

ности, они выполняют на данной территории. В заповедной хозяйственной части и на особо защитных участках других лесов I группы, исключаемых из главного пользования, формы хозяйства по товарности вообще не устанавливаются. Уникальность заповедных экосистем и лучшее проявление защитно-стабилизирующих, природоохранных, эстетических и других полезных свойств лесов в растущем состоянии наиболее полно обеспечиваются высокоствольными древостоями семенного происхождения.

В рекреационной зоне природного национального парка (как и в местах курортов, зон отдыха, туристических маршрутов и в других лесах I группы) при проведении ландшафтных рубок ухода и санитарных рубок необходимо стремиться к усилению устойчивости насаждений против нежелательных стихийных и антропогенных воздействий, улучшению их эстетической привлекательности и санитарно-гигиенической ценности. Формирование живописных пейзажей и ландшафтов должно включать выращивание в лесах этой зоны древесно-кустарниковых пород, биологически устойчивых против пыли, дыма, газов, уплотнения и ухудшения аэрации почв. Они должны иметь улучшенные декоративно-эстетические свойства, максимально проявляющиеся в течение года. Эти мероприятия имеют особенное значение в формировании красивых пейзажей, хорошо просматриваемых в перспективе из так называемых «видовых точек».

На открытых лужайках целесообразно высаживать цветущие кустарники с продолжительным периодом цветения, а в насаждениях оставлять и охранять ценные в эстетическом отношении деревья и их группы. Формирование таких чередующихся групп деревьев в сочетании с живописными полянами, создающими игру цвета, света и тени, является одной из задач ландшафтных рубок ухода за лесом и декоративного озеленения, определяет своеобразную технику их выполнения.

В лесах рекреационной зоны большое внимание должно уделяться благоустройству территории: созданию дорожной и тропиной сети, установке в «видовых точках» павильонов, беседок и скамеек для отдыха, проведению других лесохозяйственных и организационных мероприятий. Все мероприятия по организации территории лесов рекреационной зоны и их благоустройству должно разрабатывать лесоустройство.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Лес и охрана природы / Под ред. С. Г. Синицына.— М.: Лесн. пром-сть, 1980.— 288 с. [2]. Одум Ю. Основы экологии.— М.: Мир, 1975.— 740 с. [3]. Опыт и методы экологического мониторинга: Матер. Всесоюз. совещания.— Пушкино: Науч. центр биологических исследований АН СССР, 1978.— 265 с. [4]. Федосимов А. Н., Анисочкин В. Г. Выборочная таксация леса.— М.: Лесн. пром-сть, 1979.— 172 с. [5]. Флора і рослинність Карпатського заповідника / Під ред. С. М. Стойко.— Київ: Наукова думка, 1982.— 220 с. [6]. Цурик Е. И. Дигрессивно-демутационные изменения в почвах ельников и вторичных полонин у верхней границы леса в Карпатах // Почвоведение.— 1986.— № 9.— С. 112—121.

Поступила 14 сентября 1987 г.

УДК 630*564

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ТРОПИЧЕСКИХ СОСНЯКОВ (*Pinus kesiya*)

НГУЕН НГОК ЛУНГ

Ленинградская лесотехническая академия

В настоящее время моделирование древостоев, необходимое для прогнозирования общей производительности и выхода сортиментов, проводится по двум направлениям:

C. 535—554. [7]. Fourier Self-Deconvolution: A Method for Resolving Intrinsically Overlapped Bands / J. K. Kauppinen, D. F. Moffat, H. M. Mantsch, D. G. Cameron // Appl. Spectr.—1981.—35.—271—276. [8]. Fourier Transforms in the Computation of Self-Deconvoluted and First-Order Derivative Spectra of Overlapped Band / J. K. Kauppinen, D. J. Moffat, H. M. Mantsch, D. G. Cameron // Anal. Chem.—1981.—53. 1453—1457. [9]. M a d d a m s W. F. Spectral Quality Enhancement as an Aid to Polymer Characterisation // Makromol. Chem., Macromol. Symp.—1986.—5.—35—48. [10]. Normal Coordinate Analysis of Cellulose I / J. J. Cael, K. H. Gardner, J. L. Koenig, J. Blackwell // J. Chem. Phys.—1975.—V. 62, N 3.—1145—1153. [11]. Schneider B., Vodnan'sky J. A Study of Relation Between the Infrared Spectra and the Crystalline Structure of cellulose // Coll. Czech. Chem. Commun.—1963.—V. 28, N 8.—3245.

