

И.А. Обухова, С.Д. Пименов, И.Д. Лобок

СЕЗОННАЯ БЕРЕЗА: РЕЗУЛЬТАТЫ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Введение. Актуальность настоящей работы заключается в исследовании водородной связи (Н-связи) в древесине березы, которая используется для получения целлюлозы на целлюлозно-бумажных комбинатах (ЦБП). Водородная связь является наиболее характеристичной и информативной в жизни деревьев, особенно в области поглощения гидроксильными ОН-группами. Частоты гидроксильных групп в диапазоне $3000...3700\text{ см}^{-1}$ являются наиболее чувствительными к возникновению Н-связей.

В настоящей работе проводится изучение влияния сезонов (зима, лето, весна) на древесину березы. В исследовании используется метод Фурье инфракрасной (ИК)-спектроскопии, который стал неотъемлемым средством исследования на молекулярном уровне целлюлозосодержащей клетки древесины [Иванов-Омский и др., 2014].

Деконволюция – это процесс разделения сложного сигнала на его компоненты. В данном случае исследуется спектр связей ОН, которые соединяют атомы водорода и кислорода в молекулах целлюлозы.

Для оценки параметров Н-связей существует методика, изложенная в работе [Фенгел, 1992]. Один из таких параметров, которым можно оценить энергию Н-связи, является потенциальная энергия со знаком «–» (потенциальная).

Потенциальная энергия Н-связи является мерой силы взаимодействия между атомами, участвующими в этой связи. Она указывает, сколько энергии требуется для разрыва данной связи. Чем больше потенциальная энергия Н-связи, тем сильнее связь между атомами и тем сложнее ее разорвать [Фенгел, 1992].

В литературе [Иванов-Омский и др., 2023] показано, что Н-связи ОН IntraH-bond в целлюлозе находятся в диапазоне $<3650\text{ см}^{-1}$, но для каждого конкретного спектра древесины или бумаги выбор начала и конца диапазона может быть предметом выборочного исследования. Таким образом, при деконволюции спектра древесины выбор начала и конца диапазона

может быть основан на данных из литературы или проводится выборочно для каждого конкретного спектра.

Летом лиственные породы гидрофильны, т. е. расточительно расходуют влагу, а зимой – ксерофильны, т. е. экономно потребляют её: они могут названы также тропофильными породами. Водный баланс дерева складывается не только из водоотдачи, но и из потребления воды, содержания её в древесине и передвижения её в дереве.

Формирование деревьев нашего климата связано прежде всего со сменой зимы и лета. Каждую зиму из-за низких температур, неблагоприятного освещения и затруднений в обеспечении водой вегетация у наших деревьев прерывается периодом покоя. Исследование внутренних процессов в древесине в смене сезонов по методу ИК-спектроскопии водородных связей гидроксильных групп, охваченных слабой связью, показало характерную область поглощения инфракрасного излучения древесины, называемую гидроксильной ОН.

Материалы и методика исследования. ИК-спектры поглощения выполнялись на спилах натуральной древесины березы по сезонам. 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. Образцы древесины толщинами 80-100-120 мкм сравнительно с максимальной толщиной сосудов 25 мкм при тангенциальном срезе [Колосова, 2013] обеспечивали высокое качество спектров поглощения для исследования деконволюции на гаусс контуры с коэффициентом детерминации (коэффициент достоверности в программе Origin) R^2 от 0.999... до 1.0. Образцы натуральной древесины (заболонь) брались в спилах для ИК-спектров. Методика исследования описывалась также в предыдущих работах авторов по данной тематике [Иванов-Омский и др., 2023] и ранее [Иванова и др., 2016]). Образцы не высушивались, брались при нормальных условиях. Оценить имеющуюся влажность можно, анализируя ИК-спектры березы (виды береза повислая, кудрявая) (первый контур Гаусса показывает наличие влаги).

