

produkty lignina scharidov v bukovom predhydrolysate // Výsk. pr. odboru pap. a celul.— 1977.— 22.— 25—31. [6]. European Federation of Associations of Particleboard Manufacturers (FESYP), Formaldehyde Bestimmung bei Spanplatten, FESYP, Giessen, 1975. [7]. Kellner M. Meranie uvolneného formaldehydu z vrstvených materiálů // Drevo.— 1980.— Ročník 35, n. 6.— S. 163—166. [8]. Marutzky R., Mehlhorn L., May H.-A. / Holz als Roh und Werkstoff.— 1980.— N 9.— S. 329—335. [9]. Meyer B. Urea-Formaldehyde Resins. Addison-Wesley, Reading, Mass, 1979. [10]. Riehl G. Zur Herstellung von Spanplatten mit Formaldehydarmen // Holztechnologie.— 1985.— 26, N 4.— S. 206—209. [11]. Roffael E. Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen, DRW, Stuttgart, 1982. [12]. Stamm A. S. Wood and Cellulose Science.— Ronald Press Company.— New-York, 1967.

Поступила 17 декабря 1987 г.

УДК 674.817-41

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ ЛЕГКИМ ГИДРОЛИЗОМ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

Т. В. СУХАЯ

Белорусский технологический институт

Процесс превращения древесины в древесноволокнистые плиты (ДВП) характеризуется комплексным термомеханическим воздействием на ее вещество на отдельных технологических стадиях: при размоле щепы с предварительным пропариванием, горячем прессовании плит и термообработке их в камере. В мокром способе получения плит активно участвует вода. Параметры процессов вызывают глубокие структурные и химические превращения основных компонентов древесины, обеспечивающие получение прочного и водостойкого материала. Сущность этих превращений на протяжении ряда лет изучали в Ленинградской лесотехнической академии [6, 8, 9, 12, 16], ВНИПОбумпром [3], зарубежные исследователи [17, 18], в Белорусском технологическом институте [13—15].

Анализ литературных сведений и проведенные нами исследования позволяют высказать определенное мнение об основных направлениях превращений лигнина и углеводов при получении ДВП мокрым способом. В этом процессе первоочередное значение, вероятнее всего, имеет расщепление лигноуглеводных связей древесинного вещества, сопровождающееся образованием новых функциональных групп, способных участвовать в реакции сшивки. Лигнин претерпевает внутри- и межмолекулярную деструкцию за счет реакций гидролиза, окисления и низкотемпературного пиролиза с образованием также новых активных групп. При этом образуются олигомерные и низкомолекулярные продукты, выполняющие функцию клея горячего отверждения. Конденсация лигнина в условиях получения ДВП протекает через стадию элиминирования с образованием углерод-углеродных и эфирных связей.

Гемицеллюлозы при получении ДВП мокрым способом подвержены главному образом гидролизу. Для проявления их клеящих свойств необходимо, чтобы процесс гидролиза протекал до олигомерных фрагментов и чтобы создавались условия для полимеризации продуктов их деструкции.

Наблюдаются высокая лабильность превращений лигнина и гемицеллюлоз и конкурентный характер деструктивных и полимеризационно-поликонденсационных реакций.

На основании вышеизложенного, логично заключить, что для получения высококачественных ДВП требуется вести технологический процесс в условиях, обеспечивающих первоначально повышение реакционной способности лигнина и гемицеллюлоз, а затем — их поликон-

денсационные и полимеризационные превращения. При этом целлюлоза — основной армирующий компонент ДВП — должна оставаться мало измененной.

Такое действие может вызвать слабый раствор серной кислоты. Серную кислоту часто вводят в древесноволокнистую массу из древесины преимущественно лиственных пород для создания требуемого проклеиванием значения рН. Опыт работы цехов ДВП-1 и ДВП-2 ПО Бобруйскдрев показал, что при создании условий для отлива ковра из массы, подвергнутой воздействию серной кислоты, качество ДВП значительно повышается [1].

Основной критерий выбора параметров такого воздействия на древесину лиственных пород в производственных условиях — содержание РВ в подсеточных водах [11]. Оно должно быть в пределах 0,15... 0,25 % (в обычных условиях эта величина не превышает 0,1 %). Для повышения эффекта прочности и водостойкости плит при введении в древесноволокнистую массу серной кислоты последнюю вводят в машинный бассейн, а не в ящик непрерывного проклеивания (как это принято). В бассейне масса самопроизвольно выдерживается с кислотой в течение примерно 40 мин перед выходом ее на сетку отливной машины; при этом рН среды зависит от температуры и для 70 °С составляет 4,9—5,0; при 60 °С — 4,6—4,8; при 50 °С — 4,0—4,3. Повышение параметров вызывает деструкцию волокон и связанную с этим потерю прочности плит и пятна на их поверхности, понижение не дает положительного эффекта.

