

ЛИТЕРАТУРА

1. Шамко В. Е. Полуфабрикаты высокого выхода. — М.: Лесная промышленность, 1989. — С. 23—34.
2. Куземкин Д. В., Соловьева Т. В., Проявко А. П. Повышение прочностных свойств волокнистого полуфабриката высокого выхода на основе дефибраторной массы для использования в производстве картона // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в. — Мн., 2001. — Вып. IX. — С. 24—28.
3. Соловьева Т. В., Куземкин Д. В. Утилизация древесных отходов при получении волокнистого полуфабриката высокого выхода // Леса Беларуси и их рациональное использование: Материалы Междунар. науч.-техн. конф. — Минск, 2000. — С. 55—57.
4. Березин Б. И. Полиграфическое материаловедение. — М.: Книга, 1984.

УДК.674.18

Д.В. Куземкин, ассистент; Т.В. Соловьева, профессор; И.А. Хмызов, доцент;
Р.Я. Мельникова, зав. лабораторий кафедры ФХМИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА КАРБАМИДА С ДРЕВЕСИНОЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

In a paper the questions of chemical interplay of carbamide with timber with usage of methods IR-spectroscopy and X-ray crystal analysis are considered. As a result of studies is established (installed), that a heightening strength of performances is model papers manufactured from steamed and treated carbamide defibration of fibrous, steamed and by a treated of by carbamide, of cellulose.

Известно, что воздействие на древесину растворов карбамида с последующей термообработкой значительно улучшает ее физико-механические свойства [1]. Согласно исследованиям ряда авторов, это объясняется пластифицирующим действием карбамида на высокомолекулярные компоненты древесины [1 – 4].

В настоящей работе предпринята попытка исследовать возможность химического взаимодействия карбамида с древесиной методом инфракрасной спектроскопии. Известно, что этот метод обладает высокой чувствительностью при идентификации химических соединений и может успешно применяться для изучения структурных и химических модификаций полимерных веществ, в том числе компонентов древесины [5 – 7]. По числу и положению пиков на спектрограмме принято судить о природе вещества, а по интенсивности полос – об их количестве.

Проведенные ранее на кафедре химической переработки древесины БГТУ исследования показали, что дефибраторная масса от производства древесноволокнистых плит (ДВП) по мокрому способу, дополнительно обработанная карбамидом, обладает повышенной реакционной способностью [8 – 9]. Поэтому в качестве основного объекта для получения информации о химическом взаимодействии карбамида с древесиной были взяты образцы осинового древесного волокна, полученные в результате дефибраторного размола древесной щепы при обработке ее на стадии пропаривания карбамидом с расходом 3 %. Температура пропаривания составляла 190 °С.

Для сравнения рассматривались необработанные дефибраторные волокна, а также выделенные из волокон по методикам [10] препараты целлюлозы, холоцеллюлозы Кюршнера и диоксанлигнина. Опытные образцы перед испытанием размалывали на

вибромельнице до частиц размерами 2–5 мкм, тщательно смешивали с порошком КВг при расходе 1 % и из смеси изготовляли соответствующие таблетки.

Спектры в области 4000 – 500 см^{-1} регистрировали на инфракрасном спектрофотометре «FT-IR NEXUS» с Фурье преобразованием.

Перед проведением испытаний древесных волокон и компонентов древесины в аналогичных условиях был пропарен карбамид марки «ХЦ», чтобы установить, в исходном или в измененном состоянии этот реагент вступает во взаимодействие с древесиной. Образцы карбамида исследовались в виде пленок, полученных из расплавов (рис. 1).

