

*И.Б. Катраков, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова*

## **Получение пресс-масс и плитных материалов на основе кавитированного растительного сырья**

*I.B. Katrakov, V.I. Markin, N.G. Bazarnova*

## **Preparation of Press-Mass and Plate Materials on the Basis of Cavitated Plant Materials**

Рассмотрены способы получения пресс-масс путем кавитационного воздействия на растительное сырье (древесину сосны, солому пшеницы). В результате кавитационного воздействия на древесину сосны без и с добавлением серной кислоты образуется масса с содержанием легко- и трудногидролизующих полисахаридов 13–18 и 28–37% соответственно. Изучены физико-механические показатели плитных материалов из кавитированной пресс-массы из древесины сосны, полученных при различной температуре и давлении прессования, с различной влажностью древесного ковра. Подобраны условия прессования для получения плитных материалов типа древесно-стружечных и древесно-волоконистых для деревообрабатывающей, мебельной и строительной промышленности без использования каких-либо синтетических связующих.

Кавитационная обработка растительного сырья без и с гидролизующим агентом обеспечивает лучшую текучесть пресс-массы, что позволяет изготавливать плитные материалы с хорошими прочностными и гидрофобными свойствами в более мягких условиях — при удельном давлении не выше 11 МПа и температуре прессования не выше 160 °С. Высокое содержание редуцирующих веществ в полученной пресс-массе способствует повышению прочностных эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов, которые характеризуются высокими экологическими показателями.

**Ключевые слова:** древесина, растительное сырье, кавитация, древесные пресс-массы, древесные композиционные материалы, плитные материалы.

**DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-37**

**Введение.** Лесопромышленный комплекс России стоит перед решением задачи — изменить сырьевую направленность отрасли в пользу развития глубокой переработки древесины. Возможным решением этой задачи являются расширение ассортимента древесных композиционных материалов, вовлечение в производства маловостребованной древесины (осина, тополь и др.), тонкомерной древесины и коры.

Древесные плиты типа древесно-стружечных (ДССтП) и древесно-волоконистых (ДВП) из раститель-

Methods of preparation of press-mass material by cavitation effect on plant material (pine wood, wheat straw) are considered. Mass containing easily and hard hydrolyzable polysaccharides of 13–18 and 28–37%, respectively is formed as a result of cavitation on pine wood with and without addition of sulfuric acid. Physical and mechanical properties of plate materials of cavitated press mass of pine wood obtained at different temperatures and compaction of pressure with varied humidity of wood carpet have been studied. The conditions of pressing to obtain plate materials of chipboard and wood fiber types for woodworking, furniture and construction industry without the use of synthetic binders have been selected.

Cavitation processing of vegetable raw materials with and without hydrolyzing agent provides better fluidity of press-mass which allows to produce plate materials with good strength and hydrophobic properties under milder conditions: at pressure not exceeding 11 MPa and pressing temperature not higher than 160 °C. High content of reducing substances in the resulting press-mass contributes to strength and service properties of the obtained composite materials which are characterized by high environmental specifications.

**Key words:** wood, plant material, cavitation, press-mass materials, wood composite materials, plate materials.

ного сырья традиционно изготавливают с использованием синтетических термореактивных смол — фенолоформальдегидных, карбамидоформальдегидных и других, имеющих ряд известных недостатков [1]. Процесс их изготовления является токсичным. При эксплуатации выделяется формальдегид, который оказывает раздражающее действие на кожу и нервную систему человека. Другим недостатком является то, что синтетические связующие являются продуктом нефтехимических производств и довольно дороги.

Кроме того, введение стандарта E0,5 и E0 по эмиссии формальдегида обязывает производителей древесных плит связывать его или заменять [1].

Попытки получить «плавленную» древесину предпринимались уже давно. Известны различные способы получения плитных материалов из измельченной древесины без применения связующих веществ: одностадийный способ получения пьезотермопластиков [2]; двухстадийный способ получения пластиков из гидролизованых опилок [3, с. 15–17]; технология получения лигноуглеводных древесных пластиков [4]; технология парового взрыва [5, с. 3–21]; технология получения биопластиков [6]. Каждый из приведенных способов имеет свои достоинства и недостатки. Положительной стороной в основном выступает увеличение реакционной способности древесного комплекса. В зависимости от технологических условий в древесине протекают деструктивные процессы, различающиеся степенью деградации основных компонентов. Основным недостатком этих способов является использование высоких давлений (до 20–30 МПа) и температуры (170–225 °С), т.е. высокие материало- и энергоемкости, а в некоторых случаях и необходимость нейтрализации и регенерации продукта, что ухудшает экологическую ситуацию [1].