С другой стороны, гаусс контуры с номерами 5 и 6 в случае деконволюции на 7 гаусс контуров или гаусс контуры с номерами 5, 6, 7, 8, 9 в случае из 9 гаусс контуров рассматриваются для вычисления суммарной площади. Причина этого связана с тем, что эти контуры Гаусса относятся к метиловым группам. Эти группы содержат углерод и являются высокоэнергетическими связями, но не являются гидроксильными группами ОН.

Понятие «Плотность Н-связи ОН» относится к концентрации водородных связей гидроксильных групп, которые присутствуют в целлюлозе – основном компоненте древесины. То, как определяется эта плотность в процентах, связано с анализом спектра поглощательной способности образца натуральной древесины. При этом проводится процесс деконволюции, который позволяет определить площадь соответствующих типу Н-связи ОН контуров Гаусса в спектре и суммарную площадь всех контуров Гаусса, включая слабую связь (контур Гаусса четвертый).

В итоге определение плотности Н-связи ОН в целлюлозе древесины осуществляется с использованием деконволюции спектра, суммируя площади гаусс контуров, соответствующих гидроксильным группам ОН, и делим эту суммарную площадь на общую площадь всех гаусс контуров, включая слабую связь и группы метиловых углеродов. Плотность Н-связи ОН выражается в процентах и позволяет оценить концентрацию водородных связей в целлюлозе.

Для спилов бралось большое количество образцов березы разного возраста, на высоте примерно 2 м от поверхности земли. Исследования проводились на образцах березы в течение 5 лет. Пример фрагмента ИК-спектра образцов до деконволюции можно увидеть на следующем примере (рис.1).

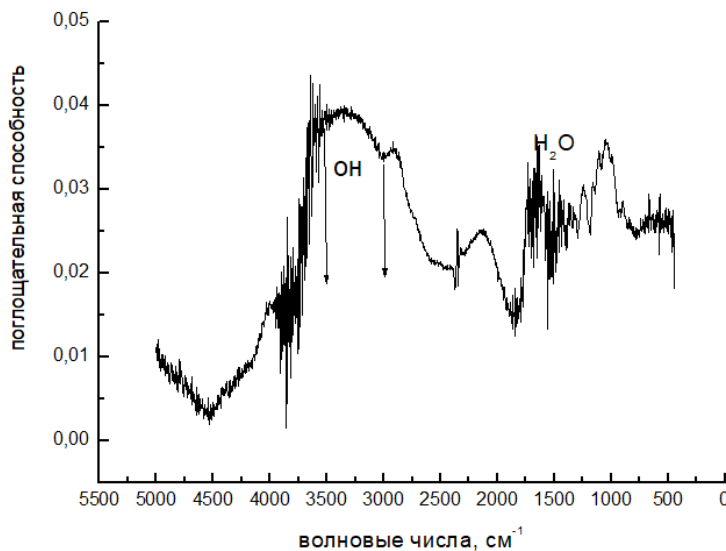


Рис. 1. Инфракрасный спектр древесины березы, заготовленной в зимний период
Fig. 1. Infrared spectrum of birch wood harvested in winter

В заболони образцы для записи ИК-спектров поглощения нарезаны тангенциально (тангентально), т. е. параллельно (радиально) сосудам, причем толщины в пределах 80-100-120 мкм (исследования И. Атаманова, ФТИ имени А.Ф.Иоффе) для бесшумных ИК-спектров.

Далее будут приведены данные, полученные в ходе исследования и деконволюции образцов.