Условия работы цеха ДВП-1 ПО Бобруйскдрев были воспроизведены нами совместно с работниками предприятий в цехах ДВП ПО Витебскдрев и Астраханского ЦКК и также дали положительные результаты.

В табл. 1 приведены данные промышленных испытаний в ПО Витебскдрев.

Таблица 1

Влияние обработки массы раствором серной кислоты на физико-механические показатели ДВП

Образец	рН массы	Физико-механические показатели						
		Сопроотивление изгибу, МПа		Водопоглощение, %		Набухание, %		
		Предел	Среднее значение	Предел	Среднее значение	Предел	Среднее значение	
Контрольный	1	4,35	41,0... 46,0	42,0	25,9... 28,6	28,1	18,8... 19,2	18,9
	2	4,30	40,0... 42,4	41,4	23,6... 28,2	28,2	16,4... 20,3	18,9
Опытный	3	4,65	42,6... 51,2	45,1	22,0... 32,0	29,7	14,3... 18,1	17,7
	4	4,90	44,6... 52,3	45,8	20,3... 29,5	28,0	17,1... 20,8	20,0
	5	4,50	41,3... 46,6	44,8	24,3... 27,2	25,0	17,3... 20,8	20,0
	6	4,75	42,9... 45,9	45,9	26,1... 29,7	29,5	16,1... 18,9	18,5
	7	4,85	47,5... 55,6	51,2	21,3... 28,4	27,6	14,3... 19,1	18,1

В качестве контрольных были приняты средние значения показателей качества плит, отобранных в промышленной линии за 2 ч (контр. 1) и непосредственно перед началом опытов (контр. 2). При этом цех работал в типичном режиме. Температура массы составила 58... 62 °С. Во время опытов режим работы промышленной линии не изменился, за исключением места подачи серной кислоты: при отборе контрольных образцов плит 2 %-й раствор серной кислоты подавали в ящик непрерывного проклеивания, при отборе опытных образцов — в машинный бассейн сначала через переливное отделение ящика непрерывного проклеивания (образцы 3, 4, 5), затем в

массопровод после рафинатора (образцы 6, 7). Образцы для анализа отбирали через каждые 2 ч работы цеха. Продолжительность воздействия серной кислоты зависела от емкости массного бассейна, который был заполнен полностью, и массу вырабатывали в течение 40 мин; рН массы регулировали количеством подаваемой серной кислоты. В табл. 1 приведены также фактически полученные значения рН массы, определенные непосредственно перед выходом ее на сетку отливной машины.

Из данных табл. 1 видно, что качество ДВП, получаемых из древесноволокнистой массы, выдержанной с кислотой, выше, чем из массы, полученной в аналогичных условиях, но без выдержки.

Ряд авторов считают [11], что положительный эффект легкого гидролиза массы определяется способностью гемицеллюлоз лиственной древесины в вышеуказанных условиях частично гидролизоваться с переходом в гидролизат отдельных фракций в виде олигосахаридов, декстринов и моносахаридов. В процессе отлива и формирования ковра они осаждаются на древесных волокнах и при прессовании и термообработке отверждаются, выполняя функцию связующего. Выполненные нами исследования показали, что механизм воздействия серной кислоты на древесные волокна в этих условиях еще более сложен.

При проведении этих исследований из древесины березы (*Betula verrucosa* Ehrh.) были получены препараты близкого природному лигнину Пеппера (диоксанлигнина, выделенного в атмосфере азота (ДЛА) [10] и гемицеллюлоз, выделенных по методу Уайза. Препараты были суспендированы в водном растворе серной кислоты при рН 4,3 и температуре 50 °С и выдержаны в течение различных периодов времени. Полученные образцы были подвергнуты соответствующему анализу.

