

РАЗДЕЛ 4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 676.166.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ СОЛОМЫ ЗЛАКОВЫХ РАСТЕНИЙ И ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ НИХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

М.Н. Денисова, Л.Н. Кадулина

В работе представлены результаты исследования структурных особенностей образцов соломы злаковых культур (пшеницы, овса) и гидротропной целлюлозы, выделенной из них методом ИК-спектроскопии. Показано, что обработка соломы гидротропными реагентами приводит к концентрированию целлюлозы и удалению значительной части нецеллюлозных компонентов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Спектры образцов гидротропной целлюлозы соломы пшеницы и овса по основным полосам поглощения идентичны спектрам целлюлозы, полученным из традиционных видов сырья.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, солома пшеницы, солома овса, гидротропная обработка, техническая целлюлоза.

ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия можно отметить положительную тенденцию в использовании недревесного растительного сырья. В частности, большой интерес вызывают растительные отходы сельского хозяйства: солома, шелуха, подсолнечная лузга, кукурузная кочерыжка и др. Вместе с тем целлюлоза из однолетних недревесных растений недостаточно изучена, так как основным объектом исследований остается древесная целлюлоза. Ежегодная возобновляемость, невысокая стоимость и простота заготовки позволяют рассматривать недревесные растения в качестве сырьевого источника для выделения целлюлозы с последующим получением целого ряда продукции целлюлозно-бумажной, пищевой и медицинской промышленности. Практическая ценность целлюлозы определяет необходимость глубокого исследования особенностей структуры макромолекул в процессе их химической модификации. Метод ИК-спектроскопии позволяет установить структурные особенности полимера: наличие функциональных групп, имеющиеся примеси, что является важным при идентификации полимера и установлении его свойств.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование структурных особенностей образцов соломы злаковых культур (пшеницы, овса) и гидротропной целлюлозы, выделенной из них методом ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали солому пшеницы *Triticum L.* и овса *Avena sativa*, заготовленную в конце вегетационного периода 2015 г. на территории Алтайского края.

Гидротропная варка соломы пшеницы и овса заключалась в обработке сырья 35 %-ным раствором бензоата натрия в универсальной термобарической установке при 180 °С в течение 3 ч.

В образцах исходного сырья и гидротропной целлюлозы по стандартным методикам анализа [1] было определено содержание основных компонентов: целлюлозы по Кюршнеру, α -целлюлозы, лигнина, пентозанов.

ИК-спектры образцов снимали на спектрометре Infracum FT-801 в диапазоне от 500 до 4000 см⁻¹ в таблетках с KBr (соотношение 1:50).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оценки основных функциональных групп, в исследуемых образцах были определены основные характеристики, приведенные в таблице 1.

Образцы соломы пшеницы и овса схожи по содержанию основных характеристик. Кроме целлюлозы в сырье содержится около 20 % лигнина и пентозанов, поэтому ИК-спектры будут иметь характеристический набор полос, соответствующих нецеллюлозным компонентам. После гидротропной обработки из целлюлозы удаляется значительная часть нецеллюлозных компонентов, что также должно отразиться на ИК-спектре.

Таблица 1 – Характеристики исследуемых образцов

Наименование образца	Содержание основных компонентов, %		
	целлюлозы*	лигнина	пентозанов
Солома пшеницы	48,5	20,7	23,6
Целлюлоза из соломы пшеницы	83,0	7,5	7,1
Солома овса	46,9	18,2	22,4
Целлюлоза из соломы овса	81,2	7,2	6,7

* – приведено содержание: в сырье – целлюлозы по Кюршнеру, в целлюлозе – α-целлюлозы

На рисунке 1 приведены ИК-спектры образцов соломы пшеницы (1) и гидротропной целлюлозы соломы пшеницы (2), на рисунке 2

соответственно образцов соломы овса (1) и гидротропной целлюлозы соломы овса (2).

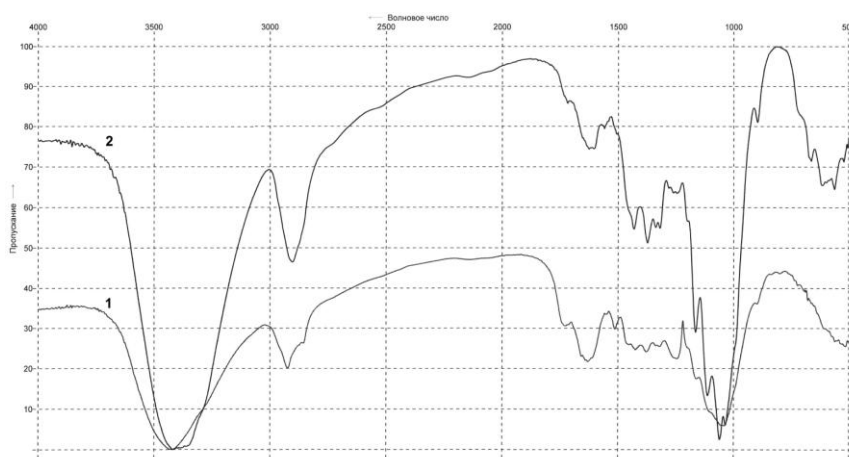


Рисунок 1 – ИК-спектры образцов соломы пшеницы (1) и гидротропной целлюлозы из соломы пшеницы (2)

