



УДК 539.1:[676.017+630\*811]  
DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.1.147

## СРАВНЕНИЕ СИСТЕМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ДРЕВЕСИНЕ И БУМАГЕ

© *Е.И. Иванова*<sup>1</sup>, канд. физ.-мат. наук, доц.  
*С.М. Герасюта*<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф.  
*В.И. Иванов-Омский*<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф.

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет  
им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, Россия, 194021;  
e-mail: elen.ivom@gmail.com

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН, Политехническая ул. 26,  
Санкт-Петербург, Россия, 194021; e-mail: elen.ivom@gmail.com

Методами Фурье инфракрасной спектроскопии произведено сравнение систем водородных связей (Н-связей) в высококачественной бумаге и в образцах хвойной древесины (ель спелая и заболонь) и лиственной древесины (заболонь липы). Интервал исследованных частот 3000...3700 см<sup>-1</sup> ограничен областью поглощения гидроксильными ОН-группами, частоты которых наиболее чувствительны к возникновению Н-связей. Отличительная особенность данного исследования состоит в том, что все измерения производились на спилах натуральной древесины. Уменьшение пропускания вдали от полос поглощения связывалось с рассеянием излучения на естественной неоднородности древесного материала, которое благодаря высокому качеству спилов оказалось достаточно малым, чтобы препятствовать детальному исследованию спектров поглощения. Для оценки параметров Н-связей производилась деконволюция полос поглощения ОН-групп гауссовыми компонентами. Для корректного выделения поглощения гидроксильными группами первоначально деконволюции подвергается весь фрагмент, включающий в себя полосы поглощения как метиленовыми, так и гидроксильными группами. В дальнейшем анализировались только параметры контуров деконволюции, относящиеся к гидроксильным группам. Принималось, что каждая компонента деконволюции может быть ассоциирована с определенным типом Н-связи. Определялся сдвиг частот компонент деконволюции относительно собственной частоты колебаний изолированной гидроксильной группы, не охваченной по этой причине Н-связью. Для определения энергии Н-связей использовались литературные данные по корреляции энергии Н-связи с частотным сдвигом. Относительная плотность Н-связей оценивалась по отношению площадей контуров деконволюции. Оказалось, что энергии Н-связей всех исследованных образцов для всех типов Н-связей совпадают или весьма близки друг к другу, однако их плотности различаются. Наиболее близко совпадают распределения плотностей связей по энергиям в конденсаторной бумаге и спелой ели. Оказалось, что плотности наиболее сильных межмолекулярных водородных связей в древесине лиственных пород отличаются от их энергии в

древесине хвойной. Оценка величин водородных связей позволяет различать гидроксильные группы глюкозы и адсорбированной воды.

*Ключевые слова:* Фурье ИК-спектроскопия, водородная связь, ель, липа, бумага.

### *Введение*

С тех пор, как появилась работа [5], ставшая наиболее цитируемой в литературе по ИК-спектроскопии древесины, внимание к изучению спектров поглощения гидроксильными группами существенно возросло. Особенно когда было показано, что спектр поглощения гидроксильной группой чувствителен к образованию водородных связей, чтобы обеспечить их диагностику в широком круге материалов. Руководствуясь этими соображениями, было выполнено сравнение систем водородных связей (Н-связей) в высококачественной бумаге и древесине некоторых пород в целях выяснения степени их индивидуальности и пригодности для количественного и качественного анализа. Для демонстрации этих возможностей исследовали спектры ИК-поглощения образцов древесины хвойной (спелая древесина и заболонь ели обыкновенной) и лиственной (липа) пород, а также конденсаторной бумаги (ГОСТ 1908–88). Исследования ограничивались областью частот поглощения валентными колебаниями гидроксильных групп, максимально чувствительных к состоянию Н-связей [1, 6].

В работе используется метод Фурье ИК-спектроскопии, завоевавший прочное место в ряду средств диагностики целлюлозосодержащих материалов, в первую очередь древесины [6].