Поступила 29 февраля 1988 г.

УДК 630*864.001.76

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ БИСУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ, ПОДВЕРГНУТЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНОМУ МОДИФИЦИРОВАНИЮ

Л. Г. ПРИМАЧЕВА, Т. Н. АДРИАНОВА, Ю. И. ХОЛЬКИН

Красноярский политехнический институт
Ленинградская лесотехническая академия

Молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение (ММР) макромолекул являются основными характеристиками лигносульфонатов и определяют свойства, на которых основано их применение в народном хозяйстве. В химии древесины наиболее эффективный метод анализа молекулярно-массовых характеристик лигносульфонатов — гель-хроматография [6].

Для промышленного использования лигносульфонатов (вторичного продукта переработки древесины, составляющего до 30 % от ее массы) необходимо решить ряд проблем, обусловленных сложностью природы и структурными особенностями лигносульфонатов. Проблема стабилизации потребительских свойств наиболее характерна для лигносульфонатов бисульфитной варки хвойных, лиственных и смеси пород древесины, процесс делигнификации которых различен. В связи с этим лигносульфонаты бисульфитных щелоков характеризуются неоднородностью и широкой полидисперсностью [2—4], проявляя при этом колебания пластифицирующего, диспергирующего и воздуховлекающего действий. Молекулярные массы лигносульфонатов зависят не только от породного состава сырья, но и от условий варки и концентрирования.

В настоящей работе проведено исследование ММР лигносульфонатов бисульфитной варки хвойных, лиственных и смеси пород древесины по различным режимам, выделенных из щелоков и концентратов.

Применяли метод гель-хроматографии с использованием колонок (диаметр 16 мм, длина 400 мм), заполненных набухшим гелем марки «Сефадекс». Сефадексы различных марок фракционируют лигносульфонаты в определенных границах молекулярных масс.

На рис. 1 представлены кривые гель-хроматографии образца концентрата бисульфитного щелока на сефадексах различных марок. На сефадексе G-200 наблюдалась наибольшая степень удержания макромолекул, а на G-75 — наименьшая. При фракционировании образца на смеси сефадексов G-75 + G-100 + G-200 в соотношении 1:1:2, как было рекомендовано О. М. Соколовым [5], наблюдается равномерное распределение фракций.

Для исследований ММР лигносульфонатов применяли непосредственно варочные щелока и концентраты, предварительно подготовленные отдувкой двуокиси серы и

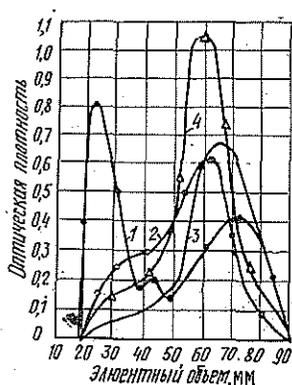


Рис. 1. Кривые гель-хроматографии концентрата бисульфитных щелоков, полученные с использованием сефадексов: 1 — G-75; 2 — G-100; 3 — G-200; 4 — смеси сефадексов G-75 + C-100 + G-200 в соотношении 1 : 1 : 2

встряхиванием с сефадексом G-25. Объем пробы, взятой на анализ, составлял 3 мл 1 %-го раствора, т. е. 1 % от массы сухого геля. Фракции отбирали с использованием автоматического коллектора и элюентного буферного раствора с pH 6,2, содержащего хлористый натрий для подавления полиэлектролитных эффектов лигносульфонатов в водном растворе. Оптическую плотность фракций фиксировали на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 280 мкм.

Колодки были предварительно откалиброваны по голубому декстрану с молекулярной массой $2 \cdot 10^6$, объем выхода которого V_0 составил 18 мл, и ванилину, объем выхода которого V_t равен 110 мл.

Полученные граничные условия позволили рассчитать коэффициент распределения K_d и пересчитать элюентный объем в значения молекулярных масс фракций, используя уравнения (1) и (2), выведенные [5] для лигносульфонатов.

В дискретном виде расчетные соотношения выглядят так:

$$K_{di} = \frac{V_i - V_0}{V_t - V_0}, \quad i = \overline{0, n}; \quad (1)$$

$$M_i = \left[\frac{1,129 - K_{di}^{1/3}}{0,020992} \right]^2, \quad (2)$$

где V_i — текущий элюентный объем.

