

УДК 674.812:543.42

Н.И.Коршунова, Г.И.Перехожих
(Уральский лесотехнический институт)

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ РИСОВОЙ СОЛОМЫ, ИСПОЛЪЗУЕМОЙ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Опыт использования метода инфракрасной спектроскопии в изучении древесных компонентов, а также изменений, претерпеваемых древесиной при ее пьезотермической обработке [1,2], был применен при исследовании другого растительного сырья - рисовой соломы. С этой целью были сняты ИК-спектры исходной рисовой соломы и плитных материалов из нее, полученных по технологическим режимам, разработанным в проблемной лаборатории УЛТИ [3]. Образцы для спектрографирования готовились прессованием таблеток в бромистом калии; ИК-спектры снимались на спектрометре UR-20.

На рис. 1 приведены ИК-спектр исходной рисовой соломы и для сравнения ИК-спектры пихтовой и осиновой древесины. В спектре рисовой соломы наблюдаются, как и в спектрах древесных образцов, несимметричные полосы, типичные для высокомолекулярных соединений нерегулярной структуры. Некоторые полосы только намечены в виде плеча на спектральной кривой. Сравнивая спектр соломы со спектрами древесины пихты и осины, следует отметить его еще более выраженный диффузный характер. Рисовая солома по химическому составу является сложным веществом, близким к древесине лиственных пород [4]. В силу этого функциональные группы отдельных ее компонентов поглощают при частотах, незначительно отличающихся друг от друга. Следует учесть также уширение полос благодаря нерегулярным внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. В результате возникает сплошное поглощение, на общем фоне которого просматриваются только наиболее интенсивные полосы, обрезанные наложением поглощения различного типа колебаний. Таким образом, спектр очень сложен, интерпретация его возможна только в определенном приближении.

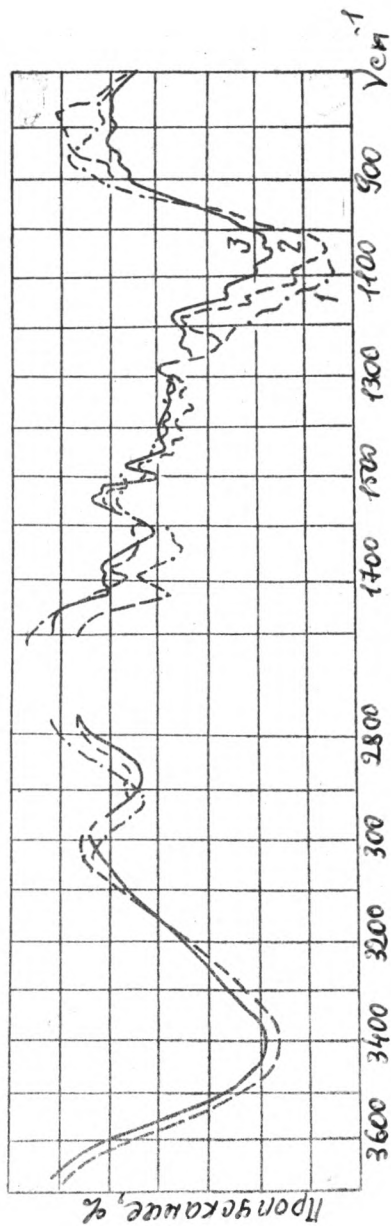


Рис. 1. ИК-спектры образцов пихтовой (1), осиновой (2) древесины и соломы (3)

Рисовая солома по сравнению с древесной пихты и осины содержит меньше целлюлозы и лигнина и отличается относительно высоким содержанием пентозанов [4]. В ИК-спектре соломы в областях, где поглощают функциональные группы лигнина и целлюлозы, наблюдаются пики слабой интенсивности или поглощение в виде плеча на более интенсивной полосе. Спектр соломы по сравнению со спектрами пихты и осины имеет более слабые интенсивности полос поглощения при 1465, 1425, 1375, 1325, 1250, и 1160 см^{-1} (рис.1, кривая 3). Все они в количественном отношении преобладающе обусловлены целлюлозой (по расчетам исследователей [5] на ИК-спектре березы вклад целлюлозы на этих волновых числах достигает 50%).