Одним из перспективных методов предварительной обработки растительного сырья является кавитация [7, с. 313–314; 8, с. 241–244]. Показано, что при использовании данного метода предварительной обработки растительного сырья происходят значительные изменения как структуры древесины, так и ее компонентного состава [9, с. 315–317; 10, с. 155; 11, с. 63–70].

Цель настоящей работы — получить из растительного сырья (древесные опилки, солома злаковых и др.) под воздействием кавитационной обработки пресс-массу, содержащую свободные моносахариды, при прессовании которой образуется композиционный материал с физико-механическими показателями, удовлетворяющими требованиям евростандартов.

**Экспериментальная часть.** Для получения пресс-массы используют растительное сырье (опилки древесины или частицы соломы злаковых с влажностью 3–8%, фракцией до 1,25 и 2 см соответственно), которое помещают в емкость с водой (гидромодуль равен 10) без или с добавлением гидролизующего агента — серной кислоты (концентрация до 1%) [12]. Массу подвергают кавитационному воздействию в роторном гидроударном насосе-теплогенераторе [13] в течение различных промежутков времени (15–120 мин). Процесс сопровождается самопроизвольным разогреванием смеси [11], поддерживают температуру в реакционной зоне кавитатора в 60–70 °С. Такая обработка обеспечивает необходимую интенсификацию процессов разволокнения частиц и быстрый гидролиз геми-

целлюлоз, деградацию лигнина с образованием более реакционно-способных соединений.

Полученную массу подсушивают до влагосодержания 5–20% и используют для изготовления плитных материалов средней плотности (150×50 мм) методом горячего прессования под давлением. После формования ковра проводят холодную подпрессовку при 1 МПа, а затем осуществляют горячее прессование при температуре 120–160 °С и удельном давлении 5–11 МПа в течение 1 мин/мм готовой плитки. После этого полученное изделие охлаждают до 50–60 °С без снятия давления.

В исходных образцах и полученной пресс-массе определяют содержание легкогидролизуемых (ЛГП), трудногидролизуемых (ТГП) полисахаридов [14, с. 134–136]. Целлюлозу выделяют азотно-кислым способом в соответствии с методикой [14, с. 106–107], лигнин — по Комарову [14, с. 162–164], диоксанлигнин — в модификации Чудакова [15, с. 285–290]. Содержание карбоксильных групп (–COOH) в диоксанлигнине определяют хемосорбционным методом [16, с. 87–89], а медное число в выделенной целлюлозе — в соответствии с ГОСТ 9418-75 [17].

Полученные плитные материалы (ПМ) испытывают предел прочности на изгиб в соответствии с ГОСТ 10635-88 [18], водопоглощение и разбухание в воде по толщине — в соответствии с ГОСТ 10634-88 [19].

**Обсуждение результатов.** В таблице 1 представлены исходные данные для получения пресс-масс в различных условиях: содержание ЛГП и ТГП, карбоксильных групп выделенного диоксанлигнина, медного числа выделенной целлюлозы и физико-механические характеристики полученных плитных материалов. В результате кавитационного воздействия из древесины сосны без и с добавлением гидролизующего агента — серной кислоты образуется масса с содержанием легко- и трудногидролизуемых полисахаридов 13–18 и 28–37% соответственно с содержанием целлюлозы 53–58%, лигнина (по Комарову) 31–37% и медным числом 1,7–2,9 г/100 г. Содержание карбоксильных групп в выделенном диоксанлигнине составляет 0,6–4,9%. Таким образом, химический и функциональный анализы древесной массы, подвергнутой кавитационной обработке, свидетельствуют о том, что в ней содержится большее количество веществ, имеющих высокорекреационные функциональные группы. При определенных условиях формования из этих веществ в точках контакта древесных частиц воссоздаются лигноуглеводные связи, аналогичные по типу и свойствам природным связям в исходной древесине, а также рекомбинация с образованием дополнительных структур и появлением новых углерод-углеродных и кислород-углеродных связей, способствующих получению полимерных веществ с высокой адгезией в процессе горячего формования.

