

ности, они выполняют на данной территории. В заповедной хозяйственной части и на особо защитных участках других лесов I группы, исключаемых из главного пользования, формы хозяйства по товарности вообще не устанавливаются. Уникальность заповедных экосистем и лучшее проявление защитно-стабилизирующих, природоохранных, эстетических и других полезных свойств лесов в растущем состоянии наиболее полно обеспечиваются высокоствольными древостоями семенного происхождения.

В рекреационной зоне природного национального парка (как и в местах курортов, зон отдыха, туристических маршрутов и в других лесах I группы) при проведении ландшафтных рубок ухода и санитарных рубок необходимо стремиться к усилению устойчивости насаждений против нежелательных стихийных и антропогенных воздействий, улучшению их эстетической привлекательности и санитарно-гигиенической ценности. Формирование живописных пейзажей и ландшафтов должно включать выращивание в лесах этой зоны древесно-кустарниковых пород, биологически устойчивых против пыли, дыма, газов, уплотнения и ухудшения аэрации почв. Они должны иметь улучшенные декоративно-эстетические свойства, максимально проявляющиеся в течение года. Эти мероприятия имеют особенное значение в формировании красивых пейзажей, хорошо просматриваемых в перспективе из так называемых «видовых точек».

На открытых лужайках целесообразно высаживать цветущие кустарники с продолжительным периодом цветения, а в насаждениях оставлять и охранять ценные в эстетическом отношении деревья и их группы. Формирование таких чередующихся групп деревьев в сочетании с живописными полянами, создающими игру цвета, света и тени, является одной из задач ландшафтных рубок ухода за лесом и декоративного озеленения, определяет своеобразную технику их выполнения.

В лесах рекреационной зоны большое внимание должно уделяться благоустройству территории: созданию дорожной и тропиной сети, установке в «видовых точках» павильонов, беседок и скамеек для отдыха, проведению других лесохозяйственных и организационных мероприятий. Все мероприятия по организации территории лесов рекреационной зоны и их благоустройству должно разрабатывать лесоустройство.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Лес и охрана природы / Под ред. С. Г. Синицына.— М.: Лесн. пром-сть, 1980.— 288 с. [2]. Одум Ю. Основы экологии.— М.: Мир, 1975.— 740 с. [3]. Опыт и методы экологического мониторинга: Матер. Всесоюз. совещания.— Пушкино: Науч. центр биологических исследований АН СССР, 1978.— 265 с. [4]. Федосимов А. Н., Анисочкин В. Г. Выборочная таксация леса.— М.: Лесн. пром-сть, 1979.— 172 с. [5]. Флора і рослинність Карпатського заповідника / Під ред. С. М. Стойко.— Київ: Наукова думка, 1982.— 220 с. [6]. Цурик Е. И. Дигрессивно-демутационные изменения в почвах ельников и вторичных полонин у верхней границы леса в Карпатах // Почвоведение.— 1986.— № 9.— С. 112—121.

Поступила 14 сентября 1987 г.

УДК 630*564

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ТРОПИЧЕСКИХ СОСНЯКОВ (*Pinus kesiya*)

НГУЕН НГОК ЛУНГ

Ленинградская лесотехническая академия

В настоящее время моделирование древостоев, необходимое для прогнозирования общей производительности и выхода сортиментов, проводится по двум направлениям:

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.16.014.84 : 543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
МЕТОДОМ ИК ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ
С МАТЕМАТИЧЕСКИМ УЛУЧШЕНИЕМ РАЗРЕШЕНИЯ

С. Ю. МАСЛОВ, Д. А. СУХОВ

Ленинградский технологический институт ЦБП

При анализе ИК-спектров целлюлозных материалов возникает ряд трудностей. Основная из них состоит в том, что при этом перекрывается большое число полос поглощения и наблюдаемая ширина полос $8 \dots 20 \text{ см}^{-1}$ заметно превышает разрешение, доступное даже рутинному ИК-спектрометру.

Следствие этой трудности — неопределенность спектроскопических критериев наличия в образце целлюлозы модификаций I и II, степени молекулярной упорядоченности, неполное определение числа полос поглощения и неточное нахождение положения их максимумов.

