

УДК 674.817.41

Т. В. Долголикова, Г. М. Дмитриев,
А. П. Шишкина
(Ленинградская лесотехническая
академия им. С. М. Кирова)

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДРЕВЕСИНЫ С ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ

Развитие производства древесноволокнистых плит связано с расширением ассортимента и повышением качества выпускаемой продукции. Показатели качества плит регулируются выбором технологических параметров производства, соответствующих сырью и клеям, зависят от величины контактной поверхности волокна и характера межволоконных связей, образующихся в период пьезотермического воздействия на волокнистый ковер. Более высокая прочность плит получается при использовании клеев или полифункциональных соединений, способных реагировать с функциональными группами волокна, в процессе прессования. Изучение химических процессов, протекающих в период

изготовления плит, определение характера межволоконных связей, а также компонента древесины, наиболее химически активного в этот период, является актуальной задачей.

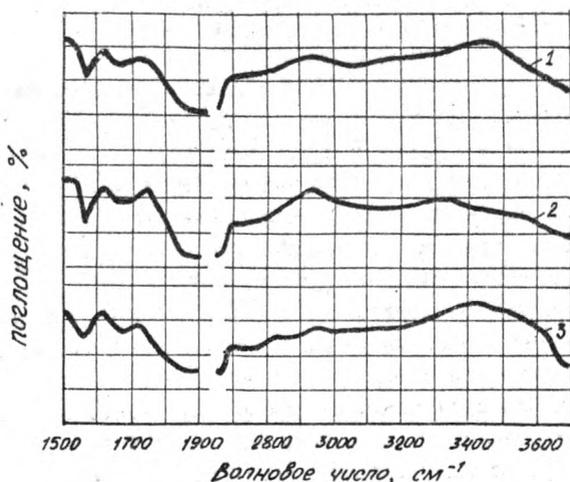
Высшие жирные кислоты, а также их димерные производные (ДЖК) в условиях изготовления древесноволокнистых плит связываются с волокном сложноэфирной связью. Это заключение было основано на следующих фактах. Большая часть свободных кислот эфирного экстракта, содержащаяся в природном волокне, не извлекается эфиром после прессования и термовакуалки. После обработки волокна спиртовым раствором щелочи свободные кислоты, входящие в состав эфирного экстракта, удается извлечь из плиты почти полностью, за исключением небольшой части, которая могла разложиться при тепловых обработках [1].

При применении ДЖК резко повышается прочность и снижается водопоглощение и набухание плит. Так при добавлении 6 % ДЖК от массы волокна, плиты плотностью 1100 кг/м^3 и толщиной 3-6 мм имеют разрушающее напряжение при статическом изгибе 90-95 МПа, водопоглощение за 24 ч. + не более 9-12 %. Для плотности 700 кг/м^3 и толщины 10 мм - 35 МПа и 18 % соответственно [2].

Настоящая работа предпринята с целью определения компонента древесины, реагирующего с ДЖК в процессе технологии изготовления плит. Как было определено ранее [1], сложноэфирные связи между ДЖК и древесиной появляются уже после горячего прессования при температуре греющих плит 220°C и продолжительности 3-6 мин. После удаления из пресса для завершения процесса этерификации необходима термовакуалка в течение 4 ч. при 170°C , а в некоторых случаях, при использовании волокна из одоровой свежесрубленной древесины хвойных пород, достаточно выдержки плит при комнатной температуре в течение месяца. Этерификация углеводов протекает при более жестких и длительных режимах, поэтому следовало предположить участие в этом процессе лигнина. Для изготовления опытных образцов плит использовали дефибраторное волокно и холоцеллюлозу, которую получали методом с перуксусной кислотой [3] из соснового и березового дефибраторного волокна. Подготовленное волокно смешивали с ДЖК или талловым маслом в коли-

честве 9 % от веса волокна. Плиты изготавливали по ранее разработанному режиму, соответствующему условиям образования сложноэфирной связи. Холоцеллюлозу исследовали после прессования, предварительно измельчив и проэкстрагировав серным эфиром. Плиты из дефибраторного волокна после измельчения и экстракции эфиром для выделения лигнина обрабатывали 72-процентной серной кислотой.

Выделенный лигнин и холоцеллюлозу подвергали спектральному анализу. ИК-спектры снимали в КВч (0,004 г исследуемого вещества в 1,2 г КВч) на спектрофотометре UR-20.



ИК-спектры лигнина из древесноволокнистых плит, изготовленных из соснового дефибраторного волокна: 1 - лигнин из плиты с добавлением таллового масла; 2 - лигнин из плиты с добавлением ДЖК; 3 - лигнин из контрольной плиты

Из литературных данных известно, что для ИК-спектров стеаратов целлюлозы в отличие от ИК-спектров целлюлозы характерно значительное уменьшение поглощения в области 3200-3600 см⁻¹, появление пика у 1735-1750 см⁻¹ за счет

карбоксильных групп стеариновой кислоты, усиление поглощения у 1465 см^{-1} , соответствующего деформационным колебаниям метиленовых групп [4].