1. Анализ образцов древесины березы, заготовленной зимой

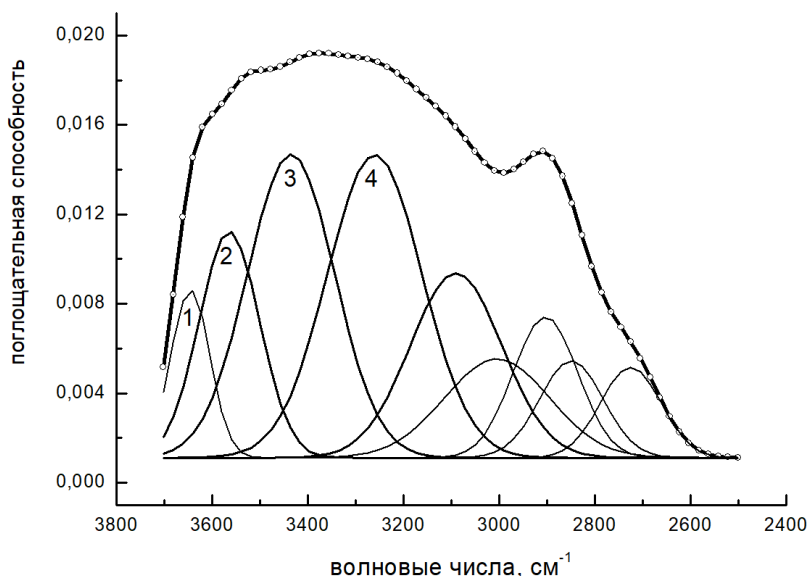


Рис. 2. Фрагмент ИК- спектра образца и деконволюция (разложение на 9 гаусс контуров) древесины березы, собранной зимой

Fig. 2. Fragment of the IR spectrum of the sample and deconvolution (decomposition into 9 Gauss contours) of birch wood harvested in winter

Цифрами на рис. 2 обозначены 1 – гауссов контур слабой связи, 2 и 3 – гауссовы контуры внутримолекулярной связи, 4 – гауссов контур межмолекулярной связи (диапазон указан в табл.1). Данные табл. 1 определены деконволюцией (рис. 2). Формулы для расчета длины связи и энергии взяты из работ [Иванов-Омский и др., 2014; Иванова и др., 2016] (длина водородной связи определялась по формуле $d = -0,01321 \ln(3650 - x)/304$, нм).

Таблица 1

Береза (зимние образцы древесины). Деконволюция на 9 гаусс контуров
R[^]=1 коэффициент детерминации при деконволюции спектра
Winter birch. Deconvolution by 9 Gaussian contours (9 Gaussians) R[^]=1
coefficient of determination

Максимум гаусс контура, см ⁻¹	Площадь гаусс контура	Плотность Н-связи относительная, %	Длина Н- связи d, нм	Сдвиг макс гаусс контура, см ⁻¹	Энергия Н связи, кДж/моль	Тип Н- связи
3645	0,77	7	0,328	5	4,502	Слабая
3564	1,6	15	0,290	86	3,008	Внутримолекул. O(C ₂)H-O(C ₆)
3435	3,1	29	0,278	215	12,802	Внутримолекул. O(C ₃)H-O(C ₅)
3260	3,36	31	0,270	390	21,832	Межмолекулярная O(C ₆)H-O(C ₃)

В табл. 2 приведены данные по рис. 2, в дальнейшем приводим рисунки по сезонам года: лето и весна для древесины березы.

2. Анализ образцов древесины березы, заготовленной летом

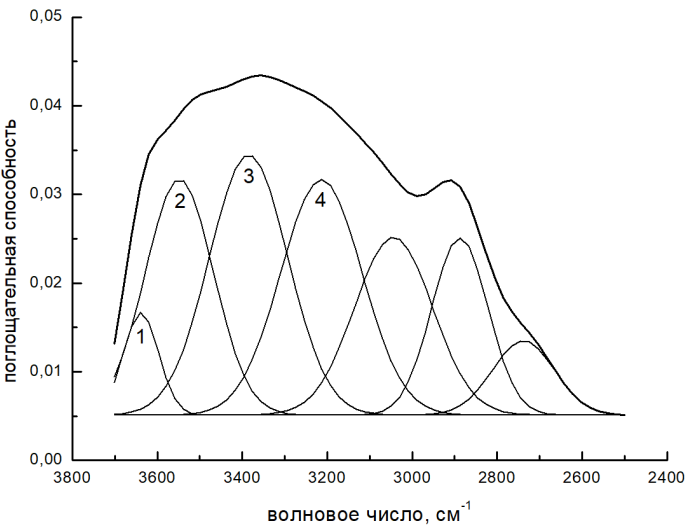


Рис. 3. Фрагмент ИК- спектра образца и деконволюция (разложение на 7 гаусс контуров) березы летней