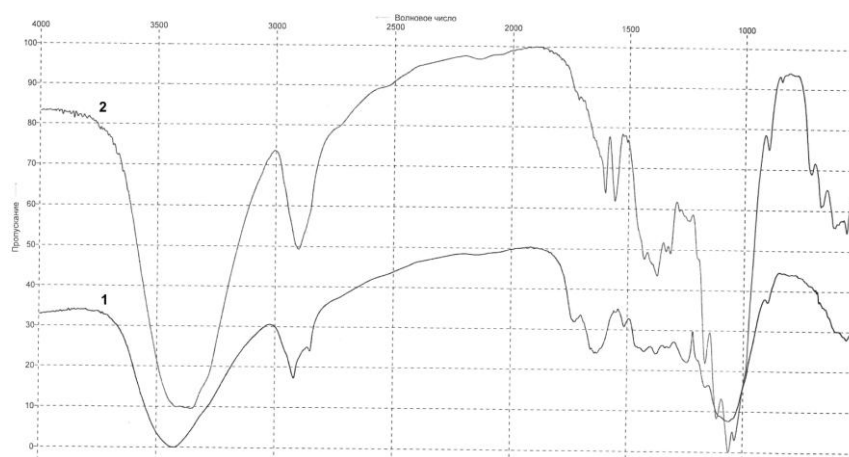


Рисунок 2 – ИК-спектры образцов соломы овса (1) и гидротропной целлюлозы из соломы овса (2)

Полосы основных колебаний макромолекул целлюлозы лежат в диапазоне частот 600–3800 см⁻¹.

Интенсивная широкая полоса поглощения 3000–3800 см⁻¹ в спектрах образцов со-

ломы пшеницы и овса и гидротропной целлюлозы (рисунок 1 и 2) отвечает за валентные колебания ОН-групп целлюлозы. Небольшой вклад в эту полосу вносят колебания воды, находящейся как внутри волокон, так и адсор-

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ СОЛОМЫ ЗЛАКОВЫХ РАСТЕНИЙ И ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ НИХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

бировавшей на поверхности целлюлозы. Низкочастотная область полосы валентных колебаний гидроксильных групп, характеризует гидроксилы, включенные в более сильную водородную связь, а высокочастотная – гидроксилы, включенные в более слабую водородную связь [2, 3]. Значительную интенсивность имеет также полоса $\sim 2900 \text{ см}^{-1}$, которая отвечает за ассиметричные валентные колебания С-Н-связей в метиленовых группах (СН- и СН₂-валентные колебания).

Отчетливая полоса поглощения в спектрах образцов соломы пшеницы (1, рисунок 1) и овса (1, рисунок 2) в области двойных связей С=О (1730 см^{-1}) свидетельствует о значительном содержании в сырье карбонильных групп, характерных для гемицеллюлоз, входящих в состав сырья. В спектрах образцов гидротропной целлюлозы соломы пшеницы и овса данная полоса поглощения отсутствует.

В области 1650 см^{-1} во всех спектрах исследуемых образцов наблюдается слабая полоса симметричных деформационных колебаний молекул воды, характеризующая степень влажности целлюлозы [4].

В ИК-спектрах образцов в области $800\text{--}1610 \text{ см}^{-1}$ расположены полосы поглощения сложной конфигурации с несколькими максимумами. В спектре образцов соломы пшеницы и овса, помимо полос поглощения, присущих целлюлозе, зафиксированы небольшие по интенсивности полосы при 1610 см^{-1} , 1513 см^{-1} , 1452 см^{-1} и 830 см^{-1} . Полосы в области 1610 см^{-1} , 1513 см^{-1} , 1452 см^{-1} характеризуют колебания ароматических фрагментов, присущих лигнину. Полоса поглощения в области 1610 см^{-1} относится к валентными колебаниями –С=С– связи в бензольном кольце. Полоса в области 1513 см^{-1} характерна для лигнинов с гваяциальной структурой. За колебания метоксильных групп отвечает полоса в области 1452 см^{-1} . Полоса поглощения при 830 см^{-1} обусловлена внеплоскостными колебаниями С-Н-связей для замещенных бензольных колец. Как следует из анализа спектров образцов гидротропной целлюлозы, полосы поглощения, относящиеся к примесям лигнина, отсутствуют, что свидетельствует о получении образцов целлюлозы с низким содержанием лигнина, которое не зафиксировано методом ИК-спектроскопии [4, 5].

