

Рис. 2. Зависимости и некоторые частные примеры определения направления магистральной.

a — зависимость комплексного коэффициента A от срока действия магистральной в данной полосе лесного массива; $1 - Q_r = 450$ тыс. m^3 ; $2 - Q_r = 300$ тыс. m^3 ; $3 - Q_r = 150$ тыс. m^3 ; *b* — зависимость предельного значения координаты $x_{пр}$ точки B от ширины полосы; $1 - A = 1,75 \times 10^{-5}$; $2 - A = 3,5 \cdot 10^{-5}$; $3 - A = 7,0 \cdot 10^{-5}$; *в* — пример назначения направления магистральной при ширине полос *в тах*, определяемой по формуле (10); *г* — возможный вариант направления магистральной $OAB'C$ с ответвлением AD для лесных массивов со сложной конфигурацией границ и весьма неравномерным размещением запасов леса.

На рис. 2, *a* представлена зависимость $A = f(n)$ для лесовозной дороги с гравийной дорожной одеждой при $C_m = 30\,000$ р.; $k_m = 0,05$ р./($m^3 \cdot km$); $k_b = 0,09$ р./($m^3 \cdot km$); а на рис. 2, *б* — зависимость $x_{пр} = f(b)$ для трех пространственных значений A .

С учетом того, что при размещении веток в лесном массиве эксплуатационная площадь последнего разделяется на отдельные зоны тяготения к веткам, ширину каждой полосы целесообразно принимать равной оптимальному расстоянию между ветками у мест их примыкания к магистральной. Таким образом,

$$b = \sqrt{\frac{C_b - C_{ус}}{30\gamma b_{ус}}}, \quad (9)$$

где C_b — стоимость постройки и содержания (за срок службы) 1 км головного участка ветки, р./км;

$C_{ус}$ — стоимость постройки и содержания 1 км уса, р./км;

$b_{ус}$ — стоимость пробега леса по усу, р./($m^3 \cdot km$).

Из формулы (7) и рис. 2, *б* видно, что координата $x_{пр} = 0$ при

УДК 547.458.81

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. П. ДИВИН, Н. В. НЕКРАСОВА, В. В. НЕКРАСОВ,
Г. Ф. ПРОКШИН

Архангельский лесотехнический институт

Измерение теплофизических свойств древесины и ее компонентов, в частности теплоемкости, позволяет судить о природе некоторых изменений лигноцеллюлозных материалов и рассчитывать термодинамические функции системы.

Достижения в области создания калориметрических приборов позволяют использовать их для исследования свойств и структуры полимеров, в том числе и целлюлозы [2, 5, 6]. Установлено, что целлюлоза имеет три температурных перехода при 0—20 ($T_{п1}$), 120—130 ($T_{п2}$) и 220—230 °С ($T_{п3}$) на кривых температурной зависимости теплоемкости целлюлоз [5, 6, 8], смещающихся под действием физически активных низкомолекулярных веществ в область более низких температур. Переход в область температур 283—300 К (0—20 °С) связывают с процессом расстекловывания наименее упорядоченных участков аморфной фазы целлюлозы [5, 6, 8].

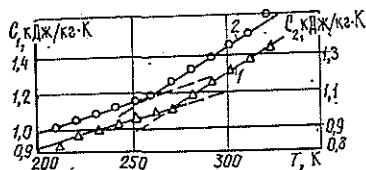
С целью сопоставления влияния изменения компонентного состава лигноуглеводной матрицы древесины, вызванного процессом варки, на указанный температурный переход $T_{п1}$, нами проведены исследования изменений теплоемкости опилок древесины ядра ели и полученной из них сульфитной небеленой целлюлозы. Опилки содержали 27 % лигнина, 41 % целлюлозы, 22 % гемицеллюлоз; целлюлоза содержала 3 % лигнина, 10 % гемицеллюлоз. Содержание смолистых веществ было примерно одинаково в опилках и целлюлозе (2,0 %).

Исследования проведены на микрокалориметре [3, 4] (от —50 до +50 °С) под вакуумом. Исходная влажность древесных опилок и целлюлозы составляла 5 %. Навески опилок и целлюлозы помещали в тепломер, оклеенный анизотропными термоэлементами, и с помощью интегратора И-02 измеряли интегральное количество теплоты, входящей или выходящей из тепломера. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 0,5 %.

При исследовании образцы охлаждали и нагревали под вакуумом, что приводило к изменению массы навесок. Исходная навеска целлюлозы составила 1,0915 г, а после первого цикла исследований она установилась и была равна 1,0690 г. После этого проводили второй цикл исследований. Первичная масса навески опилок составляла 1,0800 г, а в конце первого цикла она оказалась равной 1,0460 г. Затем проводили второй цикл исследований и измерений. Представленные на рисунке данные относятся к измерениям во время второго цикла.