Для определения числа полос и положения их максимумов в ИК-спектрах полимеров применяют численное дифференцирование спектров и метод Фурье самодеконволюции (ФСД) [9].

В данной статье, полностью следуя работе [7], мы использовали дифференцирование по алгоритму Савицкого — Голея со сглаживанием полинома третьей степени на интервале $5 \dots 12 \text{ см}^{-1}$ и метод ФСД.

Метод ФСД [7, 8] основан на предположении, что экспериментальный контур полосы поглощения $D(\nu)$ представляет собой свертку узкой полосы $D'(\nu)$ и функции $G(\nu)$, определяющей форму линии в спектре:

$$D(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\nu') D'(\nu - \nu') d\nu'. \quad (1)$$

В качестве функции $G(\nu)$ в работе [7] предложено использовать Лоренцев контур

$$G(\nu) = \frac{\sigma/\pi}{\nu^2 + \sigma^2},$$

где ν — волновое число, величина 2σ равна ширине контура на половине его высоты.

Процедура нахождения $D'(\nu)$ из уравнения (1) при заданной функции $G(\nu)$ с помощью преобразования Фурье и называется ФСД.

Число K , в которое можно обуздить полосы в спектре при дифференцировании и деконволюции, ограничено отношением сигнал — шум и в нашей работе превышало 3.

ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре «Брукер» IFS-113 V с МСТ детектором, охлаждаемым жидким азотом, с разрешением 1 см^{-1} в диапазоне $4000 \dots 550 \text{ см}^{-1}$.

Объектами исследования были целлюлозные материалы различного происхождения: хлопок; целлюлоза из древесины хвойных и лиственных пород; целлюлоза, регенерированная из трифторуксусного ацетата. Для изменения конформационного и фазового состава эти образцы обрабатывали растворами едкого натра различной концентрации и подвергали кислотному гидролизу. Гидролиз проводили двумя спо-

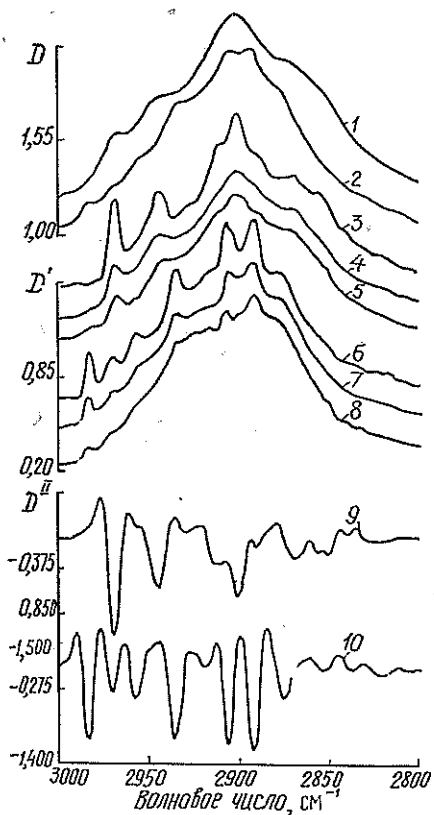


Рис. 1. 1, 2 — исходные спектры; 3, 4, 5 — деконволюцированные спектры ($2\sigma = 14 \text{ см}^{-1}$, $K = 3$); 6, 7, 8 — деконволюцированные спектры ($2\sigma = 12 \text{ см}^{-1}$, $K = 3$); 9, 10 — вторая производная спектров 1 и 2; 1, 3, 9 — гидролизованый хлопок (целлюлоза I); 2, 6, 10 — гидролизованная древесная целлюлоза II; 4 — хвойная целлюлоза I; 5 — лиственная целлюлоза I; 7 — хвойная целлюлоза II; 8 — регенерированная целлюлоза

собами: гидролиз А — 2 н. раствором H_2SO_4 при 100°C ; гидролиз Б — 0,5 н. раствором H_2SO_4 при 87°C . Образцы для съемки ИК-спектров готовили прямым прессованием волокон под давлением $5 \cdot 10^8 \text{ Па}$ и массой $0,8 \dots 2,5 \text{ мг/см}^2$.