Кривые гель-хроматографии $D_i(V_i)$ преобразовывали в интегральные кривые $C_i(V_i)$ по методу трапеций

$$C_i = \sum_{j=1}^i (D_j - D_{j+1})/2 (V_{j+1} - V_j). \quad (3)$$

Здесь D_i — текущая оптическая плотность фракций.

Для удобства сравнения все зависимости пересчитывали в нормированные интегральные кривые $W_i(V_i)$

$$W_i = \frac{C_i}{C_n} 100 \%, \quad (4)$$

где C_n — значение ординаты интегральной кривой, соответствующее конечному элюентному объему данной кривой.

Основные характеристики полимера — положение пика и ширина дифференциальной кривой. Дифференциальные кривые ММР позволяют найти содержание фракций лигносульфонового комплекса с определенными молекулярными массами, а нормированные дифференциальные кривые $\frac{dW}{dV}$ используют для сравнения этих величин

$$\left(\frac{dW}{dV} \right)_i = \frac{D_i}{C_n} 100 \%. \quad (5)$$

Таблица 1

Молекулярно-массовая характеристика лигносульфонатов бисульфитных щелоков и концентратов

Вещество	Молекулярная масса		Коэффициент полидисперсности $N = \frac{M_w}{M_n}$	Массовая доля фракций		
	средневесовая	среднечисловая		1	2	3
Щелок:						
ЦХМ	41 490	32 620	1,27	36	41	23
ПЦХМ	28 800	22 206	1,30	15	60	25
ПЦЛМ	24 920	17 820	1,39	5	58	37
ПЦХЛМ	32 508	21 841	1,48	10	56	34
ПЦХЛМА	34 947	26 273	1,33	20	41	39
ПЦЛМА	37 382	30 038	1,24	33	42	25
Концентрат 30 %-й:						
ЦХМ	48 540	36 772	1,32	39	37	24
ПЦХМ	36 758	25 760	1,42	28	36	36
ПЦХЛМА	35 720	25 541	1,40	27	52	21
Концентрат 50 %-й:						
ЦХМ	59 782	48 635	1,23	40	40	20
ПЦХМ	39 573	28 280	1,40	30	50	20
ПЦЛМА	47 890	39 563	1,28	35	48	17
ПЦХЛМА	38 613	28 172	1,37	30	42	18

Примечание. Ц — щелока от варок целлюлозы; ПЦ — полуцеллюлозы; Х — из хвойных пород древесины; Л — из лиственных пород древесины; ХЛ — из смеси пород; М — на магниевом основании; МА — на магниий-аммониевом основании.

Составлен комплекс программ для ЭВМ СМ-4, в составе которого предусмотрена интерполяция с исходной сетки на более мелкую для построения графиков. Комплекс программ позволяет вывести результаты также в виде таблиц.

Установлено (табл. 1), что наибольшими значениями средних молекулярных масс характеризуются лигносульфонаты от варки целлюлозы из хвойных пород древесины (40...50 тыс. а. е. м.), наименьшими (20...30 тыс. а. е. м.) — из лиственных пород.

Добавление аммониевого основания к магниевому вызывает усиление полимеризационных процессов при варке и приводит к увеличению средних молекулярных масс лигносульфонатов. Максимальной полидисперсностью характеризуются лигносульфонаты от варки лиственных и смеси пород древесины на магниевом основании, но при добавлении аммониевого основания полидисперсность снижается.

При концентрировании бисульфитных щелоков до 30 %-го содержания сухих веществ коэффициент полидисперсности лигносульфонатов увеличивается с одновременным возрастанием средних молекулярных масс концентратов. Это обусловлено тем, что массовая доля низкомолекулярной фракции увеличивается наряду с повышением массовой доли высокомолекулярной фракции (табл. 1). Дальнейшее концентрирование приводит к удалению коллоидно-связанной воды и снижает коэффициент полидисперсности лигносульфонатов за счет уменьшения массовой доли низкомолекулярной фракций, при этом повышаются средние молекулярные массы лигносульфонатов. (Для лигносульфонатов за низкомолекулярную принята фракция с молекулярными массами до 15 тыс. а. е. м., за среднемолекулярную — с массами от 15 до 40 тыс. а. е. м., за высокомолекулярную — более 40 тыс. а. е. м.).

