

### **ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ**

In the production of fiber board by the wet method, an examination was made of the acidic inactivation of lignin. Given herein, the methods of conversion: elimination, rare lacing, and condensation with formation of three dimensional nets.

Древесноволокнистые плиты (ДВП) находят все более широкое промышленное применение, определяющее актуальность выполнения разработок по повышению их качества и расширению ассортимента. В настоящее время технология производства ДВП мокрым способом традиционно основывается на использовании типового оборудования и включает общепринятые режимные параметры. Последние в наибольшей степени зависят от технических возможностей промышленных линий, которые устаревают, и поэтому технология получения ДВП требует корректировки. В этих условиях, усугубляемых дефицитом материальных и энергетических ресурсов, поиск нестандартных решений приобретает особую значимость.

Многолетние исследования, выполненные на кафедре химической переработки древесины под руководством и при участии автора, показали, что весьма эффективными в этом направлении могут быть технологические приемы, основанные на использовании реакционной способности исходной древесины, в частности наиболее лабильной ее составляющей - лигноуглеводной матрицы [1]. В связи с тем, что химизм образования ДВП не был известен, технологическим разработкам кафедры предшествовало изучение химических превращений компонентов лигноуглеводной матрицы на главных стадиях технологического процесса получения ДВП. При этом в качестве основополагающей была принята "структурная модель древесинного вещества, разработанная П.Эриньшем [2,3]. Согласно этой модели древесина представляется полимерным композитом, построенным из целлюлозной «арматуры» и аморфной лигноуглеводной матрицы, образованной лигнином и нецеллюлозными полисахаридами, которые в значительной своей части создают лигноуглеводный комплекс (ЛУК). К исследованиям были привлечены близкие к природным препараты лигнина, ЛУКа, гемицеллюлоз (нецеллюлозных полисахаридов), полупродукты плит и

отходящие воды с отдельных стадий технологического процесса получения ДВП, а также готовые плиты мокрого, сухого и полусухого способов. Были рассмотрены изменения в содержании в препаратах основных функциональных групп, проанализированы данные щелочного нитробензольного окисления, гель-хроматографии, газожидкостной хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии, микроэлектрофореза и др. Для получения опытных образцов плит была использована лабораторная пилотная установка польской фирмы «Земак» и промышленное оборудование белорусских предприятий. Полученные данные в совокупности со сведениями из литературных источников, посвященных рассматриваемой проблеме, химическим превращениям компонентов древесины в условиях мягкого гидролиза и низкотемпературного пиролиза, позволили заключить, что в процессе получения ДВП каждый из компонентов лигноуглеводной матрицы претерпевает характерные химические превращения. Последние в значительной степени определяют физико-механические показатели качества готовых плит. Описание этих превращений на каждой из стадий технологического процесса для древесины лиственных пород с примерами химических реакций приведены в табл. 1, 2, 3.

По нашему мнению, в обобщенном виде химизм процесса образования ДВП мокрым способом с участием лигноуглеводной матрицы может быть описан следующим образом.

В самом начале технологического процесса получения ДВП, уже на стадии пропаривания и размола щепы, происходит гидролитическое расщепление фенилгликозидных и других эфирных связей в ЛУКе с возникновением новых гидроксильных групп и фрагментацией макромолекул. Гидролитически расщепляются и непрочные арил-алкильные эфирные связи между низкомолекулярными фенилпропановыми структурными единицами лигнина, находящегося в малоуплотненных областях. В гемицеллюлозах происходит гидролитическое отщепление боковых ответвлений и концевых участков от макромолекул глюкуроноксилана, их частичное деацетилирование и демеоксилирование. С деструктивными превращениями компонентов лигноуглеводной матрицы конкурируют реакции редкой сшивки макромолекул, в которые вовлекаются наиболее реакционноспособные структурные составляющие лигнина, например с  $\alpha$ -бензиловым спиртовым гидроксилом.

