

формируется при движении. Начиная с этого периода система приобретает свойства бингамовского пластика, подвижность ее описывается уравнением (1). При дальнейшем увеличении концентрации происходит постепенное сжатие волокнистого каркаса, изменение связей между волокнами, в структуре суспензии появляются флокены. Переход от однородной структуры к флокулярной охватывает третий переходный период (криволинейный участок на рисунке *а, б*). И последний, четвертый период (линейный участок на рисунке *б*), характеризуется ярко выраженной флокулярной комкообразной структурой, которую невозможно разрушить при течении суспензий. Концентрации, при которых происходит переход от одного периода к другому, зависят от вида и размеров волокон, а также от их гибкости и пластичности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Веретнов А. К., Бывшев А. В. Термоструктурные изменения целлюлозных волокон и их влияние на реологические свойства суспензий целлюлозы // Лесн. журн.— 1973.— № 5.— С. 109—114.— (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Веретнов А. К., Добровольский Д. С. К вопросу о вязкости целлюлозных суспензий // Химия и химическая технология древесины.— Красноярск, 1973.— Вып. 1.— С. 127—133. [3]. Гатчек Э. Вязкость жидкостей.— М.; Л.: ОНТИ, 1935.— 312 с. [4]. Костюкевич В. И., Рябинович В. И., Никифоров В. А. Способ и устройство для измерения механической прочности водных дисперсий волокон // Целлюлоза, бумага, картон: Науч.-техн. реф. сб. / ВНИИПИЭИлеспром.— 1981.— Вып. 2.— С. 13—14. [5]. Рейнер М. Реология.— М.: Наука, 1965.— 287 с. [6]. Сосновский Р. И. Условия образования пространственной сетки в волокнистых суспензиях // Сб. тр. ВНИИБа.— Л., 1967.— Вып. 52.— С. 117. [7]. Уилкинсон У. А. Неньютоновские жидкости. Гидромеханика, перемешивание, теплообмен.— М.: Мир, 1964.— 338 с.

Поступила 13 мая 1994 г.

УДК 547.458.81 : 621.386

В. В. ПЕТРОВА

Петрова Валентина Васильевна родилась в 1938 г., окончила в 1962 г. Петрозаводский государственный университет, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела ПГУ. Имеет свыше 120 печатных трудов в области структуры и дефектов твердых тел и их физических свойств.



СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОЗДНЕЙ И РАННЕЙ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ НА БОЛЬШИХ И КРАЙНЕ МАЛЫХ УГЛАХ

Методами дифракции рентгеновских лучей, модифицированными для изучаемых объектов, получены новые сведения о структуре древесной целлюлозы и ее изменениях после технологических переработок.

Some new information on wood pulp structure and its changes after technological processing has been obtained by methods of X-ray diffraction modified for the objects under study.

Изучение структурного состояния природной древесной целлюлозы является сложной задачей, так как классические методы рентгеновской кристаллографии непосредственно применять нельзя. В этом случае

требуются особые методики, специально модифицированные для изучения структуры аморфно-кристаллических материалов с различным соотношением аморфной и кристаллической компонент.

Одна из основных задач рентгеновской кристаллографии — определение типа решетки Браве и нахождение ее параметров. Для древесной целлюлозы эта проблема относится к числу труднорешаемых, так как высокое содержание аморфных компонент вызывает интенсивное диффузное рассеяние, на фоне которого разрешаются лишь наиболее интенсивные отражения. Поэтому при малом числе рефлексов постановка задачи о симметрии и размерах элементарной ячейки древесной целлюлозы является некорректной. Кроме того, для получения полной информации о структурном состоянии природной целлюлозы необходимо фиксировать рассеяние при крайне малых углах, которое содержит информацию о микропористости изучаемых препаратов.

Известные способы [7, 8] определения физических параметров структуры древесной целлюлозы основаны на приготовлении торцевого и радиального срезов и их раздельном рентгенографировании в геометрии на отражение. Наличие двух срезов позволяет иметь свободную рентгенограмму с необходимым для определения структурного состояния целлюлозы в древесине числом рефлексов. Однако при рентгенографировании торцевого и радиального срезов облучаемые объемы принадлежат двум различным участкам дерева, неидентичным по структуре, так как они содержат неодинаковое количество ранней и поздней древесины. Поэтому получение сводной рентгенограммы неоправданно и приводит к заведомо некорректным результатам.

