



Государственный музейно-выставочный центр

A decorative border with a repeating pattern of circular motifs, each containing a stylized floral or geometric design, surrounds the central text.

ФОТОГРАФИЯ ИЗОБРАЖЕНИЕ ДОКУМЕНТ

Вып. 4 (4)

Санкт-Петербург
2013

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время при исследовании исторических и современных бумаг все чаще стали применять методы колебательной спектроскопии, к которым относятся ик-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (кР). Оба метода позволяют получать информацию о композиции бумаги и содержании основных компонентов целлюлозных волокон. Благодаря тому, что колебательная спектроскопия — чувствительный метод определения степени молекулярного порядка в образцах, по спектрам можно оценить текущее состояние целлюлозы и изменение ее структуры в процессах старения, отбеливания, нейтрализации и других реставрационных процедурах целлюлозосодержащих материалов.

Использование спектрометров, снабженных микроскопами, оптоволоконными датчиками, разнообразными приставками (в особенности, диффузного отражения и микро-нпво), позволяет неразрушающим способом исследовать небольшие участки бумаги документов, картин, карт и других объектов на бумажной основе [9, 15, 18, 20, 21].

В настоящей работе приведены результаты использования метода ик-Фурье спектроскопии отражения для исследования образцов штемпельной бумаги из коллекции П. А. Картавова². Подчеркнем, что листы штемпельной бумаги, произведенные на 52 русских фабриках в период с 1830 по 1896 гг., имеют разный состав, структуру и свойства. Отметим, что нет никакой информации о композиции данных листов и происхождении целлюлозных волокон.

Целью данного исследования было:

- проверить корректность ик-спектроскопии отражения для количественного анализа структуры и состава бумаги;
- создать базу данных ик-спектров охарактеризованных образцов штемпельной бумаги;
- оценить состав и структуру штемпельных бумаг по их ик-спектрам;
- определить спектральные параметры, по которым различаются листы;
- выявить спектральные характеристики, которые связаны с сортом бумаги;
- выявить характеристики, которые отражают изменения во времени в период 1830–1890-х гг.

Важность получения спектральной информации для этих бумаг заключается в том, что данная коллекция является достаточно представительным множеством русских бумаг, произведенных в период 1830–1896 гг. База данных по спектрам 601 бумажного листа может быть использована для идентификации неизвестной бумаги по близости спектров. Такая оценка возможна в связи с тем, что ик-спектр — это объективная и уникальная информация для каждой бумаги. Уникальность связана как с многообразием самих целлюлозных волокон, которые использовали в этот период, так и с разнообразием композиционных добавок, спецификой технологии в каждом конкретном случае.

ИЗМЕРЕНИЕ

ик-спектры отражения регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре *ALPHA* фирмы *Bruker* (Германия) с разрешением 4 см^{-1} , в диапазоне частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ и расстоянием между точками $\approx 1,5\text{ см}^{-1}$. При расчете спектров была использована функция аподизации: трехчленная функция Блэкмана-Харриса (*Blackmann Harris (вн)*) [8]. Спектры отражения бумаги зависят как от структуры целлюлозных волокон, типа добавок и их содержания, так и от свойств поверхности.

Использование спектрометра *Alpha* с приставкой на отражение *A241/D QuickSnap™ Reflection module* (рис. 1, а) позволяет получать инфракрасные спектры бумаги без предварительной подготовки образца, измеряя спектры отражения света непосредственно от поверхности бумаги. После регистрации фонового спектра с помощью специального зеркала бумага прислоняется к входному отверстию прибора, и происходит измерение спектра отражения (рис. 1, б). При регистрации спектров существует возможность использовать отверстия разных размеров, т.е. измерять различные по площади фрагменты бумаги. Наименьшее отверстие диаметром около 5 мм позволяет записывать спектры с небольших участков бумажного листа, которые свободны от чернил, красок и загрязнений. Для уменьшения шума спектр регистрируется в течение 3 мин, что соответствует 128 усреднениям.

Какие преимущества имеет ик-Фурье спектроскопия? Во-первых, запись спектра происходит быстро, так как одновременно измеряется интенсивность света на всех частотах. Во-вторых, в отличие от дисперсионных приборов, ик-Фурье спектрометры дают точное волновое число, что позволяет переносить найденные условия расчета параметров полос на спектры, полученные на других ик-Фурье спектрометрах [8, 12].

ИК-СПЕКТРЫ БУМАГИ

На рис. 2 показаны инфракрасные спектры поглощения различных образцов бумаги. Представленные на рисунке спектры были получены путем пересчета спектров отражения листов в спектры поглощения с помощью применения математической функции Кубелки-Мунка [11, с. 308]. Именно спектр поглощения может быть использован для расчета параметров, так как интенсивность поглощения прямо пропорциональна концентрации компонента.

