

УДК 676.15.017.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В БУМАГЕ

© *Е.И. Иванова¹, А.С. Смолин^{2*}, Т.К. Звонарёва³, В.И. Иванов-Омский³*

¹Санкт-Петербургский лесотехнический университет, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия)

²Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: smolin@gturp.spb.ru

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 (Россия)

Приведены результаты исследования параметров водородной связи методами ИК-спектроскопии в конденсаторной бумаге, полученной из высокоразмолотой сульфатной небеленой целлюлозы и в чертежно-прозрачной бумаге (кальке) на основе хлопковой целлюлозы. Выбор образцов для исследования продиктован условиями производства, обеспечивающими формирование высокоразвитой системы водородных связей. Предложена новая методика исследования водородных связей в материалах на основе растительных волокон без их разрушения. В результате исследования определены плотность, длина и энергия Н-связей в исходных образцах и в образцах после термообработки. Установлено, что наиболее сильные Н-связи в обоих образцах бумаги совпадают по энергии, но различаются по относительной плотности. При термической обработке уменьшается плотность связи всех энергий.

Ключевые слова: водородная связь, ИК-спектроскопия, гидроксильная группа, плотность связей, энергия связи.

Введение

Конформация целлюлозных цепей, так же, как и их упаковка в структуре бумаги, зависит существенным образом от водородных связей. Ни один из существующих методов контроля водородных связей не дает, однако, столь прямой информации, как ИК-спектроскопия, которая, несомненно, представляет собой наиболее информативный метод исследования [1, 2].

Исследование системы водородных связей (Н-связей) в бумаге открывает дополнительные возможности для оценки их качества и функциональных возможностей методами инфракрасной (ИК) спектроскопии. Покажем это на примере сравнения ИК-спектров поглощения высококачественной конденсаторной бумагой (ГОСТ КОН 1908-88) и бумагой на основе хлопковой целлюлозы. Воспользуемся тем обстоятельством, что ИК-спектроскопия позволяет оценивать относительную концентрацию различных Н-связей, формируемых в процессе изготовления бумаги и последующей ее обработки. Такая экспертиза способна, на наш взгляд, внести дополнительную информацию для правильного выбора возможностей технического применения различных сортов бумаги. С целью демонстрации этого утверждения исследовались спектры поглощения образцов бумаги в области частот поглощения гидроксильными группами, которые максимально чувствительны к состоянию Н-связей [3]. Выбор конденсаторной бумаги в качестве объекта сравнения определялся тем, что согласно указанному ГОСТу она наиболее близко соответствует по своему составу целлюлозе, обеспечивающей основные свойства бумаги. Её молекулярная структура полностью определяется системой Н-связей. С другой стороны, хлопковая калька представляет собой пример высококачественной бумаги широкого профиля использования, значительно отличающейся по своим механическим свойствам от конденсаторной.

Иванова Елена Ивановна – кандидат физико-математических наук, доцент

Смолин Александр Семенович – заведующий кафедрой технологии бумаги и картона, доктор технических наук, профессор, e-mail: smolin@gturp.spb.ru

Звонарёва Татьяна Константиновна – научный сотрудник, e-mail: Tatjana@mail.ioffe.ru

Иванов-Омский Владимир Иванович – доктор физико-математических наук, профессор

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

Образцы бумаги имели толщину порядка 20–60 мкм. Измерения ИК-поглощения выполнялись с помощью Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR-8400S с разрешением 4 см^{-1} при, как правило, 20 сканах. Учитывая, что формирование структуры бумаги и её прочностные характеристики определяются в основном Н-связями, особенно тщательно изучалась область частот поглощения гидроксильными группами, спектр которых, как отмечалось выше, подвержен наибольшему влиянию Н-связей [3]. Пропускание образцов вне полос поглощения принималось за отражение и рассеяние в толще образцов и учитывалось при расчете поглощательной способности исследованных видов бумаги. Несмотря на то, что рассеивалось и отражалось порой несколько более 80% падающего излучения, спектры пропускания были достаточно хорошо, как показывает рисунок 1, структурированы, чтобы провести исследование системы водородных связей.

На рисунке 1 приведены типичные спектры поглощения в избранном интервале частот конденсаторной бумаги, кальки и кальки, подвергнутой термообработке при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ с целью контроля ее термической стабильности. Обращают на себя внимание три особенности исследованных спектров: максимум вблизи 1640 см^{-1} , совпадающий с частотой деформационных колебаний гидроксильной группы свободной воды. Видно, что эта особенность закономерно исчезает при термообработке из-за естественной утраты испаряющейся воды. Максимум при 2800 см^{-1} , являющийся известным репером в спектре целлюлозы, соответствующий поглощению алкильными группами, которые не принимают участия в водородных связях [4].

