

УДК 647.817-41

Т.В.Соловьева, доцент

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНОЙ МАТРИЦЫ
ДРЕВЕСИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ**

The chemical changes of hemicellulose in the production of fibre board by the wet method have been discussed.

По современным представлениям [1], к гемицеллюлозам относят нецеллюлозные высокомолекулярные полисахариды, входящие в состав клеточных стенок растительных тканей. Их содержание в древесине лиственных пород довольно значительно и составляет величину порядка 25-35%.

При изучении их превращений мы рассматривали изменения в структуре твердых полупродуктов на отдельных технологических стадиях и в составе отработанных вод.

В качестве твердых веществ использовали препараты гемицеллюлоз, выделенные по методу Уайза из исходной древесины, дефибраторных волокон, плиты после горячего прессования и плиты после термообработки в камере. Исходные образцы получали на типовой лабораторной установке фирмы Земак, установленной в ПО "Борисовдрев".

Все выделенные препараты существенно различались друг от друга. Это было заметно уже при определении их выхода из исходных образцов: по мере теплового воздействия соотношение гемицеллюлоз фракций А/Б изменялось в сторону преимущественного выхода последнего (16,0/1,2 для древесины и 7,8/12,3 для термообработанной плиты). Это указывало на появление в исходных препаратах изменений, затрудняющих извлечение из них гемицеллюлоз. Одновременно снижалась и гидролизуемость фракции Б, что могло быть следствием вступления во вторичные взаимодействия боковых ответвлений основной цепи кислана, которые присутствуют в этой фракции.

Данные по элементному составу препаратов показали, что в образцах обеих фракций по мере ведения технологического процесса происходит снижение содержания углерода, что при небольшом увеличении содержания водорода дает относительно значительный рост содержания кислорода. Это может косвенно свидетельствовать о течении реакции гидролиза с присоединением по месту гликозидных связей молекул воды.

Наглядную картину структурных превращений дали результаты исследования препаратов, проведенного методом гель-хроматографии.

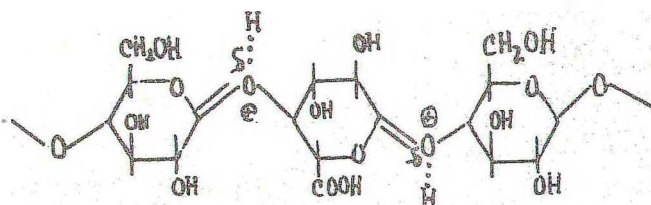
Сдвиг хроматографической кривой вправо, в сторону больших элюентных объемов показал явную деструкцию образца на стадии пропаривания. Запрессованный образец дал резкое увеличение пика в области малых элюентных объ-

мов, что свидетельствовало об увеличении в препарате доли высокомолекулярной фракции. Гемипеллюлозы, выделенные из термообработанной плиты, выглядели более деструктурированными, чем при горячем прессовании.