В силу сложности структуры целлюлозы, ик-спектр бумаги из хлопковых волокон без добавок и наполнителей в среднем ик-диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ представляет собой сумму свыше 50 полос поглощения макромолекулы целлюлозы, которые в ряде случаев сильно перекрываются друг с другом, что можно видеть на рис. 2 (черная кривая). Ранее

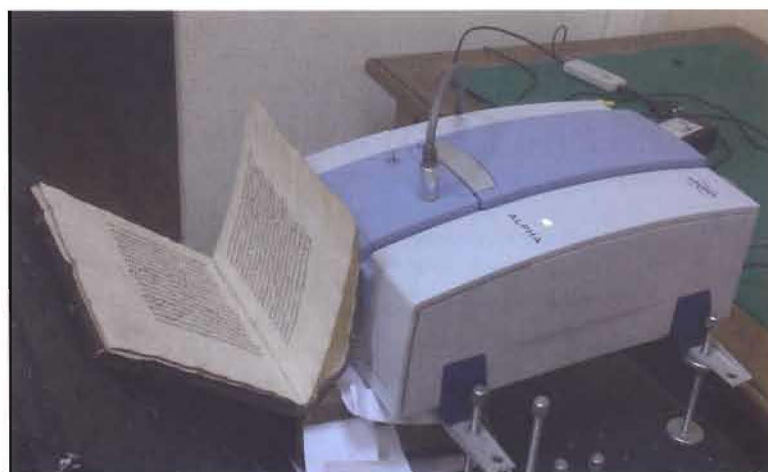
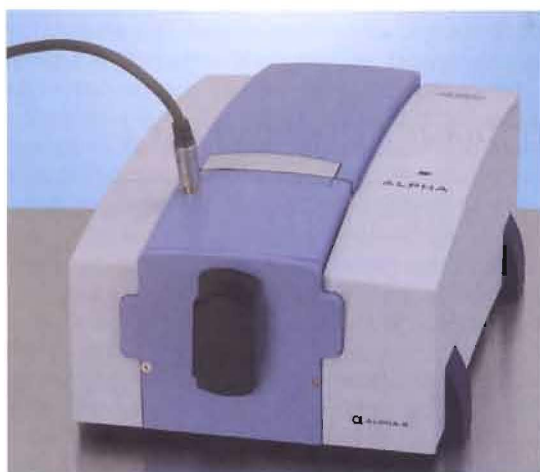


Рис. 1. ИК-Фурье спектрометр Alpha фирмы Bruker с приставкой A241/D QuickSnap™ Reflection module; а — регистрация фонового спектра с помощью специального зеркала; б — регистрация спектра отражения листа, прислоненного к отверстию прибора

была разработана программа, позволяющая раскладывать спектр на отдельные полосы поглощения и использовать наиболее информативные из них для оценки структуры целлюлозы [4, 13].

Так как бумага является многокомпонентным материалом, то ик-спектр бумаги есть сумма ик-спектров каждого компонента, если допустить, что нет сильного взаимодействия между составляющими бумагу веществами. На рис. 2 также можно видеть ик-спектры бумаги из 100% белой сульфитной целлюлозы, белой льняной бумаги с наполнителем-мелом и бумаги, содержащей лигнин и каолин. В представленных на рисунке спектрах отмечены как полосы поглощения лигнинового полимера, так и полосы добавок — мела и каолина. Использование характерных полос каждого компонента позволило детально исследовать спектры образцов бумаги, произведенной ручным и машинным способами на русских фабриках в XIX в., а также эталонных бумаг.

Анализ ик-спектров 601 образца штемпельной бумаги показал, что исследованные листы различаются по степени упорядоченности целлюлозы, содержанию лигнина и гемицеллюлоз, концентрации каолина, животного клея, количеству и состоянию функциональных групп. Также по спектрам отражения выявлены различия в уровне рассеяния, в глубине проникновения света, в шероховатости поверхности исследованных листов. Отметим, что многие перечисленные характеристики связаны между собой.

целлюлозные волокна. СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Основой бумаги являются целлюлозные волокна. Целлюлоза — полупорядоченный полимер, макромолекулы которого могут иметь конформацию *ц1* в природной целлюлозе или *ц11* в мерсеризованном или регенерированном образце. В то же время макромолекулы каждой конформации могут образовывать упорядоченные и неупорядоченные области. Схематично организацию цепей макромолекул целлюлозы одной конформации можно представить как чередование упорядоченных и неупорядоченных областей, как показано на рис. 3.