Чтобы избежать этих недостатков, был разработан способ [1], состоящий в том, что исследования выполняют только на тангенциальных срезах,готавливаемых отдельно из ранней и поздней древесины. Толщина среза определяется шириной соответствующей зоны годичного кольца, а площадь вырезаемой пластинки зависит от условий рентгенографирования. Тем самым обеспечивается возможность раздельного исследования ранней и поздней древесины. Дифрактограммы получают в геометрии на прохождение. Тангенциальные срезы рентгенографируют в двух положениях, отличающихся друг от друга поворотом на 90° так, что в одном случае волокна располагаются параллельно оси гониометра, в другом — перпендикулярно. При этом вид дифракционной картины претерпевает существенные изменения. В случае, когда ось волокна параллельна оси гониометра, наблюдается обычная картина рассеяния, аналогичная дифракционной при съемке на отражение — присутствуют рефлексы 101, $10\bar{1}$, 002, 040 (последнее отражение очень слабое); после поворота на 90° на рентгенограмме отсутствуют три первых отражения, рефлекс 040 становится интенсивным и появляются другие отражения типа 0k0, а также 133, 252 и др.

Предложенные приемы рентгенографирования позволяют получить на сводной рентгенограмме до 12—15 отражений, что вполне достаточно для изучения кристаллографии как нативной, так и модифицированной целлюлозы. Данный способ обеспечивает несравненно более корректную информацию, так как физические характеристики относятся к одному и тому же облучаемому объему, для которого параметры надмолекулярной структуры являются индивидуальными. Кроме того, при необходимости можно получить дифрактограммы в геометрии на отражение, не изменяя при этом положение образца в держателе. Этот способ можно использовать для изучения структурных неоднородностей образца при помощи сканирования облучаемого объема.

Нами он был применен для изучения изменений состояния структуры ранней и поздней древесины быстрорастущей ели после натронной и сульфатной варок.

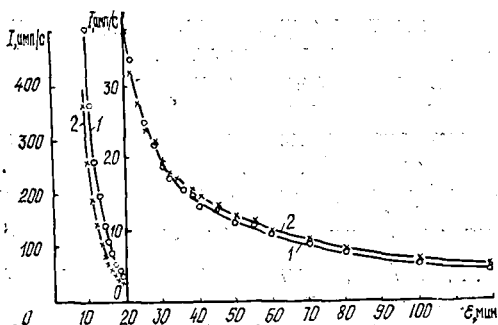
Исследуемые образцы представляли собой тангенциальные срезы ствола на высоте 1,3 м, вырезанные отдельно из годичных колец ранней и поздней древесины. Всего для экспериментов было приготовлено 12 образцов, из которых 5 представляли позднюю древесину, 7 — раннюю.

Рентгенографирование образцов осуществляли в геометриях на прохождение и отражение с соблюдением требований используемого способа [1]. Для каждого среза было получено четыре дифрактограммы. Рассчитанные из дифрактограмм структурные характеристики статистически обрабатывали на ЭВМ при помощи модифицированного пакета прикладных программ.

Дифракционные картины для области больших углов рассеяния получены при помощи установки ДРОН-2.0, источником рентгеновского излучения служила трубка БСВ-27 с медным анодом. Режим работы трубки: $V = 26$ кВ, $I = 15$ мА. В качестве кристалла-монокроматора использовали пиролитический графит. Информацию выводили на диаграммную ленту или на перфоленту с последующей обработкой на ЭВМ. Интервал углов дифракции 2θ составлял $6 \dots 100^\circ$. Постоянство интенсивности первичного пучка контролировали измерением интенсивности рассеяния плавленым кварцем под углом $2\theta = 90^\circ$.

Из экспериментальных рентгенограмм определяли угловые положения рефлексов в шкале 2θ , их полуширину l ; рассчитывали индекс кристалличности K , размеры областей когерентного рассеяния L в продольном при съемке на отражение (040) и поперечном (002) направлениях по формуле Дебая — Шеррера [4, 5], а также три линейных параметра элементарной ячейки (a , b , c) и один угловой (угол моноклинного искажения β).

