

УДК 634.0.812:539.16.04

М. И. Кулак

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

О ПРОЯВЛЕНИЯХ ФРАКТАЛЬНОЙ ВЗАИМОСВЯЗИ
СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Современные исследования древесины предусматривают выявление наличия тесных связей между химией древесины и ее компонентов, анатомическим строением, свойствами ее как материала [1]. В настоящее время для описания структур древесины все чаще используются результаты интенсивно развивающегося направления теории неоднородных структур — теории фракталов. С применением этой теории, в частности, изучены надмолекулярная структура лигнина [2, 3] и конформации макромолекул целлюлозы [4].

Настоящая работа посвящена количественному описанию структур древесины на макро-, микро- и ультраструктурном уровнях, а также исследованию взаимозависимостей между структурными характеристиками разных уровней.

В качестве индикаторного процесса, в котором указанные взаимозависимости проявляются, рассмотрим прохождение через древесину γ -лучей, что позволит получить информацию о структурных элементах древесины в естественном состоянии. С точки зрения технологических приложений процесс составляет основу радиационно-химического модифицирования древесины [5], а также ее γ -дефектоскопии [6]. Поскольку информация о структуре древесины на низших уровнях извлекается, как правило, различными косвенными методами, ее важно проверить в рамках единого подхода.

Закон ослабления узкого параллельного монохроматического пучка γ -лучей в древесине выражается зависимостью [5—7]:

$$I = I_0 \exp(-\mu H), \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность потока γ -фотонов, поступающих от источника излучения; I — интенсивность потока γ -фотонов, прошедших через образец древесины толщиной H ; μ — эффективный линейный коэффициент ослабления γ -излучения древесиной.

Предположим, что на пути длиной H γ -фотон последовательно пересечет N трахенд. Тогда поток на выходе из первой трахеиды примет вид $I_1 = I_0 \exp(-\mu_1 h_1)$, где μ_1 — коэффициент ослабления γ -излучения древесным веществом первой на пути движения фотона трахеиды, h_1 — размер трахеиды в направлении движения фотона. Поток на выходе из второй трахеиды — $I_2 = I_1 \exp(-\mu_2 h_2) = I_0 \exp(-\mu_1 h_1 - \mu_2 h_2)$. При прохождении клеток N поток выражается следующим образом:

$$I_N = I_0 \exp[-(\mu_1 h_1 + \mu_2 h_2 + \dots + \mu_N h_N)]. \quad (2)$$

Поскольку коэффициент ослабления является фундаментальной физической характеристикой древесного вещества, то его можно считать одинаковым для всех трахенд, т.е. $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_N$. Далее будем использовать принцип постепенного увеличения сложности модели путем учета неоднородностей в распределении структурных элементов на макро-, микро- и ультраструктурном уровнях строения древесины. В ка-

честве первого шага строится модель, предполагающая однородное распределение плотности вещества на макро- и микроуровнях, что эквивалентно зависимости $h_1 = h_2 = \dots = h_N$.

Процесс прохождения излучения через стенку i -й клетки можно описать, представив ее в виде композиционного материала, в котором матрицей является лигнин, а армирующим компонентом — фибриллы целлюлозы. В этом случае интенсивность потока излучения на выходе из произвольной клетки i имеет вид [7]

$$I_{i+1} = I_i \exp(-\mu_i h_i) = I_i \exp[-(2\mu_{\text{л}} b_i + \Delta\mu s_{\text{ц}})]; \quad (3)$$

$$\Delta\mu = \mu_{\text{ц}} - \mu_{\text{л}},$$

где $\mu_{\text{л}}$ — коэффициент ослабления γ -излучения лигнином;
 b_i — толщина клеточной стенки;
 $s_{\text{ц}}$ — суммарный путь γ -квантов в целлюлозе;
 $\mu_{\text{ц}}$ — коэффициент ослабления γ -излучения целлюлозой.

Линейные коэффициенты ослабления γ -излучения целлюлозой и лигнином вычисляются по методике [7], учитывающей правило смесей для концентраций и линейных коэффициентов ослабления углерода, водорода и кислорода [8]. Так, при энергии γ -квантов равной 1,25 МэВ $\mu_{\text{ц}} = 5,732$ 1/м, $\mu_{\text{л}} = 8,401$ 1/м.

Расстояние, проходимое γ -квантами в целлюлозе, зависит от размеров, структуры, распределения, ориентации фибрилл. Для нахождения этой характеристики необходимо привлекать соответствующие модели ассоциации компонентов клеточной стенки на ультраструктурном уровне. Вначале рассмотрим модель Керра и Горинга [1], в соответствии с которой расположенные послойно целлюлозно-полнозные блоки распределены случайным образом в радиальном и тангенциальном направлениях и перемежаются лигнинополнозными блоками. При этом внутри блоков компоненты не структурированы, а сами блоки ориентированы перпендикулярно направлению распространения излучения.