### *Метод исследования и результаты*

Образцы древесины для исследований ИК-спектров отбирали в виде тангентальных срезов из спилов ели обыкновенной (*Picea abies*) и липы (*Tilia Cordata*), из которых микротомным устройством изготавливали пластинки толщиной 80...100 мкм. Исследованию подвергали две зоны спила ели (заболонь и спелая древесина) и для сравнения зону заболони древесины липы в шести повторностях для каждой. Использовали образцы, высушенные при температуре 105 °С в сушильном шкафу в течение 10 мин. Образцы конденсаторной бумаги имели толщину порядка 10 мкм. Измерения выполняли с помощью Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR-8400S с разрешением 4 см<sup>-1</sup> при 20 сканах. Учитывая, что в формировании бумаги и ее прочностных характеристик значительная роль принадлежит межволоконным Н-связям, измерения ограничивались областью частот поглощения валентными колебаниями гидроксильных групп, спектр которых подвержен наибольшему влиянию водородных связей. По этой причине спектроскопическое исследование структуры полос поглощения гидроксильных групп служит надежным средством диагностики системы Н-связей.

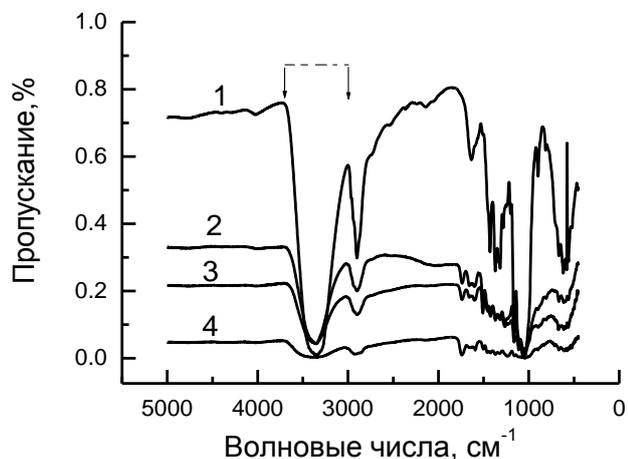


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – конденсаторная бумага; 2 – спелая ель; 3 – заболонь ели; 4 – заболонь липы (пунктиром со стрелками указана область вклада поглощения ОН-группами)

На рис. 1 приведены типичные спектры пропускания заболони древесины липы, заболони и спелой древесины ели, а также конденсаторной бумаги. Видно, что в избранном масштабе спектры во многом подобны, особенно в области частот поглощения гидроксильными группами. Не вдаваясь в подробности, каким компонентам (целлюлоза, лигнин и т. д.) принадлежат эти группы, проведем мониторинг максимумов поглощения гидроксильными группами. Далее, пользуясь калиброванными по глюкозе корреляционными соотношениями [2] между энергией Н-связи и величиной сдвига частоты поглощения гидроксильной группой, оценим параметры Н-связи. Сдвиг частоты вычисляется относительно частоты поглощения изолированной гидроксильной группой (по этой причине он не охвачен Н-связью). Следует отметить, что в данной работе измерения ИК-спектров проводили на спилах натуральной древесины, не подвергнутых механическому измельчению с последующей запрессовкой в таблетки из КВг, как это обычно принято. Благодаря этой особенности нашей методики удастся избежать изменений древесной ткани, возникающих при подготовке [7]. Уменьшение пропускания излучения вдали от полос поглощения, видимое на рис. 1, следует отнести к рассеянию излучения на неоднородностях древесины. Это рассеяние в исследованных случаях к счастью недостаточно, чтобы препятствовать извлечению необходимой информации о спектре поглощения. Таким образом, природная неоднородность древесины не может служить препятствием для исследования ИК-спектров поглощения на спилах натуральной древесины.

Для более детального исследования представим на рис. 2 фрагменты спектров, отмеченных стрелками на рис. 1. Выделенные фрагменты содержат вклад поглощения колебаниями гидроксильных групп, представляющий основной интерес. К сожалению, слишком близко к ним располагаются и частично перекрываются с ними полосы поглощения метильных и метиленовых групп, не участвующих в формировании Н-связей.

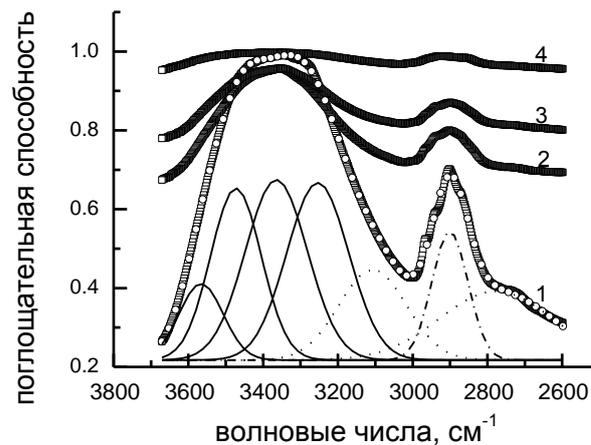


Рис. 2. Фрагменты спектров поглощательной способности: 1 – конденсаторная бумага с деконволюцией на гауссовы контуры; 2 – спелая ель; 3 – заболонь ели; 4 – заболонь липы (параметры результатов приведены в таблице; коэффициент регрессии  $R^2 = 0,9994$ )

