

УДК 53.05

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ ИК-ФУРЬЕ-
СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ
ДРЕВЕСИНЫ

Саушкин В.В., Постников В.В., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Попов В.А.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический
университет им. Г.Ф. Морозова»

E-mail: rc@icmail.ru

Аннотация: Древесина с древнейших времен занимала особое место среди используемых людьми материалов. Сложность структуры этого композита природного происхождения существенно замедляет внедрение в область деревообработки методов нанотехнологий. В статье предлагается концепция метода анализа ИК-спектров древесины, которая позволит разрешить проблему наложения полос в этом полимерном композите биологического происхождения.

Ключевые слова: лингоуглеводная матрица, ИК-спектроскопия, наложение полос, интенсивность полосы пропускания, моделирование формы полосы.

ON THE POSSIBILITY OF USING IR-FOURIER-SPECTROSCOPY METHODS
FOR THE STUDY OF WOOD MICROSTRUCTURE

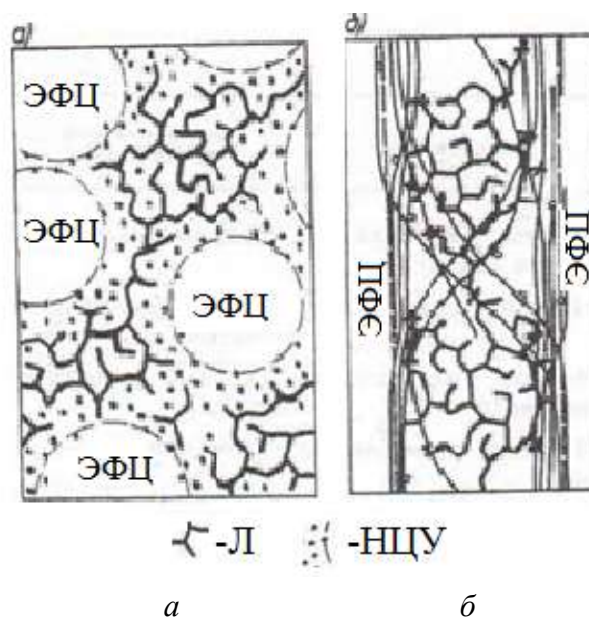
Saushkin V.V., Postnikov V.V., Kamalova N.S., Evsikova N.Yu., Popov V.A.
Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Voronezh State
University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov»

E-mail: rc@icmail.ru

Summary: Since ancient times, wood has occupied a special place among the materials used by people. The complexity of the structure of this composite of natural origin significantly slows down the introduction of nanoengineering methods into the woodworking industry. The article proposes the concept of a method for analyzing IR-spectra of wood, which will solve the problem of overlapping bands in this polymer composite of biological origin.

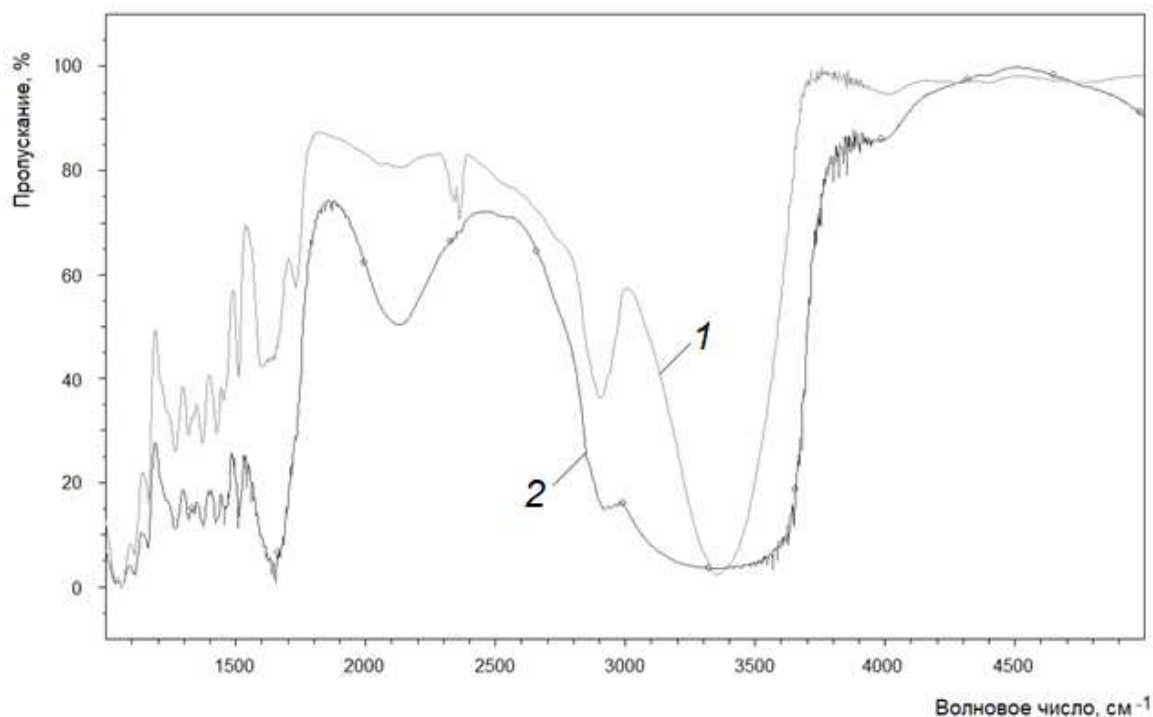
Keywords: lingo-carbohydrate matrix, IR-spectroscopy, banding, bandwidth intensity, band shape modeling.

