

с максимальной плотностью для производства волокнистых материалов несомненно оправданы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гелес И. С., Левкина Г. М. Влияние удобрений на длину трахейд сосны // Строение, свойства и качество древесины: Симпозиум Координационного совета по современным проблемам древесиноведения.— Москва: Мытищи, 1990.— С. 77—81. [2]. Минин Н. С., Москалева С. А. Влияние рубок ухода на физико-механические свойства древесины культуры сосны // Лесн. журн.— 1986.— № 2.— С. 68—71.— (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Полюбоярников О. И. Лесохозяйственное значение плотности выращиваемой древесины // Лесн. хоз-во.— 1980.— № 12.— С. 20—22. [4]. Рябokonь А. П. Качество древесины при разной интенсивности роста сосновых насаждений // Лесн. хоз-во.— 1990.— № 11.— С. 26—28. [5]. Чибисов Г. А., Москалева С. А. Влияние рубок ухода на технические свойства ели // Лесн. хоз-во.— 1984.— № 4.— С. 12—14. [6]. Щербакoва М. А., Гелес И. С., Левкина Г. М. Влияние интенсивности роста сосны и ели на макроструктуру древесины и параметры трахейд // Селекция и лесное семеноводство в Карелии.— Петрозаводск, 1993.— С. 167—176. [7]. Dinwoodie J. M., The relationship between fiber morphology and paper properties: a review of literature // Tappi.— 1965.— Vol. 48, N 8.— P. 440—447. [8]. Duncker B., Nordman L. Den ensilda fibers mekaniska egenskaper // Sv. pappers tidn.— 1968.— N 5.— P. 165—177. [9]. Kao Hsu J., Walters C. S. Effect of irrigation and fertilization on selected physical and mechanical properties of loblolly pine (*Pinus taeda*) // Wood and Fiber.— 1975.— Vol. 7, N 3.— P. 192—206. [10]. Namkoong G., Baiffoot A. G., Hitching's R. G. Evaluating control of wood quality through breeding // Tappi.— 1969.— Vol. 52, N 10.— P. 1935—1938. [11]. Palmer E. R. Plantation grown hardwoods as a source of papermaking pulps // Appita.— 1984.— Vol. 37, N 4.— P. 280—283. [12]. Selection of wood density and diameter in controlled crosses of coastal Douglas-fir / J. N. King, F. C. Yeh, J. Ch., Heaman, B. P. Dancik // Silv. Genetica.— 1988.— Vol. 37, N 3—4.— P. 152—157. [13]. Tamolang F. N., Wångard F. F. Relationships between hardwood fiber characteristics and pulpsheet properties // Tappi.— 1961.— Vol. 44, N 3.— P. 201—216. [14]. Wood grown in fertilized forests as a raw material for pulp manufacture / W. Jensen, N. E. Virkola, O. Huikari, K. Paarlahti // Papperi ja puu.— 1964.— Vol. 46, N 8.— P. 443—452. [15]. Yang R. C., Wang E. L. C., Mucko M. M. Effect of fertilization on wood density and tracheid length of 70-yearold lodgepole pine in west-central Alberta // Can. J. Forest Res.— 1988.— Vol. 18, N 17.— P. 954—956.

Поступила 7 июля 1993 г.

УДК 676.16 : 674.032.16

И. С. ГЕЛЕС, М. А. КОРЖОВА, Г. М. ЛЕВКИНА,  
М. В. МЕЛЕХ, В. В. ПЕТРОВА

Петрозаводский государственный университет

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ВЕТВЕЙ СОСНЫ

Показано, что в отличие от древесины ствола ветви содержат больше водорастворимых веществ, легкогидролизуемых полисахаридов, лигнина, галактана, арабана, но меньше целлюлозы и маннана. Согласно данным рентгенографических исследований под большими углами целлюлоза ветвей и ствола различается по основным параметрам надмолекулярной структуры (наименее совершенной является целлюлоза заболони нейтральной зоны). Установлена зависимость механических свойств небеленой сульфатной целлюлозы от диаметра ветвей.

It has been shown that unlike the trunk wood the branches contain more water-soluble substances highly hydrolyzed polysaccharides, lignin, galactan, araban, rather than cellulose and mannan. According to X-ray investigations data, the cellulose of the trunk and branches under large angles differs in the main parameters of supermolecular structure. The relationship of unbleached sulphate pulp and diameter of branches has been stated.