Для корректного выделения поглощения гидроксильными группами первоначально деконволюции подвергается весь фрагмент спектра, включающий в себя полосы поглощения как метиленовыми, так и гидроксильными группами. В дальнейшем анализируются только параметры контуров деконволюции, относящиеся к гидроксильным группам. Деконволюция выполнена с помощью программы Origin 6. На рис. 2 представлены результаты деконволюции только для одного спектра бумаги, чтобы не мешать их обзорности. Вызывает некоторое удивление появление четвертой ОН-группы, хотя известно, что в целлюлозе их всего три [4, 5]. Скорее всего, четвертая группа принадлежит адсорбированной воде. Как показано в таблице, четвертая ОН-группа охвачена наиболее слабой Н-связью, с помощью которой связываются, например, адсорбированные молекулы воды. Типы Н-связей, ассоциированных с ОН-группами, принадлежащими целлюлозе, указаны согласно [5] в соответствующей графе таблицы. Высокие значения коэффициентов регрессии свидетельствуют о высокой надежности сделанных оценок. Если фрагменты спектров на рис. 2

мало различимы по форме, за исключением спектра бумаги, то результаты деконволюции хорошо дискриминируют все фрагменты. Заметим, что сравнительно высокая прозрачность бумаги объясняется тем, что ее толщина существенно меньше, чем удается приготовить срез древесины.

**Параметры результатов деконволюции**

Максимум гаусс контура, см <sup>-1</sup>	Площадь контура, отн. ед.	Сдвиг частоты контура, см <sup>-1</sup>	Плотность Н-связи, %	Энергия Н-связи, кДж/моль	Тип Н-связи в целлюлозе древесины
<i>Конденсаторная бумага (R<sup>2</sup> = 0,9994)</i>					
3566	22,0	84,0	8,0	5,4	–
3473	77,0	177	27,0	10,8	Внутримолекулярные: O(C <sub>2</sub> )H – O(C <sub>6</sub> )
3357	94,0	293	33,0	16,8	O(C <sub>3</sub> )H – O(C <sub>5</sub> )
3242	94,0	408	33,0	20,2	Межмолекулярные: O(C <sub>6</sub> )H – O(C <sub>3</sub> )
<i>Спелая ель (R<sup>2</sup> = 0,9994)</i>					
3538	12,0	112	19,7	7,0	–
3457	11,0	193	17,9	11,7	Внутримолекулярные: O(C <sub>2</sub> )H – O(C <sub>6</sub> )
3369	19,7	281	32,0	16,2	O(C <sub>3</sub> )H – O(C <sub>5</sub> )
3256	18,7	394	30,4	20,0	Межмолекулярные: O(C <sub>6</sub> )H – O(C <sub>3</sub> )
<i>Заболонь ели (R<sup>2</sup> = 0,9997)</i>					
3500	22,0	150	26,0	9,3	–
3443	3,8	207	4,5	12,5	Внутримолекулярные: O(C <sub>2</sub> )H – O(C <sub>6</sub> )
3367	6,3	283	7,5	16,3	O(C <sub>3</sub> )H – O(C <sub>5</sub> )
3310	52,5	340	62,0	18,6	Межмолекулярные: O(C <sub>6</sub> )H – O(C <sub>3</sub> )
<i>Заболонь липы (R<sup>2</sup> = 0,9991)</i>					
3574	1,4	76	7,0	4,9	–
3483	4,3	167	21,0	10,0	Внутримолекулярные: O(C <sub>2</sub> )H – O(C <sub>6</sub> )
3356	2,6	294	13,0	16,8	O(C <sub>3</sub> )H – O(C <sub>5</sub> )
3259	11,8	391	58,0	20,0	Межмолекулярные: O(C <sub>6</sub> )H – O(C <sub>3</sub> )

*Анализ результатов*

Проанализируем содержание таблицы, где приводятся значения площадей полос поглощения, пропорциональных плотности, или числу ОН-групп в единице объема. В колонке «Сдвиг частоты» представлен сдвиг частоты максимума полосы относительно частоты поглощения гидроксильной группой, не охваченной Н-связью. В отношении последней величины не существует единого мнения, поэтому было выбрано значение 3650 см<sup>-1</sup> [3].