Fig. 3. Deconvolution (decomposition into 7 Gaussian contours) of summer birch

3. Анализ образцов древесины березы, заготовленной весной

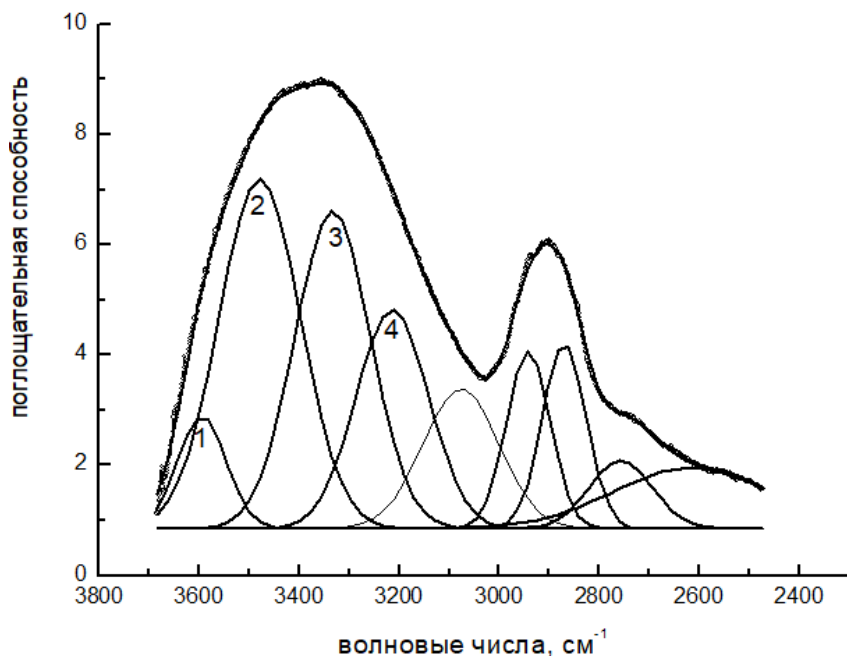


Рис. 4. Фрагмент ИК- спектра образца и деконволюция (разложение на 9 гаусс контуров) березы весенней в сокодвижении

Fig. 4. Deconvolution (decomposition into 9 Gaussian contours) of spring birch in sap flow

4. Анализ технической белой целлюлозы из древесины

Цифрами на рис. 5 обозначены: 1 – гаусс контур слабой связи (3595 см^{-1}); 2 и 3 – гаусс контуры внутримолекулярной связи (3504 см^{-1}) и 3361 см^{-1} (волновые числа), соответственно; 4 – гаусс контур межмолекулярной связи (3221 см^{-1}), остальные гаусс контуры (3095 см^{-1} и далее) не исследуются в данной работе, так как не относятся к Н-связи (табл. 2). Ниже приводятся данные табл. 2, определенные при помощи деконволюции спектра (рис. 5).