Различные типы волокон отличаются друг от друга по содержанию упорядоченных и неупорядоченных областей, их размерам и распределению. Например, методом рассеяния рентгеновских лучей было показано, что хлопковая целлюлоза имеет большую степень кристалличности по сравнению с древесными целлюлозами, размеры кристаллитов в хлопковой целлюлозе ($210 \times 70 \text{ \AA}$) значительно превышают подобные размеры в волокнах древесной целлюлозы ($40 \times 30 \text{ \AA}$) [19].

По данным ик-Фурье спектроскопии, как метода, чувствительного также к неупорядоченным областям полимера, для большинства природных волокон, которые не подвергались, например, сильным щелочным обработкам, надмолекулярная структура целлюлозы описывается тремя параметрами. Это

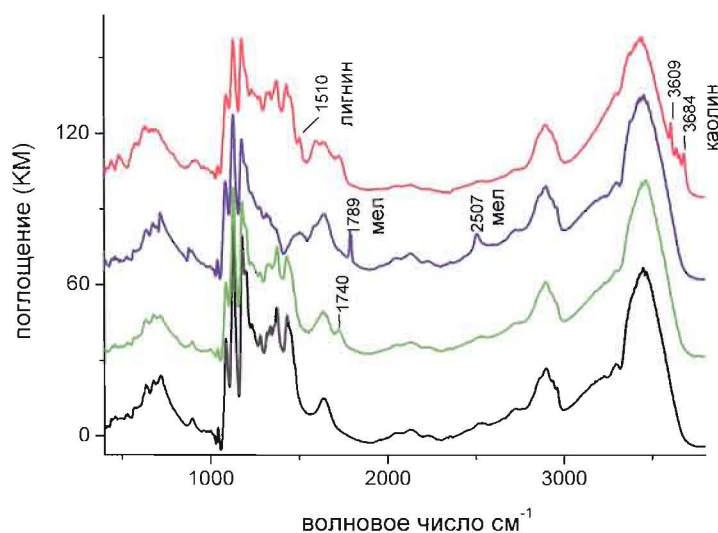


Рис. 2. ик-спектры: белой хлопковой бумаги (черный), бумаги из 100%-й белой сульфитной целлюлозы (зеленый), белой льняной бумаги с наполнителем-мелом (синий), бумаги, содержащей лигнин и каолин (красный)



Рис. 3. Схематичное представление структуры полупорядоченного полимера одной конформации

следующие параметры: относительное содержание областей упорядоченной и неупорядоченной природной целлюлозы $ц_1$, неупорядоченной целлюлозы $ц_2$ (аморфной фазы) [3, 4, 13].

Данные молекулярной спектроскопии на основе исследования более 1000 целлюлозных образцов разного происхождения показали, что содержание упорядоченных областей природной целлюлозы в различных волокнах варьируется в пределах 10–85%. Для хлопковых волокон, например, относительное содержание упорядоченных областей природной целлюлозы лежит в пределах 55–70%. В выделенных из древесины целлюлозах упорядоченных областей не больше 35%, а содержание аморфных областей высоко и составляет около 50%. Различные химические и физические воздействия: делигнификация, отбелка, размол, гидролиз, старение и другие процессы приводят к изменению структуры целлюлозы, что проявляется в ик-спектрах через увеличение одних полос поглощения и уменьшение других полос. Именно эти чувствительные полосы поглощения целлюлозы и используются при расчете параметров надмолекулярной структуры целлюлозы. Подчеркнем, что были найдены хорошие корреляции между значениями параметров надмолекулярной структуры целлюлозы и характеристиками макросвойств волокон и бумаги [4].

На основе вышесказанного можем сделать вывод, что значения структурных параметров целлюлозы могут быть использованы для определения происхождения волокон, способа их обработки, для предсказания макропараметров.

СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЭТАЛОННЫХ БУМАГ. РАЗЛИЧИЕ В СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ

Для проверки корректности использования ик-спектроскопии отражения анализировались инфракрасные спектры эталонных образцов бумаги, изготовленных в 1960-е гг. Эти бумаги имели определенный состав, т.е. для них были известны типы волокон, добавки и их концентрации.

Были исследованы следующие бумаги:

- бумага из 100%-й белой сульфитной целлюлозы без добавок;
- бумага из 100%-й белой сульфатной целлюлозы без добавок;
- бумага из 100%-й белой хлопковой целлюлозы без добавок;
- бумага из 100%-й белой льняной целлюлозы без добавок;
- бумага из 100%-й белой льняной полумассы с добавлением 2% канифоли и 2% сернокислого глинозёма;
- бумага из 100%-й белой льняной полумассы без проклеивающих веществ с добавлением 25% каолина;
- бумага из 100%-й белой льняной полумассы без проклеивающих веществ с добавлением 40% мела;
- бумага из 100%-й белой льняной полумассы без проклеивающих веществ с добавлением 10% двуокиси титана.