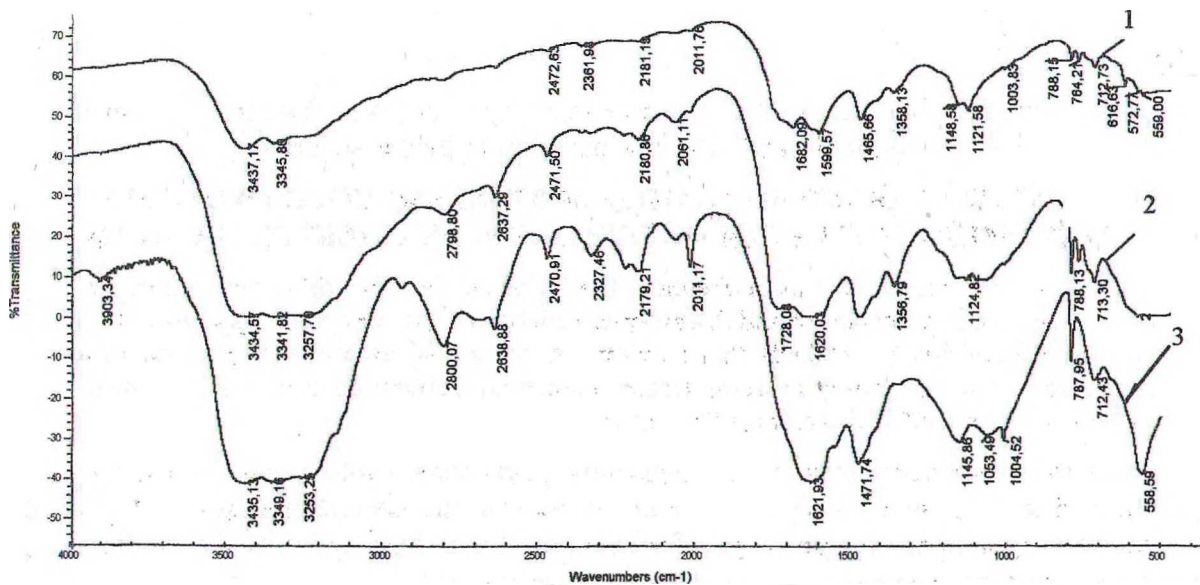


Рис. 1. ИК-спектры карбамида: 1 – гидротермически обработанный, подкисленный до pH 4,8; 2 – гидротермически обработанный; 3 – исходный кристаллический

Из рис. 1 видно, что гидротермическая обработка карбамида вызвала его глубокие структурные изменения, которые усилились при подкислении. Интенсивности полос в области 1050 – 1200 см^{-1} , 1620 – 1680 см^{-1} и 3340 – 3440 см^{-1} , свойственные колебаниям C–N, C=O групп и NH_2^+ , NH_3^+ - ионов, существенно уменьшились. Это указывает на то, что карбамид в условиях пропаривания щепы при дефибраторном размоле претерпевает довольно глубокие структурные превращения. При этом выделяются NH_3 и CO_2 . Возможность таких превращений отмечалась и ранее [11].

Спектральный анализ древесных волокон и изолированных препаратов холоцеллюлозы и лигнина на всем интервале частот пропускания показал небольшие изменения в спектрах как качественного, так и количественного характера (рис. 2 – 4).

