

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНОЙ МАТРИЦЫ
ДРЕВЕСИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ
Сообщение I

Химизм процесса образования древесноволокнистых плит (ДВП), включающий обобщение реакций основных компонентов древесины на технологических стадиях, изложен весьма скудно в известных публикациях, в том числе учебных пособиях и монографиях. Это обусловлено и малочисленностью проведенных ранее экспериментальных исследований, и отсутствием единства взглядов на природу превращений в древесине и их роль в образовании плит. В современных условиях, когда действующее промышленное оборудование морально и физически устарело, когда все острее ощущается дефицит сырья и энергоресурсов, знание сущности процесса образования ДВП приобретает особую актуальность. Именно на этой основе становится возможным целенаправленно совершенствовать технологию ДВП, не прибегая к существенным затратам и реконструкции. Этой проблеме были посвящены длительные и разносторонние исследования в Белорусском технологическом институте. Ряд способов, активирующих компоненты лигноуглеводной матрицы древесины на стадиях технологического процесса производства ДВП и в системах водооборота, уже нашли практическое промышленное применение.

При рассмотрении химизма процесса образования ДВП в качестве рабочей гипотезы о строении вещества древесины принимаем модель, разработанную П.П.Эриньшем [1] на основе закономерностей строения и свойств поперечно-сшитых полимеров и их систем. Рассматриваем древесину как полимерную композицию, состоящую из целлюлозной арматуры, внедренной в аморфную матрицу, образованную лигнином и целлюлозными полисахаридами - гемичеселлюлозами. По мнению П.П.Эриньша, недавно убедительно подтвержденному работой [2], лигнин и полисахариды являются не полностью совместимыми полимерами. Поэтому в клеточной стенке древесины существуют микрообласти, состоящие только из одного компонента и из переходного слоя между ними, в котором осуществляются связи между лигнином и полисахаридами (рис.)

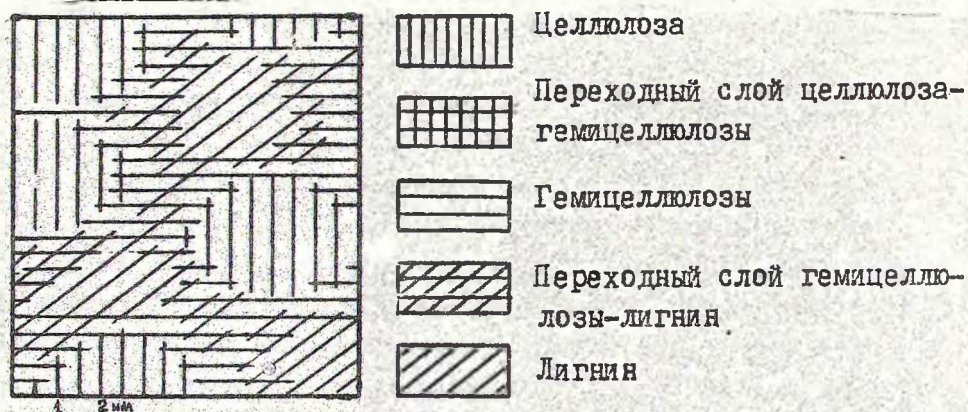


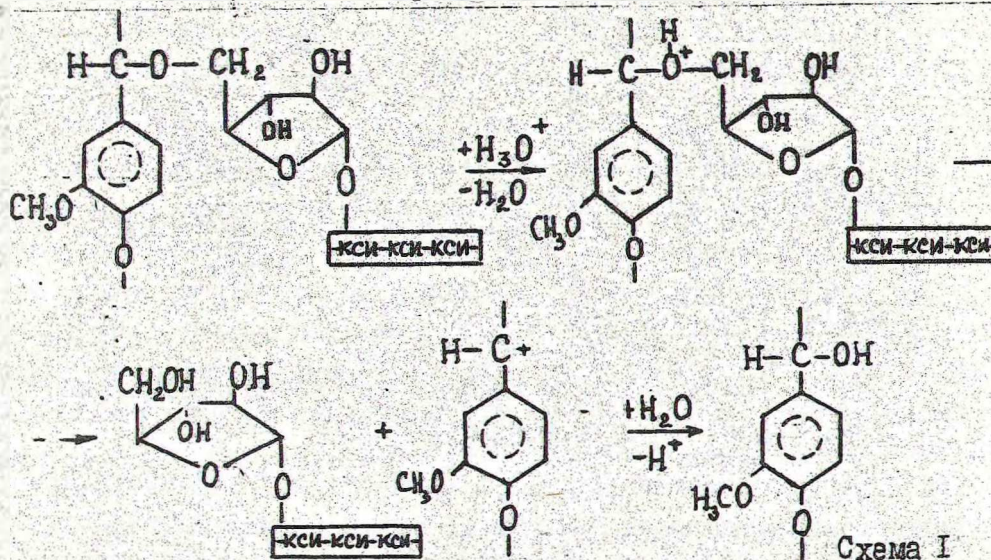
Рис. . Условная схема строения вещества древесины вторичной клеточной стенки

