прессованием. При мокром способе оно составляет 65—70%, при сухом 5—8%, при полусухом 25—30% [1]. Этот параметр решающим образом влияет на продолжительность цикла прессования и показатели качества плит. Плиты, изготовленные из ковра влажностью 25—30%, имеют лучшие физико-механические показатели по сравнению с плитами, изготовленными мокрым и сухим способами [2, 3]. Причины этого явления окончательно не выяснены, однако полагают, что оно связано с реакционной способностью волокнистой массы. В то же время сущность химических изменений древесины при сухом, полусухом и мокром способах производства плит в сравнении никак не рассматривалась. Это предопределило содержание настоящей работы.

Образцы древесно-волоконистых плит были изготовлены в лабораторных условиях из осинового волокна. Связующие и гидрофобизирующие добавки в композицию не вводили. Для сухого и полусухого способов волокно до требуемой влажности подсушивали на воздухе. Перед формованием ковра его разбивали на разбивателе волокон роторного типа. Формование плит сухого и полусухого способов осуществляли методом «падающего снега». При мокром способе производства плиты формовали на лабораторной отливной машине. Влажность ковров перед горячим прессованием составляла 9,1; 30,2 и 68,1%. Прессование осуществляли в лабораторном прессе при температуре 190°C в течение 7 мин. В эксперименте использовалась трехступенчатая циклограмма прессования, включающая стадию отжима (удельное давление 5,5 МПа), сушки (удельное давление 1,0 МПа) и закалки плит в прессе (удельное давление 5,5 МПа). Термообработку не применяли. Испытания плит проводили по ГОСТ 19592—80. Физико-механические показатели изготовленных плит представлены в табл. 1.

Как показали результаты эксперимента, и в нашем случае влажность ковра при прочих равных условиях существенно повлияла на механические показатели плит. Самыми прочными оказались плиты полусухого способа производства, плиты мокрого и особенно сухого значительно уступали им.

Для объяснения этого явления полученные образцы плит были подвергнуты химическому анализу. Анализ химического состава образцов плит показал (табл. 2), что плиты полусухого формования содержат

Таблица 1

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ КОВРА ПЕРЕД ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПЛИТ

Влажность ковра перед горячим прессованием, %	Толщина плит, мм	Объемная масса, кг/м ³	Сопротивление изгибу, МПа	Водопоглощение, %	Набухание, %
9,1	4,1	960	16,4	52	46
30,2	3,6	1140	26,3	40	28
68,1	3,4	1100	21,5	50	40

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ КОВРА ПЕРЕД ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ
НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ (%) ПЛИТ

Влажность ковра, %	Лигнин Класона	Целлю- лоза Кюрш- нера	Пенто- заны	Полисахариды		Вещества, экстра- гируемые	
				легко- гидро- лизуемые	трудно- гидроли- зуемые	спирто-бен- зольной смесью	горячей водой
9,1	24,3	46,5	21,2	16,8	36,8	4,7	3,0
30,2	20,8	49,2	24,0	17,7	42,5	3,2	2,8
68,1	25,6	41,9	23,9	15,0	37,8	4,7	3,9

повышенное количество легко- и трудногидролизуемых веществ, что коррелирует с содержанием пентозанов. Содержание целлюлозы также повышено, а лигнина и экстрактивных веществ понижено. На прочности плит полусухого формования, очевидно, сказывается меньшая степень деструкции полисахаридов (гемицеллюлоз и целлюлозы), а также повышение реакционной способности лигнина вследствие кислотного гидролиза. При мокром способе производства плит деструкция углеводной части древесины выражена в большей степени, чем при сухом и полусухом (см. следующее сообщение; в настоящей работе рассмотрены только превращения лигнина).

Из исследуемых образцов древесно-волоконистых плит были выделены препараты диоксанлигнина (ДЛВ) по методике [5]. Изолированные препараты проанализированы на содержание функциональных групп [6], определены их элементный состав [7], молекулярно-массовое распределение и полидисперсность [8], сняты УФ-спектры. Результаты анализов представлены в табл. 3 и на рис. 1 и 2.