По ик-спектрам перечисленных эталонных бумаг оценивалась степень упорядоченности целлюлозы волокон, составляющих бумагу. Для расчета этого структурного параметра по спектрам отражения для этих же образцов бумаги

были измерены ик-спектры поглощения. Для получения спектров поглощения образцы готовились в виде тонких таблеток весом не более 300 мг и диаметром 13 мм, и после измерения спектров производилась оценка параметров надмолекулярной структуры целлюлозы. На рис. 4 представлена линейная зависимость между значением интенсивности полосы валентных колебаний CN -связей целлюлозы (параметр $I(CN)$), рассчитанной по спектрам отражения эталонных бумаг, и относительным содержанием упорядоченных областей природной целлюлозы, оцененным из ик-спектров поглощения для этих же образцов. На рисунке можно видеть, что имеется хорошая корреляция между этими параметрами для бумаг, сделанных из различных волокон: хлопковых, льняных, белых древесных сульфатных и сульфитных. Представленная на рис. 4 калибровочная прямая может быть использована для быстрой оценки степени упорядоченности целлюлозы волокон по ик-спектрам отражения бумаги.

Таким образом, данная зависимость показывает, что по спектрам отражения, записанным на спектрометре $ALPHA$ с приставкой на отражение $A241/D$ QuickSnap™ *Reflection module*, можно оценивать структурные параметры целлюлозы и с достаточно высокой вероятностью определять тип волокон.

СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ БУМАГ РУЧНОГО ОТЛИВА XIX В.

Корректность количественной оценки структуры целлюлозы была проверена на трех образцах русской бумаги ручного отлива XIX в. Использование калибровочной прямой, представленной на рис. 4, позволило по ик-спектрам отражения данных бумаг рассчитать степень упорядоченности целлюлозы в волокнах, из которых были сделаны образцы бумаги ручного отлива. Известно, что подобные бумаги XIX в. изготавливались из волокон хлопка, льна и пеньки. Таким образом, с уверенностью можно сказать, что все три образца являются тряпичными бумагами. На рис. 5 представлена диаграмма, где для эталонных бумаг (красные полосы) и бумаги ручного отлива (синие полосы) показаны значения степени упорядоченности целлюлозы. ик-спектры отражения были измерены в нескольких местах листов, что позволило оценить их однородность. На рис. 5 для трех листов (номера 1, 2 и 3) представлено значение структурного параметра целлюлозы для двух мест листа (отсюда повторение номеров). На рисунке видно, что во всех случаях степень упорядоченности у листов ручного отлива близка к степени упорядоченности льняной целлюлозы и ниже степени упорядоченности хлопковой целлюлозы. Можно отметить, что для бумаг под номерами 1 и 3 наблюдаются незначительные различия в значениях этого параметра, оцененные для двух мест листа. Отсюда можно сделать предположение, что данные бумаги сделаны из льняных волокон. В тоже время образец под номером 2 показал значительный разброс по степени упорядоченности целлюлозы в двух местах листа, т.е., в одном случае этот параметр приближается к упорядоченности хлопковой целлюлозы, а в другом месте этого же листа данный параметр соответствует упорядоченности льняной целлюлозы. Предполагаем, что данный лист (№ 2) составлен из смеси льняных и хлопковых волокон.

Таким образом, можно отметить: значения степени упорядоченности целлюлозы волокон бумаг ручного отлива указывают на то, что образцы сделаны из льняных и хлопковых волокон. Эти данные согласуются с тем, что исследованные образцы бумаги являются тряпичными бумагами.

СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ВОЛОКОН ШТЕМПЕЛЬНЫХ БУМАГ

Были проанализированы ик-спектры отражения штемпельных бумаг. Применение обсуждаемой выше калибровочной прямой (рис. 4) позволило вычислить параметр «степень упорядоченности целлюлозы». Для примера, на диаграмме рис. 6