В формировании пространственной структуры микрогетерогенной лигноуглеводной матрицы, наряду с силами физического взаимодействия и водородными связями, большую роль отводят [1] сетке, образуемой валентными лигноуглеводными связями, также как и сетке, образуемой за счет собственно лигнина и гемицеллюлоз.

По нашему мнению, в переходных слоях следует ожидать первоочередных, особенно значительных химических превращений вещества древесины в процессе образования плит из разрозненных древесных волокон: именно они оголяются в процессе дефибраторного размола щепы, составляющие их компоненты аморфны, легко пластифицируются, они связаны между собой быстро разрушаемыми ковалентными связями. Эти связи с своим большинстве являются либо сложноэфирными, образованными карбоксильными группами глюконовых звеньев гемицеллюлоз и гидроксильными группами лигнина либо простыми эфирными. Последние возникли вследствие присоединения гидроксидов различных звеньев моносахаридов в полисахаридных цепях к активным группировкам лигнина (бензилгликозидные, арилгликозидные, полуацетальные связи) [3, 4].

Как известно, простые эфирные связи обладают способностью гидролизироваться разбавленными кислотами, и особенно легко - находящиеся в α -положении к бензольному ядру лигнина. В связи с тем, что процесс получения ДВП протекает в слабокислой среде, в присутствии воды и под действием повышенной и высокой температуры, реакция гидролитического расщепления

связей типа бензилового простого эфира в лигноуглеводном комплексе (ЛУК) весьма вероятна (сх. I).



Эти реакции гидролитической деструкции лигноуглеводных связей должны привести к фрагментации ЛУК древесины с появлением в реакционной смеси фрагментов лигнина и олиго- и моносахаридов с дополнительными гидроксильными группами - фенольными и алифатическими.

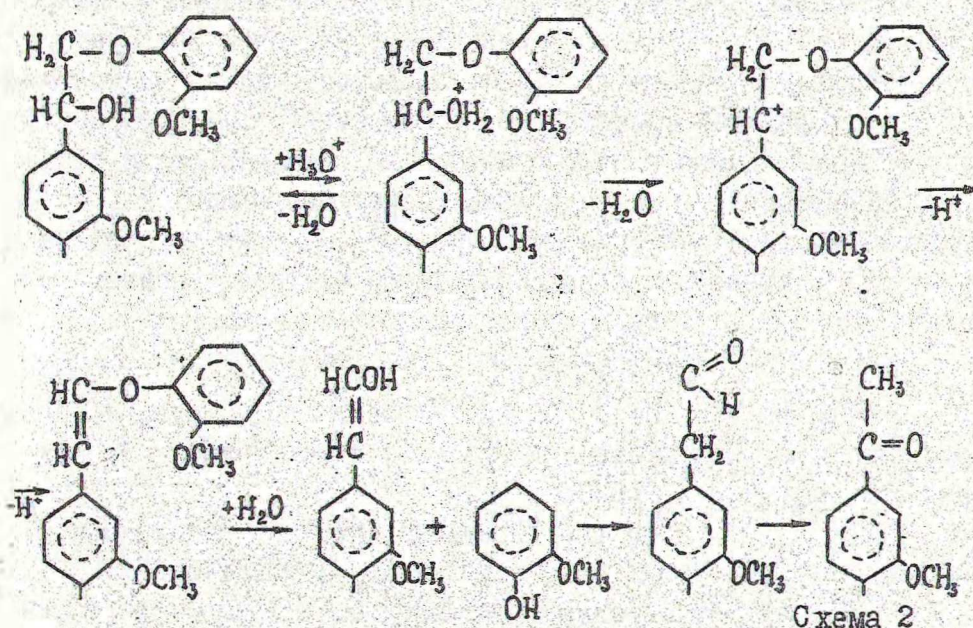
Выполненные нами экспериментальные исследования с привлечением образцов древесины (лиственных пород), полупродуктов, отобранных с каждой технологической стадии, близких природным препаратам лигнина и ЛУК (выделенных по методу Браунелла) и гемицеллюлоз (выделенных по методу Уайза) подтвердили высказанное суждение.