С другой стороны, проявляется связанный с поглощением гидроксильными группами, в том числе охваченными водородными связями, широкий максимум в интервале $3100\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$, структура которого по этой причине представляет для нас основной интерес. С целью более детального анализа особенностей спектра поглощения бумаги и выделения полос поглощения гидроксильными группами выделяли фрагмент спектра $3600\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ (для примера приведен спектр поглощения конденсаторной бумаги, изображены на рисунке 2), производили разложение спектрального профиля на гауссовы контуры. Разложение произведено в программе Multiple peak fit программы Origin 6. Число и форма элементарных полос разложения определялись из соображений достижения максимального значения коэффициента регрессии. Видно, что экспериментальные полосы хорошо описываются суммарной кривой гауссовых компонент, при этом коэффициент регрессии оказывается равным 0,999. Гауссова форма полос поглощения свидетельствует о неоднородном уширении спектральных линий, характерного для аморфной структуры целлюлозы [5]. Сплошными тонкими линиями представлены контуры, соответствующие поглощению гидроксильными группами целлюлозы, а пунктирные кривые относятся к поглощению алкильными группами, не представляющими для нас интереса. Аналогичная процедура была проведена и для других видов бумаги примерно с таким же результатом, а совокупные параметры контуров деконволюции представлены в таблице. Приводимые в таблице площади контуров деконволюции отражают интегральную силу осцилляторов, ассоциированных с определенным типом Н-связи, которые пропорциональны их плотности, т.е. количеству данных Н-связей в единице объема материала. В таблице приводится относительная плотность каждого типа Н-связей в процентах. Соответствующие каждому типу Н-связей частоты максимумов контуров, представленных в таблице, позволяют оценить их сдвиг относительно собственной частоты гидроксильной группы, не охваченной Н-связью. В литературе не существует единого мнения о величине этой реперной частоты, но мы воспользуемся для определенности величиной 3650 см^{-1} [6, 7]. Величина сдвига приводится в таблице для всех исследованных видов бумаги, и позволяет в принципе оценить длины и энергии водородных связей с помощью имеющихся в литературе многочисленных корреляционных соотношений. Но для случая Н-связей в целлюлозе предпочтительно использовать корреляции, приводимые в работе [6], поскольку они удовлетворяют экспериментальным данным для глюкозы – строительного материала целлюлозных цепей. Вычисленные таким образом длины Н-связей и их энергии также представлены в таблице.

Обсуждение результатов

Описанная выше методика позволяет на примере кальки и конденсаторной бумаги взглянуть на их различие с точки зрения параметров, формирующих их Н-связи. На рисунке 3 представлена диаграмма, иллюстрирующая 4 группы Н-связей в кальке и в конденсаторной бумаге, различающихся по энергии, плотности и длине. Видно, что наиболее сильные Н-связи в обоих видах бумаги совпадают по энергии, но различаются по относительной плотности. В кальке преобладает наиболее сильная связь, а в конденсаторной бумаге наивысшую плотность имеет средняя по энергии Н-связь (16 кДж/моль) с длиной $0,278 \text{ нм}$. Число сильных Н-связей в единице объема кальки почти в 2 раза выше, чем в конденсаторной бумаге. Возможно, более ин-

тересная информация может быть извлечена из исследования динамики изменения системы Н-связей при термической обработке кальки. На рисунке 4 представлена диаграмма, иллюстрирующая изменение параметров Н-связей при нагреве кальки при 100 °С в течение 4 ч. Видно, что термообработка закономерно уменьшает плотность связей всех энергий. При этом распределение плотности связей по энергии описывается гауссовой функцией, что означает совершенно случайное распределение Н-связей по объему. До нагрева распределение различается, и это значит, что термообработка увеличивает однородность материала.

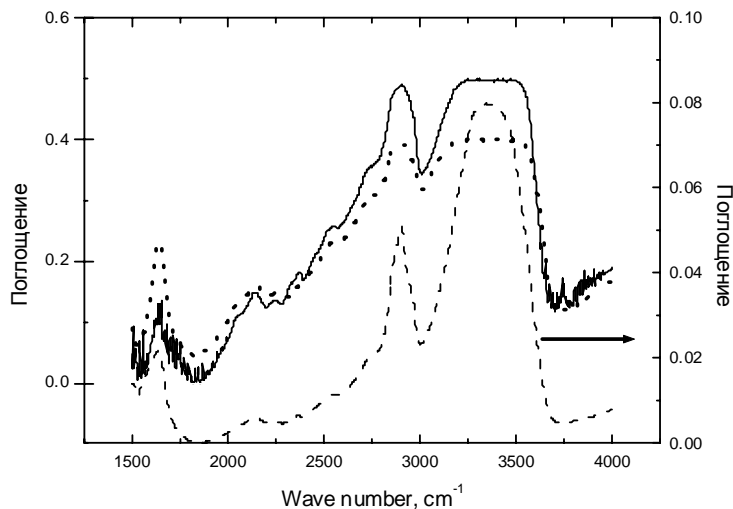


Рис. 1. Спектры поглощения бумаг: пунктир – исходная калька; сплошная линия – калька после термообработки; точки – конденсаторная бумага (ось справа)