Данные элементного анализа показывают, что лигнин из плит полусухого способа производства наименее конденсирован, так как он содержит меньшее количество углерода. Лигнин из плит мокрого способа конденсирован в наибольшей степени. Полученные результаты совпадают с данными молекулярно-массового распределения препаратов. Кривые ММР лигнинов (см. рис. 1) имеют мономодальный характер с высокомолекулярным пиком в области $V_e \approx 25$. Самый высокий пик у лигнина из плит мокрого способа производства, а самый низкий у лигнина полусухого способа. Полидисперсность лигнина при мокром способе выше, чем при сухом и полусухом. На то, что лигнин полусухого способа менее конденсирован, указывает также растворимость препаратов. Из осинового волокна выделяли ДЛВ, разделяли на три части, увлажняли до влажности 9, 30, 70% и одновременно запрессовывали в тех же условиях, что и исследованные плиты. После запрессовки и растирания образцы были растворены в 10%-ном водном диоксане. Лигнин, запрессованный в условиях, имитирующих мокрый способ по-

Таблица 3

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ КОВРА ПЕРЕД ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ
НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРЕПАРАТОВ ДИОКСАНЛИГНИНА

Влаж- ность ковра, %	Выход лигнина, %	Элементный состав		ММР		Полидис- персность	Функциональные группы, %			
		С	Н	M_w	M_n		гидрок- сильные общие	али- фати- ческие об- щие	фе- ноль- ные	меток- силь- ные
9,1	11,6	61,3	6,4	14 393	9230	1,56	14,60	9,00	5,60	15,23
30,2	12,0	60,5	6,0	13 006	6215	2,09	15,00	11,49	3,51	19,67
68,1	11,9	64,7	6,8	21 613	9691	2,23	17,72	10,08	7,64	18,40

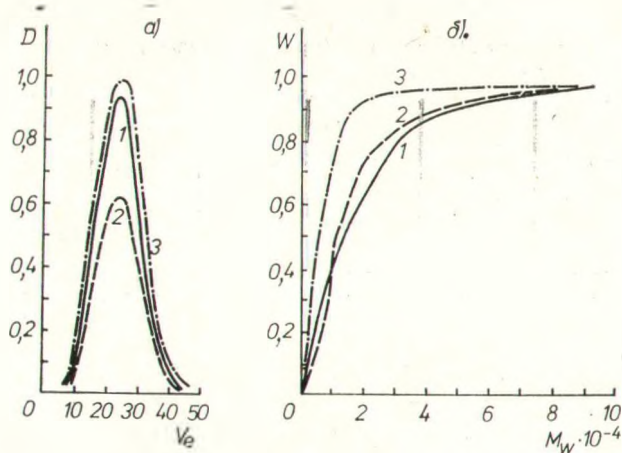


Рис. 1. Гель-хроматограммы (а) и интегральные кривые (б) ММР препаратов диоксанлигнина, выделенного из плит сухого (1), полусухого (2) и мокрого (3) способов производства.

лучения плит, растворился лишь на 58,4%, сухой — на 81,0%, а полусухой — на 89,6%.

Результаты исследований функциональных групп препаратов показывают, что с повышением содержания влаги в ковре общее количество гидроксильных групп в лигнине увеличивается. В лигнине плит мокрого способа производства определяется большая фенольных гидроксильных групп. Это указывает на наибольшую степень гидролитической деструкции лигнина этих плит, так как расщепление внутри- и межмолекулярных аралалкильных эфирных связей сопровождается образованием новых фенольных гидроксильных групп [9]. В лигнине из плит полусухого способа производства фенольных гидроксильных групп обнаруживается почти в 2 раза меньше, чем в лигнине из плит мокрого и сухого способов, что указывает на иной характер деструкции лигнина.

Некоторое снижение содержания общих гидроксильных групп в лигнине плит сухого способа производства обусловлено, вероятно, тем, что при его деструкции выше доля реакций элиминирования γ -метилольных групп. На возможность подобных превращений указывали В. Н. Сергеева с сотрудниками [10], исследовавшие процесс низкотемпературного термораспада лигнина.