Зависимость удельной теплоемкости C от температуры T .

1 — для опилок; 2 — для целлюлозы.



На рисунке по оси абсцисс отложены значения абсолютной температуры, а по оси ординат — удельной теплоемкости. В силу того, что теплоемкости опилок и целлюлозы отличались незначительно, ось теплоемкостей слева относится к опилкам (кривая 1), а справа — к целлюлозе (кривая 2).

Как видно из рисунка, теплоемкости древесных опилок и целлюлозы, полученной из них сульфитным способом, с повышением температуры линейно растут. На линии $C_p = f(T)$ появляются изломы для каждого из исследованных образцов при определенной температуре. Температурный переход для опилок (кривая 1) $T = 260$ К (—13 °С). Наличие излома на прямой $C_p = f(T)$ выходит за пределы ошибки опыта. Если через экспериментальные точки провести одну прямую, то отклонение в значениях C_p при 270 К (—3 °С) для опилок составит 4,3 %, а для целлюлозы при 260 К — 2,7 %. Погрешность же определения C_p составляет менее 0,5 %.

Очевидно, в том и другом случаях речь идет о переходе растекловывания $T_{пз}$ целлюлозы, но на кривой опилок этот переход смещен на 10° в область более высоких температур.

На основе исследований ряда авторов [1, 7], показавших, что с уменьшением степени кристалличности целлюлозы и повышением содержания низкомолекулярных активирующих веществ $T_{пз}$ снижается, и Эриньша П. П. [9] о придании матрице древесины особой жесткости лигнинными трехмерными молекулами и наличии сшивок между лигнином и гемицеллюлозами в узлах перекрещивания, мы считаем, что в целлюлозе $T_{пз}$ снижается из-за растекловывания микрообластей аморфной фазы целлюлозы, а в древесных опилках $T_{пз}$ повышается из-за влияния лигнинных сшивок с гемицеллюлозами. В результате химических гидролитических реакций и снижения в клеточной стенке исследуемой сульфитной целлюлозы содержания лигнина в 10 раз, а гемицеллюлоз в 2 раза вклад трехмерной молекулы лигнина в жесткость структуры существенно снижается и, как следствие, понижается $T_{пз}$ целлюлозы.

Значения теплоемкости при температурных переходах растекловывания для опилок и целлюлозы составили соответственно 1,15 и 1,13 кДж/кг · К, что также не противоречит сделанным выводам. Полученные данные о теплоемкости еловых опилок и механической целлюлозы можно использовать для технических расчетов.

Таким образом, определены температурные переходы на кривых изменения теплоемкости от температуры в ядровой древесине ели и сульфитной небеленой целлюлозе из нее при 270 и 260 К. Это свидетельствует о более затрудненном растекловывании целлюлозы в древесине по сравнению с технической целлюлозой. Высказано предположение, что это явление объясняется химическими связями трехмерной лигнинной молекулы в лигноуглеводной матрице.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Влияние степени кристалличности целлюлозы на ее теплоемкость/ А. Н. Мочалов, Т. Б. Хлюстова, М. Я. Иолоевич, И. Р. Кайминь.— Химия древесины, 1982, т. 8, № 4, с. 66—68. [2]. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров.— М.: Химия, 1982.— 280 с. [3]. Дивин Н. П., Иванов Г. А. Калориметр для физической лаборатории.— В кн.: Второе зональное научно-методическое совещание зав. кафедр. физики и ведущих лекторов по физике вузов Северо-Западной зоны: Тез. докл. Л., 1982, с. 95—96. [4]. Дивин Н. П., Иванов Г. А., Каширина Е. М. Микрокалориметр, 1978. (Информ. листок № 1280—78). [5]. Еайминь И. Ф., Карливан Р. П., Поелович М. Я. Температурные переходы целлюлозы и их изменение в присутствии низкомолекулярных веществ.— Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1979, № 8, с. 112—123. [6]. Кайминь И. Ф. Исследование теплоемкости целлюлозы.— Высокомолекулярные соединения, 1979, т. 21(Б), № 5, с. 331—334. [7]. Кайминь И. Ф., Иолоевич М. Я., Слыш Л. И. Влияние активаторов на структурно-физическое состояние целлюлозы.— В кн.: Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы.— Рига: Знание, 1981, с. 71. [8]. Каргин В. А., Козлов П. В., Ван Най-чан. О температуре стеклования целлюлозы.— ДАН, 1960, т. 130, № 2, с. 356—358. [9]. Эриньша П. П. Структура и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы.— Химия древесины, 1977, т. 4, № 1, с. 8—24.