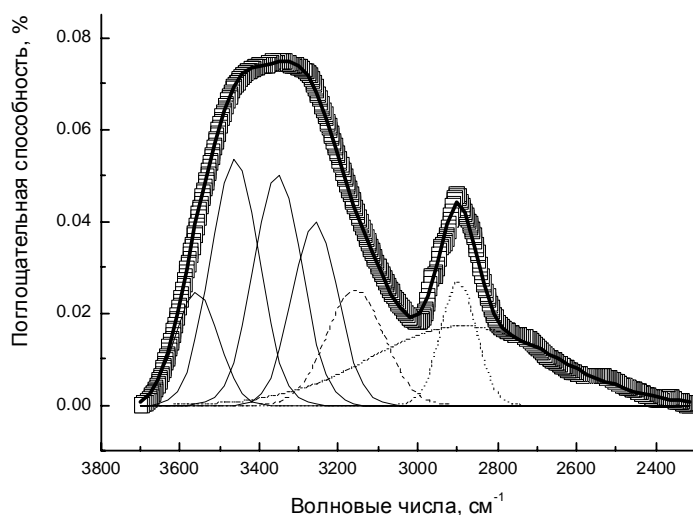


Рис. 2. Фрагмент спектра поглощения конденсаторной бумаги и его деконволюция на гауссовы контуры. Полые квадратики – экспериментальные точки; сплошная жирная линия – огибающая контуров деконволюции; тонкие сплошные линии – гауссовы контуры, соответствующие гидроксильным группам; пунктирные линии соответствуют алкильным группам

Параметры спектров деконволюции бумаг

№	Максимум контура, см ⁻¹	Площадь контура, отн. ед.	Сдвиг частоты контура, см ⁻¹	Плотность Н-связей, %	Длина Н-связей, нм	Энергия Н-связи, кДж/моль
Параметры спектра деконволюции конденсаторной бумаги.						
1	3558	3,34	92	13	0,289	4,1
2	3461	8,1	189	33	0,280	13,6
3	3353	7,69	297	31	0,274	24
4	3259	5,77	391	23	0,270	32,9
Параметры спектра деконволюции кальки						
1	3603	71	47	6	0,298	3,1
2	3543	186	107	16	0,288	6,7
3	3436	419	214	37	0,278	12,8
4	3266	469	384	41	0,271	19,8
Параметры деконволюции спектра кальки отожженной						
1	3570	217	80	15	0,291	2,5
2	3493	355	157	24	0,282	8,7
3	3389	414	261	28	0,276	15,6
4	3271	470	379	32	0,271	21,4

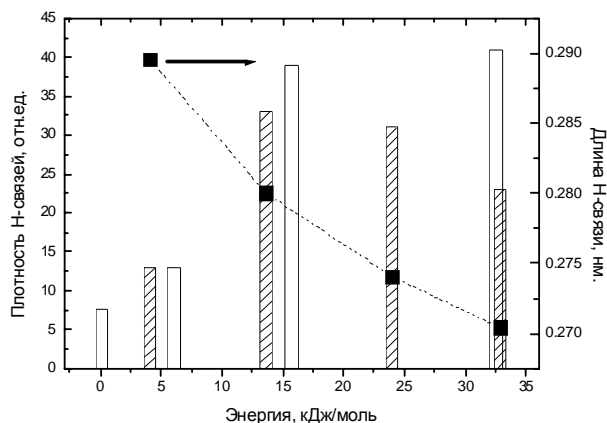


Рис. 3. Диаграмма Н-связей кальки и конденсаторной бумаги; штрихованные колонки – конденсаторная бумага; полые колонки – калька; пунктир – длина Н-связей в кальке

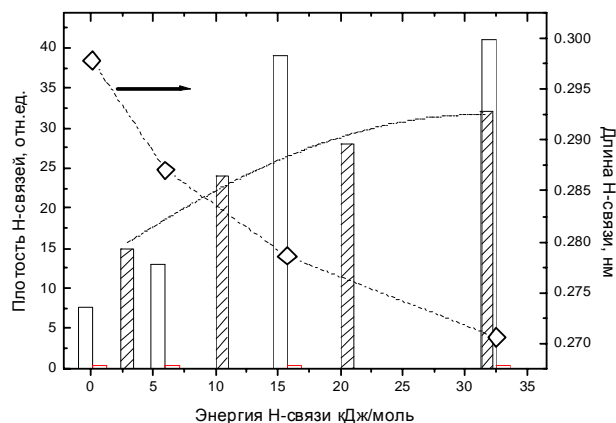


Рис. 4. Диаграмма Н-связей калек до (полые колонки) и после термообработки (штрихованные); пунктир – длина Н-связей в кальке; штрих-пунктир – огибающая плотностей связи после отжига

