

2. Свердлов Л.Б. и др. Использование полиэлектролитных флокулянтов в процессе концентрирования дрожжевых суспензий// Биотехнология. -1989. -№ 1. -С.21.
3. Stratford M., Assinder S. Yeast flocculation: the Flo 1 and Flo 2 fenotypes//Yeast. -1991. -V.7, № 6. -P.559.
4. Toeda K., Kurane R. Microbial flocculant from *Alcaligenes cupridus* KT201//Agr.and Biol.Chem. -1991. -V.55, № 11. -P.2793.
5. Яремко З.М. и др. Флокуляция дисперсий водорастворимыми полимерами. 1.Кинетика образования флокул//Химия и технология воды. -1991. -Т.13, № 3. -С.220.

УДК 647.817-41

Т.В.Соловьева, доцент

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

Сообщение 2

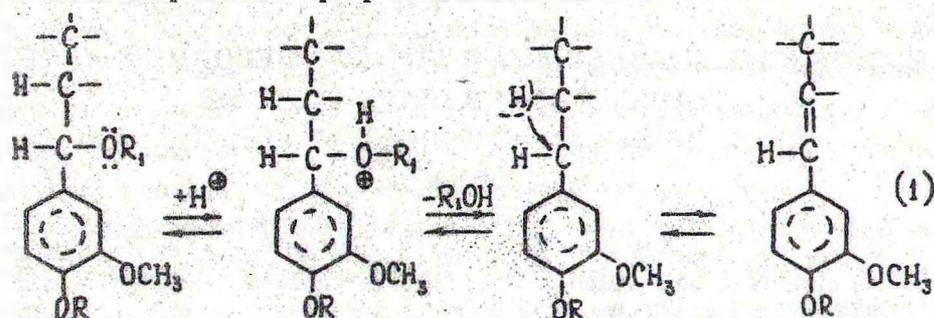
In the production of fibre board by the wet method, an examination was made of the acidic inactivation of lignin. Given herein, the methods of conversion: elimination, rare lacing, and condensation with formation of three dimensional nets.

Как известно, в кислой среде наряду с процессами деструкции, вызывающими повышение реакционной способности лигнина, имеют место конкурирующие с ними процессы конденсации, ведущие к образованию малореакционноспособных продуктов и укрупнению макромолекул.

О конденсации лигнина в процессе получения ДВП свидетельствует целый ряд фактов, установленных нашими экспериментальными исследованиями: потеря (от частичной до полной) растворимости в водном диоксиде близких природным препаратам лигнина Бьеркмана, обработанных по технологической цепочке; снижение суммарного выхода ароматических альдегидов из этих препаратов при их щелочном нитробензольном окислении, а также при таком же окислении образцов древесины и плит; науглероживание препаратов; сдвиг температуры перехода в область повышенных значений при исследовании изменений термопластических свойств препаратов лигнина Бьеркмана по мере ведения технологического процесса получения ДВП; сдвиг их гель-хроматографических кривых в область

меньших элюентных объемов. По мнению В.М.Резникова [1], разделяемому нами, реакции конденсации лигнина являются частным случаем более широкого спектра превращений лигнина в кислой среде. Эти превращения названы обобщающим термином "инактивация". Процесс кислотной инактивации состоит из превращений трех типов: 1 - элиминирования и редкой сшивки, 2 - конденсации с образованием трехмерной жесткой сетки, 3 - перестройки трехмерной сетки. Эта теория в свое время была убедительно поддержана Н.Н. Шорыгиной и в настоящее время практически не имеет противников.