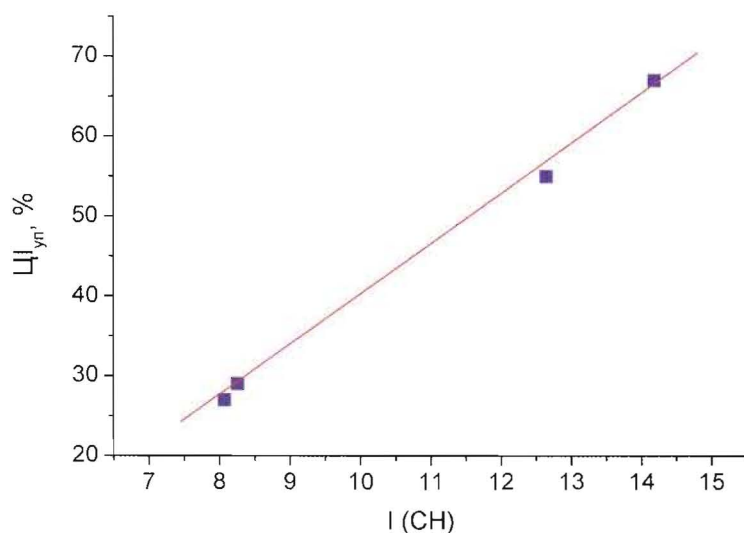


Рис. 4. Линейная зависимость между степенью упорядоченности природной целлюлозы в спектрах поглощения бумаг и интенсивностью полосы в спектрах отражения этих же образцов; 1) бумага из 100%-й беленой сульфитной целлюлозы без добавок; 2) бумага из 100%-й беленой сульфатной целлюлозы без добавок; 3) бумага из 100%-й беленой хлопковой целлюлозы без добавок; 4) бумага из 100%-й беленой льняной целлюлозы без добавок

представлены значения степени упорядоченности целлюлозы 15 листов, изготовленных на 9 фабриках. На рис. 6 для каждого листа, кроме его порядкового номера, имеется информация о дате использования данной бумаги, а также о номере бумаги. Номер бумаги являлся характеристикой качества. Судя по датам использования документов, представленные бумаги были произведены в период времени с 1840 по 1890 гг. На этом же рисунке для сравнения показаны значения параметра упорядоченности целлюлозы для эталонных бумаг (красные полосы).

На рис. 6 можно видеть, что степень упорядоченности целлюлозы для 15 представленных листов бумаги лежит в пределах 15–65%. Можно отметить, что большие значения этого структурного параметра — 40–64% — у листов, изготовленных до 1855 г. Известно, что в это время бумагу производили ручным способом и использовали тряпичные волокна. Для представленных листов, изготовленных в 1840–1855 гг., не был указан номер бумаги.

Данные рис. 6 показывают, что у листов одной фабрики наблюдается различие в степени упорядоченности целлюлозы. Например, два образца 517 и 519 Великосельской фабрики князей Гагариных с датой использования 1851 и 1855 гг. имеют совершенно одинаковый сюжет штемпеля, но по степени упорядоченности целлюлозы эти образцы отличаются. Так, для образца 517 доля упорядоченных областей природной целлюлозы составляла 62,3%, что выше, чем у льняной целлюлозы, а у образца 519 это значение меньше, чем у целлюлозы эталонной льняной

бумаги, и равно 50,3%. Можно предположить, что образец 517 составлен из смешанного сырья — волокон льна и хлопка, а лист 519 изготовлен, в основном, из льняных волокон.

На рис. 6 можно видеть, что для листов более позднего изготовления (после 1860 г.) значение степени упорядоченности целлюлозы ниже и варьируется в пределах 17–54%. На штемпелях этих бумаг, датированных 1860–1880 гг., имеется информация о номере бумаги: бумаги 5, 6, 5, 7 и 8 номеров. Например, образец 491 (Угличской фабрики компания) — это бумага 5 номера. Степень упорядоченности целлюлозы ($CI_{уп} = 46,5\%$) образца 491 немного ниже этого параметра для льняных волокон. Образец 492 имеет другой штемпель по сравнению с образцом 491, номер этой бумаги — 8. Степень упорядоченности целлюлозы образца 492 ($CI_{уп} = 17\%$) ниже этого параметра для беленой сульфатных волокон. Подчеркнем, что в спектрах образца 492 присутствует характерная полоса поглощения лигнина, что подтверждает наличие в этой бумаге древесных волокон.

Рассмотрим образцы 580, 591, 594 и 598. Эти листы изготовлены на фабрике Демидова в Вязниках. Образец 580 имеет дату использования — 1880 г. Данные бумаги — разных номеров: 5, 6, 5 и 7. Как можно видеть на рис. 6, для образца 580 с 5 номером бумаги степень упорядоченности целлюлозы равна 51%, что близко к значению этого параметра у льняной целлюлозы. Степень упорядоченности целлюлозы листа 594, имеющего номер бумаги 6,5, равна 38%, что значительно ниже, чем у льняной целлюлозы. Листы