Неоднородность отдельных партий концентратов бисульфитных щелоков требует химического модифицирования лигносульфонового

комплекса для снижения его полидисперсности и усреднения ММР. Задача уменьшения полидисперсности лигносульфонатов может быть решена методом окислительного модифицирования концентратов бисульфитных щелоков путем обработки их смесью солей нитрита и нитрата натрия [1]. Модифицирование проводили смесью солей нитрита и нитрата натрия в мольном соотношении 1:1 в количестве 10 % от сухих веществ в течение 1 ч при 60 °С. Оптимальный режим модифицирования обоснован [1].

При модифицировании происходит частичное окисление редуцирующих веществ щелоков на 75 %, повышается содержание функциональных групп: гидроксильных — в 1,5 раза, карбоксильных — в 3 раза, изменяется молекулярно-массовое распределение лигносульфонового комплекса.

Из сравнения интегральных и дифференциальных кривых исходного и модифицированного образцов концентрата магний-бисульфитного щелока (рис. 2) видно, что в результате модифицирования увеличивается доля средней фракции продукта и снижается его полидисперсность.

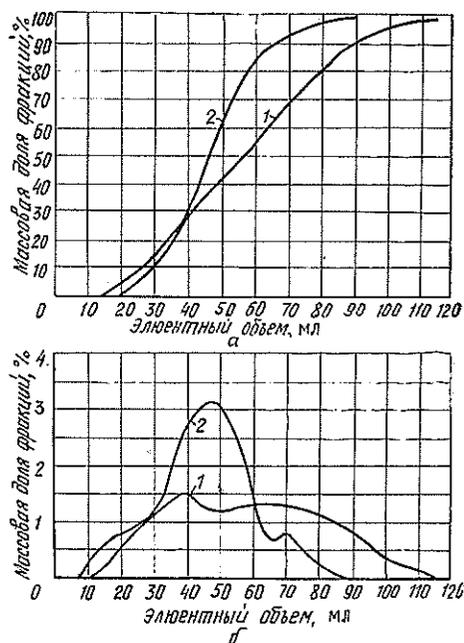


Рис. 2. ММР лигносульфонатов бисульфитной варки: 1 — модифицированных нитрит-нитратной смесью; 2 — исходных; а — интегральные кривые; б — дифференциальные

Для детального изучения процесса изменения фракционного состава лигносульфонатов при модифицировании исходный образец был препаративно разделен на три фракции хроматографическим путем на колонке с сефадексом G-75 (диаметр 40 мм, длина 800 мм). Полученные фракции были упарены до концентрации 10 % и обработаны нитрит-нитратной смесью в указанных выше условиях.

Сравнительные результаты исследований ММР фракций до и после модифицирования приведены на рис. 3, 4.

Исходные фракции, коэффициент полидисперсности которых составляет 1,1—1,14, имеют широкую область ММР в связи с существованием лигноуглеводных комплексов и мостичных связей между макро-

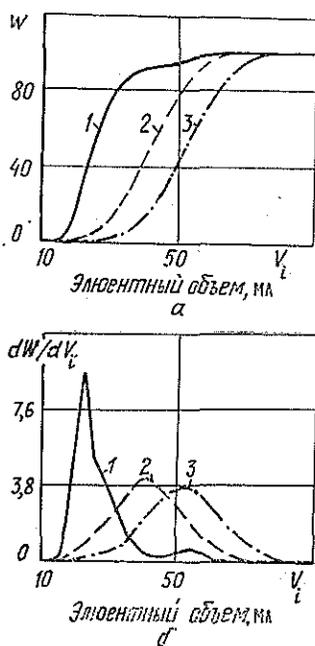


Рис. 3. ММР исходных фракций концентрата бисульфитных щелоков: 1 — высокомолекулярная; 2 — среднемoleкулярная; 3 — низкомолекулярная фракция; а — интегральные кривые; б — дифференциальные

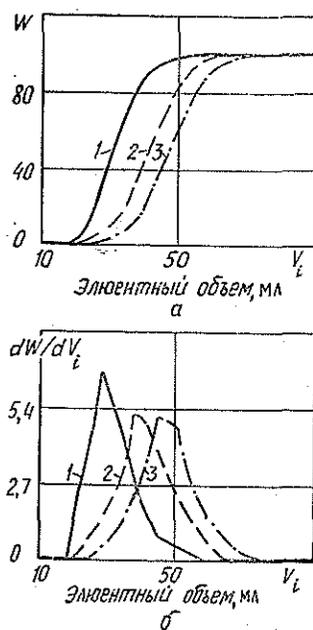


Рис. 4. ММР модифицированных фракций концентрата бисульфитных щелоков; 1 — высокомолекулярная; 2 — среднемoleкулярная; 3 — низкомолекулярная фракция; а — интегральные кривые; б — дифференциальные

молекулами. Однако положение пика и значения средних молекулярных масс характеризуют ту или иную фракцию (табл. 2).

