

С. 119—121.— (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Радвеля.— Л.: Химия, 1967.—182 с. [3]. Некрасов В. В., Некрасова Н. В. Исследование энергии активации вязкого течения в растворах сульфатного лигнина // Лесн. журн.—1980.—№ 3.—С. 86—90.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Некрасов В. В. Связь энергии активации вязкого течения растворителя с мольной сольватацией сульфатного лигнина в растворах // Лесн. журн.—1977.—№ 3.—С. 97—100.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Некрасов В. В., Соколов О. М., Боховкин И. М. О сольватации сульфатного лигнина в некоторых органических растворителях // Лесн. журн.—1975.—№ 2.—С. 114—117.— (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Опыт промышленного получения сульфатного лигнина по непрерывной технологии / Б. Д. Богомолов, П. П. Тиранов, О. М. Соколов и др. // Тр. АЛТИ.—1972.—Вып. XXXII.—С. 3—9. [7]. Тагер А. А. Физико-химия полимеров.— М.: Химия, 1968.—536 с. [8]. Lindberg J. J. Studies of the Physico Chemical Properties of Thioglignins and Related Compound // Paperi ja Puu.—1955.—Vol. 37, N 5.—P. 206—208. [9]. Lindberg J. J. Solubility and Hydrogen Band Formation of Lignins // Paperi ja Puu.—1960.—Vol. 42, N 4 a.—P. 193—196.

УДК 547.992.3

ДЕЙСТВИЕ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ НА ДРЕВЕСИНУ ПРИ НАГРЕВАНИИ

С. Н. ГАМИДУЛЛАЕВ, Н. Е. РИХТЕР, А. А. ЛЕОНОВИЧ,
С. Ю. СОЛОВЬЕВА, Э. И. ЧУПКА

Ленинградская лесотехническая академия
ВНПОбумпром

Щелочная делигнификация сопровождается окислительно-восстановительными процессами с участием как лигнина, так и полисахаридов. Эффективным методом их изучения является хемилюминесценция, позволяющая непрерывно регистрировать свечение в условиях, приближающихся к процессам варки [7].

Этим методом мы исследовали влияние нейтрализованной пирогенной водорастворимой смолы — поверхностно-активной лесохимической добавки (ЛХД) на процесс делигнификации древесины. ЛХД представляет собой смесь различных фенолов и алкилфенолов в виде Са- и Na-фенолятов (25...20%), Са- и Na-солей карбоновых кислот, оксикислот и фенолоксилот (40%), левоглюкозана (20...25%). Поскольку ЛХД улучшает процесс делигнификации [3], представлялось целесообразным установить характер ее действия на основные компоненты древесины. Окислительные превращения, протекающие по радикальному механизму с образованием и распадом пероксидных и гидропероксидных соединений, сопровождаются разгоранием хемилюминесценции [2]. В случае, если ЛХД выступает в качестве антиоксиданта, можно ожидать, что введение ее при щелочной обработке древесины будет сопровождаться тушением. Однако следует учитывать, что ЛХД при контакте со щелочью подвергается окислению по аналогичному механизму с генерацией сверхслабого свечения. Это потребовало установления интервала концентрации ЛХД, в котором интенсивность свечения не осложнялась бы концентрационным тушением.

Для хемилюминесцентного исследования в качестве объектов использовали опилки древесины березы, диоксанлигнин и холоцеллюлозу, полученную с перуксусной кислотой. Образцы обрабатывали 1 М NaOH при гидромодуле 1:25 для древесины и 1:100 для ее компонентов. Эксперимент проводили при 60 °С на хемилюминесцентной установке [5]. При дальнейшем увеличении температуры окислительные процессы резко ускоряются, сохраняя тенденцию изменения в реальном процессе щелочной делигнификации, но затрудняя наблюдение за экспериментом [6].

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности хемилюминесценции (I) от массовой концентрации ЛХД (C) в растворе 1 М NaOH. Оказалось, что в интервале от 0 до 2 г/л наблюдается линейное возрастание I , от 2 до 3,2 г/л она достигает максимума, за пределами этих значений происходит обусловленное концентрационным тушением монотонное снижение интенсивности хемилюминесценции. Поэтому, с учетом гидромодуля и изучаемых значений расхода ЛХД, в качестве рабочей концентрации выбран интервал от 0 до 2 г/л. Следовательно, представляется возможным изучать процесс тушения хемилюминесценции в присутствии добавки ЛХД, когда ингибирующее действие оказывается значительно существеннее собственного ее свечения.

Как видно из рис. 2, добавка ЛХД при щелочной обработке древесины, несмотря на собственное свечение, интенсивно тушит хемилюминесценцию. Учитывая то обстоятельство, что график, отображающий сдвиг интенсивности хемилюминесценции в за-

висимости от массовой концентрации ЛХД, обладает значительной кривизной, определение проводили (для повышения точности) как по интенсивности свечения, так и по светосумме (S), поскольку последняя измеряется с гораздо меньшей погрешностью [4].