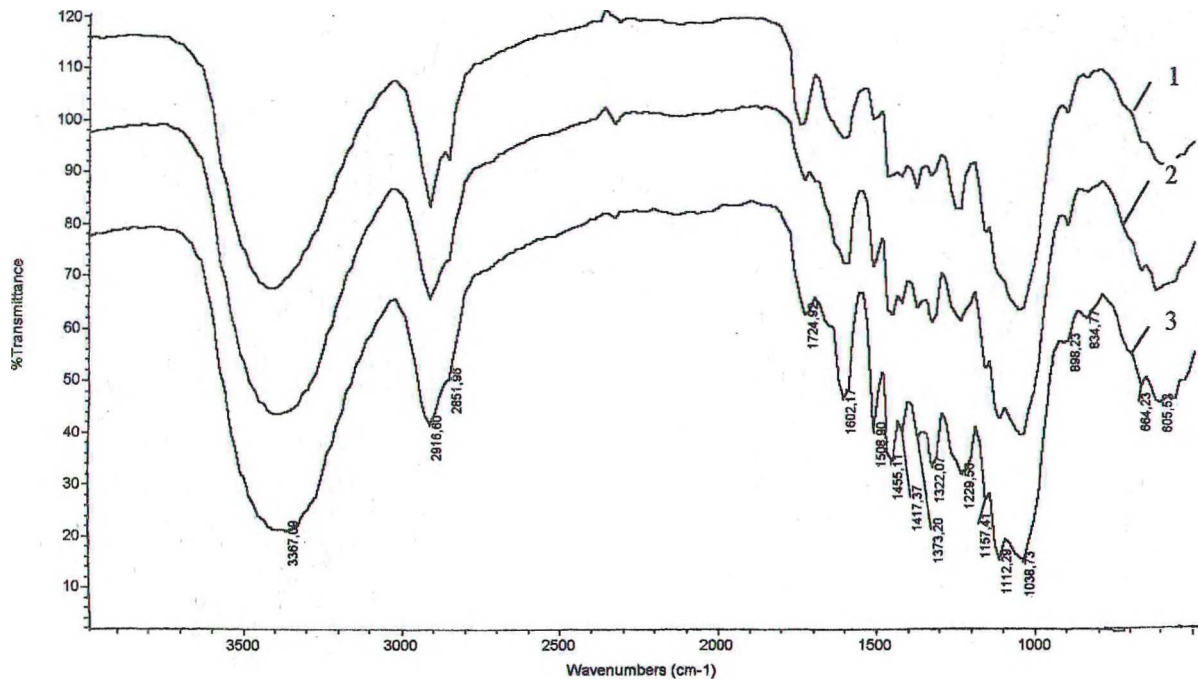


Рис. 2. ИК-спектры препаратов древесных волокон: 1 – исходный; 2 – гидротермически обработанный; 3 – пропаренный и обработанный карбамидом