ММР модифицированной высокомолекулярной фракции (кривая 1) смещено в сторону уменьшения молекулярных масс от исходной. Это свидетельствует о прохождении процесса деструкции высокомолекулярных макромолекул благодаря нитроокислительным превращениям в лигносульфоном комплексе. Склонные к полимеризации при нагревании низкомолекулярные фракции (кривая 3) в условиях нитроокислительного модифицирования изменяют ММР с увеличением доли сред-

Таблица 2

Вещества	Молекулярная масса		Коэффициент полидисперсности
	среднечисловая	средневесовая	
Исходные фракции:			
1	78 904,7	86 142,6	1,09
2	43 691,7	48 284,6	1,14
3	31 526,8	34 546,3	1,10
Модифицированные фракции:			
1	66 371,4	69 963,1	1,05
2	45 601,3	48 208,3	1,06
3	36 256,0	38 769,2	1,07
Исходный концентрат	45 994,6	55 193,6	1,20
Модифицированный концентрат	41 535,5	47 697,8	1,14

них фракций. Средние фракции лигносульфонового комплекса практически не претерпевают изменений.

Следовательно, в условиях нитроокислительного модифицирования фракций лигносульфонатов происходят два противоположно направленных процесса — деструкция и конденсация, которые приводят к усреднению ММР лигносульфонового комплекса и снижают его полидисперсность, что способствует стабилизации составов концентратов.

Проведенные исследования показали, что технические лигносульфонаты — полидисперсные структуры с широким диапазоном молекулярных масс в пределах 10...90 тыс. а. е. м. Для промышленного использования технических лигносульфонатов целесообразно модифицировать эти лабильные полимеры с целью усреднения молекулярно-массовых характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Нитроокисление концентратов бисульфитных щелоков / Л. Г. Примачева, Т. Н. Бугаева, Е. В. Грачева, Н. Я. Гладкова // Гидролиз. и лесохим. пром-сть.— 1986.— № 2.— С. 42—45. [2]. Особенности щелоков бисульфитных варок смешанных пород древесины / Л. Г. Примачева, Т. Н. Бугаева, Н. Я. Гладкова, В. Т. Никитина // Лесн. журн.— 1985.— № 4.— С. 92—95. (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Попова Л. В., Горохова Е. П. Исследования молекулярно-массового распределения и товарных свойств аммонийных технических лигносульфонатов // Химия древесины.— 1978.— № 5.— С. 79—82. [4]. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 630 с. [5]. Соколов О. М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: Учеб. пособие.— Л.: ЛТА, 1978.— 18 с. [6]. Холькин Ю. И. Хроматография в химии древесины.— М.: Лесн. пром-сть, 1976.— 287 с.

Поступила 3 мая 1988 г.

УДК 630*813

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТРАХИНОНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Б. Д. БОГОМОЛОВ, В. А. ПИВОВАРОВА, О. Ф. ГОРБУНОВА

Архангельский лесотехнический институт

Известно [6], что под воздействием компонентов древесины в процессе делигнификации с добавками антрахинона (АХ) последний восстанавливается с образованием таких продуктов, как антрагидрохинон (АГХ), антранол, антрон (АНТ) и других продуктов более глубокого восстановления. Кроме того, АХ в процессе варки расходуется в результате конденсации его с продуктами деструкции лигнина [7]. Из указанных соединений наиболее устойчивыми и активными при варке являются АХ и АНТ.

Для определения АХ и АНТ в отработанных щелоках и целлюлозных массах нами были использованы полярографический [2, 3] и фотоколориметрический методы. При полярографическом методе, как показали исследования, на результаты анализа сульфатно-АХ варки влияет присутствие серосодержащих веществ; при фотоколориметрическом методе в видимой области спектра присутствие серы не имеет значения.

После обработки щелочных растворов гидросульфитом (дитионитом) натрия АХ превращается в АГХ, а антрон — в антранол; это растворимые в щелочи окрашенные соединения. Спектры таких растворов, полученные с помощью спектрофотометра СФ-26, в диапазоне 400...450 нм давали пики соответственно при 415 и 430 нм, а при 500 нм пик имел АХ.