Основным признаком наличия лигнина в ИК-спектрах высших растений является поглощение при волновых числах 1595 и 1510 см^{-1} , характерных для валентных колебаний бензольного кольца, а также 1250 см^{-1} (1265 см^{-1} - для лигнина хвойных и 1235 см^{-1} - для лигнина лиственных [6]). В спектре рисовой соломы наблюдается слабый пик при 1510 см^{-1} и плечо при 1250 см^{-1} ; пик при 1595 см^{-1} отдельно не проявляется. Возможно, полоса 1595 см^{-1} и имеет слабое поглощение, но оно перекрывается более сильным поглощением при $\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$. В этом интервале в спектре пихты наблюдается один максимум поглощения - 1620 см^{-1} ; у осины два максимума 1640 и 1580 см^{-1} . Поглощение в области 1700-1600 см^{-1} соотносят с карбонильными группами лигнина C=O, сопряженными с бензольным ядром [7], при 1650 см^{-1} - с деформационными колебаниями адсорбированных молекул воды [6]. Наличие ацетильных и карбоксильных групп в спектрах древесных образцов проявляется в интервале 1730-1700 см^{-1} [6,8]. В спектре рисовой соломы поглощения здесь нет, что, вероятно, связано с различием в строении соломы и древесины. Интенсивность поглощения возрастает там, где к целлюлозе и лигнину добавляется поглощение функциональных групп гемицеллюлоз. Это относится к областям валентных колебаний связи C-O-C (1160 см^{-1}) [6] и колебаний -C=O - группы (1100 см^{-1}) [12], где поглощение в спектре соломы более значительно, чем в спектрах пихты и осины.

В интервале 3600-3200 см^{-1} , соотносимым с поглощением различного типа гидроксильных групп, включенных в водородные свя-

зи [6], наблюдается идентичность спектров соломы и древесины осины. В области валентных колебаний CH_3^- , CH_2^- и CH^- группы ($3000-2800 \text{ см}^{-1}$) [6,9] в спектре соломы максимум смещен в сторону валентных колебаний метильных групп.

Далее с помощью метода ИК-спектроскопии была сделана попытка осветить изменения, которые произошли в рисовой соломе при трансформации ее в плитный материал. Исследовались образцы пластиков, полученных при давлении прессования 5 МПа и 9 МПа. Для количественного сравнения ИК-спектров между собой интенсивность полос поглощения выражали в виде величин относительной оптической плотности (ООП) по методике, разработанной в институте химии древесины АН Латвийской ССР [10,11]. Методика расчета основана на использовании метода базисной линии в сочетании с методом внутреннего стандарта. Базисная линия проводилась в виде прямой, соединяющей минимумы поглощения 1800 и 800 см^{-1} и $3800 - 2800 \text{ см}^{-1}$. В качестве линии внутреннего стандарта использовалась полоса поглощения 1515 см^{-1} .

ИК-спектры исходной рисовой соломы и пластиков изображены на рис.2. Полученные значения ООП полос поглощения изучаемых ИК-спектров, рассчитанные как средние арифметические для четырех образцов, представлены в табл.1. Сравнение ИК-спектров показало неидентичность спектров исходного сырья и пластиков из него, что свидетельствует об изменениях химических компонентов рисовой соломы при ее горячем прессовании. Судя по величинам ООП, изменения эти произошли глубже в пластиках, полученных при $P=9$ МПа, нежели при $P=5$ МПа.