В литературе существует ряд корреляционных соотношений между величиной частотного сдвига при образовании Н-связи и ее энергией (например [2]). Мы выбираем рекомендованное там соотношение для энергии Н-связи ( $E_{\text{НВ}}$ , кДж/моль) при сдвиге ( $\Delta_{\text{WN}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ):

$$E_{\text{НВ}} = 5 - 0,1 \cdot \Delta_{\text{WN}} + 8 \cdot 10^{-5} \Delta_{\text{WN}}^2.$$

Полученные с помощью этого соотношения результаты представлены в колонке «Энергия Н-связи». Рекомендованное соотношение откалибровано по пяти ОН-группам *D*-глюкозы [2]. На основании приведенных в таблице данных построена 3-мерная диаграмма энергия Н-связи–плотность Н-связей–тип Н-связи, приведенная на рис. 3.

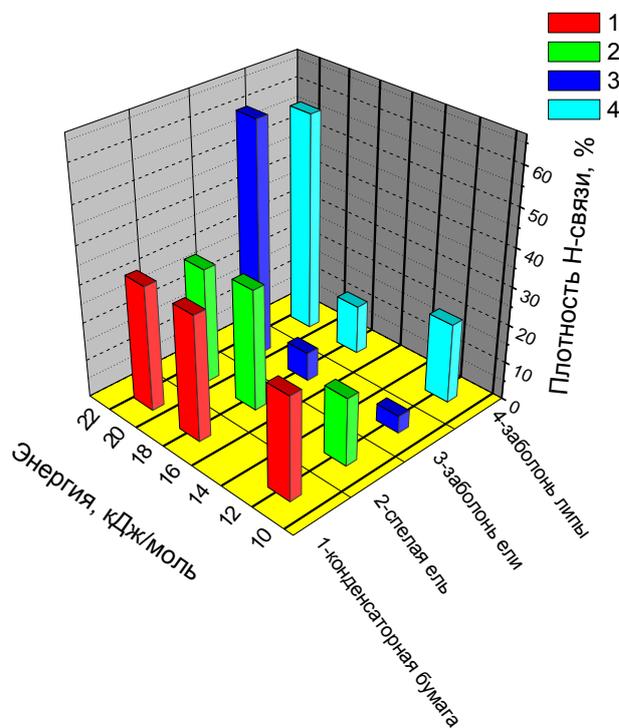


Рис. 3. Диаграмма результатов деконволюции по данным таблицы

Необходимо отметить, что энергии Н-связей, ассоциированных со всеми ОН-группами, приблизительно одинаковы, но их плотности значительно различаются. Плотности Н-связей в спелой древесине ели близки к бумаге, а в заболони ели и липы они сильно отличаются от бумаги и друг от друга. Кроме того, плотности наиболее сильных межмолекулярных связей в древесине лиственной природы существенно отличаются от плотностей в древе-

сине хвойной природы. Однако это заслуживает отдельного рассмотрения и составит предмет нашего следующего сообщения.

Таким образом, для регистрации ИК-спектров могут быть использованы натуральные силы древесины. Деконволюция ИК-спектров в области поглощения ОН-группами позволяет оценить энергию водородных связей и их концентрацию. Установлено, что водородные связи в исследованных образцах конденсаторной бумаги, древесины ели и липы имеют приблизительно одинаковую энергию, но различаются по плотности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брауэр Б., Пинсу Б., Буш В., Бар И., Симонс Ж.П., ГерберБ.Р. ИК-спектроскопия α-глюкозы, β-глюкозы и сахара // J. Phys. Chem. A. 2011. Т.115. С. 5859–5872.
2. Иванов-Омский В.И. ИК-спектроскопия водородных связей в D-глюкозе // Письма в ЖТФ. 2014. Т.40 (18). С. 29–34.
3. Либовицкий Е. Корреляция О-Н частот колебаний и О-Н...О длине водородных связей в минералах // Monatshefte für Chemi. 1999. Т.130. С.1047–1047.
4. Лянг С.И., Марчсэлт Р.Х. ИК-спектры кристаллических полисахаридов. 1. Водородные связи в природной целлюлозе. // J. Polym. Sci. 1959. Т. 37. С. 385–395.
5. Фенгель Д. Характеризация целлюлозы с помощью деконволюции области валентных колебаний ОН-групп в Фурье ИК-спектрах. Holzforschung, 1992. Т. 46. С. 283–288.
6. Фэн М., Дэай Д., Хуанг В. ИК-Фурье спектроскопия натуральных волокон // Фурье ИК-спектроскопия материалов: сб./Под ред. М. Салех. Интех, 2012.
7. Шванигер М., Родригес ДЖ. С., Перейра Г., Хинтерстройсер И. Влияние кратковременных колебаний шаровой мельницы на форму спектров древесины и целлюлозы // Колебательная спектроскопия, 2004. Т. 36. С. 23–40.