В соответствии с представлениями о геометрических вероятностях [9] суммарный путь γ -квантов в целлюлозе равен произведению среднего расстояния, пройденного ими в клеточной стенке, на концентрацию в ней целлюлозы $n_{\text{ц}}$. Если предположить, что трахеида в сечении представляет собой квадрат со стороной a_i , то получим

$$s_{\text{ц}} = 4b_i n_{\text{ц}} (1 - b_i/a_i). \quad (4)$$

Подставив последовательно (4) в (3) и (3) в (2), приравняв результат правой части (1) и учитывая, что $H = aN$, получим следующее выражение для эффективного линейного коэффициента ослабления γ -излучения древесной:

$$\mu = 2b[\mu_{\text{л}} + 2\Delta\mu n_{\text{ц}}(1 - b/a)]/a. \quad (5)$$

Опущенный индекс i у a и b означает, что используются средние значения этих характеристик.

В дальнейшем макроуровень обозначим символом B ; микроуровень — S , ультраструктурный — U , структуры целлюлозы — C , структуры лигнина — L . Индексы у данных символов соответственно означают: 0 — структура отсутствует или не учитывается; e — регулярная, однородная структура; f — фрактальная, неоднородная структура. В этой системе обозначений формула (5) описывает структуры $B_e S_e U(C_0 L_0)$.

Рассмотрим далее, как влияет структура фибрилл целлюлозы на коэффициент ослабления γ -излучения. Модель, предусматривающая однородное, регулярное распределение структурных элементов в макрофибриллах, предложена Фенгелом [1]. В соответствии с этой моделью элементарные фибриллы размером в 3 нм связаны полиозами в блоки по шестнадцать элементов; четыре блока образуют макрофибриллу с размером стороны 24 нм. В принятых обозначениях рассматриваемая структура будет соответствовать типу $B_e S_e U(C_e L_0)$.

Учет внутренней структуры макрофибрилл целлюлозы изменит формулу (4) для расчета суммарного пути γ -квантов в целлюлозе. Если считать элементарную фибриллу в сечении кругом радиуса $r=1,5$ нм, то средний путь при пересечении ее γ -квантом [7] $s=\pi r/2$. В макрофибрилле γ -квант будет пересекать восемь элементарных фибрилл. При размере макрофибриллы $q=24$ нм их общее количество на пути γ -кванта в одной трахенде $N_{fi}=s_{ц}/q$. Тогда суммарный путь γ -квантов в целлюлозе для структур $B_c S_e U(C_e L_0)$ $S_{цс}=16\pi r b n_{ц}(1-b/a)/q$.

Выражение для коэффициента ослабления будет иметь соответственно следующий вид:

$$\mu = 2b[\mu_{л} + 8\Delta\mu\pi r n_{ц}(1-b/a)/q]/a. \quad (6)$$

Естественным шагом при дальнейшем усложнении модели является учет надмолекулярной структуры лигнина. Гравитис с сотрудниками [2, 3] показали, что сетка лигнина *in vivo* состоит из сшитых между собой химическими связями полидисперсных фрактальных кластеров с фрактальной размерностью $2,43 \leq D_{л} \leq 2,57$. Данное обстоятельство позволяет перейти к рассмотрению первой структуры типа $B_c S_e U(C_e L_f)$ с неоднородным распределением структурных элементов.

Поскольку в пустотах фрактального кластера лигнина размещены полнозы, при расчете линейного коэффициента ослабления лигнина, агрегированного в кластеры $\mu_{кл}$, можно использовать полученное в [10] выражение для коэффициента ослабления агрегированной в фрактальные кластеры целлюлозы. В новых обозначениях оно будет выглядеть следующим образом:

$$\mu_{кл} = \mu_{л} + (\mu_{л} - \mu_{ц}) (1 - r_{кл}^{D_{л} - d_{л}}).$$

Коэффициент ослабления для полноз $\mu_{л}$ вычисляется с учетом правила смесей по известным концентрациям пентозанов $n_{пт}$ и гексозанов $n_{гк}$ и коэффициентам ослабления для них:

$$\mu_{л} = (\mu_{пт} n_{пт} + \mu_{гк} n_{гк}) / (n_{пт} + n_{гк}).$$

При использовании формулы для структурной единицы ($C_6H_{10}O_5$) можно получить значение коэффициента ослабления для гексозанов $\mu_{гк} = \mu_{ц} = 5,732$ 1/м. Для пентозанов применима формула для структурной единицы ($C_5H_8O_4$)_n. Коэффициент ослабления может быть найден по методике [7]: $\mu_{пт} = 5,861$ 1/м.