Было снято и обработано свыше 500 спектров. В дифференцированных (вторая и четвертая производные) и деконволюцированных спектрах обнаружено примерно вдвое большее число полос поглощения, чем было известно ранее [1, 10]. Часть полос разрешается

настолько хорошо, что не перекрывается с соседними. Особенно удобно анализировать деконволюцированные спектры, так как по сравнению с производными они свободны от отрицательных выбросов и побочных максимумов и в целом сохраняют вид исходных спектров.

Анализ математически обработанных спектров показал, что по набору частот колебаний целлюлозы разделяются на два типа, соответствующие кристаллографическим модификациям I и II. Наиболее характерный вид спектра эти два типа целлюлоз имеют в области валентных колебаний C-H групп (рис. 1). В спектре целлюлозы I полосы 2983 см^{-1} нет, поэтому ее присутствие позволяет легко определить наличие целлюлозы II в образце. Для этой же цели пригодна и полоса 1225 см^{-1} (рис. 3). Аналогичным критерием наличия целлюлозы I может служить полоса при $1430,5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

В табл. I приведены значения волновых чисел для целлюлоз I и II и результаты теоретического расчета (проведенного в работе [10]) колебательного спектра изолированной цепи целлюлозы I. Частоты A и B относятся к колебательным модам соответственно симметричным и антисимметричным по отношению к оси симметрии молекулы целлюлозы.

В работе [10] был сделан вывод, что колебания с частотами выше 1200 см^{-1} локализованы на одном ангидроклокозном звене. Сравнение с экспериментом показало лучшее совпадение расчетных данных именно в диапазоне $1500 \dots 1200 \text{ см}^{-1}$, подтверждая пригодность модели изолированной цепи для локализованных колебаний, хотя наблюдаемое расщепление частот между модами A и B заметно больше теоретического. Отклонение рассчитанных от наблюдаемых частот возрастает с понижением частоты. Это, очевидно, связано с тем, что при расчете пренебрегали упаковкой макромолекул и межмолекулярными

Таблица 1

Волновое число, см ⁻¹				Волновое число, см ⁻¹			
Расчет по [10]		Эксперимент		Расчет по [10]		Эксперимент	
A	B	Целлюлоза I	Целлюлоза II	A	B	Целлюлоза I	Целлюлоза II
		2 969	2 983			2 891	2 892
		2 945	2 969,5			2 873	2 875
		2 930,5	2 957			2 865	
		2 913	2 935,5			2 856	2 852
		2 900,5	2 906			2 848,5	
						2 839	2 837
1 485	1 485	1 482	1 481			1 147,5	1 149
			1 467				1 142,5
1 434	1 434	1 458,5	1 459	1 141	1 137	1 133	1 134,5
			1 444			1 125	
1 424	1 423	1 430,5	1 420	1 113	1 122	1 112	1 111
		1 423	1 415	1 098	1 097	1 102	1 098,5
			1 398			1 095,5	
		1 405	1 390	1 090	1 074	1 087	1 090,5
							1 083
		1 383,5				1 077	1 075
1 372	1 372	1 378	1 377,5	1 055	1 060	1 060	1 062
		1 371,5	1,373			1 051	1 053
1 368	1 368	1 366,5	1 363,5	1 043	1 037	1 045	1 044
						1 032	1 034
		1 361,5				1 026	1 026
1 355	1 355	1 354,5	1 355	986	1 008	1 014	1 016
		1 341	1 345			999	999
1 331	1 333	1 334,5	1 336			990	990
		1 329	1 329			985	985
1 327	1 326	1 324	1 324			971	970
		1 317,5	1 317,5	961	964	962,5	962
1 309	1 310	1 312	1 313			910,5	905
			1 303	893	897	896	895,5
1 299	1 297	1 292	1 293,5			877,5	
		1 286				750	
1 285	1 284	1 281	1 278	727	669	725	
1 282	1 282	1 275,5	1 261			714	716
						672	672,5
		1 251		665	627	663	660
1 246	1 246	1 246,5				631	
		1 241,5	1 239	601	572	618	619,5
1 239	1 242	1 234,5	1 233,5			615	
1 229	1 230	1 227	1 225,5			608,5	610
			1 219			594	
1 206	1 205	1 207	1 208				583
		1 200	1 202	568	546	566,5	
			1 196			560	560
1 182	1 187	1 170	1 167				537,5
1 169	1 170	1 164		532	526	531	
		1 160	1 160			519,5	520
1 152	1 148	1 153,5	1 156				512

взаимодействиями на колебания, в которых участвуют большие группы атомов.