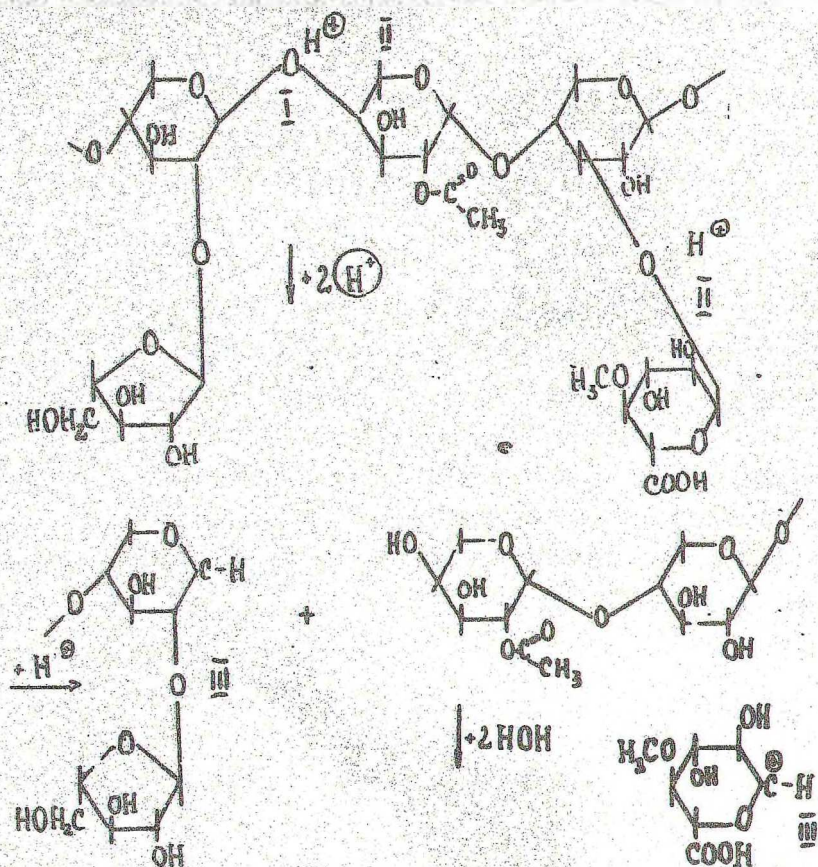
На интенсивное течение деструктивных процессов указывали и данные анализов на содержание функциональных групп в гемипеллюлозах. Содержание ацетильных и метоксильных групп в исследованных препаратах снижалось от стадии к стадии технологического процесса (с 13 до 6% и с 3 до 2% соответственно). Содержание карбоксильных групп, уменьшаясь с 2,9 до 1,9% при пропаривании и прессовании на стадии термообработки, возросло до 3,1%. Это может указывать на течение окислительных процессов. Данные ИК-спектроскопии в определенной степени подтвердили это: поглощение в области $1650...1750\text{ см}^{-1}$, вызванное вибрациями алифатических двойных связей, карбонильных и карбоксильных групп на стадии термообработки, заметно увеличилось по сравнению со стадией прессования (ВООП при 1625 ± 5 76,5 и 93,3). Рост полосы в этой области в химии гемипеллюлоз принято связывать с реакциями дегидратации и окисления. Ненасыщенные двойные связи, наличие которых подтверждалось ростом полосы при 920 см^{-1} , характерны гуминовым веществам, которые обычно образуются при нагреве сахаридов с минеральными кислотами.

Изменения индивидуальных представителей гемипеллюлоз удалось проследить с помощью метода газо-жидкостной хроматографии (Работа была проведена в институте органической химии АН СССР под руководством д.х.н. В.В. Ёлкина). Мономеры определяли в виде о-ацетатов оксимов, использовали хроматограф ЛХМ-8МД (модель 5). Полученные хроматограммы идентифицировали с эталонными моносахаридами. С использованием приема триангуляций рассчитывали относительное содержание в образцах каждого из моносахаридов. В гидролизате исходной древесины было найдено 51,3% глюкозы, 39,6% ксилозы, 7,2% маннозы, 1,5% галактозы и 0,4% арабинозы. В пропаренном образце содержание глюкозы и маннозы снижалось (на 4 и 0,3% соответственно). Это может указывать как на первоочередное отщепление боковых ответвлений глюконовой кислоты от основной цепи ксилана, так и на частичную деструкцию глюкоманнана.

Легкость первого процесса объясняется известным индукционным эффектом карбоксильной группы, установленным для процесса кислотного гидролиза полисахаридов.



При запрессовке плит происходила деструкция уже основной цепи ксилана, так как содержание ксилозы явно снижалось - более чем на 6%. Одновременно с этим происходила полная деструкция арабиносодержащих фрагментов, так как арабинозу в запрессованном образце определить не удалось. При термообработке, судя по продолжающемуся снижению выхода ксилозы, деструкция макромолекул ксилана продолжалась. Как известно [1, с.216], гидролиз полисахаридов, приводящий к разрыву гликозидных связей в их основных звеньях, протекает ступенчато. Прежде всего протон кислоты-катализатора быстро взаимодействует с гликозидным кислородом (I), связывающим два звена моносахарида с образованием сопряженной кислоты (II). Затем расщепляется связь C-O с образованием промежуточного циклического карбокатиона (III), который и инициирует быстрое присоединение молекулы воды с образованием стабильных конечных продуктов.



В то же время снижение выхода ксилозы из термообработанного образца может быть связано с деструкцией самой ксилозы, для чего на этой стадии есть все необходимые условия [2]. Наличие этого процесса подтверждается данными газо-жидкостной хроматографии образцов сточных вод (Анализы проведены на

кафедре гидролизных производств Ленинградской лесотехнической академии под руководством проф. Ю.И. Холькина). В водах были найдены продукты глубокой деструкции древесины: в виде низкомолекулярных органических кислот, таких, как муравьиная, уксусная, пропионовая, в том числе продукты деструкции моносахаридов: левулиновая кислота, фурфурол, оксиметилфурфурол.