Основные направления химических превращений компонентов лигноуглеводной матрицы на стадии пропаривания щепы

Название компонента	Вид химического превращения	Примеры химических реакций
ЛУК	Гидролитическая деструкция лигноуглеводных связей	
Лигнин	Гидролитическая деструкция низкомолекулярных фрагментов макромолекул	
	Редкая сшивка макромолекул	
Гемипеллозы	Гидролитическое отщепление боковых ответвлений и концевых фрагментов макромолекул глюконооксиана	
	Частичное деацетилирование и деметоксилирование	

Основные направления химических превращений компонентов лигноуглеводной матрицы на стадии прессования

Название компонента	Вид химического превращения	Примеры химических реакций
ЛУК	Гидролитическая деструкция лигноуглеводных связей	
Лигнин	Гидролитическая деструкция внутрелигниновых связей	
	Низкотемпературная пиролизическая деструкция и изомеризация	
	Редкая шивка с образованием сетчатой структуры	
Гемцеллюлозы	Частичная гидролитическая деструкция основной цепи полисахаридов	
	Низкотемпературная пиролизическая деструкция	



Основные направления химических превращений компонентов лигноуглеводной матрицы на стадии термообработки

Название компонента	Вид химического превращения	Примеры химических реакций
Лигнин	<p>Низкотемпературная пиролизическая деструкция и образование более прочных связей</p> <p>Конденсация:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- редкая сшивка с образованием сетчатой структуры</li> <li>- перестройка сетки с образованием полициклических структур</li> </ul> <p>Окисление</p>	
Гемипеллюлозы	<p>Низкотемпературная пиролизическая деструкция</p>	
	<p>Окисление, поликонденсация и полимеризация продуктов деструкции</p>	<p>Пентозаны</p> <p>Гексозаны</p> <p>другие продукты деструкции вещества типа гуминовых</p>

На стадии горячего прессования конкурирование деструкционных и конденсационных процессов с участием макромолекул лигнина и гемицеллюлоз усиливается. При этом происходит не только гидролитическая, но и низкотемпературная пиролизическая деструкция, затрагивающая боковые звенья лигнина, основные цепи макромолекул глюконооксиана и глюкоманнана. Конденсационные процессы приводят к образованию сетчатой структуры во всей массе древесинного вещества. С наибольшей интенсивностью последние превращения протекают по окончании фазы сушки в горячем прессе. В стадии закалки плит, осуществляемой либо в прессе, либо в камере термообработки, превалируют поликонденсационные процессы. Все большее количество макромолекул лигнина вовлекается в образование сшитой сетчатой структуры, которая начинает перестраиваться с возникновением полициклических группировок. Деструкция лигнина и гемицеллюлоз приобретает характер только пиролизический, сопровождающийся окислением макромолекул. Продукты глубокой деструкции гемицеллюлоз вступают в реакции поликонденсации и полимеризации с образованием веществ типа гуминовых.

Описанный в общем виде химизм превращений компонентов лигноуглеводной матрицы может быть использован при разработке новых приемов для совершенствования технологии ДВП. Действительно, в результате гидролитической, низкотемпературной пиролизической и окислительной деструкции макромолекулы лигнина и гемицеллюлоз приобретают дополнительные функциональные группы, которые повышают гидрофильность и реакционную способность лигноуглеводной матрицы. Это усиливает последующие поликонденсационные превращения, сопровождающиеся сшивками и уплотнением макромолекул, способствующие образованию прочного и водостойкого плитного материала. Вторичные превращения продуктов деструкции гемицеллюлоз приводят к образованию терморезистивных смолообразных веществ, которые обеспечивают адгезионное взаимодействие структурных составляющих древесины в плитах. Из этого следует важный, с нашей точки зрения, вывод о целесообразности включения в технологический процесс получения ДВП (мокрым способом) дополнительных операций, усиливающих или использующих вышеописанные превращения.