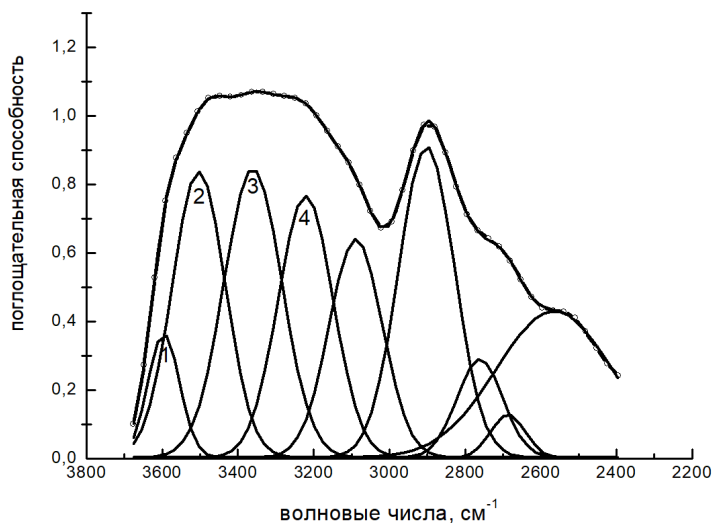


Рис. 5. Фрагмент ИК- спектра образца и деконволюция (разложение на 9 гаусс контуров) технической белёной целлюлозы

Fig. 5. Deconvolution (decomposition into 9 Gaussian contours) of technical bleached pulp

Таблица 2

Результаты исследований технической беленой целлюлозы Светогорского ЦБК (получено А.С. Смолиным, целлюлоза получена из древесины зимнего периода 2020 г.)

The results of research on technical bleached cellulose of the Svetogorsk Pulp and Paper Mill (obtained by A.S. Smolin, cellulose was obtained from wood of the winter period 2020)

Максимум гаусс контура, см ⁻¹	Площадь гаусс контура	Плотность Н-связи относительная, %	Длина Н-связи d, нм	Сдвиг максимума гаусс контура, см ⁻¹	Энергия Н-связи, кДж/моль	Тип Н-связи
3595	38	7	0,296	55	0,258	Слабая
3504	146	26	0,283	146	7,894	Внутримолекул. O(C ₂)H-O(C ₆)
3361	162	29	0,274	289	17,218	Внутримолекул. O(C ₃)H-O(C ₅)
3221	139	25	0,269	429	23,177	Межмолекулярная O(C ₆)H-O(C ₃)

Результаты исследования. На рис. 6 показана зависимость от энергии связи целлюлозосодержащих сезонных (зима, лето, весна – сокодвижение в Лен.обл. 22 апр. 2019 г.) образцов выдержанной естественной древесины берёзы, и беленой целлюлозы на ЦБК Светогорска, Смолин А.С. (зима 2020 г. [Шабиев, 2020]).

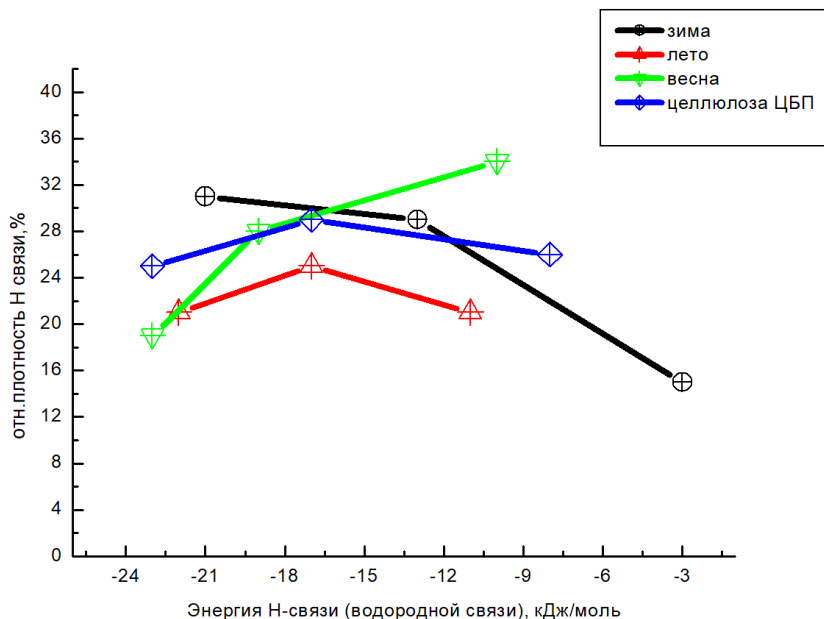


Рис. 6. Плотность трёх типов Н-связи (водородной связи ОН гидроксильных групп, охваченных Н-связью) в зависимости от потенциальной энергии Н-связи