Влияние условий обработки на химический состав растительного сырья (древесина сосны, солома пшеницы) и свойства плитных материалов (ПМ) (температура прессования 140 °С, давление 7,5 МПа, влажность 8,5%)

Гидролизующий агент <sup>1</sup>	Продолжительность кавитационной обработки, мин	Пресс-масса						Свойства ПМ			
		ЛГП, %	ТГП, %	Целлюлоза, %	Медное число, г/100 г	Лигнин, %	СООН-групп, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Разбухание по толщине за 24 ч, %	Водопоглощение за 24 ч, %
опилки сосны											
–	0	18,5	42,0	52,2	1,8	29,2	1,8	1000	4,0	разрушается	разрушается
–	30	15,6	30,9	55,3	1,9	32,0	0,7	1190	11,6	45	53
–	60	14,9	35,3	57,0	2,2	36,5	1,3	1220	12,5	38	49
–	90	15,0	32,7	57,4	2,7	36,8	2,1	1230	13,5	31	40
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	16,5	29,8	55,4	2,3	31,1	4,6	1330	16,2	22	30
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	14,3	33,0	54,7	2,6	34,3	4,8	1340	19,3	17	24
солома пшеницы											
–	0	23,6	40,1	49,4	1,5	26,4	– <sup>2</sup>	– <sup>2</sup>	– <sup>2</sup>	– <sup>2</sup>	– <sup>2</sup>
–	30	21,4	38,5	48,2	2,0	23,4	3,1	1050	9,8	53	68
–	60	21,1	34,2	47,6	2,5	28,9	3,6	1070	10,7	48	60
–	90	19,9	29,8	50,3	2,7	26,5	3,4	1080	12,1	39	51
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	22,0	22,3	51,4	1,8	– <sup>2</sup>	0,6	1100	12,4	25	33

Примечание. <sup>1</sup> — содержание гидролизующего агента 1 мас. ч. на 100 мас. ч. растительного сырья; <sup>2</sup> — данные не определялись.

В таблицах 2–4 представлены физико-механические показатели плитных материалов, полученных при различных температуре (табл. 2) и давлении прессования (табл. 3), с различной влажностью древесного ковра (табл. 4).

Качественный и количественный составы после кавитационной обработки растительного сырья без и с гидролизующим агентом обеспечивают лучшую текучесть пресс-массы, что позволя-

ет изготавливать плитные материалы с хорошими прочностными и гидрофобными свойствами в более мягких условиях — при удельном давлении не выше 11 МПа и температуре прессования до 160 °С (табл. 2).

Высокое содержание редуцирующих веществ в полученной пресс-массе обеспечивает получаемым из нее плитным материалам высокие эксплуатационные свойства.

Таблица 2

Влияние температуры прессования на свойства плитных материалов (ПМ), полученных из древесины сосны

Температура прессования, °С	Давление прессования, МПа	Влажность ковра, %	Свойства ПМ			
			Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Разбухание по толщине за 24 ч, %	Водопоглощение за 24 ч, %
120	11	20	1220	12,6	108	116
140	11	20	1280	18,4	59	61
160	11	20	1340	19,3	17	24
120	6	7	1130	12,5	43	57
140	6	7	1150	13,0	37	54
160	6	7	1190	15,5	23	35

Примечание. Условия кавитационной обработки: содержание гидролизующего агента 1 мас. ч. на 100 мас. ч. растительного сырья; продолжительность — 60 мин; температура — 60–70 °С. Содержание ЛГП — 14,3%, ТГП — 33,0%; медное число — 2,6 г/100 г; содержание карбоксильных групп в выделенном диоксанлигнине — 4,8%.

Таблица 3

Влияние давления прессования на свойства плитных материалов (ПМ), полученных из древесины сосны (температура прессования 140 °С, влажность ковра 10%)

Давление прессования, МПа	Свойства ПМ			
	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Разбухание по толщине за 24 ч, %	Водопоглощение за 24 ч, %
2,5	1150	15,7	34	49
5,0	1220	19,5	19	32
7,5	1270	22,4	12	20

*Примечание.* Условия кавитационной обработки: содержание гидролизующего агента 1 мас. ч. на 100 мас. ч. растительного сырья; продолжительность — 60 мин; температура — 60–70 °С. Содержание ЛГП — 14,3%, ТГП — 33,0%; медное число — 2,6 г/100 г; содержание карбоксильных групп в выделенном диоксанлигнине — 4,8%.

Таблица 4

Влияние влажности ковра на свойства плитных материалов (ПМ), полученных из древесины сосны (температура прессования 160 °С, давление прессования 10 МПа)

Влажность ковра, %	Свойства ПМ			
	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Разбухание по толщине за 24 ч, %	Водопоглощение за 24 ч, %
5	1210	14,0	94	110
7	1250	15,5	59	68
10	1290	16,2	38	47
13	1320	17,0	30	40
20	1330	19,0	18	26

*Примечание.* Условия кавитационной обработки: содержание гидролизующего агента 1 мас. ч. на 100 мас. ч. растительного сырья; продолжительность — 60 мин; температура — 60–70 °С. Содержание ЛГП — 14,3%, ТГП — 33,0%; медное число — 2,6 г/100 г; содержание карбоксильных групп в выделенном диоксанлигнине — 4,8%.