Известно, что термическая деструкция ксилана березы начинается уже при температуре порядка 115-117°C и сопровождается разрывом не только гликозидных связей, но и некоторых углерод-углеродных в пиранозном цикле. В частности, ксилоза - продукт гидролитической деструкции ксиланов, в кислой среде легко отщепляет 3 молекулы воды и превращается в 2-фуральдегид (фурфурол). В реакции подобного рода вступают и гексозы, и уроновые кислоты. Фурановые производные в условиях кислой среды и повышенной температуры претерпевают дальнейшие превращения с образованием как низкомолекулярных, так и полимерных соединений - гуминовых веществ [3]. Последние содержат высокореакционные группы, которые в свою очередь могут участвовать в дальнейшей поликонденсации с образованием в конечном итоге нерастворимых сплитых полимеров.



Фурфурол и продукты его конденсации в условиях получения ДВП способен взаимодействовать с лигнином с образованием лигногуминового комплекса [4]. Последний способен выполнять функцию клея горячего отверждения, т.е. связывать древесные волокна с образованием плитного материала. Подтверждением высказанного мнения служит обнаруженный нами факт значительного повышения показателей прочности и водостойкости ДВП при введении в их композицию товарного фурфурола [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Фенгель Д., Вегенер Г. Древесина: Химия, ультраструктура, реакции. - М.: Лесная промышленность, 1988.
2. Goring D.A.J. Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose // Pulp and Paper Magazine of Canada, 1963. - vol.64.12. - P.509-527.
3. Ebringerova A., Hirsch J., Kramar A., Domansky D. Der thermische Abbau von Laubholzhemicellulose in Bereich von 80 bis 200 C // Cellulose Chem. Technology, 1974. - 8. - S.49-68.
4. Немировский В.Д., Костенко В.Т. О химической природе "лигно-гуминовых веществ", образующихся при кислотном гидролизе древесины // Химия древесины. - Рига: Зинатне, 1989. - 1. - С.71-74.

5. А.с. 1076295 СССР, М. В 29 J 5/00. Способ производства древесноволокнистых плит / В.М.Резников, Т.В.Сухая, Т.П.Шкирандо (СССР).-350989/29-15; Заявлено 05.11.82; Опубл. 28.02.84. Бюл.8. - С.2.

УДК 547.992.3:541.128

Т.С.Селиверстова, доцент;
М.А.Кушнер, науч. сотр.;
Л.Г.Матусевич, доцент

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ, ЛЕЖАЩИХ В ОСНОВЕ КИСЛОТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ, В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ СМЕСЯХ

There was investigated effect of aprotic organic solvent acetone upon the rate of acid hydrolysis of ether bond of model compounds of lignin, lignocarbhydrate complex and cellulose.

Одним из перспективных способов получения целлюлозы является кислотная делигнификация древесины в смесях воды с органическими растворителями, такими, как ДМСО, диоксан, ацетон, сульфолан, уксусная кислота и др.

Необходимым этапом на пути создания технологических режимов варок древесины с органическими растворителями является исследование эффектов растворителя на химические реакции, лежащие в основе делигнификации.

Делигнификацию древесины можно представить как совокупность множества сложных и одновременно протекающих химических и физико-химических процессов с участием основных компонентов древесинного вещества. Среди этих процессов первостепенное значение имеют следующие химические реакции: 1) деструкция β -эфирных связей лигнина, ведущая к его фрагментации; 2) гидролитическое расщепление лигноуглеводных связей; 3) гидролиз гликозидных связей целлюлозы.

Ранее нами были проведены исследования по влиянию органических растворителей диоксана, ДМСО и уксусной кислоты на скорость и механизм этих реакций с использованием модельных соединений лигнина, лигноуглеводного комплекса и целлюлозы [1,2]. Выполнен сравнительный анализ экспериментальных результатов и литературных данных по органосольвентным варочным процессам. В результате был предложен методологический подход к исследованию влияния растворителя на процесс делигнификации древесины, который заключается в изучении эффектов растворителя на кинетику и механизм трех реакций: реакции элиминирования бензилспиртовой группы этилгваяцилкарбинола (I), гидролиза О-гликозидной связи гваяцилглюкозида (II) и целлобиозы (III).