Зависимости интенсивностей малоуглового рассеяния для тангенциальных срезов поздней (1) и ранней (2) древесины ели



Малоугловые рентгенограммы получены на установке КРМ-1 в Cu-K_α -излучении, источником рентгеновского излучения являлась трубка БСВ-29 с линейным фокусом размерами $0,4 \times 10$ мм². Режим работы трубки: $V = 42$ кВ, $I = 30$ мА. При ширине входной щели 50 мкм и расстоянии образец — детектор 270 мм разрешение установки в шкале межплоскостных расстояний составляло 600 Å. Рассеяние фиксировали в интервале углов от 9° до $4 \dots 6^\circ$. Для нахождения размеров микропор угловые распределения интенсивностей определяли при различных ориентировках плоскости среза относительно первичного пучка. Расчеты размеров пор выполняли по методу Гинье [4]. Определение объемных концентраций пор осуществляли методом инварианта [6] по максимальным интенсивностям малоуглового рассеяния (МУР), когда в облучаемый объем попадало наибольшее число пор.

Характеристики структурного состояния определены как для целлюлозы природного состояния, так и после натронной и сульфатной ва-

рок. Натронную варку проводили при температуре 170 °С в течение 1 ч 40 мин; сульфатную — при 140 °С в течение 1 ч 10 мин. После варок образцы тщательно промывали дистиллированной водой и подвергали промывке в спирте и эфире для устранения влияния остаточных эффектов обработки на физические характеристики структуры целлюлозы.

Структурные характеристики поздней (числитель) и ранней (знаменатель) древесины ели

Параметры	Значения параметров		
	Исходное состояние	После натронной варки	После сульфатной варки
$2\theta_{002}$, град	22,30/22,30	22,45/22,45	22,40/22,40
l_{002} , град	3,2/3,3	2,4/2,4	2,6/2,8
L_{002} , Å	26,4/25,6	35,3/35,3	32,6/30,2
K	0,57/0,57	0,64/0,74	0,67/0,69
$2\theta_{040}$, град	34,7/34,6	34,5/34,6	34,7/34,65
l_{040} , град	1,1/1,2	1,1/1,1	1,1/1,2
L_{040} , Å	79,1/72,5	79,0/79,1	79,1/72,5
a , Å	8,15/8,13	8,19/8,21	8,15/8,17
b , Å	10,37/10,35	10,37/10,40	10,36/10,36
c , Å	7,95/7,97	7,96/7,94	7,95/7,96
β , град	86,8/85,6	84,9/85,9	84,7/84,9

Примечание. $\Delta a = \pm 0,06$ Å; $\Delta b = \pm 0,01$ Å; $\Delta c = \pm 0,02$ Å; $\Delta \beta = \pm 1,2$ град.

Параметры структуры, определенные из большеугловых дифрактограмм, приведены в таблице. Из данных таблицы следует, что кристаллическая составляющая целлюлозы ранней и поздней древесины ели в нативном состоянии незначительно различается по размерам областей когерентного рассеяния и параметрам элементарной ячейки. В сравнении с хлопковой целлюлозой [9] эти различия существенны: элементарная ячейка древесной целлюлозы, являясь моноклинной, отличается от хлопковой целлюлозы параметром c (сравнить значения 7,87 Å [9] и 7,95...7,97 Å, полученные нами) и углом β (83,5 по [2] и 86,8...85,6 град). Эти различия можно объяснить лишь индивидуальными особенностями изучаемых объектов, которые определяют место целлюлозы древесины ели в структурной организации среди других видов целлюлозы растительного происхождения.