**Выводы.** Кавитационному воздействию подвергаются все компоненты клеточной стенки растительной биомассы. Кавитационная обработка большее влияние оказывает на древесину сосны, чем на солому пшеницы, что связано с размерами частиц образцов, физическими свойствами и их морфологическим строением. Подтверждено, что кавитационная обработка растительного сырья сопровождается разрушением полисахаридной части (содержание ЛГП и ТГП в сосне уменьшается на 2,0–4,2 и 6,7–12,2% соответственно, увеличение медного числа в 1,1–1,5 раза для сосны и 1,2–1,8 раза для соломы пшеницы) и частичной деградацией лигнина (содержание карбоксильных групп в диоксанлигнине сосны изменяется от 0,7 до 4,8%), не имеющего легкокипящих веществ различного класса опасности, и способна перерабатываться в готовые изделия без добавления синтетических связующих ве-

ществ. Кавитация как эффективный метод предобработки растительного сырья позволяет изменять первоначальную структуру и перерабатывать пресс-массу в готовые композиционные материалы.

Повышение прочностных и улучшение гидрофобных свойств коррелируют с увеличением продолжительности кавитационной обработки (увеличение прочности на изгиб в 2,9–3,4 раза без гидролизующего и 4–5,6 раза с гидролизующим агентом), повышением температуры прессования до 160 °С (увеличение прочности на изгиб в 1,2 раза, уменьшение разбухания по толщине и водопоглощения за 24 ч в 4,7 и 3,3 раза соответственно) и уменьшением влажности древесного ковра пресс-масс древесины сосны до 5% (увеличение прочности на изгиб в 1,4 раза, уменьшение разбухания по толщине и водопоглощения за 24 ч в 5,2 и 4,2 раза соответственно).

## Библиографический список

1. Катраков И.Б. Древесные композиционные материалы без синтетических связующих : монография. — Барнаул, 2012.
2. Минин А.Н. Производство пьезотермопластиков из древесных отходов без добавления связующих. — Минск, 1961.

3. Солечник Н.Я., Наткина Л.Н., Коромыслова Т.С., Лихачева Л.И. О получении древесного пластика без связующего // *Деревообрабатывающая промышленность*. — 1963. — №3.
4. Петри В.Н. Плитные материалы и изделия из древесины и одревесневших растительных остатков без добавления связующих. — М., 1976.
5. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы: (Обзор) // *Химия древесины*. — 1987. — №5.
6. Болобова А.В., Аскадский А.А., Кондращенко В.И., Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов : в 2 кн. Кн. II : Ферменты, модели, процессы / отв. ред. А.М. Безбородов. — М., 2002.
7. Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Переработка отходов растительного сырья с использованием метода кавитационной предобработки // *Химия и технология растительных веществ : тезисы докладов III Всерос. конф. 7–10 сентября, 2004*. — Саратов, 2004.
8. Катраков И.Б., Маркин В.И., Петраков А.Д. и др. Кавитация как способ предобработки растительного сырья // *Строение, свойства и качество древесины : труды IV Межд. симпозиума*. — СПб., 2004. — Т. 1.
9. Катраков И.Б., Карпова Е.В., Маркин В.И. и др. Исследование продуктов кавитационной обработки древесины сосны методом ИК-спектроскопии // *Химия и технология растительных веществ : тез. докл. III Всерос. конф.* — Саратов, 2004.
10. Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Степичева Т.Н. Изучение состава древесины, подвергнутой кавитационной обработке // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. IV Всерос. конф.* — Барнаул, 2009. — Кн. 1.
11. Волков В.И., Беккер В.Н., Катраков И.Б. и др. Механохимические преобразования воды в высокоградиентных потоках // *Известия Алт. гос. ун-та*. — 2007. — №3.
12. Патент RU2381244 С2. 2010. Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Пресс-масса, способ ее получения и способ получения плитных материалов на ее основе.
13. Патент RU2202743. 2001. Петраков А.Д., Радченко С.М., Яковлев О.П. Роторный гидроударный насос-теплогенератор.
14. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. — М., 1991.
15. Чудаков И.И. Исследование процессов конденсации и окислительно-восстановительное расщепление лигнина // *Труды ВИННЦГС*. — 1969. — Вып. 15.
16. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. — Рига, 1987.
17. ГОСТ 9418-75. Целлюлоза. Методы определения медного числа. — М., 2002.
18. ГОСТ 10635-88. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при изгибе. — М., 1989.
19. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Метод определения физических свойств. — М., 1991.