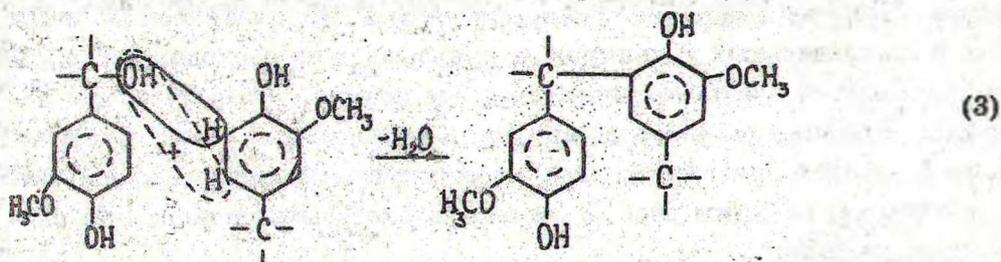
Трехступенчатая кислотная инактивация лигнина, по всей вероятности, имеет место при получении ДВП и начинается она реакцией элиминирования с разрывом α -C-O- связей.



Потеря при пропаривании древесины и в начальной стадии процесса горячего прессования плит п-окси-бензиловых спиртовых и этерифицированных гидроксидов с одновременным сохранением высокого выхода продуктов щелочного нитробензольного окисления указывает на протекание реакции в этих условиях по механизму E1, то есть с образованием α - β -двойной связи. На возникновение двойных связей указывают ИК-спектры препаратов лигнина Бьеркмана: в спектрах образца, подвергнутого пропариванию, появляется полоса при 965 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний транс-водорода в этиленовой группе. В спектре исходного лигнина Бьеркмана эта полоса отсутствовала. Дополнительным подтверждением вероятности данного направления превращений лигнина служит замеченный нами рост интенсивности поглощения в длинноволновой области УФ-спектра этих же препаратов.

Наряду с этим направлением реакций лигнина в начальных стадиях процесса получения ДВП происходит и редкая сшивка его макромолекул. Об этом свидетельствует появление в изолированных пре-

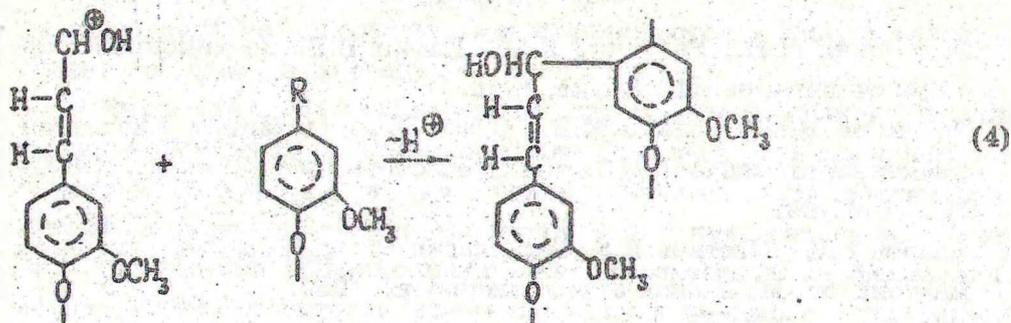
и, по нашему мнению, применимым к процессу получения ДВП является аналогия с процессом поликонденсации фенола с формальдегидом при образовании фенолоформальдегидных олигомеров. Впервые сходство этих процессов было отмечено Эрдманом, механизм превращения предложен Энквистом и Алфредсоном и позднее поддержан и уточнен Д.В.Тищенко. В настоящее время этот механизм поликонденсации лигнина в кислой среде носит название "конденсация по-Тищенко" и представляется в общем виде реакцией (3).



Известно [3], что взаимодействие фенолов с формальдегидом в кислой среде протекает быстро и дает неустойчивые фенолоспирты. Они конденсируются между собой или с другими молекулами фенола с образованием термопластичных олигомеров. Последние, сохраняя многие реакционные центры, вступают в дальнейшие взаимодействия, переходя в неплавкое и нерастворимое состояние.

Необходимо отметить, что в процессе получения ДВП измельченная до волокон и пластифицированная древесина находится в условиях слабокислой среды и среди фрагментов в макромолекулах лигнина значительную долю составляют группировки с замещенным 5-м положением в ароматическом ядре (для древесины лиственных пород). Это предопределяет сравнительно невысокую скорость протекания реакций поликонденсации лигнина с образованием сравнительно редко сшитой пространственной сетки.

