

УДК 676.16.014.8 : 543.42

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОВОЛОКОН НАТИВНОЙ И МЕРСЕРИЗОВАННОЙ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Н. ЖИЛКИН, Д. А. СУХОВ, П. М. ВАЛОВ

Ленинградский технологический институт ЦБП

Развитие современной техники спектроскопии комбинационного рассеяния света и ее применение к исследованию целлюлозы позволяют получать принципиально новую информацию об особенностях молекулярной и надмолекулярной организации этого сложного полимера, что необходимо для понимания путей формирования физико-механических и физико-химических свойств целлюлозных материалов. Среди преимуществ этого неразрушающего метода можно отметить возможность проведения структурных исследований непосредственно на уровне отдельных моноволокон, его чувствительность к конформационному и фазовому составу вещества, возможность более детального, по сравнению с инфракрасной спектроскопией, изучения системы гидроксильных групп [1—5, 10].

В настоящей работе рассмотрены возможности метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) для изучения особенностей строения моноволокон целлюлозы основных модификаций.

С этой целью в спектральном диапазоне $200 \dots 3700 \text{ см}^{-1}$ получены и проанализированы спектры КР моноволокон хлопковой нативной и мерсеризованной целлюлозы, по разному ориентированных относительно направления вектора E падающего линейно поляризованного лазерного излучения.

Спектры КР регистрировали на автоматизированном (микрокомпьютер Appelle) многоканальном спектрометре OMARS-89 под углом рассеяния 180° в режиме многократного накопления сигнала; спектральная ширина щели — 5 см^{-1} , длительность регистрации одного спектра во всем спектральном диапазоне — 8 ч, шумы не превышали уровня 2...3 %. Контрольными опытами установлено, что воздействие лазерного излучения с $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ (Аг лазер) мощностью 150 мВ в ходе эксперимента не приводило к каким-либо побочным эффектам.

Мерсеризацию хлопковой целлюлозы проводили ее обработкой 18 %-ным раствором NaOH при комнатной температуре с последующей многократной промывкой дистиллированной водой и сушкой.

На рис. 1, 2 приведены спектры образцов нативной (C_1) и мерсеризованной (C_2) целлюлозы двух ориентаций в спектральных диапазонах $200 \dots 1600$ и $2750 \dots 3700 \text{ см}^{-1}$, спектральные кривые в этих областях приведены с одинаковыми интенсивностями полос с максимумами при 1100 и 2900 см^{-1} соответственно. Полученные спектры показывают удовлетворительное разрешение полос на всех участках, включая область валентных колебаний СН- и ОН-групп макромолекул целлюлозы (рис. 2).

Сопоставление спектров КР моноволокон целлюлоз C_1 и C_2 одной ориентации обнаруживает определенные спектральные различия. На участке частот $200 \dots 1600 \text{ см}^{-1}$ из отдельно отстоящих полос в качестве характеристических для целлюлозы C_1 можно указать полосы с максимумами при $1293, 570, 380 \text{ см}^{-1}$, дублеты $1480, 1460$ и $914, 900 \text{ см}^{-1}$. Для образцов мерсеризованной целлюлозы, помимо характеристических полос с максимумами при 1460 и 900 см^{-1} , можно ука-

Рис. 1. Спектры КР ориентированных волокон хлопковой нативной и мерсеризованной целлюлозы в области частот валентных колебаний OH- и CH-групп