Радиус кластера $r_{кл}$ вычисляется по известной в теории фракталов формуле [3]

$$N_{фс} = r_{кл}^{D_{л}}.$$

При этом в конкретных вычислениях количество фенилпропановых единиц $N_{фс}$ полагалось равным 100. Размерность физического пространства, в которое погружен кластер лигнина $d_{л} = 3$. Коэффициенты ослабления для древесины вычисляли по формуле (6) с заменой $\mu_{л}$ на $\mu_{кл}$.

В работе [10] рассматривались представления о фрактальном характере внутренней структуры макрофибрилл. Необходимо отметить, что предположения о сложном характере внутренней структуры фибрилл целлюлозы, основанные на данных микроскопии, высказывались давно. В качестве примера можно привести работу [11], обзор таких исследований имеется в [1]. Рассматриваемая структура относится к типу $B_c S_e U(C_f L_f)$. Выражение для коэффициентов ослабления γ -излучения кластерами целлюлозы имеет вид [10]

$$\mu_{цц} = \mu_{ц} + (\mu_{л} - \mu_{ц}) (1 - r_{цц}^{D_{ц} - d_{ц}}).$$

Примем радиус кластера фибрилл целлюлозы $r_{цц} = 15$ нм. Фрактальная размерность кластера целлюлозы $D_{ц}$ неизвестна. Для ее оценки можно воспользоваться имеющимися экспериментальными данными для линейных коэффициентов ослабления древесины [5]. Теоретическая оценка может быть получена на основе выражения для фрактальной

размерности подпространства пересечения D_{Π} двух фрактальных пространств [12] $D_{\Pi} = D_{\text{кц}} + D_{\text{кл}} - d$. Принимая $D_{\text{кл}} = 2,5$, размерность охватывающего пересечение пространства $d = 3$ и $D_{\Pi} \sim 2$, получим $D_{\text{кц}} \sim 2,5$.

Вычисления коэффициента ослабления для структуры $B_c S_e U(C_f L_f)$ проводили по формуле (5) с заменой коэффициентов ослабления для целлюлозы и лигнина на соответствующие характеристики для кластеров.

Перейдем далее к учету неоднородности структуры на микроуровне. В работе [10] показано, что неоднородность распределения размеров и толщины стенок трахейд в пределах годичного слоя древесины можно трактовать в рамках представлений теории фракталов. При этом можно вычислить фрактальную размерность структуры. Учет таких неоднородностей позволяет рассматривать структуры типа $B_c S_f U(C_f L_f)$.

При выводе формулы для коэффициента ослабления в (2) уже нельзя полагать равенство всех h , а в (3) и (4) нужно учитывать реальное для соответствующих пород распределение a и b в пределах годичного слоя. Окончательное выражение имеет следующий вид:

$$\mu = 2 \sum_{i=1}^T b_i [\mu_{\text{кц}} + 2\Delta\mu_{\text{кц}} n_{\text{ц}} (1 - b_i/a_i)] \sum_{i=1}^T a_i; \quad (7)$$

$$\Delta\mu_{\text{кц}} = \mu_{\text{кц}} - \mu_{\text{кл}}.$$

Суммирование в (7) выполняется по всем T трахеидам в пределах годичного слоя.

Выражение для эффективного коэффициента ослабления структуры $B_j S_j U(C_j L_j)$ строится аналогичным образом, по необходимо учитывать законы распределения и изменчивость структурных элементов не только в пределах годичного слоя, но и при переходе от слоя к слою:

$$\mu = 2 \sum_{j=1}^G \sum_{i=1}^T b_{ji} [\mu_{\text{кц}j} + 2\Delta\mu_{\text{кц}j} n_{\text{ц}j} (1 - b_{ji}/a_{ji})] \sum_{j=1}^G \sum_{i=1}^T a_{ji}.$$

Данные о законах распределения структурных элементов в пределах макроструктуры могут быть обработаны с привлечением автоматизированных измерительных комплексов на базе ЭВМ.

Результаты вычислений линейных коэффициентов ослабления для пяти типов структур различных пород древесины представлены в таблице. Использовали значения размеров структурных элементов, концентрации целлюлозы, полиоз, соответствующие данным [1, 13, 14]. Распределения структурных элементов на микроуровне измеряли по микрофотографиям, приведенным в работе [15].

Сравнение значений μ для структуры $B_c S_c U(C_0 L_0)$ с экспериментальными данными показывает, что учет структуры при расчете в однородном варианте на макро- и микроуровнях и отсутствие ее описания на ультраструктурном уровне дают для всех пород существенно заниженные значения. Представления о регулярном характере внутренней структуры фибрилл в соответствии с моделью Фенгела уже позволяют существенно приблизить теоретические значения к экспериментальным.