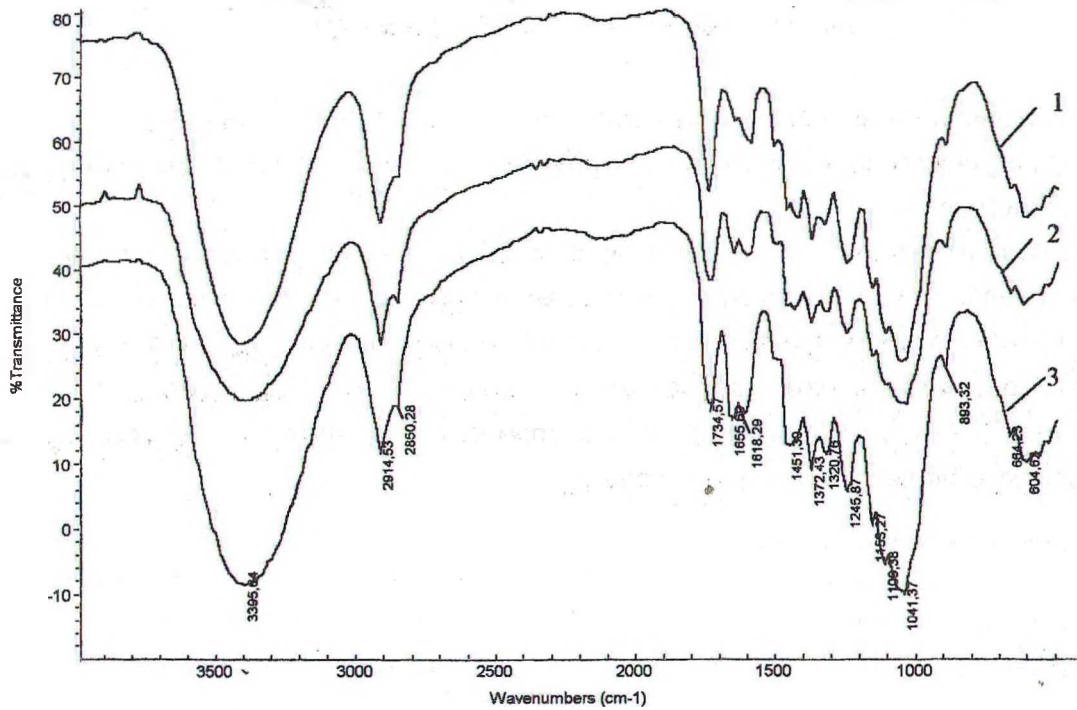


Рис. 3. ИК-спектры препаратов холоцеллюлозы: 1 – исходный; 2 – гидротермически обработанный; 3 – пропаренный и обработанный карбамидом

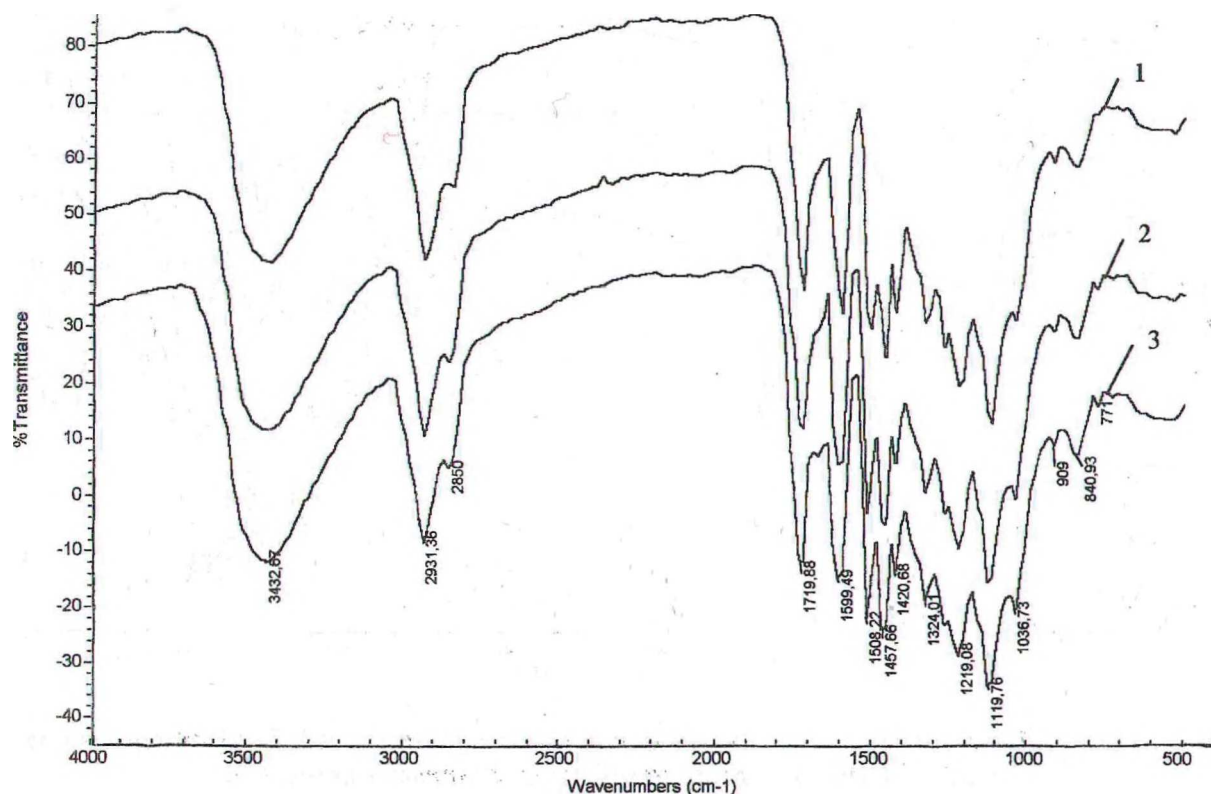


Рис. 4. ИК-спектры препаратов лигнина: 1 – исходный; 2 – гидротермически обработанный; 3 – пропаренный и обработанный карбамидом

Для препаратов целлюлозы эти изменения оказались значительными, что указывает на преимущественное воздействие карбамида на этот компонент древесины в условиях опыта (рис. 5).