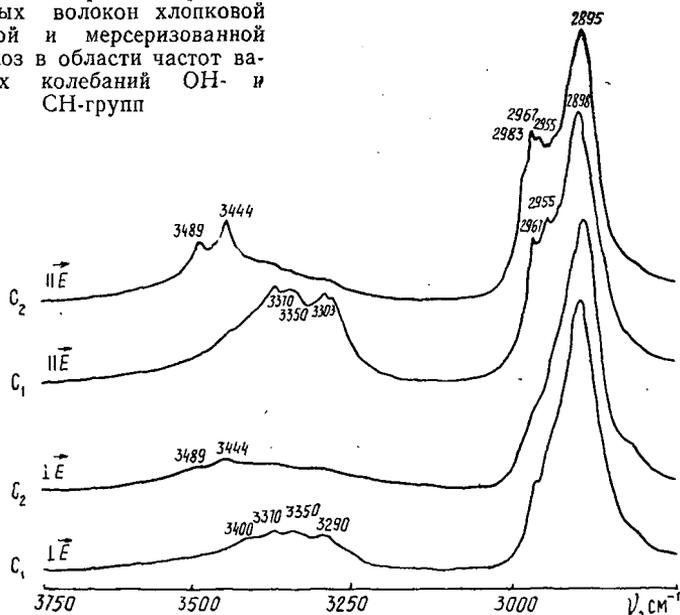
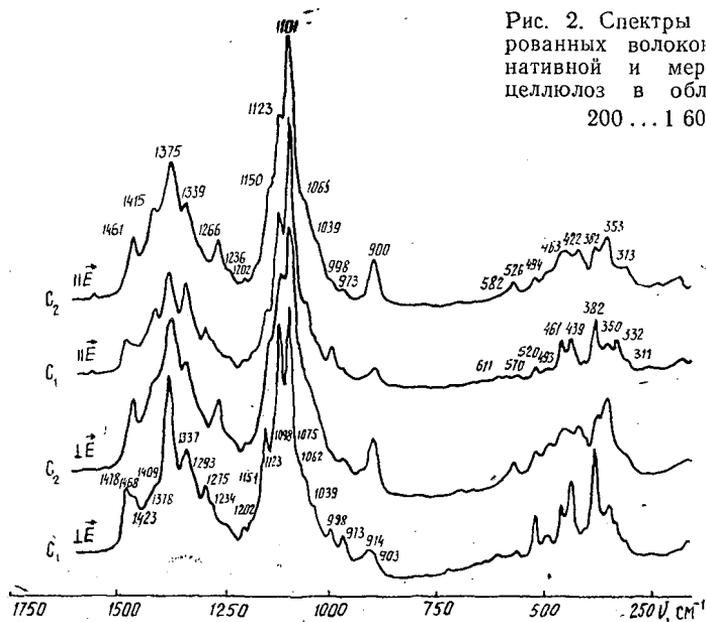


Рис. 2. Спектры КР ориентированных волокон хлопковой нативной и мерсеризованной целлюлозы в области частот 200 ... 1 600 cm^{-1}



зять полосы с максимумами при 1266 и 580 cm^{-1} , не наблюдаемые в спектрах образцов C_1 , а также полосы с максимумами при 420, 350 и 310 cm^{-1} , более четко проявляющиеся в спектрах C_2 . Принципиальные различия в положении и форме спектральных полос выявляют спектры КР обеих модификаций в высокочастотной области 2750 ... 3700 cm^{-1} .

Валентные колебания гидроксильных групп мерсеризованной целлюлозы лежат в более высокочастотной части, чем в случае C_1 , и характеризуются наличием двух интенсивных полос с максимумами при

3 444 и 3 489 см^{-1} . Наблюдаемые в спектре S_1 полосы с максимумами при 3 370, 3 350 и 3 290 см^{-1} , как показал проведенный анализ вторых производных спектральных кривых S_1 и S_2 , присутствуют и в низкочастотном крыле полосы гидроксильных образцов S_2 . Определенным образом различаются положение и форма полос валентных колебаний СН-групп целлюлоз обеих модификаций, что подтверждается совершенно различным характером кривых вторых производных этого участка спектра.

Изменение ориентации исследуемых моноволокон с параллельной относительно направления вектора E падающего излучения (вертикальное положение образца) на перпендикулярную (горизонтальное положение) приводит к изменению формы и интенсивности значительного числа спектральных полос; наиболее существенные изменения претерпевают спектры нативной целлюлозы*.