Поступила 21.05.15

UDC 547

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.1.147

#### Comparison of the Hydrogen Bonding Systems in Wood and Paper

*E.I. Ivanova<sup>1</sup>, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor*

*S.M. Gerasyuta<sup>1</sup>, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor*

*V.I. Ivanov-Omskiy<sup>2</sup>, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor*

<sup>1</sup>Saint Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov, Institutskiy per., 5, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation; e-mail: elen.ivom@gmail.com

<sup>2</sup>Ioffe Physical Technical Institute, Polytechnicheskaya st., 26, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation; e-mail: ivanov.ivom@mail.ioffe.ru

A comparison of hydrogen bonding systems (H-bonds) in the high-quality paper and in the samples of softwood (spruce ripe and sapwood) and hardwood (sapwood of basswood) was performed by Fourier transform infrared spectroscopy methods. The interval of the studied

frequencies 3000...3700 cm<sup>-1</sup> was limited to an absorption region by hydroxyl (OH)-groups as their frequencies were the most sensitive to the occurrence of H-bonds. A distinctive feature of this study was that all measurements were performed on the saw cuts of natural wood. Reducing of transmission away from the absorption bands was associated with the scattering of radiation on the natural heterogeneity of wood material. The scattering due to the high quality of the saw cuts was not enough to prevent the detailed study of the absorption spectra. To estimate the H-bonds parameters the deconvolution of the absorption bands of OH-groups by Gaussian components was performed. For proper selection of the absorption by hydroxyl groups initially the entire fragment, comprising the absorption bands by the methylene and hydroxyl groups, was subjected to deconvolution. Subsequently, only the parameters of deconvolution circuits, relating to the hydroxyl groups, were analyzed. It was assumed that each component of deconvolution could be associated with a certain type of H-bonds. We determined the frequency shift of the component of deconvolution with respect to the proper resonance frequency of the isolated hydroxyl group not covered for this reason by H-bond. To determine the energy of hydrogen bonds we used the literature data on the energy correlation of H-bond with the frequency shift. The relative density of hydrogen bonds was assessed in relation to the squares of deconvolution circuits. It was found that the energies of hydrogen bonds of all studied samples for all types of H-bonds were the same or very close to each other, but were different in their density. The distributions of the connection densities on the energies in the capacitor paper and spruce ripe matched most closely. The densities of the strongest intermolecular hydrogen bonds in the hardwood differed from their energy in softwood. The quantities evaluation of hydrogen bonds allows us to distinguish between glucose hydroxyl groups and adsorbed water.

*Keywords:* Fourier transform infrared spectroscopy, hydrogen bond, spruce, basswood, paper.

#### REFERENCES

1. Brauer B., Pincu M., Buch V., Bar I., Simons J.P., Gerber B.R. Vibrational Spectra of  $\alpha$ -Glucose,  $\beta$ -Glucose, and Sucrose: Anharmonic Calculations and Experiment. *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, pp. 5859–5872.
2. Ivanov-Omskiy V.I. IK-spektroskopiya vodorodnykh svyazey v D-glyukoze [IR Spectroscopy of Hydrogen Bonds in D-Glucose]. *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki* [Technical Physics Letters], 2014, vol. 40(18), pp. 29–34.
3. Libowitzky E. Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H...O Hydrogen Bond Lengths in Minerals. *Monatshefte für Chemie*, 1999, vol. 130, pp. 1047–1059.
4. Liang C. Y., Marchessault R.H. Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. I. Hydrogen Bonds in Native Celluloses. *J. Polym. Sci.*, 1959, vol. 37, pp. 385–395.
5. Fengel D. Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range in FTIR Spectra. *Holzforschung*, 1992, vol. 46, pp. 283–288.
6. Fan M., Dai D., Huang B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. *Materials Analysis*. Ed. by Salih M.S. Croatia, 2012.
7. Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoisser B. Effects of Short-Time Vibratory Ball Milling on the Shape of FT-IR Spectra of Wood and Cellulose. *Vib Spectrosc.*, 2004, vol. 36, iss. 1, pp. 23–40. doi: 10.1016/j.vibspec.2004.02.003.

Received on May 21, 2015