

Е. В. Дубоделова, мл. науч. сотрудник; И. А. Хмызов, доцент; Т. П. Шкирандо, науч. сотрудник;
Р. Я. Мельникова, ст. науч. сотрудник; Л. С. Дегтярик, студентка; Т. В. Соловьева, профессор

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ

In article is considered to the mainstreams of transformation the individual species foliferoushardwoods defiant its modification during receiving wood-pulp. Established, that the whole of complex of woods substance is chemically changed, this corroborated findings from the methods complex thermal analysis with the calculation activation energy and potentiometric titration. At the same the individual species foliferous hardwoods modification is exerted unequal influence. This is reflected on durability of fiberboards, which composition was used modified wood-pulp from the individual species foliferous hardwoods. Durability with the use as a modifiers carbamide and black liquid from magnesium-bisulfite from pulping was increased on 20–40%. At that, the best results during influence carbamide on weeping birch wood and aspen wood, on black alder during influence black liquid from magnesium-bisulfite from pulping was obtained.

Введение. Химическое модифицирование древесины лиственных пород в мировой практике признано эффективным способом повышения прочностных свойств древесной массы, широко используемой в композиции древесноволокнистых плит, картона и бумаги. Сущность химического модифицирования заключается в активировании компонентов древесины, что традиционно достигается путем пропитки ее химическими реагентами перед гидротермической обработкой и размолотом. В качестве химических реагентов используют: сернистую и уксусную кислоты, известковое молоко, аммиачную воду, гидроксиды щелочных металлов и их соли и другие вещества [1]. Химическое модифицирование древесины в составе наших исследований проводили с использованием двух реагентов – карбамида и щелока от магний-бисульфитной варки целлюлозы, отобранных на ОАО «Светлогорский ЦКК». Выбор карбамида был обусловлен тем, что он является малотоксичным, дешевым, доступным, высокоэффективным и легко используемым в технологии соединением. Щелок для модифицирования древесины в технологии древесной массы ранее не использовался. Однако он содержит в своем составе ряд соединений, способных активировать древесину, таких как лигносульфонаты магния, органические кислоты, углеводы с низкой степенью полимеризации и др. [2]. В настоящее время щелок используется в системе регенерации магниевого основания, его применяют в ограниченном количестве в качестве добавки для ускорения твердения цементов, бетонов и строительных растворов.

В Республике Беларусь древесную массу получают на дефибраторных установках в цехах по производству твердых древесноволокнистых плит мокрого способа формования (ДВП). В качестве древесного сырья используют щепу хвойных и лиственных пород. Из экономических соображений предпочтение отдают лиственной древесине, доля которой в техноло-

гической композиции достигает 80%. Однако при этом особенности строения и свойств отдельных лиственных пород не учитывают. Для управления прочностными свойствами древесной массы в целях получения древесноволокнистых плит высокого качества необходимо иметь представление об основных направлениях превращений лиственной древесины, вызывающих ее модификацию, применительно к конкретным древесным породам. Это вызвало необходимость проведения настоящих исследований.

Основная часть. На изменение структуры древесных волокон в процессе модифицирования указывают данные комплексного термического анализа образцов древесной массы. При этом были использованы образцы древесной щепы, полученной из основных лесобразующих лиственных пород древесины нашей республики: березы (*Betula verrucosa Ehrh.*), осины (*Populus tremula L.*) и ольхи (*Alnus glutinosa (L.) Gaertn*) [3]. Расход химических реагентов для пропитки древесной щепы перед гидротермической обработкой, составил 3% к а. с. древесине. Древесная масса, полученная из этих же пород древесины, не обработанная химическими реагентами, принималась для сравнения. Все исследуемые образцы древесной массы получали в равных условиях гидротермической обработки и размолотом. Температура гидротермической обработки составила 189–190°C, время выдержки – 10 мин. Размол проводили на лабораторном центробежном размалывающем аппарате при частоте вращения 150 об/мин в течение 15 мин. Термограммы, полученные на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) типа ОД-103, представлены на рисунке.

Анализ дифференциально-термических кривых (ДТА) показал, что при динамическом нагреве образцов в воздушной среде возникает целый ряд тепловых эффектов.