Полосы валентных колебаний гидроксильных групп целлюлозы S_1 при переходе к перпендикулярной вектору E ориентации увеличивают свою линейную интенсивность в 1,2 раза, кроме того в спектре появляется полоса с максимумом при 3 410 см^{-1} . Более сложные изменения испытывает форма полосы колебаний гидроксильных мерсеризованной целлюлозы: характеристические полосы с максимумами при 3 444 и 3 489 см^{-1} уменьшаются по интенсивности в 1,6 раза, а низкочастотное крыло (3 400...3 200 см^{-1}) увеличивает свою интенсивность в 1,2 раза, делая более заметным присутствие в спектре S_2 полос, характерных для системы гидроксильных групп нативной целлюлозы. Аналогичный характер поведения полосы валентных колебаний гидроксильных групп был выявлен и при исследованиях ИК-спектров поглощения в поляризованном свете ориентированных кристаллитов мерсеризованного волокна рами [7]. Наличие кристаллитов модификации S_1 в образцах мерсеризованной целлюлозы подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [6].

Значительной ориентационной чувствительностью обладает также полоса валентных колебаний СН-групп обеих модификаций целлюлозы. Существующее при параллельной вектору E ориентации высокочастотное плечо этой полосы разрешается на компоненты, частоты которых можно рассматривать как характеристические признаки данной модификации целлюлозы. Изменение ориентации образца приводит к увеличению интенсивности полосы при 2 900 см^{-1} примерно в 2,5 раза и, как следствие, к исчезновению высокочастотного плеча.

На спектральном участке 1 600...1 200 см^{-1} при переходе к перпендикулярной ориентации возрастают интенсивности полос S_1 примерно в 1,5 раза, а полосы с максимумами при 1 295, 1 378 и 1 478 см^{-1} изменяют свою интенсивность почти в 2 раза. В образцах S_2 на этом участке незначительно изменяется форма спектра, наблюдается некоторое уменьшение интенсивности полос с максимумами при 1 415, 1 375 и 1 461 см^{-1} , несколько возрастает интенсивность полос с максимумами при 1 236 и 1 266 см^{-1} .

На участке 1 200...800 см^{-1} подобная смена положения образца в спектре S_1 приводит к увеличению в 1,3 раза интенсивности полос с максимумами при 1 039 см^{-1} , 1 062, 1 075 и 1 098 см^{-1} . Интенсивность полос с максимумами при 1 123 и 1 151 см^{-1} возрастает в 1,7 раза. При изменении ориентации образцов S_2 интенсивность полос в этом

* Контрольными опытами установлено, что именно эти положения образцов оптимальны с точки зрения наблюдаемых спектральных изменений.

спектральном диапазоне не увеличивается, а интенсивность полос с максимумами при 1065, 1101 и 900 см^{-1} даже уменьшается примерно на 25 %; в 2,5—3 раза увеличивается линейная интенсивность полос низкочастотного участка спектра C_1 (200...700 см^{-1}), куда относятся частоты колебаний делокализованных в объемах некоторых пространственных образований макромолекул. Смена положения образца C_2 незначительно изменяет вид спектральной кривой в этом чувствительном к состоянию надмолекулярной структуры диапазоне.

Высокие относительные интенсивности и разрешение полос на этом участке спектра образца C_1 свидетельствуют о более высокой, по сравнению с C_2 , степени упорядоченности укладки макромолекул нативной целлюлозы. Сопоставление формы этих спектральных кривых при двух ориентациях моноволокон позволяет также сделать предположение о более высокой степени упорядоченности в продольном направлении, чем в направлении, перпендикулярном оси волокна, что подтверждается другими методами исследования [8, 9].

Проведенный анализ полученных спектров комбинационного рассеяния позволил:

1) указать основные спектральные различия ориентированных волокон хлопковой целлюлозы двух модификаций C_1 и C_2 ;

2) обнаружить различный характер ориентационной чувствительности полос валентных колебаний ОН- и СН-групп макромолекул исследованных целлюлоз, что свидетельствует о принципиальных различиях в пространственной организации системы этих групп в нативной и мерсеризованной целлюлозе;

3) установить факт присутствия целлюлозы модификации C_1 в образцах хлопковой целлюлозы, мерсеризованной традиционным способом;

4) выявить более высокую степень молекулярной упорядоченности нативной хлопковой целлюлозы по сравнению с мерсеризованной;