Такую функцию с успехом выполняют: мягкий кислотный гидролиз древесноволокнистой массы и усиление его окислительным воздействием; введение в композицию плит реакционноспособных

добавок, в том числе природных веществ недревесного происхождения; введение в водно-волоконистые системы, в том числе при очистке стоков, катионных полиэлектролитов; проведение стадии пропаривания и размола щепы в присутствии химических реагентов и др. Вышеперечисленные новые операции находят практическое промышленное применение и способствуют: повышению прочности плит, расширению их ассортимента, снижению материало- и энергоемкости технологического процесса, совершенствованию очистки стоков, получению нового вида волокнистого полуфабриката высокого выхода для производства картона и бумаги. Некоторые результаты этих работ нашли отражение в наших публикациях [4-15]. Новизна разработок защищена 19-ю авторскими свидетельствами на изобретение и патентами.

Исследования по использованию реакционной способности древесины в плитном производстве и при получении бумажно-картонной продукции на кафедре химической переработки древесины продолжаются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьева Т.В. Превращения компонентов лигноуглеводной матрицы в технологии древесноволокнистых плит: Дисс. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / БГТУ.- Мн., 1998.
2. Эриньш П.П. Исследование строения и деструкции лигноуглеводной матрицы древесины: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 05.21.03/АН Латв. ССР, Ин-т химии древесины.- Рига, 1978.
3. Алкснис А.Ф., Виестур У.Э., Треманис А.П. О химии древесины сегодня и завтра в Латвийской академии наук // Химия древесины. - 1992.- № 3, - С. 3-12.
4. Снопков В.Б., Сухая Т.В. Влияние некоторых факторов на эффективность применения сапропеля в производстве ДВП // Лесной журнал.- 1981.- № 4.- С. 86-90.
5. Сухая Т.В. Совершенствование процесса проклеивания в производстве древесноволокнистых плит // Плиты и фанера.- 1985.- № 4.- С. 21-31.
6. Сухая Т.В., Снопков В.Б., Маль С.С., Кац И.Л. Применение торфяного красителя для отделки древесноволокнистых плит // Плиты и фанера.- 1986.- № 2, С. 8-9.

7. Сухая Т.В. Применение катионных полиэлектролитов в производстве древесноволокнистых плит /Обзор.- М.: ВНИПИЭИлеспром, 1986.
8. Сухая Т.В. Повышение качества древесноволокнистых плит легким гидролизом древесноволокнистой массы //Лесной журнал.-1988.- № 3.- С.80-84.
9. Сухая Т.В. Применение надуксусной кислоты в производстве древесноволокнистых плит // Лесной журнал.- 1988.- № 4.- С. 81-84.
10. Соловьева Т.В., Шкирандо Т.П., Кац Л.И. Влияние химических добавок при размоле щепы на свойства плит типа МДФ // Материалы междунар. научно-техн. конф. 27-28 октября. БГТУ.- Мн., 1997.- С. 230-232.
11. Соловьева Т.В., Кац Л.И., Шкирандо Т.П. Модифицирование дефибраторной массы карбамидом // Труды БГТУ.- Сер.Ш.- 1988.- Вып. У1.- С. 98-103.
12. Соловьева Т.В., Кац Л.И. Химическая активация древесины раствором карбамида при производстве плит типа МДФ//Материалы междунар. научно-техн. конф. 17-18 ноября. БГТУ.- Мн., 1998.- С. 276-279.
13. Соловьева Т.В., Кац Л.И. Способ упрочнения плит типа МДФ//Материалы второго науч.-практ.семинара. 17-18 марта. ЛТА.- С.Петербург, 1999.- С. 61-63.
14. Solovyova T.V., Kats I.L. Manufacture of mdf plates//12 Konferenja Naukova Wydzalu Technologii Drewna SGGW "Technologia drewna – innowwacyjnosc badan w przemyśle i nauce". 17-18 listopada.- Warszawa, 1998.- S.305-309.
15. Соловьева Т.В., Куземкин Д.В. Модифицирование дефибраторной массы, предназначенной для бумажно-картонного производства // Материалы. Технологии. Инструменты.- 1999.- № 4.- С.85-87.