Древесина – один из самых используемых материалов на Земле с древнейших времен. Однако, технологии ее обработки по-прежнему базируются на вербальных многофакторных моделях.



ЭФЦ – элементарные фибриллы целлюлозы; Л – лигнин;
НЦУ – нецеллюлозные углеводы (гемицеллюлозы)

Рисунок 1 – Схематическое строение вещества вторичной оболочки клеточных стенок древесины березы [1]: а – поперечный срез, б – продольный срез



1 – сухая древесина; 2 – древесина после достижения предела гигроскопичности

Рисунок 2 – ИК-спектры древесины сосны

Отсутствие фундаментальной концепции представлений о микроструктуре этого сложного полимерного композита природного происхождения существенно осложняет создание формализованных моделей процессов его обработки. Поэтому изучение надмолекулярной структуры древесины для создания наиболее общих подходов к анализу ее возможного отклика на воздействие внешних факторов является актуальной задачей.

Модель строения древесины взаимопроникновением сеток углеводов и лигнина (рис. 1) [1] обоснована исследованиями воздействия на древесину химических и физических факторов. Считается, что сетка углеводов образована, в основном, водородными связями и силами межмолекулярного взаимодействия, а сетка лигнина соединена в «точках спайки» валентными связями. Поэтому фактически комплексная аморфная матрица древесины представляет собой суперпозицию трех сеток [1]: 1) Н-сетки, образованной водородными связями и удерживаемой силами межмолекулярного взаимодействия в лигнине и нецеллюлозных углеводах; 2) ЛУ-сетки, образуемой сложноэфирными связями между лигнином и звеньями уроновых кислот углеводов; 3) Л-сетки, которая образуется за счет надмолекулярной структуры собственно лигнина. В ее структуре основную роль играют так называемые «лабиринтные структуры», которые формируют механические «зацепления» между компонентами сегментов макромолекул (рис. 1). Анализ отклика такой системы на изменение внешних факторов в процессе обработки и модифицирования значительно усложняется тем, что выделить описанные структуры из древесины невозможно.

Известно, большая часть колебательных и вращательных спектров молекул лежит в инфракрасной области электромагнитных волн. При пропускании инфракрасного излучения через тонкие срезы материала происходит поглощение квантов с частотами валентных, деформационных и либрационных колебаний молекул или кристаллической решетки. Поэтому этот метод часто применяется при исследованиях микроструктуры сложных полимерных композитов [2-4] и может быть эффективным при исследованиях индивидуальных особенностей надмолекулярной структуры древесных материалов. Также к преимуществам ИК-Фурье-спектроскопии относятся высокая разрешающая сила и точность определения волновых чисел, быстрота сканирования, возможность исследования широкой спектральной области за время одного скана и регистрация слабых шумов.

На рисунке 2 приведены два спектра тонкого среза древесины березы до и

после продолжительного (40 суток) выдерживания в бьюксе в насыщенных парах воды. Влияние адсорбированной воды проявилось в существенном увеличении поглощения почти во всей области исследованных частот. Особенный интерес вызвали результаты изменения ИК-спектрограмм до и после их увлажнения в интервале волновых чисел от 2500 до 2750 см⁻¹ [5-7]. Однако, количественный анализ затруднен неоднозначностью идентификации полос, отсутствием базы для оценки существенных изменений интенсивности и наложением полос поглощения. Таким образом, для успешного применения методов ИК-спектроскопии к задачам исследования надмолекулярной структуры древесины необходимо разработать фундаментальную концепцию, которая даст возможность:

- 1) проводить количественную оценку изменения структуры по изменению интенсивности полос поглощения;
- 2) автоматизировать сравнительный анализ флуктуаций структуры;
- 3) выработать критерии однозначности вердикта по идентификации отклика микроструктуры древесины на внешнее воздействие.

Для решения первой проблемы целесообразно ввести нормировочный коэффициент δ (%), характеризующий количество связей в надмолекулярной структуре, допуская, что интенсивность полосы поглощения каждой связи в спектрах пропускания можно оценить, как

$$I(k) = \delta \cdot I_0, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, k – волновой вектор (соответствующий определенной группе атомов). Тогда из соотношения (1) следует, что изменение процентного содержания имеющихся связей в композите до и после внешнего воздействия будет определяться по относительному изменению пика интенсивности определенной полосы в спектре:

$$\frac{\delta_k}{\delta_n} = \frac{I_k(k)}{I_n(k)}, \quad (2)$$

где $I_k(k)$ – интенсивность исследуемой полосы до воздействия внешних факторов, а $I_n(k)$ – интенсивность исследуемой полосы после воздействия.

Вторую проблему можно решить, если моделировать спектр по соотносе-

нию полос поглощения с сеткой идентификации, включающей справочную базу соотнесения полос поглощения и наличия определенных связей в структуре древесины.

Критерии однозначности идентификации отклика структуры на изменение внешних факторов и количественная степень влияния этих факторов могут быть оценены с определенной долей вероятности после моделирования формы полос, например, с помощью функции Гаусса или Лоренца [8].

Следовательно, при анализе ИК-спектров таких сложных структур, как природная древесина, необходимо оценивать относительное изменение интенсивности полос поглощения по отношению к фиксированной сетке волнового вектора, для этого нужны программные комплексы по моделированию формы полос поглощения.

Исследования проведены в рамках гранта, выделенного ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова» на проект «Разработка фундаментальной концепции методов измерения термополяризационных электрических полей в стволах древесных растений».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Камалова, Н. С. Физические основы модифицирования древесины : монография / Н. С. Камалова, В. В. Постников ; М-во науки и высшего образования РФ, ФГБОУ ВО «ВГЛТУ». – Воронеж, 2019. – 164 с.

2 Воздействие слабых магнитных полей на модифицированную древесину / В. В. Постников, М. Н. Левин, Н. Н. Матвеев, Р. В. Скориданов, Н. С. Камалова, В. А. Шамаев // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, Вып. 9. – С. 14-19.

3 Постников, В. В. О возможном влиянии импульсного магнитного поля на образование ковалентных связей между макромолекулами целлюлозы в модифицированной древесине / В. В. Постников, Н. С. Камалова, С. В. Кальченко // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 6. – С. 91-93.

4 Постников, В. В. Воздействие импульсного магнитного поля на подвижность макромолекул в биокompозите / В. В. Постников, Н. С. Камалова // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения (INTER-

МАТИС – 2017) : материалы Международной научно-технической конференции. – Москва : МИРЭА, 2017. – Ч. 2. – С. 369-371.

5 Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений / А. В. Васильева, Е. В. Гриненко, А. О. Щукин, Т. Г. Федулина. – Санкт-Петербург : СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

6 Бардин, Б. В. Способ деконволюции спектрометрической информации и обнаружения спектральных пиков / Б. В. Бардин // Научное приборостроение. – 2017. – Т. 27, № 2. – С. 75-82.

7 Жбанков, Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных / Р. Г. Жбанков. – Минск, 1964. – 338 с.

8 Об одном подходе к анализу ИК-спектров гетероструктур природного происхождения / Н. С. Камалова, В. В. Постников, В. В. Саушкин, В. И. Лисицын, Н. Н. Матвеев // 9 (14) международный семинар по физике сегнетоэластиков, Воронеж, 12-15 сентября 2018 г. / Воронежский государственный технический университет, Российская академия наук, Министерство образования и науки Российской Федерации. – Воронеж : ООО "Импри", 2018. – С. 61.