Спектры плит из холоцеллюлозы с ДЖК отличались от контрольных небольшим увеличением пика в области 1750 см^{-1} . Поскольку в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ и 1465 см^{-1} изменений по сравнению с контролем не обнаружено, это различие следует отнести за счет окислительных изменений холоцеллюлозы. ИК-спектры лигнина, выделенного из плит, имели определенные отличия от контрольных, позволяющие полагать наличие связи жирных кислот с лигнином. Падает интенсивность полосы поглощения в области 3435 см^{-1} со смещением максимума поглощения к 3600 см^{-1} у лигнина из плиты с талловым маслом. И еще более падает у лигнина из плит с ДЖК, что свидетельствует об ослаблении водородных связей. Причина этого — присоединение кислот с длинной цепью. Поскольку в составе ДЖК в два раза больше реакционноспособных карбоксильных групп, чем в талловом масле, то и изменения более интенсивны. Подобные изменения спектральных линий характерны для целлюлозы, этерифицированной стеариновой кислотой.

Лигнин контрольной плиты имеет небольшой пик у 2950 см^{-1} , который связывает с валентными колебаниями СН-групп [5], а так же с симметричными и асимметричными колебаниями CH_2 [6]. У лигнина из плиты с талловым маслом интенсивность пика возрастает на значительно большую величину. В этой же пропорциональности растет полоса поглощения карбонилв (у 1735 см^{-1}) и усиливается полоса поглощения у 1465 см^{-1} —область ножничных деформационных колебаний метиленовых групп. Изменения в спектрах свидетельствуют о возникновении сложноэфирных связей между лигнином и карбоксильными группами проиеводных жирных кислот. О присоединении жирных кислот можно судить и по увеличению выхода лигнина из плит по сравнению с контрольными (см. таблицу). Увеличение выхода соответствует количеству введенных в плиты жирных кислот. Наблюдается значительное падение количества метоксильных групп в лигнине. Аналогичные результаты были опубликованы Б.К.Красноселовым [7] и В.М.Никитиным [8]. В.М.Никитин связывает снижение

Электронный архив УГЛТУ

Влияние димерных производных жирных кислот на количество лигнина и метоксильных групп в древесноволокнистых плитах

Состав сырья	Содержание компонентов древесины		
	вещества, экстрагируемые эфиром, % от массы плиты	лигнин, % от массы плиты	метоксилы в лигнине, % от массы лигнина
Березовое дефибраторное волокно, 94 %	0,53	21,7	17,4
Березовое дефибраторное волокно, 85 %; ДЖК, 9 %	0,20	28,3	10,5
Сосновое дефибраторное волокно, 94 %	0,67	22,6	19,9
Сосновое дефибраторное волокно, 85 %; ДЖК, 9 %	0,45	31,4	12,7

количества метоксильных групп с процессом этерификации лигнина и поликонденсацией с другими нелигнинными веществами. По-видимому, в первую очередь этерифицируется гидроксил пропановой цепи лигнина, находящийся в α -положении к бензольному ядру.

Выводы

Исследования показали, что в плитах с жирными кислотами увеличивается содержание лигнина, уменьшается количество метоксильных групп в нем. На инфракрасных спектрах волокна наблюдается значительное изменение интенсивности полосы поглощения связанных гидроксильных групп. На основании этого делается

включение, что в период прессования ч термовакалки древесноволокнистых плит высшие жирные кислоты вступают в химическое взаимодействие с лигнином.

ЛИТЕРАТУРА

1. Царев Г.И., Шишкина А.П. О взаимодействии высших жирных кислот с древесным волокном при нагревании. - Лесной журнал, 1974, № 5.
2. Шишкина А.П., Царев Г.И. Получение древесноволокнистых плит с пониженной плотностью сухим способом. - Целлюлоза, бумага и картон, 1976, № 21.
3. Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. - М., 1972.
4. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и её производных. - Минск, 1964.
5. Браунинг Б.Л. Методы в химии древесины. - М., 1966.
6. Кавамура И., Хигучи Т. Сравнительное исследование методом ИК-спектроскопии лигнинов размолотой древесины. - В кн.: Материалы международного симпозиума в Гренобле по химии и биохимии лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы. - М., 1969.
7. Красноселов Б.К., Попова Г.И., Наумова Л.А. Исследование химических превращений лигнина древесины в условиях её поликонденсации с фенолом и формальдегидом. - Химия древесины, 1975, № 2.
8. Никитин В.М. О химической природе кислотных лигнинов. - В кн.: Сборник работ по исследованию древесины и деревообработки на словацком языке. - Прага, 1971, №1-2.