По характеру изменения ООП ИК-спектров прессованных материалов из рисовой соломы напоминают изменения в ИК-спектрах пластиков из модифицированной древесины осины [2]. В особенности это относится к области $3600-2800 \text{ см}^{-1}$, где интенсивность спектра пластиков из соломы по сравнению со спектром исходного сырья значительно уменьшилась (до 15%). Как отмечалось выше, при $\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре соломы наблюдается пик поглощения, интенсивность которого в значительной степени снизилась в спектре пластиков. Это может свидетельствовать как об отщеплении адсорбированных молекул воды, так и уменьшении количества карбонильных групп в исходном сырье во время горячего прессования. Уменьшение ООП полос поглощения 1375 , 1250 , 1160 и 1100 см^{-1} , обусловленных

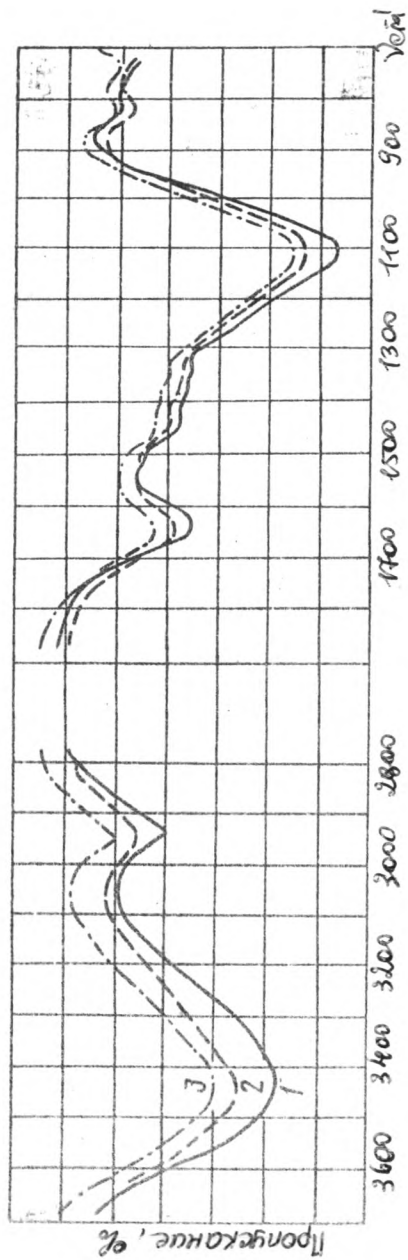


Рис.2. ИК-спектры соломы исходной (1) и плит, полученных при удельном давлении 5 МПа (2) и 9 МПа (3)

Электронный архив УГЛТУ

в основном гемицеллюозными полисахаридами, могло произойти вследствие гидролитических процессов, протекающих в этих условиях. Лигниновые полосы 1425, 1250, 800 см^{-1} в спектрах пластиков также изменяют интенсивность поглощений. Можно предположить деметилирование лигнина при прессовании, так как уменьшаются полосы валентных и деформационных колебаний метоксильных групп 1250 и 1425 см^{-1} . Увеличение интенсивности (на 10%) в области 900 см^{-1} , обусловленной колебаниями пиранозного кольца глюкозы [6], может отражать некоторое увеличение упорядоченности во внутреннем строении целлюлозы при горячем прессовании соломы.

Т а б л и ц а

Относительные интенсивности полос поглощения ИК-спектров в области 1800–800 см^{-1} и 3600–3200 см^{-1} для рисовой соломы и плит из нее