5) обнаружить более высокую степень структурной анизотропии моноволокон нативной целлюлозы по сравнению с мерсеризованной.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные.— М.: Мир, 1974.
[2]. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных.— Минск: Наука и техника, 1983.
[3]. Кэри П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии.— М.: Мир, 1985.— С. 244—246.
[4]. Химия и технология целлюлозного производства / А. Н. Жилкин, Д. А. Сухов, П. М. Валов, Е. А. Иванова: Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: ЛТА, 1986.— С. 37—39.
[5]. Atalla R. H. Raman spectral evidence of molecular orientation in native cellulosic fibers // Proceed. of Int. Conf. on Raman Spectroscopy.— Ottawa, North-Holland, Amsterdam, N. Y., 1980.— P. 618—619.
[6]. Krässig H. Structure investigation on cellulose fibers using IR-spectroscopy and X-ray diffraction // Appl. Polym. Symp.— 1976.— V. 2, N. 28.— P. 777—790.
[7]. Liang C. Y., Marchessault R. H. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen bonds in native cellulose // J. Polymer Sci.— 1959.— V. 37.— P. 385—392.
[8]. Mukherjee P. S. Structure—property relations in native cellulose fibers: dielectric properties // Polym. commun.— 1984.— V. 12, N 25.— P. 382—385.
[9]. Nakao T., Okano T. Degree of crystallinity of wood cellulose dependence of heat treatment // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.— 1985.— V. 12, N 23.— P. 647—649.
[10]. Wiley J. H., Atalla R. H. Band assignment in the Raman spectra of celluloses // Carbohydr. Res.— 1987.— V. 160.— P. 113—129.

Поступила 29 февраля 1988 г.

ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

УДК 630*79 : 630*68

**ФОРМИРОВАНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ОТНОШЕНИЙ
ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОЙ И ЛЕСОХОЗЯЙСТВЕННОЙ
ДЕЯТЕЛЬНОСТИ
В КОМПЛЕКСНЫХ ЛЕСНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ**

С. Л. ИГОЛКИН

Ленинградская лесотехническая академия

Результатом деятельности комплексных лесных предприятий (КЛП) является не только продукция заготовки и переработки древесины, но и воспроизводство лесных ресурсов. Поэтому хозяйственный механизм КЛП должен оказывать равное стимулирующее воздействие на развитие двух видов деятельности: лесопромышленной и лесохозяйственной. Экономические отношения между ними формируются в направлении использования трудовых ресурсов и основных фондов и обеспечения лесовосстановления путем совершенствования технологии лесозаготовок и проведения лесохозяйственных мероприятий. В настоящее время, ввиду отсутствия хозрасчетной организации лесовыращивания, взаимодействие происходит в основном по первым двум направлениям, когда в административном порядке осуществляется маневр рабочей силой и техникой между лесным хозяйством и лесозаготовками. Такой маневр определяет режим работы комплексного предприятия.

В основном режим работы формируется исходя из производственной программы предприятия, обеспеченности кадрами и сезонности выполняемых работ. Существующие режимы работы КЛП далеки от оптимальных, хотя в свое время Т. С. Лобовиковым и Г. Г. Сухановым была предложена модель оптимизации режима по критерию минимума суммарных трудовых затрат*. Эта модель была проверена на примере предприятий, не являющихся комплексными, и показала свою дееспособность.

Основную роль при оптимизации играет информационная база в виде показателей трудоемкости и производительности машин. Для этого необходимо изучить фактическое использование трудовых ресурсов и основных фондов в КЛП. Такая работа была проведена нами на базе двух предприятий: Выгодского лесокомбината производственного объединения Прикарпатлес и Бобровского лесокомбината Воронежского управления лесного хозяйства. Структура производственной деятельности лесокомбинатов приведена в таблице.

Несмотря на различные природно-климатические и экономические условия функционирования (сырьевая база, уровень концентрации и специализации и т. д.), оба предприятия характеризуются относительно прогрессивной структурой производства. Об этом свидетельствует, в частности, доля продукции деревообработки в общем объеме товарной продукции: в Бобровском лесокомбинате она составила 84,2 %.

* Суханов Г. Г. Оптимизация режима производства в лесных предприятиях средней и северной тайги (по комплексу: лесозаготовка, лесное хозяйство, деревообработка, сельхозпроизводство): Дис... канд. экон. наук.— Л.: ЛТА, 1984.— 156 с.