Ингибирующее действие ЛХД по отношению к древесине и ее высокомолекулярным компонентам может оказаться избирательным. С целью получения ответа на этот вопрос дополнительно проведена серия опытов на холоцеллюлозе и лигнине. Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что ЛХД эффективно ингибирует окисление холоцеллюлозы и проявляет антиокислительные свойства по отношению к диоксанлигнину, поскольку интенсивнее, чем лигнин выбирает из системы активный кислород.

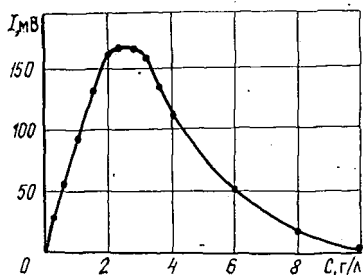


Рис. 1. Влияние концентрации ЛХД на интенсивность хемилюминесценции

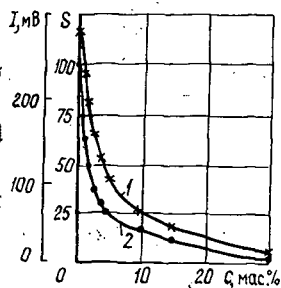


Рис. 2. Влияние концентрации ЛХД на интенсивность (1) и светосумму (2) хемилюминесценции при окислении древесины

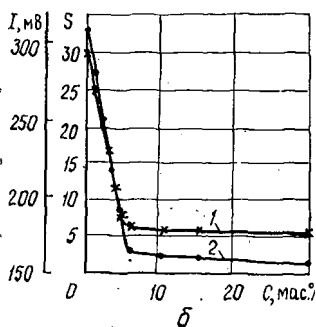
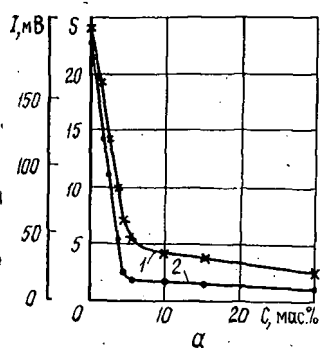
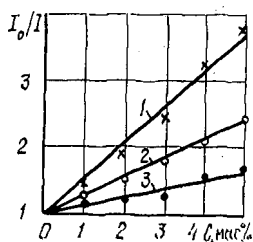


Рис. 3. Влияние концентрации ЛХД на интенсивность (1) и светосумму (2) хемилюминесценции при окислении холоцеллюлозы (а) и лигнина (б)

Рис. 4. Анаморфозы кривых тушения хемилюминесценции в координатах уравнения Штерна—Фольмера: 1 — холоцеллюлоза; 2 — древесина; 3 — лигнин



Зависимость эффективности тушения хемилюминесценции (I_0/I) от концентрации ЛХД, как это показано на рис. 4, описывается уравнением Штерна — Фольмера [1]:

$$I_0/I = 1 + K_d A,$$

где I_0 и I — максимальная интенсивность хемилюминесценции в отсутствии и присутствии тушителя, мВ;

K_d — константа тушения;

A — доля ЛХД по отношению к массе образца, %.

Таким образом, ЛХД проявляет антиокислительные свойства по отношению ко всем исследованным субстратам. Однако при окислении лигнина ее влияние проявляется более слабо, чем при окислении холоцеллюлозы. Это объясняет незначительное влияние ЛХД на скорость делигнификации и гораздо большую эффективность в процессах сохранения углеводного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Беляков В. А., Васильев Р. Ф. Межмолекулярный перенос энергии в хемилюминесцентной системе окисления органических веществ // Молекулярная фотоника.— Л., 1970.— С. 70—86. [2]. Лужанская И. М. Кинетика ингибированного окисления древесины в условиях щелочной варки с предгидролизом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1989.— 20 с. [3]. Рихтер Н. Е., Леонович А. А., Борилкевич З. И. Эффективный заменитель ПАВ при сульфатной варке лиственной древесины // Бум. пром-сть.— 1988.— № 10.— С. 5—6. [4]. Сергеев А. Д. Хемилюминесцентное окисление лигнина в условиях щелочных способов делигнификации древесины: Дис. ... канд. хим. наук.— Братск., 1984.— 137 с. [5]. Чупка Э. И., Бурлаков В. М., Сергеев А. Д. Сверхслабое свечение при нагревании лигнина в щелочи // Химия древесины.— 1981.— № 3.— С. 57—60. [6]. Чупка Э. И., Вершаль В. В. Хемилюминесценция при окислении компонентов древесины // Химия древесины.— 1985.— № 4.— С. 31—35. [7]. Чупка Э. И. Проблемы теории щелочных методов делигнификации древесины // Теоретические проблемы новых методов делигнификации древесины: Тез. докл.— Братск, 1985.— С. 4—7.