Данные о влиянии длительности обработки на изменения гемицеллюлоз представлены на рис. 1, из которого видно, что с продолжительностью воздействия раствора серной кислоты на гемицеллюлозы

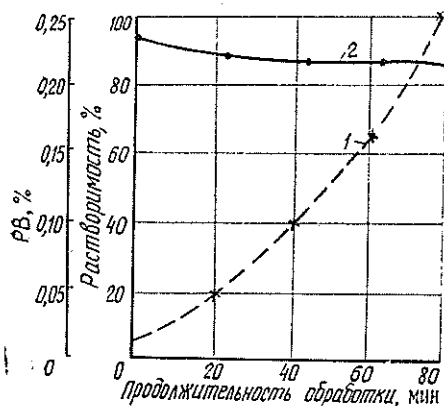


Рис. 1. Влияние продолжительности обработки на изменения гемицеллюлоз: 1 — содержание РВ в гидролизатах; 2 — растворимость препаратов в процессе обработки

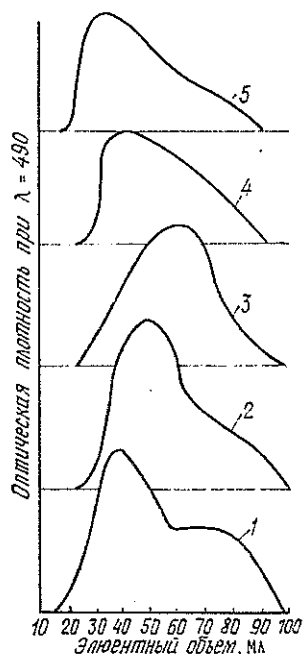


Рис. 2. Гель-хроматограммы препаратов гемицеллюлоз: 1 — исходный; 2 — обработанный в течение 20 мин; 3 — 40; 4 — 60; 5 — 80 мин

интенсивно возрастает содержание РВ в гидролизатах, а их растворимость при обработке снижается. ИК-спектры всех препаратов оказались совершенно идентичными, а гель-хроматограммы — подобными (рис. 2). На гель-хроматограммах, полученных по методике [2], наблюдается лишь небольшой сдвиг максимума поглощения в сторону боль-

ших элюентных объемов при обработке в течение 20 и 40 мин и в сторону меньших элюентных объемов — при 60 и 80 мин. Это может свидетельствовать в первом случае о некоторой деструкции гемицеллюлоз, а во втором — их реверсии или полимеризации. Из этого следует, что в условиях легкой кислотной обработки древесины глубоких структурных изменений гемицеллюлоз не происходит. Вероятнее всего, от их макромолекул отщепляются наиболее подвижные концевые группировки и боковые ответвления.

Таблица 2

Влияние легкой кислотной обработки ДЛА на его химические изменения

Показатели	Значения показателей в препаратах ДЛА	
	исходных	обработанных серной кислотой
Общее количество гидроксильных групп, %	8,07	3,40
Содержание фенольных гидроксильных групп, %	1,29	1,29
не сопряженных с карбонильной, %	0,042	0,014
сопряженных с карбонильной, %	1,248	1,266
Содержание алифатических гидроксильных групп, %	6,78	3,82
Среднемассовая молекулярная масса \overline{M}_w	4 885	6 950
Среднечисловая молекулярная масса \overline{M}_n	895	4 265
Полидисперсность	5,45	1,63
ВООП в ИК-спектрах в области частот, см ⁻¹		
3 200 . . . 3 600	1,07	1,57
1 720 ± 5	0,38	0,37
1 220 ± 1	0,26	0,37

В табл. 2 приведены данные анализов препаратов ДЛА до аналогичной обработки серной кислотой и после нее в течение 40 мин. Определение гидроксильных групп проведено по методике [4], гель-хроматографические исследования — [5], ИК-спектроскопия — [7]. Из данных табл. 2 видно, что при легкой кислотной обработке лигнина существенно изменяется, претерпевая преимущественно конденсационные превращения, так как содержание гидроксильных групп в нем уменьшается, а молекулярная масса увеличивается.

При этом структура лигнина становится более однородной (снижается полидисперсность), а сила водородных связей, судя по поглощению в длинноволновой области ИК-спектров, увеличивается.

Таким образом, легкая кислотная обработка древесноволокнистой массы в условиях производства ДВП повышает реакционную способность как гемицеллюлоз, так и лигнина, в результате чего улучшаются физико-механические показатели плит.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. с. 638485 СССР. Способ изготовления древесноволокнистых плит / А. А. Санчуковский, Л. И. Рыжук, Н. К. Барковский и др. // Открытия. Изобретения.— 1978.— № 47.— С. 46. [2] Артемьева И. С., Шарков В. И., Леванова В. П. Исследование продуктов реверсии глюкозы методом гель-хроматографии // Хроматографический анализ в химии древесины.— Рига, 1975.— С. 3—9. [3] Гальпер Г. Е., Василевская Г. К., Цыпкина М. Н. Изменения химического и углеводного состава древесины при изготовлении древесноволокнистых плит // Тр. ВНИИПа.— 1967.— № 53.— С. 204—225. [4] Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Телышева Г. М. Методы определения функциональных групп лигнина.— Рига: Зинатне, 1975.— С. 53—56. [5] Исследование полидисперсности лигнина Бьеркмана / А. Д. Алексеев, В. М. Резников, Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов // Хи-