Изучению особенностей химического состава, макроструктуры и морфологии трахеальных элементов вторичной ксилемы ветвей посвя-

щено немало работ. Это связано с тем, что, с одной стороны, ветви составляют заметную долю фитомассы дерева, с другой — они имеют ярко выраженное строение, отличающееся от нормальной древесины. Как известно, у ветвей хвойных пород в области примыкания к стволу образуются три аномальные зоны, аналогичные древесине наклонных деревьев. На нижней стороне ветвей имеются эксцентрически расположенные широкие годичные кольца с повышенным содержанием поздней древесины (креневая, или сжатая, или компрессионная древесина), а на верхней — узкие кольца (тяговая или противоположная древесина). В зоне перехода расположена так называемая боковая (нейтральная) древесина, которая считается «...нормальной во всех отношениях» [12]. Согласно [3—5, 7, 9], древесина ветвей, особенно креневая, отличается повышенным содержанием лигнина, пентозанов, экстрактивных веществ и пониженным — целлюлозы. В некоторых работах [8, 12] особо отмечается существенно большее количество галактана в компрессионной древесине по сравнению с нормальной, хотя это не нашло подтверждения при изучении ветвей ели разного диаметра [3].

Трахеиды ветвей характеризуются значительно меньшей длиной. Чем тоньше ветви, тем они короче [7, 9], что очевидно не может не сказаться на свойствах волокнистых полуфабрикатов.

Относительно возможности и целесообразности использования ветвей в производстве целлюлозных материалов имеются разнообразные мнения. Согласно исследованиям [6, 10], древесина их пригодна для производства некоторых марок сульфатной целлюлозы, так как разрывная длина ее для сосны составляет 8170...8590 м, ели — 6880...7280 м. Однако варка ветвей дает повышенный процент непровара при пониженном выходе. В работе [7] отмечается, что у сульфатной небеленой целлюлозы из ветвей сосны разрывная длина не превышает 7000 м и падает с уменьшением их диаметра. По мнению авторов [4], ветви непригодны для получения сульфатной целлюлозы вследствие высокого непровара, особенно при варке щепы из неокоренного сырья. Однако в [11] утверждается, что для производства небеленой сульфатной целлюлозы с 1984 г. используют в промышленных условиях щепу из неокоренной древесины кроны.

Необходимо признать, что многие вопросы, в частности строение целлюлозы из разных зон, остались вне поля зрения, а взгляды на возможность использования ветвей в качестве сырья при получении целлюлозы неоднозначны.

Задача данной работы — комплексное изучение древесины ветвей сосны и свойства получаемой из нее небеленой сульфатной целлюлозы.

У выбранных деревьев сосны (2С и 3С) после их валки отбирали шайбы у пня, на высоте 1,3 м и далее через каждые 2 м. Кроме того, на указанном расстоянии брали отрезки длиной 50 см. Срубленные ветви взвешивали, после чего отделяли древесную зелень и делили на части с диаметром более и менее 3 см. У ветвей в области примыкания их к стволу и в средней части отбирали шайбочки. Оставшуюся часть ветвей превращали в щепу на промышленной рубительной машине. Отрезки ствола окоряли вручную и получали из них технологическую щепу, как указано выше. После тщательного перемешивания из щепы отбирали средние пробы, которые использовали для химического анализа (опилки из окоренной древесины размером 0,5...1,0 мм). Плотность, макроструктуру, длину трахеид определяли общепринятыми методами (у ветвей анализировали шайбочки из средней части). Химический анализ проводили в основном известными методами с некоторой их модификацией. Состав полисахаридов и содержание лигнина определяли по методике [2].