Сравнение спектров целлюлоз I и II показывает большое число совпадений между ними по частотам колебаний, основные различия состоят в перераспределении интенсивностей полос. Наибольшие различия по частотам наблюдаются в интервалах $3\,000 \dots 2\,800 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1), $1\,450 \dots 1\,400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2) и $1\,270 \dots 1\,190 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

Исследование процесса перехода целлюлозы I в целлюлозу II показало, что в этих областях спектра одна группа полос поглощения заменяет другую. В работах [5, 11] было высказано предположе-

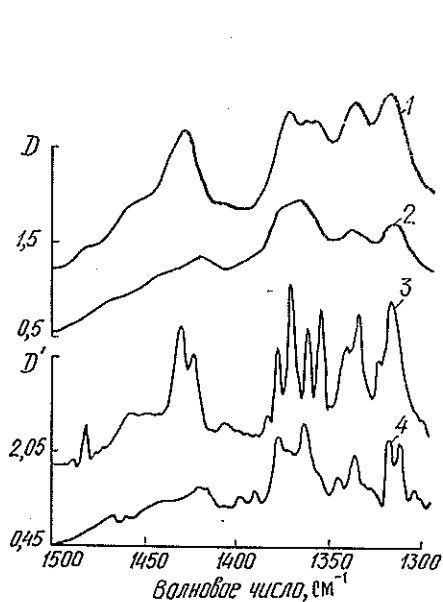


Рис. 2. 1 — гидролизированный хлопок, исходный спектр; 2 — гидролизованная древесная целлюлоза II, исходный спектр; 3 — деконволюцированный спектр 1, $2\sigma = 12 \text{ см}^{-1}$, $K = 3,5$; 4 — деконволюцированный спектр 2, $2\sigma = 12 \text{ см}^{-1}$, $K = 3,5$

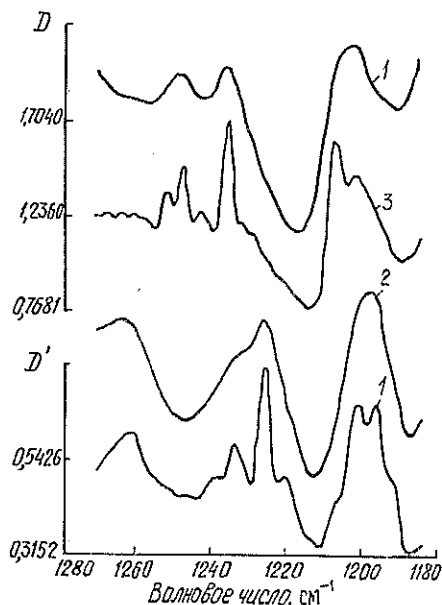


Рис. 3. Обозначения те же, что на рис. 2, но другие параметры: 3 — $2\sigma = 8 \text{ см}^{-1}$, $K = 3,5$; 4 — $2\sigma = 10 \text{ см}^{-1}$, $K = 3,5$

ние, что при переходе целлюлозы I в целлюлозу II происходит поворот группы $-\text{CH}_2\text{OH}$ вокруг связи C_5-C_6 . Согласно расчетам в работе [10], именно в указанные выше диапазоны попадают частоты колебаний, в которые заметный вклад вносят колебания атомов группы $-\text{CH}_2\text{OH}$.

Аморфизация целлюлозы приводит к исчезновению разрешения между колебательными модами A и B, к уширению полос поглощения. В полуупорядоченных образцах, какими и являются природные целлюлозы, ИК-спектр представляет собой суперпозицию узких полос, относящихся к упорядоченной фракции, и широких полос поглощения аморфной фракции.