В УФ-спектрах препаратов ДЛВ из плит сухого способа производства отчетливо видно плечо в области 300—320 нм, характерное для двойных связей и α -карбониллов. Необходимо отметить пониженное содержание в них метоксильных групп, что может быть связано с низкотемпературным пиролизом этих группировок лигнина [11].

Полученные данные указывают на то, что характер превращений лигнина при производстве древесно-волоконистых плит зависит от способа их производства. Основными типами реакций являются элиминирование, гидролитическая или пиролитическая

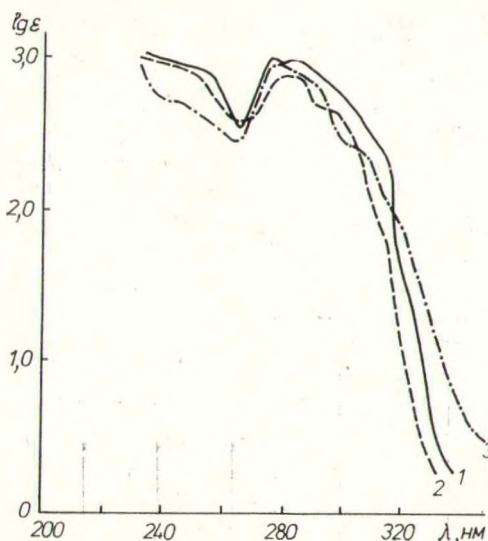


Рис. 2. УФ-спектры препаратов диоксанлигнина, выделенного из плит сухого (1), полусухого (2) и мокрого (3) способов производства.

ская деструкция и конденсация. Реакции элиминирования, очевидно, протекают по гомолитическому механизму при сухом способе и по гетеролитическому при мокром; при полусухом способе эти реакции играют меньшую роль и, как отмечалось выше, лигнин менее конденсирован. Лигнин плит полусухого способа производства сохраняет больше активных гидроксильных групп (см. табл. 3, алифатические гидроксилы), поэтому он может выполнять функцию клея горячего отверждения, что обеспечивает повышение прочности этих плит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ребрин С. П., Мерсов Е. Д., Евдокимов В. Г.* Технология древесно-волоконистых плит. М., 1982. 272 с.
2. Сухой и полусухой способы изготовления твердых древесно-волоконистых плит. М., 1963. 78 с.
3. *Swiderski J.* Vergleich der Verfahren zur Herstellung von Hartplatten: Naß-, Halbtrocken-, und Trockenverfahren. — *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1963, Jg. 21, H. 6, S. 217—225.
4. *Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Коссович Н. Л., Емельянова И. З.* Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 411 с.
5. *Никитин В. М.* Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1960. 468 с.
6. *Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Тельшева Г. М.* Методы определения функциональных групп лигнина. Рига, 1975. 174 с.
7. *Коршун М. О., Климова В. А.* Скоростные методы микроэлементарного анализа. 1. Определение С—Н в веществах состава С, Н, О. — *Журн. аналит. химии*, 1947, т. 2, вып. 5, с. 274—280.
8. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Богомолов Б. Д., Соколов О. М.* Исследование полидисперсности лигнина Бьёркмана. — *Химия древесины*. Рига, 1969, вып. 4, с. 49—50.
9. *Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. Б.* Реакционная способность лигнина. М., 1967. 368 с.
10. *Домбург Г. Э., Гаварс М. П., Сергеева В. Н., Озолиньш Г. В.* Исследование низкотемпературного термораспада лигнина методом масс-спектропии. — *Химия древесины*. Рига, 1971, вып. 10, с. 97—107.
11. *Домбург Г. Э., Шаропова Т. Е., Сергеева В. Н.* Об устойчивости метоксильных групп лигнина к термическому воздействию. — *Химия древесины*. Рига, 1974, вып. 15, с. 85—93.

Поступило 9 XI 1982