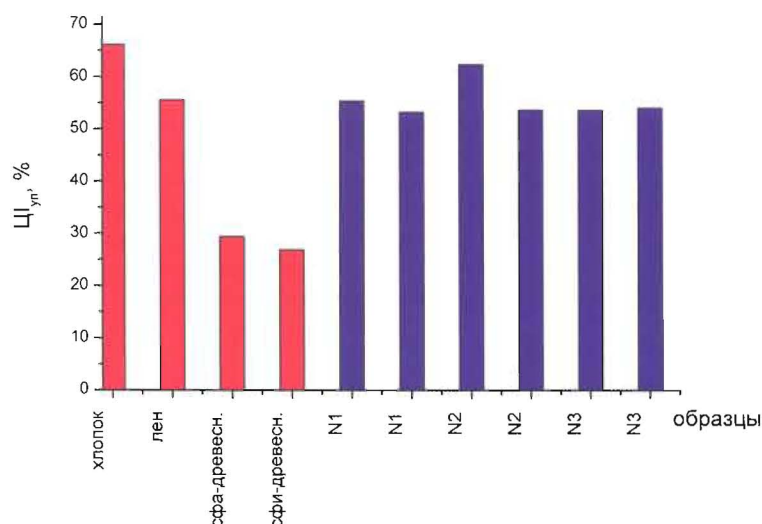


Рис. 5. Структурный параметр целлюлозы волокон образцов эталонных бумаг (бумага из 100%-й беленой хлопковой целлюлозы без добавок; бумага из 100%-й беленой льняной целлюлозы без добавок; бумага из 100%-й беленой сульфатной целлюлозы без добавок; бумага из 100%-й беленой сульфитной целлюлозы без добавок) и бумаг ручного отлива, измеренных в двух местах (№ 1, 2 и 3)

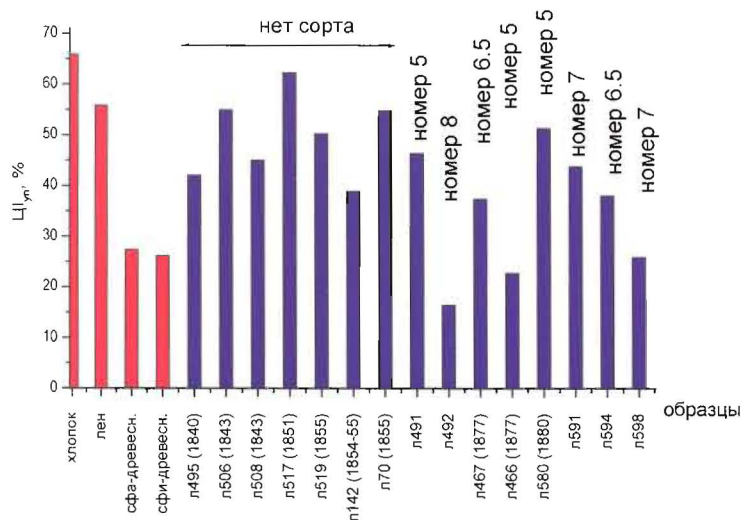


Рис. 6. Степень упорядоченности целлюлозы волокон эталонных бумаг (бумага из 100% беленой хлопковой целлюлозы без добавок; бумага из 100% беленой льняной целлюлозы без добавок; бумага из 100%-й беленой сульфатной целлюлозы без добавок) и целлюлозы волокон образцов штемпельных бумаг: лист 495 — Ужурдская фабрика Басканова (Басканов) (1840); листы 506, 508 — Ужурдская фабрика Басканова (Турчанинов) (1843); листы 517 (1851) и 519 (1855) — Великосельская фабрика князей Гагариных; лист 142 — Царскославянская фабрика Роджерса (Rogers) и Рейнера (Rayner) (1854–55); лист 70 — Императорская Петергофская бумажная фабрика (1855); листы 491 и 492 — Угличской фабрики компания; лист 467 — Адищевская фабрика Щенкодина (1877); лист 466 — Мирновский завод (1877); листы 580 (1880), 591, 594, 598 — фабрика Демидова в Вязниках

591 и 598 — это бумаги 7 номера, но по структуре целлюлозы они различаются: степень упорядоченности листа 591 равна 44%, а листа 598 — 26%. Отметим, что у листа 598 этот параметр близок к степени упорядоченности целлюлозы в волокнах сульфатной беленой древесной целлюлозы. Несмотря на то, что на штемпеле указан один и тот же номер бумаги, при изготовлении образца 598 использовали древесные волокна, а для производства листа 591, вероятно, брали и древесные, и тряпичные волокна.

