

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.

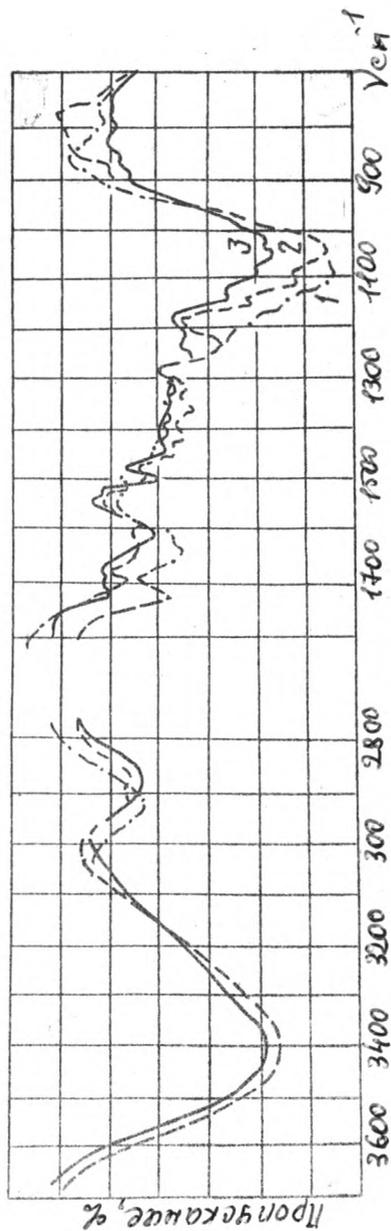


Рис. 1. ИК-спектры образцов пихтовой (1), осиновой (2) древесины и соломы (3)

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

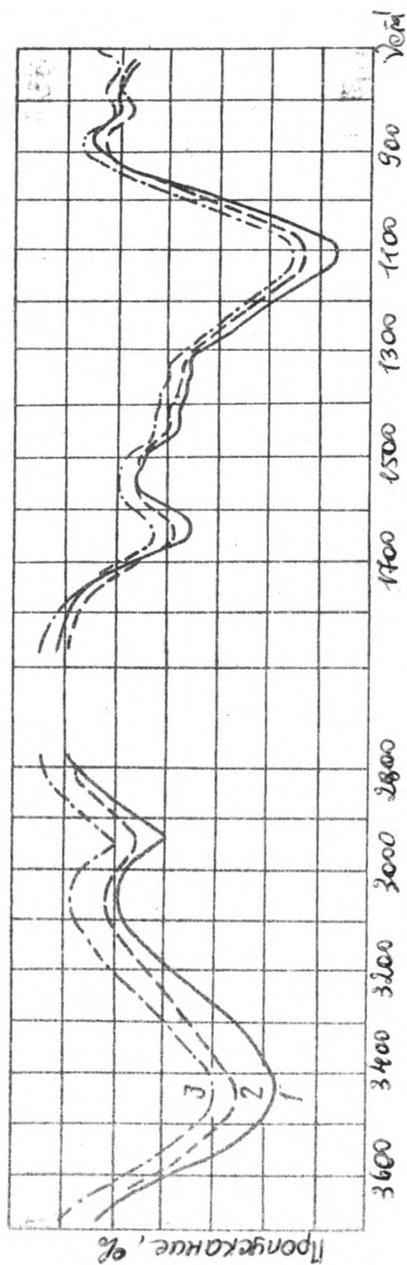


Рис.2. ИК-спектры соломы исходной (1) и плит, полученных при удельном давлении 5 МПа (2) и 9 МПа (3)

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, метоксилильных, 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.