Fig. 6. The density of three types of H-bonds (hydrogen bonds of OH hydroxyl groups covered by H-bonds) depending on the H-bond energy (potential)

Примечание: чем больше потенциальная энергия, тем сильнее Н-связь, соответственно типа $O(C6)H-O(C3)$, -24 кДж/моль – по абсолютной величине 24 кДж/моль – это межмолекулярная связь [Фенгел, 1992]. Энергия Н-связи: -25 кДж/моль – глубина потенциальной ямы.

На рис. 7 показано увеличение плотности Н-связи для межмолекулярной связи на диаграмме древесины березы, собранной зимой (1 – зима) и целлюлозы, полученной из березы, собранной зимой (штриховка 4 на диаграмме).

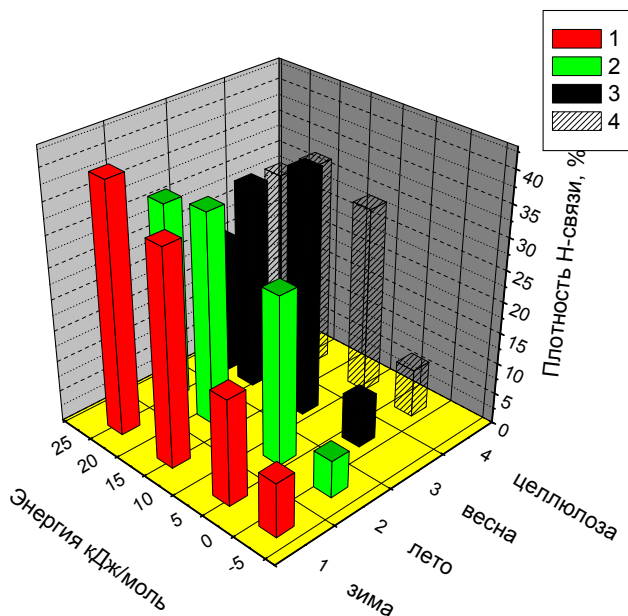


Рис. 7. Диаграмма образцов березы, собранной по сезонам и нативной целлюлозы из березы ЦБК (Смолин А.С. в [Шабиев, 2020])

Fig. 7. Diagram of birch samples collected by season and native cellulose from birch pulp and paper mill (Smolin A.S. in [Shabiev, 2020])

Заключение. В настоящей работе было выполнено сравнение показателей деконволюции современного метода исследования ИК-спектроскопии водородных связей гидроксильных групп ОН, включая влияние метилметилена СН валентных колебаний.

Одним из показателей, используемых в сравнении методов, является коэффициент детерминации, который является мерой достоверности полученных результатов. В настоящем исследовании значение коэффициента детерминации у образцов составляет 0,999, что указывает на высокую степень корреляции со спектральными линиями образцов.

В зимний период (рис. 7) достигается максимальная плотность Н-связей (тип связи межмолекулярная) в древесине березы.

Вклад авторов. Обухова И.А.- написание статьи и обработка результатов, Пименов С.Д.- проведение эксперимента, Лобок И.Д. – проведение эксперимента и обработка результатов.

Благодарности. Выражаем благодарность канд. физ.-мат. наук, доценту Ивановой Елене Ивановне, продолжительное время занимавшейся исследованиями по данной теме во время работы доцентом на кафедре физики Лесотехнического университета (СПбГЛТУ), за предоставление информации по теме [Иванов-Омский и др., 2023].

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Иванова Е.И., Герасюта С.М., Иванов-Омский В.И. // Сравнение систем водородных связей в древесине и бумаге // Лесной журнал. 2016. Вып. I. С. 147–154. DOI: 10.17238/issn 0536-1036.