Вполне вероятно, что именно вследствие этого лигнин на стадиях пропаривания и в начальной фазе горячего прессования сохраняет пластичность и способность набухать в органических растворителях. Приобретение лигнином при этом желтого цвета, переходящего в светло- и темно-красный, дает основание рассматривать участие в образовании С-С-связей и структурных фрагментов лигнина с сопряженной системой двойных связей, например, типа коричневого спирта (по реакции (4)).



В реакции конденсации при получении ДВП, несомненно, вступают и карбонильные группы. Именно они исчезали в первую очередь в проведенных нами ранее определениях изменений в содержании основных функциональных групп лигнина Бьеркмана, подвергнутого легкой кислотной обработке [3].

В слабокислой среде при повышенной температуре возможны и различные перегруппировки в макромолекулах лигнина, в том числе сопровождающиеся дегидратацией и трансформирующиеся в карбоний-катионы разного типа.

По окончании стадии сушки при горячем прессовании ДВП и на стадии термообработки в камере весьма вероятны перестройки шпигельных сетчатых структур с образованием полициклических группировок. Для этого есть все необходимые условия: высокая температура, кислая среда, продолжительность процесса. Такие структуры при окислении лигнина щелочным перманганатом обычно образуют бензолполикарбоновые кислоты, выход которых возрастает с жесткостью обработки. Для условий термообработки плит в камере наличие таких превращений было показано в свое время Фрейденбергом, Геллерштедтом и Гирером.

В реакции шпигельки и конденсации наряду с лигнином вовлекаются и другие компоненты лигноуглеводной матрицы, несущие активные функциональные группы. При этом наряду с С-С-связями образуются новые эфирные связи. Эти реакции несомненно участвуют в образовании прочного и водостойкого плитного материала из разрозненных древесных волокон.

Преобразования гемецеллюлозной части древесины в производстве древесноволокнистых плит предполагается рассмотреть в последующих сообщениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина.-М.: Наука, 1976.
2. Резников В.М., Сенько И.В., Сухая Т.В. Механизм кислотной инактивации лигнина//Химия древесины-Рига: Зинатне, 1968.- №2. -С.67-69.
3. Азаров В.И., Цветков В.Е. Технология связующих и полимерных материалов.-М.:Лесная промышленность, 1985.

УДК 678.046.3

Р.М.Долинская, вед.н.сотр.;

Е.И.Родионова, инженер

**ПРИМЕНЕНИЕ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТОК ПРОИЗВОДСТВА
ФЕРРОСИЛИЦИЯ В РЕЦЕПТУРЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ**

The waste has been proposed as filling for rubber. Physical and mechanical characteristics of rubbers with waste are the same in many respects as those of rubbers with industrial ingredients.

В производстве резин минеральные наполнители играют важную роль. В последние годы тенденция расширения ассортимента минеральных наполнителей обусловлена комплексом как чисто технических, так и экономических причин. Резкое увеличение спроса на минеральные наполнители совпало с уменьшением запасов традиционных природных наполнителей. Важнейшим источником восполнения потребностей в минеральных наполнителях могут стать наполнители, полученные на основе отходов различных химических производств.

В [1] рассмотрены некоторые направления использования твердых отходов многих промышленных предприятий Республики Беларусь в качестве ингредиентов для изготовления резинотехнических изделий (РТИ) различного назначения.

В данной работе изучена возможность использования пыли газоочисток производства ферросилиция (ферросил) в рецептуре эластомерных композиций.

Ферросил образуется в качестве отхода на алюминиевых заводах и на заводах ферросплавов при выплавке ферросилиция. Этот отход частично используют для производства жидкого стекла и шлакоблоков, а также в качестве компонента цемента. Однако огромные коли-