В каждом из отобранных по мере изготовления плит образцов сточных вод были найдены фрагменты лигнина и ЛУК с различной молекулярной массой и полидисперсностью. Идентифицированы и содержащиеся в водах продукты деструкции полисахаридов в виде олиго- и моносахаридов. Присутствовали в водах также продукты глубокого расщепления компонентов древесины, такие, как низкомолекулярные органические кислоты, фурфурол, формальдегид.

В твердых препаратах лигнина и ЛУК, обработанных в условиях получения ДВП, был обнаружен рост содержания фенольных и алифатических гидроксидов.

Различное количество веществ, определяемых как лигнин, найденное в дефибраторных, подсеточных и прессовых водах, может быть также результатом перехода в раствор периферийных, низкомолекулярных фрагментов полумолекулы лигнина и образовавшихся при гидролитическом расщеплении связей между фенилпропановыми структурными единицами. К таким связям относятся α - и β -арилалкильные простые эфирные связи, расщепление которых описывали многие исследователи даже при действии на древесину воды при повышенной температуре без добавок катализатора. Поскольку на долю β -эфирной связи приходится от 30 до 40% всех связей между мономерами лигнина [3], именно ее разрыв наиболее представлятелен для процесса фрагментации собственно лигнина.

Одно из возможных направлений сольволитического расщепления связей показано на сх. 2 [4].



Для реакций такого рода при наличии свободной γ -гидроксильной группы в макромолекуле лигнина характерно ее отщепление в виде формальдегида с одновременным образованием α - β -двойной связи за счет реакции элиминирования воды. Непосредственным определением наличия в образцах древесины и полупродуктов формальдегида (по методу WKI) нам удалось установить увеличение его содержания с 3,3 мг/100г (в исходной древесине) до 5,2 мг (в пропаренном волокне) и до

8,2 мг (в прессованной плите). Столь значительная разница в содержании формальдегида не может быть объяснена показанной нами реакцией деметоксирования лигнина и гемицеллюлоз. Изменение цвета препаратов лигнина и ЛУК по мере ведения технологического процесса указывало на возникновение в макромолекулах сопряженной системы двойных связей. Их ИК-спектры показали рост характеристических полос поглощения валентных колебаний C=O групп, появление и усиление деформационных колебаний C=C связей.

Гидролитическое расщепление лигноуглеводных и лигниновых эфирных связей, как видно из представленных схем, приводит к образованию во фрагментах активных функциональных групп, прежде всего гидроксильных, карбонильных и двойных связей, а также высокореакционноспособных соединений — оксониевого иона и карбокатиона.

Функциональные группы и соединения, активирующие макромолекулы лигнина в кислой среде при повышенной температуре, легко вступают в реакции сшивки, полимеризации и поликонденсации. Эти реакции способствуют образованию плотного, прочного и водостойкого плитного материала. Наличие конденсационных превращений лигнина в процессе образования ДВП было показано в наших исследованиях. Обсуждение этих материалов, также как и превращений полисахаридной части древесины, предполагается представить в последующих сообщениях,

ЛИТЕРАТУРА

1. Эриш П.П. Исследование строения и деструкции лигноуглеводной матрицы древесины//Дисс.на соиск.учен.степ. доктора хим.наук.-Рига, 1978.
2. Скребец Т.Э. и др. Термодинамическая совместимость компонентов древесины//Химия древесины.-1992.№-5,с. 3-II.
3. Фенгель Д.,Вегенер Г. Древесина.М.:Лесная пр-сть,1988.
4. Аникеенко Т.С., Матусевич Л.Г., Сенько И.В., Резников В.М. Исследование механизма расщепления β -эфирной связи димерных моделей лигнина в кислой среде//Химия древесины.- 1976.- № 4, с. 34-37.