Иванова Е.И., Иванов-Омский В.И. и др. Изменение структуры водородных связей в древесине вяза в связи с повреждением струйчатым заболонником // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 222, С. 23–35.

Иванова Е.И., Смолин А.С., Звонарева Т.К., Иванов-Омский В.И. Исследование системы водородных связей в бумаге // Химия Растительного сырья. 2015. С. 181–185. DOI: 10.14258/jcrpm/20151386.

Иванов-Омский В.И. и др. Оценка прочности бересты путем количественного исследования водородных связей методом ИК-спектроскопии // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2023. Вып. 241. С. 256–265.

Иванов-Омский В.И. ИК-спектроскопия водородных связей в D-глюкозе // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40 (18). С. 29–34.

Иванов-Омский В.И., Звонарева Т.К. и др. Оценка прочности бересты путем количественного исследования водородных связей методом ИК-спектроскопии // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2022. Вып. 241. С. 256–267. DOI: 10.21266/2079-4304.

Колосова М.И. Основные анатомические признаки древесины лиственных деревьев и кустарников. СПб., 2013. С. 110.

Лянс С.И. Марчсэлт Р.Х. ИК-спектры кристаллических полисахаридов. 1. Водородные связи в природной целлюлозе // J. Polim. Sci. 1959. Т. 37. С. 385–395.

Фенгел Д. Характеризация целлюлозы с помощью деконволюции области валентных колебаний ОН-групп в Фурье ИК-спектрах // Holzforschung. 1992. Т. 46. С. 283–288.

Шабиев Р.О., Смолин А.С., Иванов-Омский В.И., Звонарева Т.К., Трапезникова И.Н. Ручной метод для исследования системы водородной связи бумаги, подходящей для контроля подготовки бумаги // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 230. С. 100–113. DOI: 10.212 66/2079 - 4304.2020.230.100-113.

References

Fengel D. Characterization of cellulose by deconvolution of the region of valence oscillations of OH groups in Fourier IR spectra. *Holzforschung*, 1992, vol. 46, pp. 283–288.

Ivanova E.I., Gerasyuta. S.M., Ivanov-Omskij V.I. Comparison of hydrogen bond systems in wood and paper. *ISSN. Forest Magazine*, 2016, iss. I/C, pp. 147–154. DOI: 10.17238/issn 0536-1036, no. 1, p. 147. (In Russ.)

Ivanova E.I., Ivanov-Omskij V.I. and other. Changes in the structure of hydrogen bonds in elm wood due to damage by jet sapwood. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehneskoj Akademii*, 2018, iss. 222, pp. 23–35. (In Russ.)

Ivanova E.I., Smolin A.S., Zvonareva T.K., Ivanov-Omskij V.I.// Investigation of the system of hydrogen bonds in paper. *Chemistry of Plant raw materials*, 2015, pp. 181–185. DOI: 10.14258/jcprm/20151386. (In Russ.)

Ivanov-Omskij V.I. and other. Evaluation of birch bark strength by quantitative study of hydrogen bonds by IR spectroscopy. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehneskoj Akademii*, 2023, iss. 241, pp. 256–265. (In Russ.)

Ivanov-Omskij V.I. IR spectroscopy of hydrogen bonds in D-glucose. *Pis'ma v ZhTF*, 2014, no.40 (18), pp. 29–34. (In Russ.)

Ivanov-Omsky V.I., Zvonareva T.K. and others. Assessment of the strength of birch bark by quantitative study of hydrogen bonds using IR spectroscopy. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehneskoj Akademii*, 2022, iss. 241, pp. 256–267. DOI: 10.21266/2079-4304. (In Russ.)

Kolosova M.I. The main anatomical features of the wood of deciduous trees and shrubs. St. Petersburg, 2013, p.110. (In Russ.)

Liang S.I. Marchselt R.H. IR spectra of crystalline polysaccharides.1. Hydrogen bonds in natural cellulose. *J. Polim. Sci.*, 1959, vol. 37, pp. 385–395.