Выводы

1. Разработана и апробирована методика измерения ИК-поглощения на исходных неразрушенных образцах бумаги толщиной 20–60 мкм с использованием Фурье-спектрометра.
2. В исследованных образцах бумаги можно выделить четыре группы Н-связей, различающихся по энергии, плотности и длине. Наиболее сильные Н-связи в обоих видах бумаги совпадают по энергии, но различаются по относительной плотности.
3. Термообработка уменьшает плотность связи всех энергий, при этом увеличивает однородность материала в плане распределения Н-связей по объему.

Список литературы

1. Mare'chal Y., Chanzy H. The hydrogen bond network in Ib cellulose as observed spectrometry // Journal of Molecular Structure. 2000. Vol. 523. Pp. 183–196.
2. Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco, CA, 1960, Chap. 3. 475 p.
3. Brauer B., Pincu M., Bush V., Bar I., Simons J.P., Benny Gerber R. Vibrational Spectra of α -Glucose and Sucrose: Anharmonic Calculations and Experiment // Journal of Physical Chemistry, A. 2011. Vol. 115. Pp. 5859–5872.
4. Сивчик В.В., Жбанков Р.Г. Исследование колебательных аномеров D-глюкозы и ряда моносахаридов // Журнал прикладной спектроскопии. 1978. Т. 28, вып. 6. С. 1038–1045.
5. Иванов-Омский В.И. О характеристике водородных связей в D-глюкозе // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, вып. 16. С. 29–35.
6. Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V. I. Amorphous Cellulose-Structure and Characterization // Cellulose Chem. Technol. 2011. Vol. 45, N(1-2). Pp. 13–21.
7. Libowitzky E. Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H...O Hydrogen Bond Length in Minerals // Monatshefte fur Chemi. 1999. Vol. 130. S. 1047.

Поступило в редакцию 18 июня 2014 г.

После переработки 7 октября 2014 г.

Ivanova E.I.¹, Smolin A.S.^{2*}, Zvonareva T.K.³, Ivanov-Omskii V.I.³ INVESTIGATION OF HYDROGEN BONDS IN PAPER

¹Saint Petersburg State Forest Technical University, Institutskiy per., 5, St. Petersburg 194021, (Russia)

²St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Ivana Chernykh st., 4, St. Petersburg, 198095 (Russia), e-mail: smolin@gturp.spb.ru

³Ioffe Institute Russian Academy of Sciences, Politeknicheskaya st., 26, St. Petersburg, 194021 (Russia)

The paper presents the results of the study on parameters of the hydrogen bond by IR spectroscopy in the capacitor paper that comes from high-refined sulfate unbleached pulp and the high transparent drawing paper (transparent tracing paper) based on cotton cellulose. Selection of samples for research dictated the conditions of production, ensuring the formation of a highly developed system of hydrogen bonds. A new technique to study the hydrogen bonds in the materials based on plant fibers without destroying them is proposed. The study determined the density, length and the energy of hydrogen bonds in the initial samples and the samples after heat treatment. It is found that the strongest H-bond in both paper samples equal in energy, but differ in the relative density. During heat treatment, the bond density of all energies is decreased.

Keywords: hydrogen bonding, infrared spectroscopy, hydroxyl group, the density of bonding, the binding energy.

References

1. Mare'chal Y., Chanzy H. *Journal of Molecular Structure*, 2000, vol. 523, ppp. 183–196.
2. Pimentel G.C., McClellan A.L. *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, CA, 1960, Chap. 3. 475 p.
3. Brauer B., Pincu M., Bush V., Bar I., Simons J.P., Benny Gerber R. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2011, vol. 115, pp. 5859–5872.
4. Sivchik V.V., Zhibankov R.G. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*, 1978, vol. 28, issue 6, pp. 1038–1045. (in Russ.).
5. Ivanov-Omskii V.I. *Pis'ma v ZhTF*, 2014, vol. 40, issue 16, pp. 29–35. (in Russ.).
6. Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I. *Cellulose Chem. Technol.*, 2011, vol. 45, no. (1-2), ppp. 13–21.
7. Libowitzky E. *Monatshefte fur Chemi.*, 1999, vol. 130, pp. 1047.

Received Juny 18, 2014

Revised October 7, 2014

* Corresponding author.