Для количественной оценки этих изменений в ИК-спектрах исследованных образцов целлюлозы были рассчитаны величины относительной оптической плотности (ООП) в виде отношения площади исследуемой полосы поглощения (с указанием максимума поглощения) к площади внутреннего стандарта, за который был принят максимум при $\nu = 1372 \text{ см}^{-1}$, соответствующий деформационным симметричным колебаниям С–Н связей устойчивого пиранозного кольца.

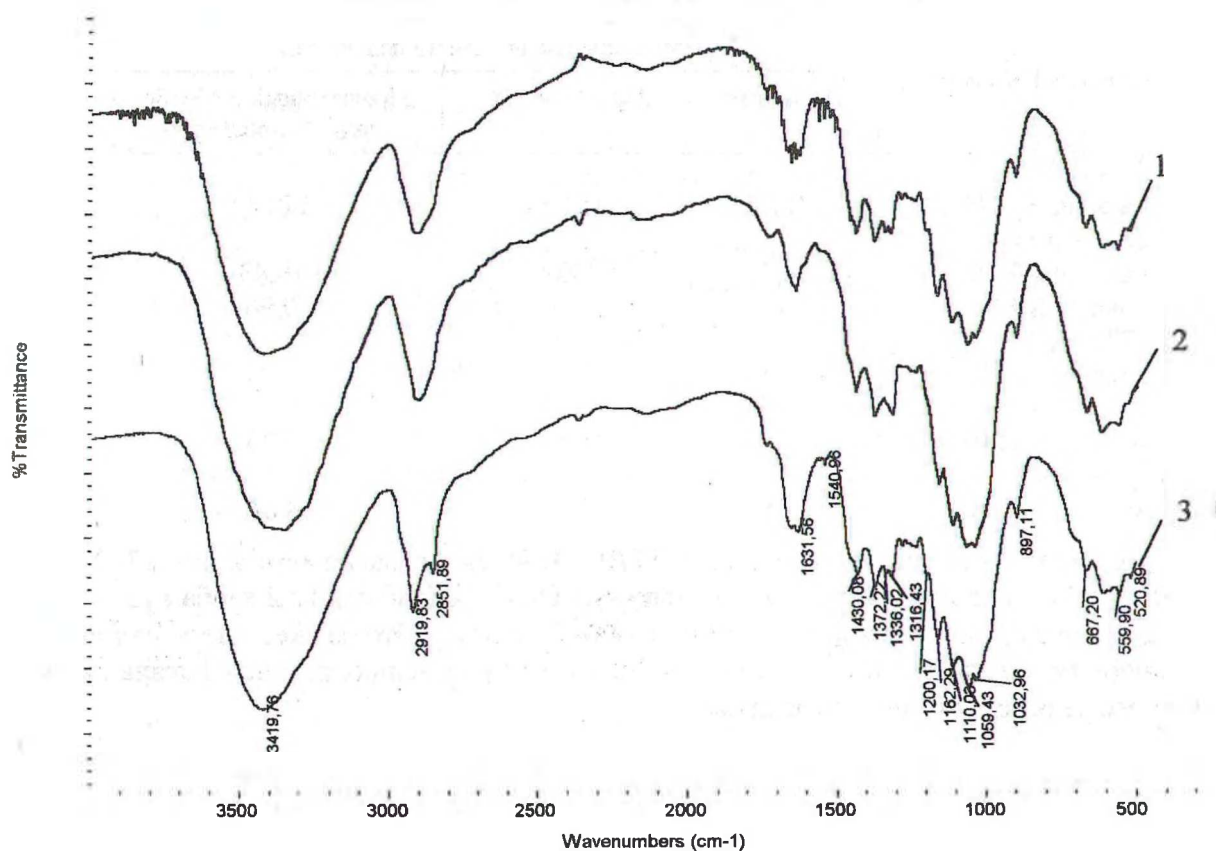


Рис. 5. ИК-спектры препаратов целлюлозы: 1 – исходный; 2 – гидротермически обработанный; 3 – пропаренный и обработанный карбамидом

Результаты расчетов для наиболее важных полос приведены в таблице.