Shabiev R.O., Smolin A.S. Ivanov-Omsky V.I., Zvonareva T.K., Trapeznikova I.N. Manual method for the study of a hydrogen bond system of paper suitable for the control of paper preparation. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehneskoj Akademii*, 2020, iss. 230, pp. 100–113. DOI: 10.212 66/2079 -4304.2020.230. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 04.07.2023

Обухова И.А., Пименов С.Д., Лобок И.Д. Сезонная береза: результаты инфракрасной спектроскопии // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. Вып. 248. С. 304–316. DOI: 10.21266/2079-4304.2024.248.304-316

В работе рассматривается применение современного физического метода исследования Фурье ИК- (инфракрасной) спектроскопии с целью установления зависимости параметров путем деконволюции поглощательной способности природной древесины лиственных пород: плотности водородных связей, энергии Н-связей, длины водородных связей при трёх типах Н-связей, характерных для

целлюлозосодержащего растительного древесного сырья. Особенности межмолекулярного взаимодействия в древесине различных пород и сезонов года в сравнении с технической целлюлозой имеют дополнительную характеристику метода Фурье ИК-спектроскопии для эффективного механизма предсказания физико-механических свойств древесных целлюлозосодержащих материалов, для оценки природы химических связей в структуре древесных материалов, механической прочности. Целью целлюлозно-бумажного комбината является производство высококачественной технической целлюлозы. Для достижения этой задачи было выполнено сравнение показателей деконволюции современного метода исследования ИК-спектроскопии водородных связей гидроксильных групп OH, включая влияние метил-метилен CH валентных колебаний. Одним из показателей, используемых в сравнении методов, является коэффициент регрессии, который является мерой точности полученных результатов. В данном исследовании, значение коэффициента регрессии $R^{\wedge}$ составляет у образцов 0,999, что указывает на очень высокую степень достоверности полученных данных.

Keywords: Фурье ИК-спектроскопия, водородные связи, прочность, целлюлоза, береста.

Obukhova I.A., Pimenov S.D., Lobok I.D. Seasonal birch: results of infrared spectroscopy. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2024, iss. 248, pp. 304–316 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2024.248.304-316

The paper considers the application of a modern physical method for studying Fourier IR (infrared) spectroscopy in order to establish the dependence of parameters by deconvolution of the absorptive capacity of natural hardwood: hydrogen bond density, H-bond energy, hydrogen bond length for three types of H-bonds characteristic of cellulose-containing vegetable wood raw material. Features of intermolecular interaction in wood of various species and seasons of the year in comparison with technical cellulose have an additional characteristic of the Fourier IR spectroscopy method for an effective mechanism for predicting the physical and mechanical properties of wood pulp-containing materials, for assessing the nature of chemical bonds in the structure of wood materials, mechanical strength. The purpose of the pulp and paper mill is to produce high-quality industrial pulp. To achieve this goal, a comparison was made of the deconvolution performance of a modern method for studying FTIR-spectroscopy of hydrogen bonds of hydroxyl groups OH, including the influence of methyl-methylene CH stretching vibrations. One of the indicators used in comparing methods is the regression coefficient $R^{\wedge}$, which is a measure of the accuracy of the results obtained. In this study, the regression coefficient value for the samples is 0.999, which indicates a very high degree of reliability of the data obtained.

Keywords: Fourier IR spectroscopy, hydrogen bonds, strength, cellulose, birch bark.

ОБУХОВА Ирина Анатольевна – доцент кафедры физики Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия.

ОБУКHOVA Irina A. – PhD (Technical), Associate Professor, Department of Physics, St.Petersburg State Forestry Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia.

ПИМЕНОВ Сергей Дмитриевич – младший научный сотрудник Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия.

PIMENOV Sergey D. – PhD (Technical), Junior Researcher, St.Petersburg State Forestry Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia.

ЛОБОК Иван Дмитриевич – студент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия.

LOBOK Ivan D. – student, St.Petersburg State Forestry Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia.