

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИНА В ВОЛОКНАХ БУМАГИ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ ОТРАЖЕНИЯ

О. Ю. Деркачева^{1*}, Д. О. Цыпкин²

УДК 543.42.062:547.992.3

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, 198205, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, Россия; e-mail: derkachevaou@rambler.ru

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: d.tsypkin@spbu.ru

(Поступила 5 июня 2017)

Развит экспрессный метод определения концентрации лигнина в бумаге с использованием ИК спектров отражения света от ее поверхности. Проведен анализ ИК спектров поглощения и отражения модельных образцов бумаги, изготовленных из волокон целлюлозы, полученной из древесины лиственных и хвойных пород с различным содержанием лигнина. Показана хорошая корреляция интенсивности полосы лигнина при 1510 см^{-1} в спектрах поглощения после преобразования Кубелки—Мунка спектров отражения бумаги и химических данных по содержанию лигнина в волокнах. Полученная аналитическая зависимость между содержанием лигнина в волокнах бумаги и интенсивностью полосы поглощения лигнина применена для оценки концентрации лигнина в образцах русской итемпельной бумаги XIX в. по ИК спектрам отражения. Оцененные из спектров отражения бумаги данные по степени упорядоченности целлюлозы показали, что листы, содержащие лигнин (5—16 %), полностью состоят из древесных волокон и при их изготовлении использована добавка — каолин.

Ключевые слова: инфракрасные спектры отражения, бумага, содержание лигнина, структура целлюлозы, каолин, аналитическая зависимость.

The present work is devoted to the development of a rapid method for analyzing lignin in paper using IR reflectance spectra from its surface. To develop the method, the IR absorption and reflectance spectra of model paper samples made from hardwood and softwood fibers with different lignin content were analyzed. A comparison of the intensity of the lignin absorption band at 1510 cm^{-1} in the absorption spectra after the Kubelka—Munk transformation of the reflectance spectra of the paper and chemical data on the lignin content in the fibers showed a good correlation. The analytical relationship between the lignin content in the paper fibers and the intensity of the lignin absorption band was used to estimate the lignin concentration in the samples of Russian stamping paper of the 19th century using their IR reflectance spectra. The cellulose structure parameter, estimated from the paper reflectance spectra, showed that the sheets containing lignin (5—16%) consisted entirely of wood fibers, and they were supplemented with kaolin.

Keywords: infrared spectra, external reflection, paper, lignin content, cellulose structure, kaolin, analytical dependence.

Введение. Бумага представляет собой сложный по составу и структуре композиционный материал, ее основа — целлюлозные волокна. Кроме волокнистой составляющей для получения требуемых свойств бумаги важно введение различных добавок — наполнителей, проклеивающих веществ, красителей. Эволюция бумажного производства характеризуется непрерывными изменениями состава.

ASSESSMENT OF LIGNIN CONTENT IN PAPER FIBERS USING IR-REFLECTANCE SPECTROSCOPY

O. Yu. Derkacheva^{1*}, D. O. Tsypkin² (¹ St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Higher School of Technology and Energy, 4 Ivana Chernykh Str., St. Petersburg, 198095, Russia; e-mail: derkachevaou@rambler.ru; ² Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; e-mail: d.tsypkin@spbu.ru)

ва используемых волокнистых и неволокнистых материалов. С середины XIX в. при изготовлении бумаги стали применять древесную целлюлозу. Основными структурными компонентами древесины являются три полимера — целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы. Содержание лигнина в древесине варьируется в пределах 20—40 % [1]. Лигнин представляет собой смесь нерегулярных ароматических полимеров родственного строения, он распределен в волокнах неравномерно и имеет различную структуру в разных частях древесных волокон [2]. Химические или механические методы обработки древесных волокон приводят к удалению лигнина из волокон, причем полное удаление лигнина из древесины практически невозможно, так как этот сложный процесс требует проведения нескольких стадий обработки древесной массы — варки, отбелки, размола и др. [3].

Присутствие лигнина сказывается на характеристиках бумаги. Особенно сильное влияние этот полимер оказывает на белизну бумаги и ее прочностные характеристики. Лигнин является одним из веществ, способствующих деградации бумаги. Даже незначительное его количество катализирует процессы разрушения целлюлозы и может вызывать сильное изменение белизны бумаги со временем. Именно с использованием древесных волокон при производстве бумаги остро встал вопрос о недолговечности материала, так как наблюдалось быстрое ухудшение белизны и потеря прочности бумаги при естественном старении. Таким образом, оценка количества лигнина в волокнах, из которых сделана бумага, — важная задача при развитии метода анализа бумаги. Традиционный метод анализа лигнина в волокнах — химический, но он долгий, дорогостоящий и небезопасный для человека и окружающей среды. В последнее время появились работы, посвященные развитию альтернативных оптических методов определения наличия лигнина в волокнах [4—10].

Цель данной работы — развитие метода оценки концентрации лигнина в волокнах бумаги и его применение для анализа исторических бумаг. Данная работа является продолжением исследований по разработке неразрушающего и быстрого спектрального метода анализа бумаги [11, 12].

Эксперимент. Для проверки достоверности данных отражения проведено сравнение ИК спектров поглощения и отражения одних и тех же модельных образцов. В качестве модельных проанализированы образцы, приготовленные из сульфатных листовых и хвойных волокон с разным содержанием лигнина. В качестве модели хвойных волокон выбрана газетная бумага без добавок. Эта бумага состоит из термомеханической хвойной массы (75 %) и сульфитной хвойной целлюлозы (25 %). Также исследованы исторические бумаги — листы русской штемпельной бумаги XIX в. из собрания Российской национальной библиотеки (РНБ): 13 образцов штемпельной бумаги из коллекции П. А. Картавова¹, изготовленные на шести российских фабриках.

Для получения спектров поглощения модельных образцов бумаги приготовлены тонкие таблетки массой <3 мг и диаметром 13 мм без использования порошка KBr. ИК спектры поглощения измерены в диапазоне частот 400—4000 см⁻¹, где расположены полосы поглощения (ПП) основных колебаний трех компонентов древесных волокон — целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз.

ИК спектры отражения зарегистрированы на ИК-фурье-спектрометре ALPNA (Bruker) с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне частот 4000—400 см⁻¹, расстояние между точками ≈ 1.5 см⁻¹, число усреднений 128. При расчете спектров использована функция аподизации — трехчленная функция Блэк-мэна—Харриса. Спектрометр ALPNA с приставкой внешнего отражения A241/D QuickSnap™ Reflection module позволяет измерять ИК спектры бумаги без предварительной подготовки образца, записывать спектры отражения света непосредственно от поверхности бумаги с использованием отверстий разных размеров для измерения различных по площади фрагментов бумаги. Отметим, что преимущество данного способа получения ИК спектров бумаги заключается в возможности измерять характеристики образцов различных размеров, что часто невозможно при других методах получения спектров отражения.

Для оценки интенсивностей информационных ПП спектры отражения пересчитывались в спектры поглощения с использованием функции Кубелки—Мунка (KM) [12]. Все спектры нормировались на полосу валентных колебаний СН-связей целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз в диапазоне 2750—3005 см⁻¹. После нормирования спектров интегральная площадь полосы $\nu(\text{CH})$ составляет 50 см⁻¹ для спектров поглощения и 1000 см⁻¹ для спектров отражения после КМ-преобразования.

Интегральная интенсивность полосы упорядоченности целлюлозы природной конформации при 2965 см⁻¹ оценена путем интегрирования площади между спектральной кривой и прямой линией

¹ Собрание П. А. Картавова включает в себя образцы штемпельной бумаги из документов 1832—1896 гг.

в пределах частот $2961\text{—}2987\text{ см}^{-1}$. Интегральные интенсивности ПП лигнина при 1510 см^{-1} и каолина при 3696 см^{-1} рассчитаны в интервалах $1497\text{—}1530$ и $3708\text{—}3681\text{ см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение. ИК спектры внешнего отражения модельных бумаг. Для развития метода оценки содержания лигнина в волокнах по спектрам отражения бумаги проанализированы ИК спектры модельных образцов бумаги, составленных из волокон целлюлозы, полученной из древесины хвойных и лиственных пород с различным содержанием лигнина.

Лиственные образцы сделаны из волокон сульфатной целлюлозы, полученной при варке разной продолжительности древесины осины с содержанием лигнина 21, 19, 13.4, 6.8 и 2.4 %. Хвойные образцы представляют собой смесь волокон газетной бумаги и сульфатной беленой хвойной целлюлозы в процентных соотношениях 100/0, 80/20, 40/60, 20/80 и 0/100. Содержание лигнина в этих образцах 19.3, 15.4, 7.7, 3.9 и 0 %. Газетная бумага состоит из термомеханической массы хвойных пород древесины (75 %) и сульфитной хвойной целлюлозы (25 %) без добавок. По данным ИК спектроскопии [10, 13], она содержит 19.3 % лигнина.

Для оценки корректности использования метода ИК спектроскопии отражения выполнено сравнение спектров поглощения и отражения модельных образцов. Сравнение ИК спектра отражения поверхности газетной бумаги и ее ИК спектра поглощения позволило выделить области частот в спектрах отражения газетной бумаги, приемлемые для определения концентрации лигнина: $3100\text{—}2750$ и $1800\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

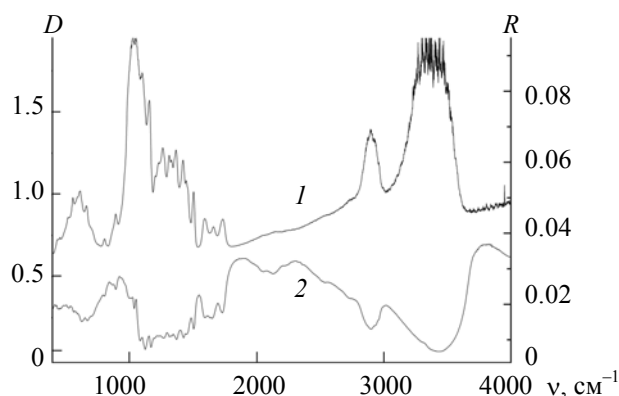


Рис. 1. ИК спектры поглощения (D) (1) и отражения (R) (2) газетной бумаги в диапазоне $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$

С целью выявления ПП макромолекул лигнина проанализированы спектры поглощения модельных образцов в двух диапазонах: $3100\text{—}2750$ и $1800\text{—}1200\text{ см}^{-1}$. Исследование спектров в области $3100\text{—}2750\text{ см}^{-1}$ выявило незначительные изменения ПП при варьировании содержания лигнина от 0 до 20 %. Это свидетельствует о том, что основное поглощение в данной области спектра дает целлюлоза, а лигнин как аморфный полимер вносит незначительный вклад (рис. 2, а). В частотном диапазоне $1800\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах исследуемых образцов обнаружены интенсивные ПП лигнина при 1265 , 1510 и 1600 см^{-1} , возникающие в результате плоскостных колебаний ароматических колец лигнина. В спектрах также имеется еще одна ПП лигнина при 1460 см^{-1} , основной вклад в которую дают деформационные колебания CH_3 -группы метоксилов, связанных с ароматическим кольцом лигнина [14, 15]. Исследование спектров модельных образцов показало понижение интенсивностей вышеуказанных ПП лигнина с уменьшением содержания данного полимера в волокнах (рис. 2, б).

Для сопоставления спектров отражения модельных бумаг с их спектрами поглощения экспериментальные ИК спектры отражения от поверхности бумаги пересчитаны с помощью функции КМ в спектр поглощения. Анализ спектров отражения после КМ-преобразования модельных образцов в области частот $3100\text{—}2750\text{ см}^{-1}$ показывает, что полосы валентных колебаний C-H -связей целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз не искажены (рис. 2, в), так как в спектре отражения после КМ-преобразования эти полосы появляются на тех же частотах, что и в спектре поглощения (рис. 2, а), а соотношение интенсивностей этих полос в спектрах приблизительно сохраняется. При рассмотрении спектров отражения модельных образцов бумаги после КМ-преобразования в диапазоне $1200\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ сделано аналогичное заключение о подобии спектров поглощения и отражения после КМ-преобра-

зования. Для модельных образцов бумаги в спектрах отражения после КМ-преобразования, как и в спектрах поглощения, наблюдаются сильные ПП лигнина при 1265, 1460, 1510, 1600 см^{-1} , интенсивность которых падает с уменьшением содержания лигнина в волокнах исследуемых бумаг (рис. 2, з).

Ранее [13, 16] по данным ИК спектров поглощения было показано, что содержание лигнина в волокнах лиственных и хвойных пород с высокой точностью можно определить по интенсивности ПП плоскостных колебаний С=С-связей ароматического кольца лигнина при 1510 см^{-1} . Для оценки содержания лигнина в модельных образцах по их спектрам отражения выбрана именно данная ПП. По спектрам ИК отражения всех модельных образцов после КМ-преобразования рассчитана интегральная интенсивность полосы при 1510 см^{-1} (параметр I_{1510}). Сопоставление данных спектроскопии и химических параметров позволило выявить существование прямой корреляции между интенсивностью ПП лигнина при 1510 см^{-1} и содержанием лигнина в исследуемых модельных образцах.

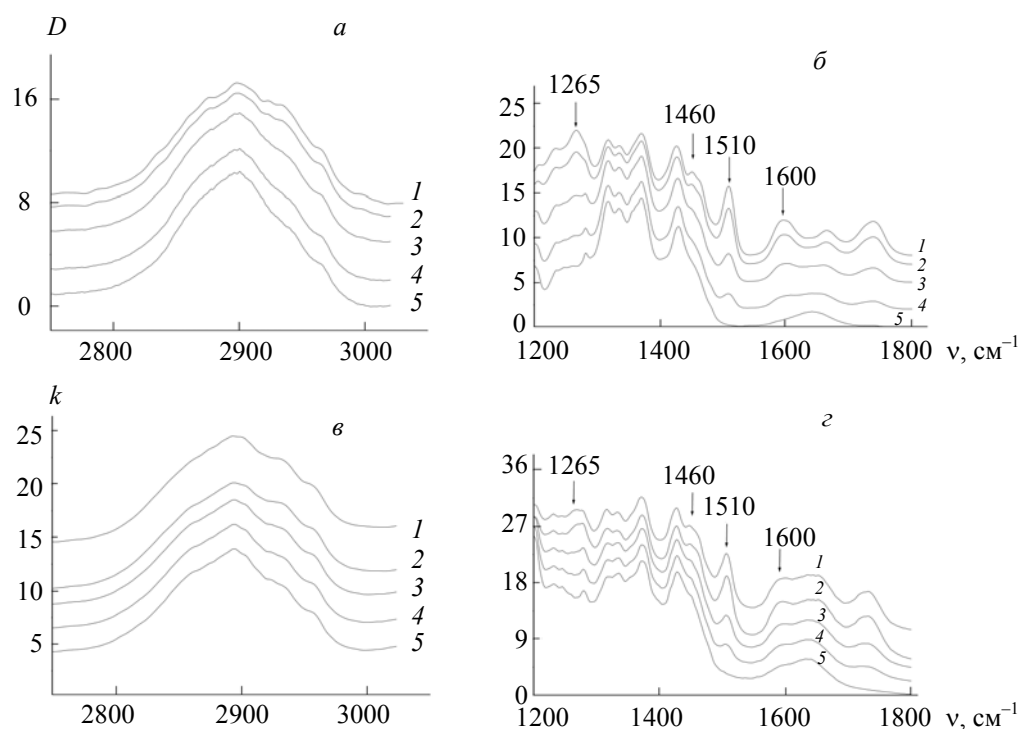


Рис. 2. ИК спектры поглощения волокон (*D*) и ИК спектры поглощения после преобразования спектров отражения функцией Кубелки—Мунка (*k*) модельных бумаг с содержанием лигнина 19.3 (1), 15.4 (2), 7.7 (3), 3.9 (4) и 0 % (5) в диапазонах 2750—3050 (*а*, *в*) и 1180—1850 см^{-1} (*б*, *з*)

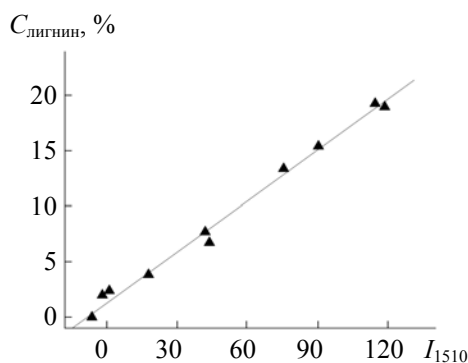


Рис. 3. Зависимость между содержанием лигнина в модельных образцах и интенсивностью полосы поглощения лигнина при 1510 см^{-1}

В результате построена общая линейная зависимость для обоих типов образцов (хвойных и лиственных) с коэффициентом корреляции 0.99 и погрешностью предсказания содержания лигнина 0.7 % (рис. 3). По оцененной из спектра отражения интенсивности ПП лигнина при 1510 см^{-1} (I_{1510}) может быть вычислена концентрация лигнина в волокнах бумаги: $C_{\text{лигнин}} = 0.152I_{1510} + 1.4$. Для образца сульфатной беленой целлюлозы, содержание лигнина в котором близко к 0 %, интенсивность данной полосы отрицательная из-за построения базовой линии в виде прямой. Отметим, что эта калибровочная зависимость хорошо предсказывает содержание лигнина в бумаге в интервале 3—20 %, для волокон с малым содержанием лигнина погрешность определения количества лигнина сильно возрастает.

Анализ русских бумаг XIX в. Оценка содержания лигнина. Методом ИК-фурье-спектроскопии отражения проанализированы 13 образцов русской штемпельной бумаги XIX в. из коллекции П. А. Картавова, хранящейся в отделе рукописей РНБ. Данные бумаги были произведены на шести российских фабриках XIX в. Для большинства листов известны год использования и фабрика, номер бумаги или сорт [17, 18]. В табл. 1 содержится информация о месте изготовления (производстве), дате использования, номере (сорта) бумаги.

Т а б л и ц а 1. Характеристики образцов русской штемпельной бумаги XIX в. из собрания П. А. Картавова (ОР РНБ Ф. 341. Д.85)

Производитель	Номер образца (номер листа)	Год использования (дата документа)	Номер бумаги	Степень упорядоченности целлюлозы волокон (параметр ЦУп)	Содержание каолина, %	Содержание лигнина, %
Полотнянозаводская фабрика (Гончаровых)	454	1861	№6	0.45	11.2	0.0
	456	1863	№6	0.42	0.0	0.0
	460	1864	№6	0.46	10.5	0.0
	461	1864	№5	0.44	11.1	0.0
	462	не указан	№6	0.42	7.4	0.0
Мирковский завод акционерного общества Мирковской писчебумажной фабрики	466	1877	№5	0.21	18.5	7.4
Нововерковская фабрика (фабрика “Новые Верки”)	493	не указан	№7	0.24	10.2	7.7
	501	не указан	№7	0.17	10.3	8.0
Пушкарнская фабрика Измайльской	505	не указан	№7	0.27	11.8	12.5
	516	не указан	№7	0.13	9.5	16.6
Компания Угличской писчебумажной фабрики	491	не указан	№5	0.48	18.6	0.0
	492	не указан	№8	0.14	4.2	5.5
И.К. Френкель и сын (J.C. Frenckell & Son)	597	не указан	№7	0.20	12.3	5.9

Изучение ИК спектров поглощения после КМ-преобразования спектров отражения образцов штемпельной бумаги для ряда листов позволило выявить ПП лигнина при 1265, 1460, 1510 и 1600 см^{-1} (рис. 4). По спектрам отражения 13 листов бумаги рассчитана интегральная интенсивность ПП при 1510 см^{-1} . По этим данным оценено содержание лигнина в волокнах бумаг с использованием построенной калибровочной зависимости. Расчет показывает, что содержание лигнина в волокнах семи образцов русской бумаги изменяется в пределах 5.5—16.6 % (табл. 1). Эти значения ниже концентрации лигнина в древесине: в хвойных породах содержится 26—30 % лигнина, в лиственных породах 20—22 %. Эти данные свидетельствуют о том, что проводилась какая-то обработка древесных волокон с частичным удалением лигнина либо при производстве данных бумаг смешивали древесную массу с целлюлозой. В спектрах шести образцов исторической бумаги не обнаружено ПП лигнина при 1510 см^{-1} . Детальный анализ спектров вторых производных подтвердил отсутствие лигнина в этих образцах.

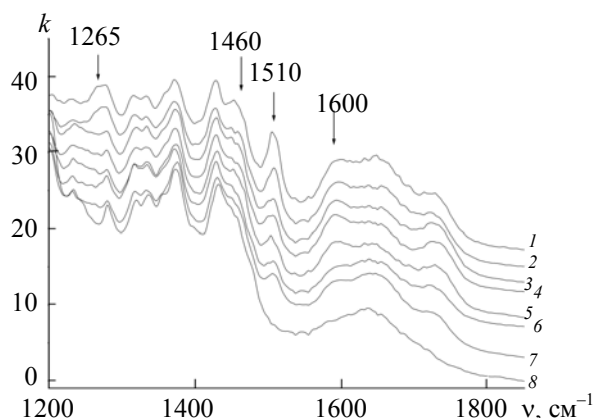


Рис. 4. ИК спектры поглощения после преобразования спектров отражения функцией Кубелки—Мунка (k) образцов русской штемпельной бумаги XIX в. в области сильного поглощения лигнина: № 516 (1), № 505 (2), № 501 (3), № 493 (4), № 466 (5), № 492 (6), № 597 (7), № 491 (8)

Оценка степени упорядоченности целлюлозы. Наряду с содержанием лигнина для 13 образцов бумаги рассчитана степень упорядоченности целлюлозы волокон, из которых сделана бумага. Для оценки этого структурного параметра использована калибровка [12]. Степень упорядоченности целлюлозы волокон исследуемых бумаг лежит в пределах 0.13—0.48 (табл. 1). Выявлено, что все бумаги, содержащие лигнин, имеют степень упорядоченности целлюлозы <0.27 , что не выше значения для беленой сульфатной древесной целлюлозы. Напомним, что степень упорядоченности целлюлозы, оцененная по ИК спектрам поглощения и отражения целлюлозных волокон, для беленых сульфатной и сульфитной древесной целлюлозы составляет 0.27—0.33 [12]. Степень упорядоченности целлюлозы и содержание лигнина указывают на то, что семь листов русской бумаги XIX в., волокна которых содержат лигнин, произведены полностью из древесных волокон.

Оценка содержания каолина. Известно, что при изготовлении русских бумаг в XIX в. начали использовать в качестве добавки каолин. В спектрах 12 исследуемых образцов русской бумаги обнаружены ПП каолина с максимумами при 3696, 3668, 3652 и 3619 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям четырех ОН-связей, имеющихся в структуре каолина. Для оценки концентрации каолина в исторических бумагах использована аналитическая зависимость концентрации каолина от интегральной интенсивности ПП каолина при 3696 см^{-1} (I_{3696}) в спектрах бумаги: $S_{\text{каолин}} = 0.34I_{3696}$ [12]. Выявлено, что все листы, кроме одного, содержат в качестве наполнителя каолин (табл. 1). Отметим, что все листы с лигнином сделаны с каолином, содержание которого варьируется в пределах 4.2—18.5 %.

Заключение. Сравнительный анализ ИК спектров поглощения и отражения модельных бумаг с лигнином позволил выявить частотный диапазон 3800—1200 см^{-1} , который можно использовать для корректной оценки как состояния волокон — структуры целлюлозы и содержания лигнина, так и концентрации в бумагах наполнителя — каолина. В результате анализа спектральных данных построена линейная зависимость для быстрого определения содержания лигнина в волокнах по ИК спектрам отражения света от поверхности бумаги.

С помощью полученной и ранее установленных аналитических зависимостей выявлено, что ряд образцов русской штемпельной бумаги XIX в. сделан из древесных волокон, содержащих лигнин в количестве 5.5—16.6 %. Оцененная степень упорядоченности целлюлозы в бумагах с лигнином не выше, чем у беленых сульфатной и сульфитной древесных целлюлоз. Из этого сделан вывод, что данные листы произведены только из древесных волокон. Результаты согласуются с историческими данными по изменению технологии производства русской бумаги в XIX в. и переходу на другое сырье — от тряпичных волокон к древесным. Все листы с лигнином были изготовлены с наполнителем — каолином, содержание которого варьировалось в пределах 4.2—18.5 %. ИК спектры внешнего отражения бумаги могут быть использованы для экспресс-анализа структуры целлюлозы, содержания лигнина и добавки каолина в образцах бумаги в связи с быстрой записью спектров и отсутствием необходимости приготовления образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания 10.6052.2017/8.9. Историко-бумаговедческая составляющая исследования штемпельной бумаги из собрания П. А. Картавова выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-01-00390).

- [1] **Д. Фенгел, Г. Вегенер.** Древесина. Химия, ультраструктура, реакции, пер. с англ., Москва, Лесная промышленность (1988) 17—18
- [2] **М. Я. Зарубин, С. М. Крутов.** Основы органической химии лигнинов, Санкт-Петербург, Открытые инновации (2010) 30—35
- [3] **Д. Фенгел, Г. Вегенер.** Древесина. Химия, ультраструктура, реакции, пер. с англ., Москва, Лесная промышленность (1988) 327—377
- [4] **Ю. Г. Хабаров.** Изв. вузов. Лесн. журн., № 3 (2004) 86—102
- [5] **H. Antti, D. Alexandersson, M. Sjöström, L. Wallbäcks.** Tappi J., **83**, N 3 (2000) 102—108
- [6] **A. S. Jaaskelainen, M. Nuopponen, P. Axelsson, M. Tenhunen, M. Loija, T. Vuorinen.** J. Pulp. Paper Sci., **29**, N 10 (2003) 328—331
- [7] **M. K. Ramasubramanian, R. A. Venditti, C. Ammineni, V. Mallapragada.** IEEE Sensors J., **5**, N 5 (2005) 1132—1139
- [8] **M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, N. Gierlinger, B. Hinterstoisser.** J. Near Infrared Spectr., **15** (2011) 319—329
- [9] **W. M. He, H. R. Hu.** J. Wood Chem. Technol., **33** (2013) 52—64
- [10] **O. Derkacheva, D. Sukhov.** Abstr. 7th Winter Simp. Chemometrics “Modern Methods of Data Analysis”, 15—19 February 2010, Saint Petersburg, SPb STUPP (2010) 17—18
- [11] **О. Ю. Деркачева.** Фотография. Изображение. Документ, вып. 4 (2013) 23—31
- [12] **О. Ю. Деркачева.** Журн. прикл. спектр., **81**, № 6 (2014) 947—953 [**O. Yu. Derkacheva.** J. Appl. Spectr., **81** (2014) 1037—1043]
- [13] **О. Ю. Деркачева, Д. А. Сухов, А. В. Федоров.** Вестн. ТвГУ. Сер. хим., № 1 (2017) 64—71
- [14] **А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин.** Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров, Москва, Физматлит (2001) 25—30
- [15] **А. П. Карманов, М. М. Ишанходжаева, О. Ю. Деркачева.** Изв. РАН, Сер. хим., № 4 (2017) 643—647
- [16] **С. С. Хвиюзов, К. Г. Боголицын, М. А. Гусакова, И. Н. Зубов.** Фундаментальные исследования, № 9-1 (2015) 87—90
- [17] **Д. О. Цыпкин.** Фотография. Изображение. Документ, вып. 4 (2013) 32—40
- [18] **Н. П. Мельников, Л. А. Фаерман.** Писчебумажное производство. Композиция бумаг, Одесса, Славянская типография И. Буковецкого (1875) 43—52