При интерпретации спектров использовались литературные источники [5 – 7].

Как видно из таблицы, величины ООП для препаратов целлюлозы на участке 3000 – 3700 см⁻¹ с максимумом 3420 см⁻¹ имеют практически одинаковые значения, что говорит о неизменяемом количестве ОН-групп в образцах. Однако для обработанной карбамидом целлюлозы полоса поглощения в этой области имеет несколько более широкий контур со сдвигом его максимума в сторону больших частот, что указывает на образование новых водородных связей. Это же подтверждается появлением полосы в интервале 2500 – 3200 см⁻¹, причем, согласно [7], проявляющиеся здесь водородные связи называются «особо прочными». На спектрограмме целлюлозы, модифицированной карбамидом, действительно появляется полоса поглощения с максимумом при 2852 см⁻¹ и величиной ООП, равной 0,96.

Величины ООП для препаратов целлюлозы

| Область ИК-спектра, см ⁻¹ | Наименование препарата целлюлозы | | |
|---|----------------------------------|-------------|--|
| | Исходный | Пропаренный | Пропаренный и обрабо- танный карбамидом |
| 3000 – 3700 | | | |
| макс. при 3420 | 142,75 | 154,53 | 148,43 |
| 2800 – 3000 | | | |
| макс. при 2920 | 14,7 | 19,68 | 16,43 |
| макс. при 2852 | – | – | 0,96 |
| 1770 – 1690 | | | |
| макс. при 1740 | 0,05 | 0,89 | 0,28 |
| 1680 – 1570 | | | |
| макс. при 1640 | 5,61 | 4,65 | 7,75 |
| 1500 – 1400 | | | |
| макс. при 1430 | 4,15 | 3,91 | 4,56 |

Как видно из таблицы, для области 1770 – 1690 см⁻¹ с максимумом при 1740 см⁻¹, указывающим на наличие С=О связей, величина ООП у обработанной карбамидом целлюлозы меньше, чем у гидротермически обработанной. Это может быть связано с уменьшением числа редуцирующих карбонильных групп целлюлозы вследствие их химического взаимодействия с реагентом.

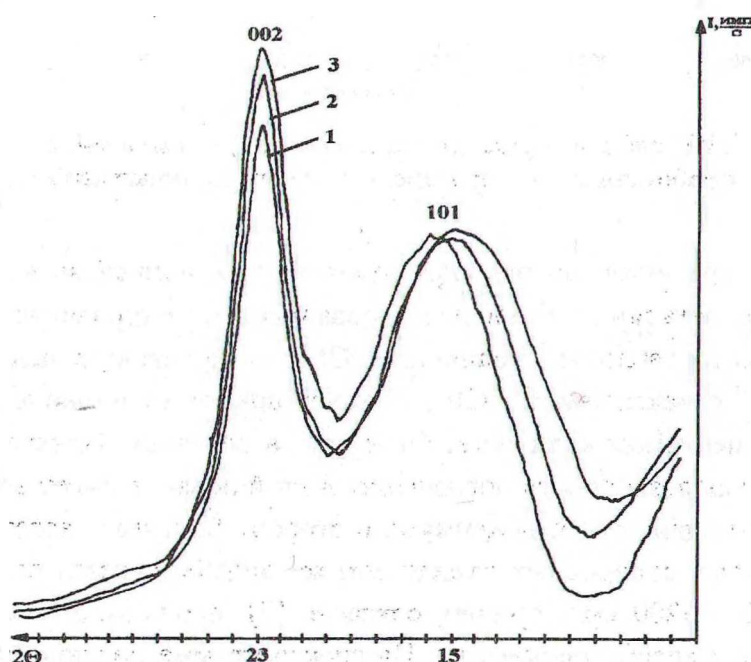


Рис. 6. Рентгенодифрактометрические кривые препаратов целлюлозы: 1 – исходный; 2 – гидротермически обработанный; 3 – пропаренный и обработанный карбамидом