Преобразованный метод ФСД обладает свойством в наибольшей степени обужать линии с шириной, примерно равной ширине Лоренцового контура (2σ), с которым деконволюцируется спектр. Преобразованный ФСД также сохраняет интегральную интенсивность полос [8]. Следовательно, этот метод позволяет выделять узкие полосы упорядоченной целлюлозы на фоне широких полос неупорядоченной, измерять их интегральную интенсивность и, тем самым, оценивать количество упорядоченной фракции. Для этого необходимо лишь эмпирически подобрать подходящие параметры 2σ и K . На рис. 1 (кривые 3—8) приведены деконволюцированные спектры целлюлоз I и II разной степени упорядоченности. Чтобы показать, на какую величину может различаться содержание упорядоченной фракции, измеренное предложенным способом, целлюлозы I в разных образцах, не содержащих упорядоченной целлюлозы II, в табл. 2 представили значения интегральной интенсивности полосы 2969 см^{-1} в интервале $2975,5 \dots 2962,0 \text{ см}^{-1}$ при массе образца 2 мг/см^2 .

Сравнение с литературными данными по измерению степени кристалличности $X_{\text{кр}}$ аналогичных образцов целлюлозы I методами ди-

Таблица 2

Образец	Предварительная обработка образца	Интегральная интенсивность полосы 2969 см^{-1}	Степень кристалличности $X_{\text{кр}}$ [3, 4]
Хлопок	Гидролиз А (10 мин)	4,19	0,75
»	» Б (3 ч)	3,43	—
»	Необработанный	3,23	0,70
Хвойная сульфатная целлюлоза	Гидролиз А (6 мин)	2,43	0,67
»	Гидролиз А (1 мин)	2,32	—
»	Необработанная	1,50	0,65
Флоренье	»	2,16	0,63
Лиственная сульфатная	Гидролиз А (30 мин)	1,35	—
»	Гидролиз А (5 мин)	1,30	—
»	Необработанная	1,01	—

Примечание. Целлюлоза I, $2\sigma = 14 \text{ см}^{-1}$, $K = 3$.

фракции рентгеновских лучей ДРЛ [3] и ЯМР¹³С [4] показало, что диапазон изменения интенсивности этой полосы в ИК-спектре шире, чем степени кристалличности. Это расхождение объясняется различными параметрами структурной организации, измеряемыми этими методами. Можно, например, указать на разную роль гидроксильных групп при определении упорядоченности методами ДРЛ и ЯМР¹³С, с одной стороны, и ИК-спектроскопии, с другой. В работе [3] прямо измерено, что кристаллиты целлюлозы, используемой в качестве эталона кристалличности, сильно дефектны. Обе методики — ДРЛ и методика ЯМР¹³С, применяемая для определения $X_{\text{кр}}$ [6], — нечувствительны к положению протонов гидроксильных групп, а именно, с большими конформационными возможностями ОН-групп [2, с 149—159] вероятнее всего связана дефектность кристаллитов целлюлозы.

ИК-спектр, напротив, очень чувствителен к пространственному положению ОН-групп из-за их большой полярности.

Можно также отметить различную чувствительность методов к размерам кристаллитов.

В настоящей работе не проводили исследование полос поглощения в области валентных колебаний ОН-групп. Полосы поглощения этих колебаний имеют существенно несимметричную форму, поэтому как дифференцирование, так и ФСД с симметричной деконволюционной функцией дают неправильное число спектральных компонентов, образующих суммарный контур. Эта проблема требует дополнительного исследования. Результаты работы позволяют разработать методики количественного определения молекулярной упорядоченности целлюлозных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Блэквел Дж., Маршессо Р. Структурные исследования // Целлюлоза и ее производные.— М.: Мир, 1974.— Т. 1.— С. 9—42. [2]. Жбанков Р. Г., Козлов В. П. Физика целлюлозы и ее производных.— Минск: Наука и техника, 1983.— 296 с. [3]. Иоелович М. Я., Веверис Г. П. Изучение размеров и дефектности кристаллических областей целлюлозы // Химия древесины.— 1985.— № 6.— С. 30. [4]. Определение степени кристалличности целлюлозы методом ЯМР¹³С высокого разрешения в твердой фазе / Р. Г. Жбанков, М. Я. Иоелович, А. П. Трейманис и др. // Химия древесины.— 1986.— № 4.— С. 3—6. [5]. Степанов В. И., Жбанков Р. Г., Марупов Р. К вопросу о структуре гидратцеллюлозы // Высокмолек. соединения.— 1961.— Т. 3, № 11.— С. 1633—1640. [6]. ЯМР-спектроскопия целлюлозы и ее производных с применением магического вращения образца / Р. Э. Тээяр, Р. Г. Жбанков, О. Т. Шипина и др. // ЖПС.— 1986.— Т. 45, № 4.—