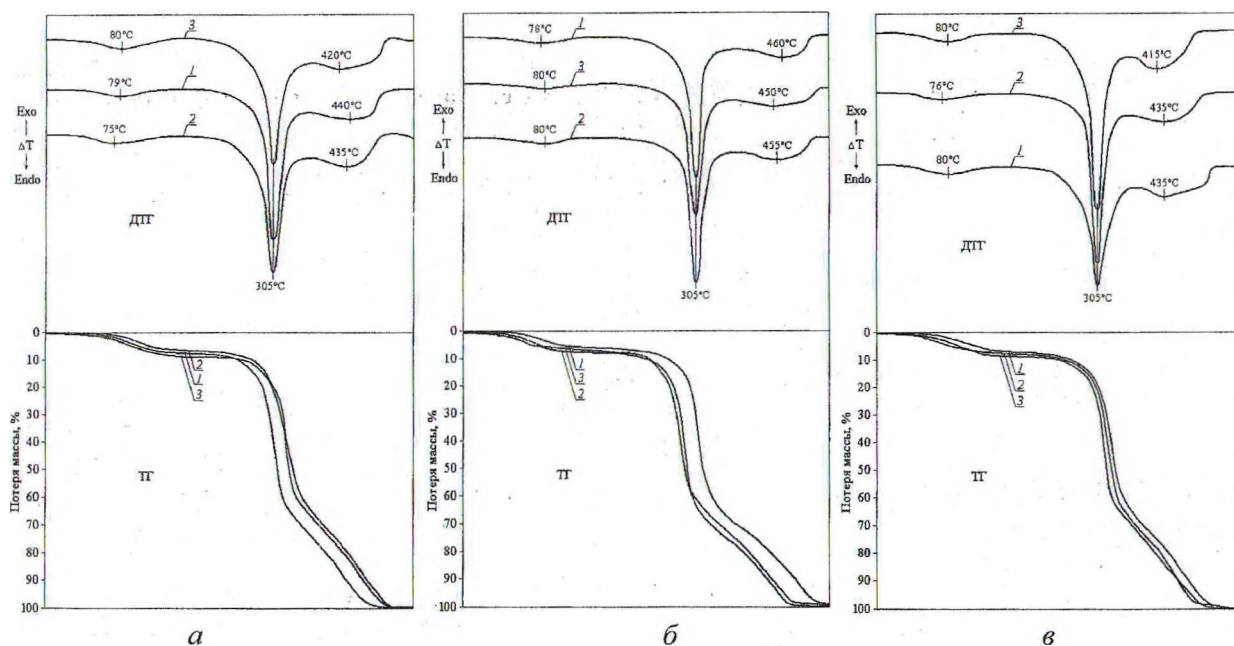


Рисунок. Термограммы древесной массы из древесины лиственных пород:
 а – исходной; б – обработанной карбамидом;
 в – обработанной щелоком от магний-бисульфитной варки целлюлозы;
 1 – береза; 2 – осина; 3 – ольха

Так как в древесных волокнах присутствуют органические компоненты древесины, обладающие высокой тепловой активностью, их тепловые эффекты пересекаются и этим затрудняется анализ кривых [4]. Поэтому более информативными могут быть дифференциально-термогравиметрические кривые (ДТГ), которые представлены на рисунке. На ДТГ кривых четко прослеживаются три экзотермических максимума. Для всех образцов первый максимум находится в интервале температур 75–80°C, второй – 300–305°C, третий – 435–460°C. Первый максимум очень незначительный, обусловлен испарением остаточной воды в образцах. Второй максимум характеризуется максимальной скоростью, пик удлиненный, линейный и острый, потеря массы составляет 38–42%. В этой области происходит пиролиз полисахаридной части древесины. Третий максимум обусловлен термической деструкцией лигнина, процесс протекает медленнее. Иллюстрации показывают, что для обработанных химическими реагентами волокон температура, при которой наблюдается максимальная скорость термической деструкции лигнина, на 20–30°C ниже, чем у исходных волокон. Объяснить разную скорость пиролиза древесных волокон можно предпочтительным содержанием в древесине полисахаридов – на их долю в березе приходится 68,9%, а на лигнин – 19,7%, в осине – 68 и 21,8%, в ольхе – 73,5 и 22,5% соответственно [5]. Полисахаридная часть древесины в процессе проведения анализа сгорала раньше лигнина. Для него характерна аморфность при большой средней молекулярной массе, поэтому

очертание пика в области, отнесенной к лигнину, плавное, сглаженное.