Полоса поглощения в интервале 1400 – 1500 см⁻¹ с максимумом при 1430 см⁻¹ отвечает за деформационные колебания СН₂ – групп в участках с определенным силовым полем, создаваемым окружающими структурными элементами. Эта полоса поглощения

в ИК-спектре целлюлозы характерна для одного из возможных положений группы CH_2OH при повороте ее вокруг связей $\text{C}_5 - \text{C}_6$ [7]. В работе [12] указывается на зависимость интенсивности полосы поглощения при 1430 см^{-1} от кристалличности структуры целлюлозы: она увеличивается с уменьшением степени аморфности целлюлозы.

Из рис. 5 и таблицы видно, что величина ООП этой полосы максимальна для обработанной карбамидом целлюлозы. Это дает основание допустить, что гидротермическая обработка целлюлозы водным раствором карбамида приводит к уменьшению степени ее аморфности – увеличению степени ее кристалличности (СК).

Предпринятые нами дальнейшие исследования препаратов целлюлозы с использованием рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-3 показали (рис. 6), что если для исходной целлюлозы СК=61,2%; пропаренной – СК=65,1%, то для целлюлозы пропаренной в присутствии карбамида СК возросла до 67,4%.

Таким образом, именно повышением степени кристалличности целлюлозы, вероятнее всего, можно объяснить повышение прочностных характеристик образцов бумаги, изготовленных из пропаренных и обработанных карбамидом дефибраторных волокон, о чем мы сообщали ранее [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шамаев В. А., Ельков Л. В., Самодуров И. С. Некоторые свойства пластифицированной мочевиной прессованной древесины // Изв. высш. учебн. заведений. Лесной журн. – 1975. – № 1. – С. 92 – 94.
2. Леонович А. А., Солечник Н. Я. К вопросу прессования древесноволокнистых плит // Материалы научно-техн. конф. Ленингр. лесотехн. академии. Ч. 2. – Л., 1968. – С. 110 – 13.
3. Коромыслова Т. С., Гамова И. А., Наткина Б. Н., Солечник Н. Я. Древесные пластики из опилок // Изв. высш. учебн. заведений. Лесной журн. – 1971. – № 3. – С. 98 – 101.
4. Наткина Л. И., Гамова И. А. Получение пластиков из измельченной древесины // Пластификация и модификация древесины. Рига. – 1970. – С. 248.
5. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986.
6. Банклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. – М.: Мир, 1974.
7. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Мн., 1972.
8. Соловьева Т.В., Кац Л.П., Шкирандо Т.П. Модифицирование дефибраторной массы карбамидом // Труды БГТУ. Серия 3. Химия и химическая технология. – Мн.: БГТУ, 1998. – Вып. VI. – С. 98 – 103.
9. Соловьева Т.В., Кац Л.П., Шкирандо Т.П. Химическая активация древесины раствором карбамида при производстве плит типа МДФ // Лес – экология и ресурсы: Материалы междунар. науч.-техн. конф. – Мн., 1998. – С. 276 – 279.
10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991.
11. Химическая энциклопедия. М., 1964. – Т.3. С. 280 – 282.
12. Карклин В.Б., Охерина Е.Э. ИК-спектроскопия древесины и ее компонентов // Химия древесины. – 1975. – № 4. – С. 49–58.
13. Куземкин Д.В., Соловьева Т.В., Проявко А.П. Повышение прочностных свойств волокнистого полуфабриката высокого выхода на основе дефибраторной массы для использования в производстве картона // Труды БГТУ. Серия химии и технологии органических в-в. – 2001. – Вып. IX. – С. 24 – 28.