Таким образом, параметр «степень упорядоченности целлюлозы» позволяет говорить о происхождении волокон (лен, хлопок, древесные целлюлозы), которые использовали при производстве штемпельных бумаг. Анализ данных показал, что образцы производства 1840–1860-х гг. имеют степень упорядоченности, близкую к значению этого параметра у льняных волокон, а в некоторых случаях показывают промежуточное значение между структурным параметром для льняной и хлопковой целлюлоз. Таким образом, у нас есть основания предполагать, что в состав этих образцов входят льняные волокна, в ряде случаев смешанные с хлопковыми. Для бумаг более позднего производства значение степени упорядоченности ближе к этому параметру для древесной целлюлозы, т.е. можно сделать вывод о присутствии древесных волокон в составе листов. Выявлено, что повышение сорта по данным спектроскопии, в основном, связано с уменьшением степени упорядоченности целлюлозы.

состав волокон (лигнин и гемицеллюлозы)

Наряду с целлюлозой, волокна могут содержать полимерные вещества — лигнин, гемицеллюлозы, а также экстрактивные вещества, воду и другие компоненты. В древесине содержится около 50% целлюлозы. При получении целлюлозы из древесины во многих случаях происходит неполное удаление лигнина, гемицеллюлоз и других веществ. Присутствие лигнина, так же, как и гемицеллюлоз, влияет на свойства волокон. Так, например, такое известное явление, как реверсия белизны бумаги, часто связывают с наличием в образцах остаточного лигнина и гексенурановых кислот.

лигнин

Больше всего лигнина содержится в древесине, где концентрация этого полимера составляет от 20 до 30%. В зависимости от типа обработки, количество остаточного лигнина в древесных

волокнах может быть высоко. На рис. 7 представлен ик-спектр бумаги в области частот 1480–1800 см⁻¹. Присутствие лигнина можно легко определить по наличию характеристической полосы поглощения колебаний ароматического кольца этого полимера при 1510 см⁻¹, которая традиционно используется для оценки содержания нативного и остаточного лигнина в волокнах по колебательным спектрам [5, 6, 14]. Наличие данной полосы поглощения лигнина в спектрах бумаг позволяет говорить о том, что при производстве данной бумаги были использованы древесные волокна. Вместе с другими полосами лигнинового компонента она может быть показателем типа лигнина [7, 17], иными словами, можно, например, говорить о том, хвойные или лиственные волокна были использованы.

Анализ ик-спектров отражения штемпельных бумаг показал, что 12 листов из 601 содержат лигнин в большом количестве, т.е. присутствие этой полосы при 1510 см⁻¹ указывает на наличие древесных волокон в этих бумагах.

На рис. 7 показаны спектры поглощения в области частот 1480–1800 см⁻¹ нескольких штемпельных бумаг, волокна которых содержат лигнин. Данные бумаги были изготовлены на 3 фабриках. На рис. 7 можно видеть спектры двух листов (491 и 492) Компании Угличской фабрики. Лист 491 (дата использования — 1862–1867 гг.) не содержит лигнина, а в спектре листа 492 можно видеть интенсивную полосу поглощения лигнина около 1510 см⁻¹. Как уже было отмечено выше, степень упорядоченности целлюлозы листа 492 равна приблизительно 17%, что ниже значения этого параметра для беленой сульфатной древесной целлюлозы. Значения обоих параметров — степень упорядоченности целлюлозы и содержание лигнина — указывают на то, что данный лист сделан полностью из древесных волокон.

Полоса поглощения лигнина с максимумом около 1510 см⁻¹ была обнаружена в ик-спектрах двух листов Нововерской фабрики (образцы 493 и 501). По интенсивности данной полосы можно видеть, что количество лигнина в обоих листах почти одинаковое, в то же время лигнина в них содержится больше, чем в листе 492.

В ик-спектрах образцов 505 и 516 Пушкарнской фабрики также присутствует данная полоса при 1510 см⁻¹. На рис. 7 видно, что интенсивность полосы при 1510 см⁻¹ в спектрах этих образцов почти одинакова, т.е. в данных бумагах содержится одинаковое количество лигнина. Судя по интенсивности полосы, лигнина в этих бумагах содержится приблизительно в 2 раза больше, чем в волокнах бумаги, изготовленной на Нововерской фабрике.