В области $1300\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах лежат частоты деформационных колебаний групп С-ОН, СН [6]. Полосы поглощения 1320 , 1340 , 1360 см^{-1} были отнесены за счет первичных гидроксильных групп различных поворотных изомеров. Целлюлозная основа наглядно проявляется в области $1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$.

Различие контура полос поглощения в этой области спектра у исследуемых образцов обусловлено количественным и качественным набором пространственных изомеров функциональных групп элементарных звеньев целлюлозной цепи в целлюлозе [7]. Сильные полосы поглощения в области $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями групп С-О [6]. Полосы в интервале частот $700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ обусловлены маятниковыми колебаниями связей СН и пиранозных звеньев. Размытое поглощение с нечетко выраженной структурой в области $500\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ можно отнести за счет деформационных колебаний гидроксильных групп и обертонов водородных связей.

Таким образом, ИК-спектры образцов гидротропной целлюлозы соломы пшеницы и овса по основным полосам поглощения идентичны спектрам целлюлозы, полученным из традиционных видов сырья [6].

Целлюлоза, как и многие другие полимеры, имеет кристаллическую структуру. Благодаря этому в обычных условиях целлюлоза достаточно устойчива, что объясняется жесткостью ее цепей и сильным межмолекулярным взаимодействием, обусловленным водородными связями. Полоса поглощения при 900 см^{-1} отвечает за ассиметричное колебание кольца в противофазе и колебание атома С₁ и четырех окружающих его атомов в спектрах β-гликозидных структур [8]. При механической или химической модификации целлюлозы наблюдается усиление этой полосы, в связи с этим ее называют полосой аморфности, а отношение оптических плотностей D1430/D900 – индексом кристалличности по О' Коннор [9]. У образцов гидротропной целлюлозы соломы пшеницы и овса положение максимумов в этой области практически одинаково, индекс кристалличности целлюлозы соломы пшеницы составляет 0,75, соломы овса – 0,71. Таким образом, можно предположить, что исследуемые образцы характеризуются схожими значениями кристалличности целлюлозы.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование структурных особенностей образцов соломы злаковых культур на примере соломы пшеницы и овса, а также образцов гидротропной целлюлозы, выделенной из них методом ИК-спектроскопии. Данные ИК-спектроскопии подтверждают удаление значительной части нецеллюлозных компонентов при гидротропной обработке соломы пшеницы и овса. По ИК-спектрам оценен индекс кристалличности исследуемых образцов целлюлозы.

По основным полосам поглощения ИК-спектры образцов гидротропной целлюлозы соломы пшеницы и овса идентичны спектрам целлюлозы, полученным из традиционных видов сырья.

Работа выполнена при поддержке гранта по программе «УМНИК 15-11» по договору № 8494ГУ/2015 от 16.12.2015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 320 с.

2. Яунземс, В. Р. Инфракрасные спектры сернокислого и гидротропного лигнинов и некоторых их производных / В. Р. Яунземс, В. Н. Сергеева, Л. Н. Можейко // Известия Академии наук Латвийской ССР. Серия химическая. – 1966. – № 6. – С. 729–740.

3. Михайлов, Ю. М. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы / Ю. М. Михайлов, Н. А. Романько, Р. Ф. Гатина, О. В. Климович, Р. О. Альмашев // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2010. – № 1. – С. 52–62.

4. Жбанков, Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных / Р. Г. Жбанков. – Минск : Наука и техника, 1964. – 337 с.

5. Жбанков, Р. Г. Инфракрасные спектры и структура целлюлозы / Р. Г. Жбанков. – Минск : Наука и техника, 1972. – 254 с.

6. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и

неорганических веществ. Ч. II; под ред. В. А. Столяровой. – СПб. : НПО «Профессионал», 2006. – 455 с.

7. Прусов, А. Н. Физико-химические аспекты процессов получения льняной целлюлозы / А. Н. Прусов, С. М. Прусова, А. Е. Голубев // Оборонная техника. – 2009. – № 4-5. – С. 97–103.

8. Базарнова, Н. Г. Методы исследования древесины и ее производных : учебное пособие для вузов / Н. Г. Базарнова, Е. В. Карпова, И. Б. Катраков, В. И. Маркин, И. В. Микушина, Ю. А. Ольхов, С. В. Худенко. – Барнаул : Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. – 160 с.

9. O' Connor, R. T. Application of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons. Part I. Physical and crystalline modification and oxidation / R. T. O' Connor, E. Du Pre, D. Mitcham // Textile Research Journal. – 1958. – Vol. 28, № 5. – P. 382–392.

Денисова М.Н., кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: aniram-1988@mail.ru, тел. (3854) 30-59-85.

Кадулина Л.Н., ведущий инженер лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел. (3854) 30-59-85.