Таблица 1

## Характеристика исходных деревьев

Код дерева	Высота дерева, м	Число годичных слоев на пне	Число годичных слоев в 1 см	Доля поздней древесины, %	Плотность древесины кг/м <sup>3</sup>	Средневзвешенная плотность древесины ствола ру, кг/м <sup>3</sup>	Ветви				Содержание, %					
							Диаметр, мм	Число годичных слоев	Число годичных слоев в 1 см	Доля поздней древесины, %	Плотность древесины ру, кг/м <sup>3</sup>	Коры				
												в коре	без коры	Кроны по объему	по массе	
2С	22,9	92	8,2	30,7	479	на высоте 1,3 м	> 3	18	31,2	30,0	12,0	37,4	459	10,4	7,9	9,0
							< 3	13	23,7	22,4	11,6	36,9	417	—	11,7	19,1
3С	29,8	160	9,0	45,4	672		> 3	58	43,1	41,9	28,0	49,1	630	4,3	5,3	9,0
							< 3	42	29,3	28,3	29,0	46,1	610	1,3	7,3	11,1

Таблица 2

## Характеристика длины трахеид ствола и ветвей образца 3 С

Образец	Длина трахеид, мм	Средняя длина трахеид, мм	Фракционный состав, %, при длине трахеид, мм				
			1,0...1,5	1,5...2,0	2,0...2,5	2,5...3,0	3,0...3,5
Древесина: ствола ветвей	1,56/3,40	2,36	—	15,0	54,0	24,6	6,4
	1,11/2,58	1,65	22,8	67,8	9,2	0,2	—
Сульфатная целлюлоза из древесины ветвей	1,02/2,67	1,70	26,8	55,2	16,8	1,2	—

Примечание. В числителе приведены минимальные значения длины трахеид, в знаменателе — максимальные.

Для рентгеноструктурных исследований использовали тангенциальные срезы из всех трех зон шайб, взятых у основания ветвей. Дополнительно получали препараты из заболони боковой зоны. Рентгенографирование вели под большими углами (интервал  $6 \dots 100^\circ$ ) в  $2\Theta$  с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 в геометрии на отражение и просвет с использованием  $\text{SiK}\text{-}\alpha$ -излучения, монохроматизированного кристаллом пиролютитического графита.

Из взятых для исследования деревьев сосны одно было спелым, а другое — перестойным (табл. 1). Соответственно в свежесрубленном состоянии крона составила 10,4 и 5,6 % от массы ствола, доля коры в ней также снижалась. Плотность древесины дерева 3 С значительно выше, чем приводится обычно в литературе для сосны и у дерева 2 С. По-видимому, это связано с повышенным содержанием поздней древесины (45,4 %). Вторичная ксилема ветвей диаметром более 3 см превосходит по плотности стволую часть и ветви меньшего диаметра. Однако это различие у дерева 2 С выражено незначительно. Более того, тонкие ветви уступают стволу по этому показателю. Общим для ветвей двух деревьев сосны является повышенный процент поздней древесины и число годичных слоев в 1 см. Определение длины трахеид выявило значительную разницу. Длина трахеид основной фракции у ветвей и среднее значение этого показателя по сравнению с заданными для ство-

Таблица 3  
Химический состав древесины ствола и ветвей образца 2 С, %

Показатели	Значения показателей для частей дерева	
	Ствол	Ветви
Вещества, экстрагируемые:		
диэтиловым эфиром	5,21	3,71
этиловым спиртом	5,95	4,93
горячей водой (температура $98^\circ\text{C}$ )	4,06	4,41
холодной водой	2,07	2,50
Зольные вещества	0,32	0,41
Целлюлоза по Кюршнеру — Хёфферу	47,20	42,30
Метоксильные группы в исходной древесине	4,46	4,84
После экстракции этиловым спиртом и горячей водой		
Лигнин	27,9/25,8	33,1/30,7
РВ, %	19,40	23,00
Доля моносахаридов (в пересчете на полисахариды):		
галактоза	1,72	5,25
глюкоза	3,15	3,00
манноза	8,24	5,90
арабиноза	2,18	4,31
ксилоза	4,32	8,16
После полного гидролиза		
РВ, %	74,60	65,20
Доля моносахаридов (в пересчете на полисахариды):		
галактоза	1,89	5,74
глюкоза	50,50	39,50
манноза	11,60	7,57
арабиноза	2,32	3,96
ксилоза	6,38	9,74

Примечания: 1. В числителе приведены значения, отнесенные к массе древесины после указанных экстракций; в знаменателе — к исходной массе древесины.

2. Как после экстракции этиловым спиртом и горячей водой, так и после полного гидролиза в древесине ствола и ветвей открыто две урновых кислоты.

ла смещены в сторону меньших величин. Трахеиды длиной более 2,5 мм практически отсутствуют (табл. 2). Наличие трахеид длиной 1,65... 1,70 мм объясняется возрастом ветвей, составляющим для дерева 3 С при диаметре более и менее 3 см соответственно 58 лет и 42 года.