Кинетические параметры процесса термического разложения древесины были определены расчетом энергии активации (E_d), выполненным по методу Бройдо, модифицированному Н. Р. Прокопчуком, применительно к термической деструкции полисахаридов и лигнина [6, 7]. Полученные величины E_d для деструкции полисахаридов в образцах представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что энергия активации, необходимая для начала горения полисахаридов, для всех исходных исследуемых лиственных пород составляет около 80 кДж/моль. Это сравнимо с E_d для сульфитной целлюлозы (90 кДж/моль), что еще раз подтверждает правомерность адресного отнесения полосы. Для обработанной и щелоком, и карбамидом древесной массы величина E_d снижается, что указывает прошедшую деструкцию. Известно, что при размоле древесины, подвергнутой гидролитической обработке, происходит разделение волокон преимущественно по срединной пластинке и наружному слою вторичной оболочки [8]. В этих слоях сконцентрировано наибольшее количество лигнина и гемицеллюлоз. Так, например, в древесине березы в срединной пластинке и первичной стенке сконцентрировано почти 60% гемицеллюлоз, в слое S_1 – 50% [5]. Это позволяет высказать мнение о том, что в процессе получения массы именно гемицеллюлозы наиболее доступны химическим реагентам, чем целлюлоза, так как они структурно неоднородны и имеют небольшую молекулярную массу.

Таблица 1

Энергия активации термической деструкции полисахаридов в исследуемых образцах

Порода древесины, применяемый реагент	E_a , кДж/моль
Древесная масса из березы	
Исходная	79,9 ± 1,9
Обработанная карбамидом	76,4 ± 1,8
Обработанная щелоком	68,1 ± 1,6
Древесная масса из осины	
Исходная	78,6 ± 1,9
Обработанная карбамидом	74,8 ± 1,8
Обработанная щелоком	75,0 ± 1,8
Древесная масса из ольхи	
Исходная	79,5 ± 1,9
Обработанная карбамидом	68,0 ± 1,6
Обработанная щелоком	73,5 ± 1,8

Для доказательства возможного участия гемицеллюлоз в структурных превращениях древесины был использован метод потенциометрического титрования, позволяющий идентифицировать карбоксильные группы [9]. Известно, что карбоксильные группы в древесине лиственных пород в основном содержатся в гемицеллюлозах и экстрактивных веществах. Что касается первых, то эти группы чаще всего присутствуют в звеньях уроновых кислот, находящихся в боковых ответвлениях гемицеллюлоз. Они повышают устойчивость ближайшей гликозидной связи в главной цепи гемицеллюлоз [10]. Данные анализа исходной древесины лиственных пород и полученной на ее основе модифицированной древесной массы представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что наибольшее количество карбоксильных групп присутствует в исход-

ной древесине, вероятнее всего, вследствие наличия в ней экстрактивных веществ. В процессе получения древесной массы экстрактивные вещества переходят в раствор, поэтому общее содержание карбоксильных групп закономерно снижается. При обработке древесной щепы карбамидом происходит дальнейшее снижение содержания этих групп – на величину до 20%. Это указывает на протекание реакции нейтрализации между кислыми карбоксильными группами и щелочным реагентом. В результате устойчивость гликозидной связи в главной цепи снижается и, как следствие, процесс деструкции гемицеллюлоз интенсифицируется.

При расчете энергии активации, затраченной на начало горения лигнина в образцах, были получены следующие результаты (табл. 3).

Таблица 2

Содержание карбоксильных групп в исследуемых образцах, %

Наименование образца	Береза	Осина	Ольха
Исходная древесина	2,58	3,98	4,09
Древесная масса из исходной древесины	2,44	3,17	2,13
Древесная масса из обработанной карбамидом древесины	2,21	2,67	2,01