мия древесины.— Рига, 1969.— № 4.— С. 49—50. [6]. Казаченко Л. М. Исследование процесса горячего прессования древесноволокнистых плит: Дис... канд. техн. наук.— Л., 1972. [7]. Карклинь В. Б., Охерина Е. Э. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. IX. Начальные положения количественной интерпретации ИК-спектра березовой древесины // Химия древесины, Рига.— 1975.— № 4.— С. 49—58. [8]. Ласкеев П. X., Липцев Н. В., Грошева Н. А. Химические и физико-химические изменения древесины сосны при дефибраторном размоле // Целлюлоза, бумага и картон: Реф. инф.— 1973.— № 5.— С. 8—9. [9]. Леонovich А. А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит.— Л.: ЛГУ, 1978.— С. 26—30. [10]. О диоксанлигнине, выделенном в атмосфере азота / В. М. Резников, Т. В. Сухая, Л. Г. Матусевич, И. В. Сенько // ЖПХ.— 1967.— Т. 40. № 6.— С. 1397. [11]. Сакович Н. И., Рыщук Л. И. Производство древесноволокнистых плит из древесины лиственных пород с введением операции предгидролиза // Плиты и фанера: Экспресс-информ.— ВНИПИЭИлеспром, 1977.— Вып. 13.— С. 12. [12]. Солечник Н. Я. Производство древесноволокнистых плит.— М.: Лесн. пром-сть, 1963.— 338 с. [13]. Сухая Т. В. Пиуновская Л. П., Снопкова Т. А. Исследование изменений компонентов древесины при производстве древесноволокнистых плит // Рациональное и комплексное использование лесных ресурсов: Тез. докл. на всесоюз. конф.— М., 25—26 ноября 1980.— С. 186. [14]. Шкирандо Т. П., Сухая Т. В., Резников В. М. Влияние влажности ковра на химические изменения древесины при производстве древесноволокнистых плит // Химия древесины.— Рига, 1983.— № 6.— С. 90—93; 1986.— № 3.— С. 101—103. [15]. Шкирандо Т. П., Сухая Т. В., Резников В. М. Химические изменения древесины в процессе горячего прессования древесноволокнистых плит полусухого формирования // Лесн. журн.— 1986.— № 2.— С. 90—93. (Изв. высш. учеб. заведений). [16]. Эльберт А. А., Дорохова О. В. Карамелизация углеводов в условиях прессования древесноволокнистых плит // Химия древесины.— 1983.— № 2.— С. 48—51. [17]. Runkel R. O., Wilke K. D. Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz // Holz Roh- und Werkstoff.— 1951.— Jg. 9.— S. 41—51. [18]. Spalt A. Howard. Chemical changes in wood associated with wood fiberboard manufacture // Wood technology: Chemical aspects. Ed. Joldistein.— 1977.— Sec. 43.

Поступила 10 сентября 1987 г.

УДК 676.53.7 + 676.43.3

ВЛИЯНИЕ ВИДА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА КАРТОНА ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКОСТЕЙ

А. В. КАНАРСКИЙ, Н. В. ПЛАТИЦЫНА, Д. М. ФЛЯТЕ

Марийский филиал ВНИИБ ВНПОбумпрома
Ленинградская лесотехническая академия

Баромембранные процессы экономически целесообразно внедрять в различные отрасли промышленности, предварительно очистив жидкости путем фильтрации через пористые перегородки: ткани, сетки, керамику и т. д. Эти перегородки, называемые предфильтрами, должны отвечать определенным требованиям: эффективно задерживать посторонние частицы при достаточно высокой производительности фильтрации и сроке службы предфильтра, сохранять свою механическую прочность при подготовке и эксплуатации, быть биологически инертными.

Известно, что из целлюлозы изготавливают бумагу и картон с разнообразными физико-механическими свойствами, в частности, с различной пористостью [4]. Кроме того, целлюлоза — биологически инертное вещество. В настоящей работе рассмотрено влияние вида целлюлозы и способа ее обработки на физико-механические и фильтрующие свойства картона, предназначенного для предварительной очистки растворов медицинских препаратов. Специфические требования к этому материалу — биологическая инертность, а также способность задерживать посторонние включения размером 3 мкм при скорости фильтрации не менее 1500 дм³/мин · м². Картон должен иметь толщину 0,5... 0,8 мм, быть пригодным к механической переработке — изготов-