Своеобразен химический состав. Веществ, экстрагируемых органическими растворителями, содержится больше в древесине ствола, а в ветвях — растворимых в воде (табл. 3). Скорее всего это связано с тем, что во вторичной ксилеме кроны отсутствует ядро. В биомассе ветвей выше и общее содержание метоксильных групп, что согласуется с данными [5], но противоречит мнению авторов [3], утверждающих, что их пониженное содержание характерно для компрессионной древесины. Заслуживают внимания данные об углеводном составе, согласно которым древесина ветвей характеризуется повышенным количеством галактана и арабана, относящихся, очевидно, целиком к легкогидролизуемым полисахаридам, а также ксилана, большая часть которого несомненно входит в состав указанных полиоз. Причем ветви по количеству легкогидролизуемых полисахаридов и пентозанов соответственно в 1,2 и 1,5 раза превосходят ствол. Отчасти это согласуется с данными работ [4, 5, 7], где указано, что древесина ветвей также содержит больше пентозанов, чем балансовая, но не в такой степени, как указано в табл. 3. Согласно результатам работы [9], для аналогичных частей фитомассы ели не обнаружено существенной разницы в содержании указанных гемицеллюлоз. Характерно, что в публикациях [8, 12] приведены иные сведения: в нормальной и компрессионной древесине сосны отсутствуют различия в содержании арабана, отмечено высокое количество галактана, а данные по ксилану противоречивы. По-видимому, это несоответствие отчасти объясняется тем, что в последних двух работах анализировалась стволовая древесина, в не ветви. С другой стороны, общим для самых разных работ, в том числе [8, 12], является обнаружение пониженного содержания целлюлозы и маннана и повышенное — лигнина в ветвях и креновой древесине ствола по сравнению с нормальной. Таким образом, приведенные в табл. 3 и опубликованные ранее данные об углеводном составе во многом противоречивы и в настоящее время не представляется возможным однозначно объяснить это.

Рентгенографическое изучение основных параметров надмолекулярной структуры целлюлозы было расширено за счет особого метода съемки [1], что позволило дополнительно охарактеризовать упорядоченную область в плоскости 040. Положение основного максимума  $2\theta$  (002) для

Таблица 4

Основные параметры надмолекулярной структуры

Образец древесины	$\alpha$ , град	$2\theta$ , град	$l$ , град	$D$ , А	$K$
Ветви в зоне:					
а) сжатой (креновой)	25	22,3/34,7	3,0/1,2	28/72	0,40
б) тяговой (противоположной)	20	22,3/34,7	3,0/1,4	28/63	0,36
в) «нейтральной» (боковой);					
1	20	22,2/34,7	2,9/1,4	29/63	0,37
2	20	22,2/34,7	3,0/1,3	28/67	0,34
заболонь	15	21,8/34,7	4,8/2,0	18/44	0,26
Ствол	0	22,4/34,7	2,8/1,1	30/79	0,57

Примечание. В числителе приведены значения показателей для отражения (002), в знаменателе — для (040);  $\alpha$  — угол наклона оси текстуры относительно первичного пучка.

разных препаратов целлюлозы из ветвей по сравнению со стволом имеет некоторый сдвиг в сторону меньших углов  $\alpha$ , особенно в заболони нейтральной зоны (табл. 4). Полуширина отражения  $l$  (002) практически не зависит от места взятия образца за исключение упомянутой заболони нейтральной зоны. Размеры областей когерентного рассеяния  $D$  очень близки между собой, и только надструктуры целлюлозы упомянутой заболони имеют существенно меньшие размеры. Одновременно она отличается от других препаратов минимальной величиной степени кристалличности  $K$ . По этому параметру все образцы целлюлозы ветвей значительно уступают стволу. Лучшие значения имеют образцы кронеи зоны. Полученные результаты позволяют считать целлюлозу ветвей менее упорядоченной во всех отношениях по сравнению с целлюлозой ствола. По степени «совершенства» целлюлоза ветвей в области примыкания к стволу располагается в следующий ряд: компрес-

Таблица 5  
Характеристика небеленой сульфатной целлюлозы из окоренной древесины ствола и неокоренных ветвей образца 3 С (степень помола 60°ШР и масса отливки 75 г/м<sup>2</sup>)