Частота, см^{-1}	Исходная солома $\text{ВООП} \pm 6$	Пластик (P=5МПа) $\text{ВООП} \pm 6$	Пластик (P=9МПа) $\text{ВООП} \pm 6$
1640	2,01 \pm 0,10	1,83 \pm 0,20	1,70 \pm 0,15
1515	1,00	1,00	1,00
1465	1,53 \pm 0,04	1,45 \pm 0,07	1,46 \pm 0,04
1425	1,67 \pm 0,08	1,57 \pm 0,06	1,56 \pm 0,02
1375	1,75 \pm 0,05	1,71 \pm 0,07	1,69 \pm 0,05
1325	1,86 \pm 0,04	1,85 \pm 0,10	1,83 \pm 0,04
1245	2,82 \pm 0,21	2,75 \pm 0,19	2,70 \pm 0,09
1160	4,58 \pm 0,12	4,23 \pm 0,16	3,94 \pm 0,09
1100	6,52 \pm 0,23	5,73 \pm 0,34	5,32 \pm 0,11
900	0,47 \pm 0,09	0,54 \pm 0,12	0,52 \pm 0,10
800	0,43 \pm 0,02	0,56 \pm 0,00	0,54 \pm 0,05
3640	0,77 \pm 0,08	0,57 \pm 0,05	0,65 \pm 0,23
3540	2,70 \pm 0,22	2,25 \pm 0,24	2,29 \pm 0,37
3340	3,15 \pm 0,18	2,79 \pm 0,30	2,64 \pm 0,14
3240	1,84 \pm 0,13	1,70 \pm 0,21	1,59 \pm 0,07
3140	0,81 \pm 0,06	0,79 \pm 0,08	0,74 \pm 0,08
2940	1,28 \pm 0,02	1,09 \pm 0,11	1,05 \pm 0,07
2840	-	0,14 \pm 0,03	-

Электронный архив УГЛТУ

Таким образом, количественные изменения функциональных групп, выражающиеся в уменьшении гидроксильных, метоксильных, карбонильных групп, в разрыве сложноэфирной связи в ацетильных группах и другие, свидетельствуют о химических процессах, происходящих во время горячего прессования рисовой соломы.

Авторы выражают благодарность М.Е.Мельниковой и В.А.Антаковой за любезно предоставленные образцы рисовой соломы и плитных материалов из нее.

Литература

1. П е р е х о ж и х Г.И., К о р ш у н о в а Н.И. Изменения в древесине при трансформации ее в лигноуглеводный древесный пластик- В об.: Древесные плиты и пластики . Свердловск, изд. УЛТИ, 1975.

2. П е р е х о ж и х Г.И., К о р ш у н о в а Н.И. Исследование методом ИК-спектроскопии изменений, происходящих при горячем прессовании древесного сырья.-В об.: Технология древесных плит и пластиков .Свердловск, изд. УЛТИ, 1976.

3. М е л ь н и к о в а М.Е. Изыскание оптимальных режимов получения плитного материала из рисовой соломы без добавления связующих.-В об.: Технология древесных плит и пластиков .Свердловск, изд. УЛТИ, 1976.

4. Ш а р к о в В.И. Гидролизное производство, ч.1. М., Гослестехиздат, 1945.

5. К а р к л и в ь В.Б., О х е р и н а Е.Э. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. IX. Начальные положения количественной интерпретации ИК-спектра березовой древесины. "Химия древесины", 1975, № 4.

6. Harrington K.J., Higgins H.G., Mitchell A.J. Infrared Spectra of *Eucalyptus regnans* F. Muell and *Pinus radiata* D. Don. Holzforschung, т.18, № 4, 1964.

7. Hergert H.V. IR-Spectra of Lignin and Related Compounds. II. Conifer Lignin and Model Compounds. J. Org. Chem., 1960, m. 25.

8. *Michell A.J., Watson A.J., Higgins H.G. An Infra-red Spectroscopic Study of Delignification of Eucalyptus regnans.*

"*Tappi*", т.48, 1965.

9. Б е л л а м и Л. Инфракрасные спектры молекул. М.-Л, "Мир", 1957

10. К а р и л и н ь В.Б., Э р и н ь ш П.П. Инфракрасная спектроскопия древесины и ее основных компонентов. I. Количественное сравнение инфракрасных спектров в исследовании древесины и лигнина. — "Химия древесины", Рига, "Зинатне", 1971,

11. К а р и л и н ь В.Б., Э р и н ь ш П.П., Ш е н ф е л д е А.К., Д з и н т а р а М.А. Инфракрасная спектроскопия древесины и ее основных компонентов. II. Влияние способа приготовления древесины для спектрографирования на характер ее ИК-спектра. — "Химия древесины", Рига, "Зинатне", 1971.

12. *Liang C.Y., Bassett K.H., McGinnes E.A., Macchessault R.H. Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides.*

"*Tappi*", т.43, № 12, 1960.