ИСТОРИЯ НАУКИ

630*902

Э. Ф. ДАМБЕРГ — БОТАНИК И ЛЕСОВОД

В начале XX в. русское лесоводство, связанное с именами Г. Ф. Морозова, Г. Н. Высоцкого, В. В. Гумана, М. Е. Ткаченко, имело теснейшие контакты с фундаментальными научными дисциплинами: климатологией, географией, геологией, почвоведением, зоологией и особенно ботаникой. Лес, лесные сообщества, по выражению Г. Ф. Морозова, — это биогеографическое, биоисторическое и биосоциальное единство. В достижениях русского лесоведения и лесоводства содержатся многие истоки современной экологии.

Особый интерес лесных экологов того времени привлекали леса Европейского Севера, причем их исследованиями занимались преимущественно лесоводы-практики, получившие отличное биологическое образование: А. А. Битрих, И. И. Гуторович, Д. К. Сажин, Н. А. Кузнецов и др. В плеяде этих имен видное место принадлежит Эрнесту Фридриховичу (Федоровичу) Дамбергу, доброе имя которого почти забыто, отчасти в связи с неизвестными обстоятельствами последних лет жизни. Краткие биографические сведения и список его некоторых работ помещены в словаре «Русские ботаники».

Э. Ф. Дамберг — латыш по национальности — родился 6(19) мая 1879 г. в семье крестьянина (ставшего позже купцом) Санкт-Петербургской губернии. После окончания реального училища он поступил в Эберсвальдскую лесную академию и, завершив в ней учебу, в 1898 г. прослушал курс государственных наук в Мюнхенском университете. В сентябре 1899 г. «согласно своего прошения» он был зачислен вольноопределяющимся на воинскую службу, в пехотный полк, но служил недолго. 1 октября 1900 г. прапорщик запаса Э. Ф. Дамберг поступил в Новгородское губернское земство, где стал заниматься вопросами статистической оценки лесов. В течение трех лет им были обследованы леса Демянского, Валдайского, Старорусского и Новгородского уездов. Результаты опубликованы под названием «Оценочные данные о лесах...». В этих первых работах Э. Ф. Дамберг проявил себя как добросовестный вдумчивый аналитик, стремившийся точно и беспристрастно, на основе статистического материала дать объективную оценку последствиям ведения хозяйства в Новгородских лесах.

Однако русско-японская война прервала эти занятия. Он был призван в армию и храбро сражался в составе Выборгского пехотного полка I Маньчжурской армии. За отличия в боях Э. Ф. Дамберг был награжден пятью орденами и медалями, а после ранения и лечения в Харбинском госпитале демобилизован с характеристикой «отличнейшего во всех отношениях офицера: очень храброго, нравственного, исполнительного». После увольнения в запас в январе 1906 г. Э. Ф. Дамберг возвратился в Новгород и поступил на прежнее место работы. Через год его назначили лесничим Тихвинского лесничества, которым он руководил до 1914 г. и откуда вновь был призван в действующую армию как командир пехотной роты.

В 1917 г. Э. Ф. Дамберг возвратился с фронта в Череповецкий губернский лесной отдел и стал работать уездным инспектором лесов и лесничим Тихвинского лесничества. В 1924 г. он был переведен лесничим Вохоневинского лесничества, а в 1927 г. назначен заведующим секцией лесного хозяйства Центральной опытной станции (ЦОС) по рационализации лесного хозяйства и лесной промышленности при Центральном Совнархозе Карельской АССР в Петрозаводске.

Дальнейший жизненный путь Э. Ф. Дамберга проследить трудно. Имеющееся в Карельском архиве его личное дело закрывается 1 июня 1928 г. заявлением об увольнении со службы в связи с ликвидацией ЦОС, а самый последний документ с его подписью датируется 14 сентября 1928 г. Это справка о деятельности бывшей ЦОС за 1926—1927 гг. Из архивной справки (№ 1/746 от 04.12.85), выданной ЦГА Карельской АССР, известно, что 28 ноября 1927 г. Э. Ф. Дамберг представил в Ленинградское научное лесное общество доклад на тему «Новые пути лесного хозяйства в Карелии».

Ученый-лесовод, обладавший большим практическим опытом, Э. Ф. Дамберг хорошо знал насущные проблемы лесохозяйственного производства и большинство своих трудов посвятил изучению прикладных проблем лесоводства. В дореволюционное время он, как специалист по лесной статистике, включился в дискуссию об использовании лесной типологии в практике хозяйства (статья «Типы как основание классификации лесов при земском оценочно-статистическом исследовании»).

Учение о типах насаждений Г. Ф. Морозова он называл «естественно-исторической классификацией лесов, учением о природе леса, как функции природы пород, природы их сочетания и природы условий местопроизрастания». Вслед за этим он опубликовал