Образец древесины	Выход сортированной массы (общий), % от исходной абсолютной сухой древесины	Степень деликатности	Продолжительность размола до 60°ШР, мин	Объемная масса, г/см <sup>3</sup>	Разрывная длина, м	Удлинение, мм	Сопротивление			Расход щелочи (в ст. Na <sub>2</sub> O) на 1 т абс. сухой целлюлозы, кг
							нагрузка, ч. д. п	про-давли-ванью, кПа	разди-ранно, мН	
Ствол	49,1	28,7	62	0,696	7960	4,0	1750	466	991	366
Ветви диаметром:										
> 3 см	45,5	46,9	67	0,779	8800	5,2	2090	479	617	396
< 3 см	33,9	31,4	44	0,766	8350	6,0	1730	422	580	532

сионная > тяговая  $\approx$  боковая > заболонь боковой. При рентгенографировании была обнаружена характерная особенность, заключающаяся в ином угле текстуры препаратов ветвей по сравнению с целлюлозой древесины ствола. Аномально низкая степень кристалличности, очень мелкие «кристаллы», наибольшая величина полуширины пиков в плоскостях 002 и 040 свидетельствуют о дефектах структуры целлюлозы. Таким образом, целлюлоза ствола и зон аномальных состояний различается по многим структурным параметрам. Кажущаяся нейтральной боковая зона характеризуется наименьшей упорядоченностью областей когерентного рассеяния.

Сульфатную небеленую целлюлозу получали варкой технологической щепы из окоренной древесины ствола и из неокоренных ветвей после отделения крупной и мелкой фракций. Расход активной щелочи составлял 18 % от абс. сухой массы щепы (в единицах  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Из результатов, приведенных в табл. 5, следует, что выход целлюлозы из ветвей, особенно диаметром менее 3 см, много ниже (соответственно на 7 и 31 %), чем из ствола при худшей степени делигнификации. При этом резко (на 8,0 и 45,3 %) возрастает удельный расход щелочи на 1 т абс. сухой целлюлозы по сравнению с расходом при варке балансовой древесины. При сравнении показателей физико-механических свойств можно отметить лучшую способность к размолу целлюлозы из тонких ветвей и образование трахеидами кроны более плотного листа. Хотя небеленая сульфатная целлюлоза из ветвей, особенно диаметром более 3 см, превосходит по разрывной длине массу из ствола, но существенно уступает ей по сопротивлению раздиранию. Сочетание высокого значения последнего и относительно низкого первого из указанных показателей, очевидно, связано со значительной долей поздних трахеид во вторичной ксилеме ствола. Целлюлоза из ветвей при большем проценте поздней древесины имеет худшее значение сопротивления раздиранию и несколько лучшую разрывную длину по сравнению со стволовой. По-видимому, здесь проявляется влияние таких факторов, как длина трахеид и толщина их стенки. Возможно, что не последнюю роль играет обнаруженное в данной работе «несовершенство» надмолекулярной структуры целлюлозы ветвей — фактор, который раньше совершенно не принимался во внимание.

Хотя основные прочностные показатели небеленой сульфатной целлюлозы из ветвей диаметром менее 3 см можно признать удовлетворительными, но, принимая во внимание выход целлюлозы и удельный расход щелочи, использовать их в качестве сырья нецелесообразно.

Следует учесть, что относительно высокие показатели физико-механических свойств небеленой сульфатной целлюлозы из ветвей дерева 3 С связаны, очевидно, с их возрастом и толщиной, которые превосходят соответствующие параметры ветвей дерева 2 С.

Полученные нами и известные ранее [4, 7] данные указывают на закономерность ухудшения всех показателей с уменьшением диаметра ветвей.

В заключение можно отметить, что полученные данные отличаются от известных. В основном это касается состава полисахаридов, содержащих галактозу, арабинозу и ксилозу. Однако установленные различия в химическом составе ствола и ветвей в той или иной мере касаются почти всех групп веществ. Хотя отдельные показатели и согласуются с опубликованными ранее, но пока нет оснований для обобщений особенностей химического состава древесины ветвей и наклонной части стволов. Очевидно, требуются дальнейшие эксперименты в этой области.

С помощью рентгенографии под большими углами впервые показаны различия в надмолекулярной структуре целлюлозы рядом располо-