Таблица 3

Энергия активации термической деструкции лигнина в исследуемых образцах

Порода древесины, применяемый реагент	E_a , кДж/моль
Древесная масса из березы	
Исходная	35,9 ± 0,9
Обработанная карбамидом	55,2 ± 1,3
Обработанная щелоком	51,4 ± 1,2
Древесная масса из осины	
Исходная	48,4 ± 1,2
Обработанная карбамидом	58,0 ± 1,4
Обработанная щелоком	58,9 ± 1,4
Древесная масса из ольхи	
Исходная	49,7 ± 1,2
Обработанная карбамидом	57,7 ± 1,4
Обработанная щелоком	55,0 ± 1,3

**Физико-механические показатели ДВП, изготовленных из модифицированной
древесной массы из древесины лиственных пород**

Показатели ДВП	Древесная масса из древесины								
	березы			осины			ольхи		
	исходной	обработанной карбамидом	обработанной щелоком	исходной	обработанной карбамидом	обработанной щелоком	исходной	обработанной карбамидом	обработанной щелоком
Предел прочности при изгибе, МПа	27,2	36,2	31,8	18,7	24,9	23,8	17,5	21,4	24,3
Разбухание по толщине, %	40,5	46,8	43,5	55,6	59,1	57,2	33,1	41,1	37,6
Плотность, кг/м ³	850	850	820	890	870	860	850	860	870

Из табл. 3 видно, что энергия активации, затраченная на начало горения лигнина в исходных волокнах древесной массы, полученных из древесины индивидуальных лиственных пород, отличается.

Так, величина E_d для березовых волокон составила 35,9 кДж/моль, для осиновых и ольховых величины сравнимы – 48,4 и 49,7 кДж/моль соответственно. Это указывает на возможные отличия в их строении. При обработке химикатами древесины лиственных пород, особенно березы, наблюдается значительное повышение величины энергии активации – до 50%. Это указывает на образование дополнительных связей, которые затрудняют процесс пиролиза и, как следствие, увеличивают термостабильность лиственного лигнина.

Из проведенных исследований можно сделать вывод о том, что модифицирование древесины лиственных пород путем пропитки ее перед гидротермической обработкой как карбамидом, так и щелоком приводит к химическим изменениям древесного вещества. При этом изменения в отдельных породах древесины неравноценны. Наиболее значительны они при модифицировании в процессе пропаривания березовой древесины, практически одинаковы для осиновой и ольховой древесины. Это отразилось на физико-механических показателях древесноволокнистых плит, содержащих в своем составе древесную массу из исследуемых лиственных пород древесины (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что модифицирование лиственных пород древесины карбамидом и щелоком положительно отразилось на прочности древесноволокнистых плит. Самой высокой прочностью обладают плиты, получаемые на основе березовых волокон в древесной массе. Плиты на основе осиновых и ольховых волокон сравнимы по прочности, которая у модифицированных образцов выше, чем у исходных. В целом прочность плит на основе модифицированной древесной массы возрастает на 20–40%. При этом наибольшее влияние на осину и березу оказывает карбамид, на ольху – щелок, который повышает прочность плит на 40%.

Заключение. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при учете породно-

го состава сырья и вида химического реагента можно достичь очень большого эффекта от использования приема химического модифицирования древесины лиственных пород и тем самым повысить долю их использования в технологии древесноволокнистых плит целесообразно использовать смеси лиственных пород, так как выделение моносортированием усложнит технологический процесс.

Литература

1. Соловьева, Т. В. Превращение компонентов лигноуглеводной матрицы в технологии древесноволокнистых плит: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Т. В. Соловьева. – Минск, 1998. – 259 с.
2. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков / Б. Д. Богомолов [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1989. – 360 с.
3. Рожков, Л. Н. Экологически ориентированное лесоводство / Л. Н. Рожков. – Минск: БГТУ, 2005. – 182 с.
4. Куземкин, Д. В. Разработка технологии волокнистого полуфабриката на основе дефибраторной массы для использования в композиции бумаги и картона: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Д. В. Куземкин. – Минск, 2004. – 152 с.
5. Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины / А. И. Бобров [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 248 с.
6. Broido, A. A Simple / A. Broido // J. Polym. SciA. – 1969. – Vol. 7, № 3. – P. 1761–1763.
7. Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.
8. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
9. Закис, Г. Ф. Методы определения функциональных групп лигнина / Г. Ф. Закис, Л. Н. Можейко, Г. М. Тельшева. – Рига: Зинатне, 1975. – 176 с.
10. Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгел, Г. Вегенер. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 512 с.