После натронной и сульфатной варок наблюдаются существенные изменения в структуре древесной целлюлозы. Уменьшение ширины рефлекса (002) на 18...25 % обусловлено увеличением размеров областей когерентного рассеяния в поперечном направлении в 1,2—1,4 раза. Степень моноклинного искажения элементарной ячейки уменьшается, по размерам и форме приближаясь к ячейке хлопковой целлюлозы, хотя различия в параметрах c и β все же сохраняются. Очень показательным является увеличение степени кристалличности: в нативном состоянии целлюлоза ранней и поздней древесины имела один и тот же индекс кристалличности $K = 0,57$; после натронной и сульфатной варок кристалличность целлюлозы ранней древесины характеризуется индексами 0,74 и 0,69, поздней — 0,64 и 0,67. Таким образом, оба способа воздействия оказались эффективными с точки зрения упорядоченности структуры, так как по кристалличности целлюлоза приближается к хлопковой. Однако следует подчеркнуть, что речь не идет о степени совершен-

ства структуры кристаллической составляющей целлюлозы. Для древесной целлюлозы она существенно ниже [3]. Большой индекс кристалличности зафиксирован для целлюлозы ранней древесины. Это можно объяснить, если привлечь результаты, полученные методом МУР рентгеновских лучей. На рисунке приведены характерные участки малоугловых рентгенограмм для срезов поздней и ранней древесины ели. Более высокая интенсивность МУР для ранней древесины объясняется большей концентрацией микропор. Интерпретация угловых распределений МУР показала, что для ранней древесины определяющий вклад в наблюдаемую картину рассеяния дают поры следующих сечений: (190 ± 8) ; (85 ± 10) ; (15 ± 2) Å. Для поздней древесины размеры пор выявленных фракций меньше: (175 ± 6) ; (70 ± 4) ; (13 ± 2) Å. Суммарная концентрация пор для ранней и поздней древесины соответственно равна $(1,5 \pm 0,2)$ и $(0,8 \pm 0,1)$ %. Концентрация крупных пор в целлюлозе ранней древесины выше примерно в 1,3 раза, а мелких — примерно в 2 раза, чем в поздней. Так как реакционная способность препаратов определяется их пористой структурой, то становится понятным несколько иное поведение целлюлозы ранней древесины в ходе технологических обработок.

Фундаментальные исследования структуры целлюлозы различного происхождения важны не только с точки зрения новых знаний об особенностях строения этого уникального природного полимера с широким спектром использования, но и разработки простых и надежных способов контроля за изменением его структуры при получении продуктов переработки с нужными физико-химическими свойствами. Выполненные исследования показали, что из определяемых структурных параметров самым чувствительным к изменяемым способам переработки древесины ели оказалась индекс кристалличности. Поэтому в дальнейшем необходимо выбрать наиболее надежный и простой метод расчета индекса кристалличности, который в сочетании с разработанным способом рентгенографирования [1] обеспечит экспресс-анализ качества целлюлозы и контроль его изменения в ходе переработок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 1778651 СССР, МКИ 01 23/20. Способ определения физических параметров надмолекулярной структуры древесных целлюлоз / И. С. Гелес, В. В. Петрова, М. В. Мелех (СССР).— № 1033; Заявлено 29.12.90; Оpubл. 30.11.92, Бюл. № 44 // Открытия. Изобретения.— 1992.— № 44.— С. 118. [2]. Гинье А. Рентгенография кристаллов.— М.: Физматгиз, 1961.— 604 с. [3]. Иоелович М. Я., Туपुरейне А. Д., Веверис Г. П. Изучение кристаллической структуры целлюлозы в растительных материалах // Химия древесины.— 1989.— № 5.— С. 91—95. [4]. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел.— М.: Физматгиз, 1956.— 589 с. [5]. Петрова В. В., Мелех М. В. Исследование структурного состояния целлюлозы ранней и поздней древесины сосны и ели методами рентгенографии // Лесн. журн.— 1993.— № 2—3.— С. 116—122.— (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Петрова В. В. Микропористость анодных оксидных пленок алюминия.— Петрозаводск: Изд-во ПГУ, 1992.— 94 с. [7]. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байкласа, Л. Сегала.— М.: Мир, 1974.— 499 с. [8]. Шашилов А. А. Метод текстурно-фазового анализа целлюлозы: Дис. ... канд. техн. наук.— Л.: ЛТИ ЦБП, 1991.— 16 с. [9]. Wellard H. J.— Variation in the lattice spacing of cellulose // L. Polymer. Sci.— 1954.— Vol. 13.— P. 471.

Поступила 8 апреля 1994 г.