Учет неоднородности в структуре кластеров лигнина несколько снижает значения μ , что объясняется присутствием в кластерах полиоз, у которых коэффициенты ослабления меньше, чем у лигнина. Наиболее близкие к экспериментальным значения μ получают при одновременном учете фрактальной структуры как лигнина, так и фибрилл целлюлозы. Влияние учета неоднородности структуры на микроуровне на порядок меньше, чем на ультраструктурном. Вместе с тем оно существенно, поскольку если не учитывать неоднородность на ультраструктурном уровне, но учесть ее на микроуровне (структура $B_c S_f U(C_0 L_0)$), то для сосны обыкновенной $\mu = 2,021$, для ели $\mu = 2,053$.

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА УЧИТЫВАЕМЫХ СТРУКТУР ДРЕВЕСИНЫ
НА ЛИНЕЙНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ОСЛАБЛЕНИЯ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Порода древесины	Экспериментальные значения μ , 1/м	Теоретические значения μ (1/м) для структур				
		$B_e S_e U$ ($C_e L_e$)	$B_e S_e U$ ($C_e L_e$)	$B_e S_e U$ ($C_e L_f$)	$B_e S_e U$ ($C_f L_f$)	$B_e S_f U$ ($C_f L_f$)
Сосна обыкновенная	2,6	1,229	2,124	1,960	2,598	2,568
Ель обыкновенная	2,8	1,122	1,988	1,844	2,469	2,430
Лиственница	...	0,884	1,461	1,341	1,744	1,730
Пихта сибирская	...	1,258	2,162	1,991	2,643	2,622
Кипарис	...	2,611	3,811	3,412	4,265	4,244
Береза	3,9	1,353	2,142	1,947	2,510	...
Дуб	4,0	3,840	4,909	4,279	5,033	...
Ясень	4,1	2,066	2,852	2,528	3,083	...
Бук	...	3,040	4,109	3,621	4,382	...

Таким образом, характер изменения линейных коэффициентов ослабления для древесины как хвойных, так и лиственных пород свидетельствует о существенном влиянии неоднородности структурной организации на свойства древесины, а также о том, что эту неоднородность структур на всех уровнях можно описать в рамках единого фрактального подхода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фенгел Д., Вегнер Г. Древесина: Химия, ультраструктура, реакции / Пер. с англ. — М., 1988. — 512 с.
2. Озоль-Калнин В. Г., Гравитис Я. А., Кокоревич А. Г. Фрактальная модель сетки лигнина *in vivo*. — Рига, 1988. — 16 с.
3. Кокоревич А. Г., Гравитис Я. А., Озоль-Калнин В. Г. Развитие скейлингового подхода при исследовании надмолекулярной структуры лигнина // Химия древесины. — 1989. — № 1. — С. 3—24.
4. Lin J. S., Tang M.-Y. Fractal analysis of cotton cellulose as characterized by small-angle X-ray scattering // ACS Symp. Ser. — 1987. — N 340, chap. 14. — P. 233—254.
5. Долацис Я. А. Радиационно-химическое модифицирование древесины. — Рига, 1985. — 218 с.
6. Кармадонов А. Н. Дефектоскопия древесины. — М., 1987. — 120 с.
7. Янушкевич А. А., Литвинова К. О., Кулак М. И. Флуктуационная гамма-дефектоскопия древесины // Технология и оборудование заготовки и переработки древесины. — Минск, 1990. — Вып. 5. — С. 99—104.
8. Машкович В. П. Защита от ионизирующих излучений. — М., 1966. — 311 с.
9. Кендалл М., Моран П. Геометрические вероятности / Пер. с англ. — М., 1975. — 192 с.
10. Кулак М. И. Фрактальный подход к описанию структуры клеточной стенки древесины // Строение древесины и его роль в процессах делигнификации. — Рига, 1990. — С. 132—135.
11. Богомолов Б. Д., Берензон М. Ф. Фибриллярная структура слоя S_2 клеточной стенки древесины // Химия древесины. — 1971. — № 7. — С. 171—174.
12. Бойко В. Г., Сысов В. М., Чалый А. В. Трансверсальные пересечения фрактальных структур в физике фазовых переходов и полимерных расплавов // Фрактальные объекты в математике, физике и биологии: Тез. докл. — Славянск, 1991. — С. 19—20.
13. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. — М., 1978. — 368 с.
14. Боровиков А. М., Уголев Б. Н. Справочник по древесине. — М., 1989. — 296 с.
15. Вихров В. Е. Диагностические признаки древесины. — М., 1959. — 132 с.

Поступило в редакцию 28.05.91