C. 535—554. [7]. Fourier Self-Deconvolution: A Method for Resolving Intrinsically Overlapped Bands / J. K. Kauppinen, D. F. Moffat, H. M. Mantsch, D. G. Cameron // *Appl. Spectr.*—1981.—35.—271—276. [8]. Fourier Transforms in the Computation of Self-Deconvoluted and First-Order Derivative Spectra of Overlapped Band / J. K. Kauppinen, D. J. Moffat, H. M. Mantsch, D. G. Cameron // *Anal. Chem.*—1981.—53. 1453—1457. [9]. M a d d a m s W. F. Spectral Quality Enhancement as an Aid to Polymer Characterisation // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*—1986.—5.—35—48. [10]. Normal Coordinate Analysis of Cellulose I / J. J. Cael, K. H. Gardner, J. L. Koenig, J. Blackwell // *J. Chem. Phys.*—1975.—V. 62, N 3.—1145—1153. [11]. Schneider B., Vodnan'sky J. A Study of Relation Between the Infrared Spectra and the Crystalline Structure of cellulose // *Coll. Czech. Chem. Commun.*—1963.—V. 28, N 8.—3245.

Поступила 29 февраля 1988 г.

УДК 630*864.001.76

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ БИСУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ, ПОДВЕРГНУТЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНОМУ МОДИФИЦИРОВАНИЮ

Л. Г. ПРИМАЧЕВА, Т. Н. АДРИАНОВА, Ю. И. ХОЛЬКИН

Красноярский политехнический институт
Ленинградская лесотехническая академия

Молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение (ММР) макромолекул являются основными характеристиками лигносульфонатов и определяют свойства, на которых основано их применение в народном хозяйстве. В химии древесины наиболее эффективный метод анализа молекулярно-массовых характеристик лигносульфонатов — гель-хроматография [6].

Для промышленного использования лигносульфонатов (вторичного продукта переработки древесины, составляющего до 30 % от ее массы) необходимо решить ряд проблем, обусловленных сложностью природы и структурными особенностями лигносульфонатов. Проблема стабилизации потребительских свойств наиболее характерна для лигносульфонатов бисульфитной варки хвойных, лиственных и смеси пород древесины, процесс делигнификации которых различен. В связи с этим лигносульфонаты бисульфитных щелоков характеризуются неоднородностью и широкой полидисперсностью [2—4], проявляя при этом колебания пластифицирующего, диспергирующего и воздуховлекающего действий. Молекулярные массы лигносульфонатов зависят не только от породного состава сырья, но и от условий варки и концентрирования.

В настоящей работе проведено исследование ММР лигносульфонатов бисульфитной варки хвойных, лиственных и смеси пород древесины по различным режимам, выделенных из щелоков и концентратов.

Применяли метод гель-хроматографии с использованием колонок (диаметр 16 мм, длина 400 мм), заполненных набухшим гелем марки «Сефадекс». Сефадексы различных марок фракционируют лигносульфонаты в определенных границах молекулярных масс.

На рис. 1 представлены кривые гель-хроматографии образца концентрата бисульфитного щелока на сефадексах различных марок. На сефадексе G-200 наблюдалась наибольшая степень удержания макромолекул, а на G-75 — наименьшая. При фракционировании образца на смеси сефадексов G-75 + G-100 + G-200 в соотношении 1:1:2, как было рекомендовано О. М. Соколовым [5], наблюдается равномерное распределение фракций.

Для исследований ММР лигносульфонатов применяли непосредственно варочные щелока и концентраты, предварительно подготовленные отдувкой двуокиси серы и