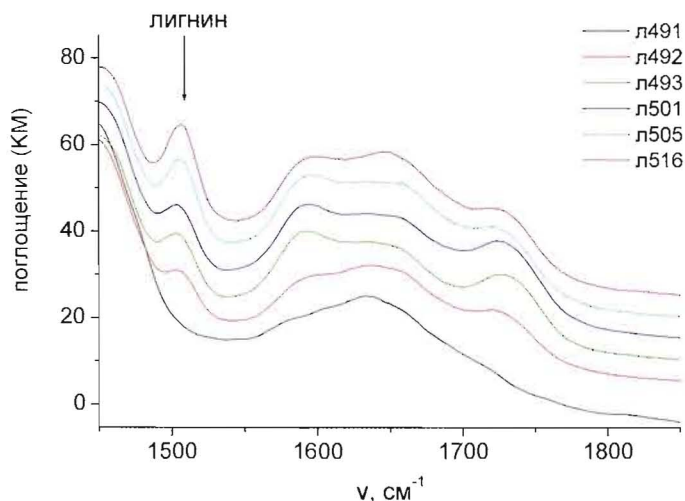


Рис. 7. Полоса поглощения лигнина в ик-спектрах образцов 491 и 492 (Угличской фабрики компания), 493 и 501 (Нововернская фабрика), 505 и 516 (Пушкарская фабрика)

Высокая чувствительность спектрального метода и возможность математической обработки позволяют фиксировать уровень содержания остаточного лигнина даже в отбеленных образцах древесной целлюлозы, где, по данным других методов, его уже не должно быть. Было показано, что можно оценивать тип лигнина и его состояние в древесных волокнах с содержанием лигнина до 2% [1, 2].

ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Содержание гемицеллюлоз в древесине составляет около 25%. В процессе получения целлюлозных волокон во многих случаях происходит частичное удаление гемицеллюлоз и их модификация. Отметим, что структура гемицеллюлоз зависит от обработки, которой подвергались древесные волокна. Так, например, при сульфатной варке древесины происходит отщепление ацетильных групп гемицеллюлоз уже на первой ступени варки. При сульфитной варке древесины не наблюдается столь сильного воздействия на эти группы. Одна из полос поглощения ацетильных групп гемицеллюлоз при 1740 см^{-1} в ик-спектрах волокон позволяет оценивать количество этих групп и может быть показателем типа варки (рис. 8).

На рис. 7 можно видеть, что ик-спектры листов 501, 492, 505, 493, 516, кроме полосы поглощения лигнина, содержат сильную полосу поглощения около 1740 см^{-1} . Предполагаем, что либо при

производстве данных бумаг подмешивали почти необработанные древесные опилки, не подвергая их никакой щелочной обработке, либо применялся сульфитный способ варки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРТА БУМАГИ ПО ПОЛОСАМ ПОГЛОЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Важной характеристикой целлюлозных волокон является содержание в них различных функциональных групп, которые включают несопряженные и сопряженные $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ связи.

Содержание и состояние функциональных групп в волокнах зависит как от их происхождения, так и от условий и длительности хранения. С одной стороны, остаточный лигнин и гемицеллюлозы могут содержать эти группы. С другой стороны, при старении в результате деструкции целлюлозы и других углеводов эти группы могут появляться. Содержание функциональных групп и воды по спектрам поглощения исследованных штемпельных бумаг оценивались, с использованием области частот $1550\text{--}1800\text{ см}^{-1}$.

Установлено, что ик-полосы, лежащие выше 1700 см^{-1} , связаны в основном с колебаниями несопряженной $\text{C}=\text{O}$ связи в карбонильных и карбоксильных группах. Полоса поглощения колебаний $\text{C}=\text{O}$ связи в сопряженных структурах сдвигается в низкочастотную область и может появляться в спектре на частотах 1590 , 1660 и 1690 см^{-1} . Слабая полоса поглощения валентных колебаний

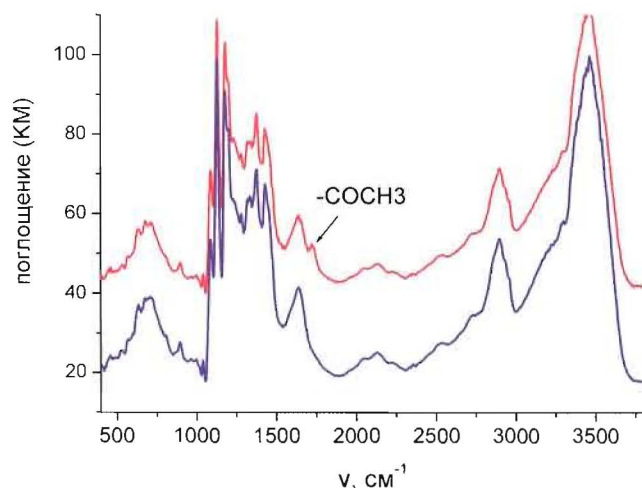


Рис. 8. Молекулярные спектры эталонных бумаг: бумага из 100%-й блененой сульфитной целлюлозы без добавок (красный) и бумага из 100%-й блененой сульфатной целлюлозы без добавок (синий). Стрелкой показана полоса при 1740 см^{-1} колебаний $\text{C}=\text{O}$ связи ацетильных групп гемицеллюлоз древесины

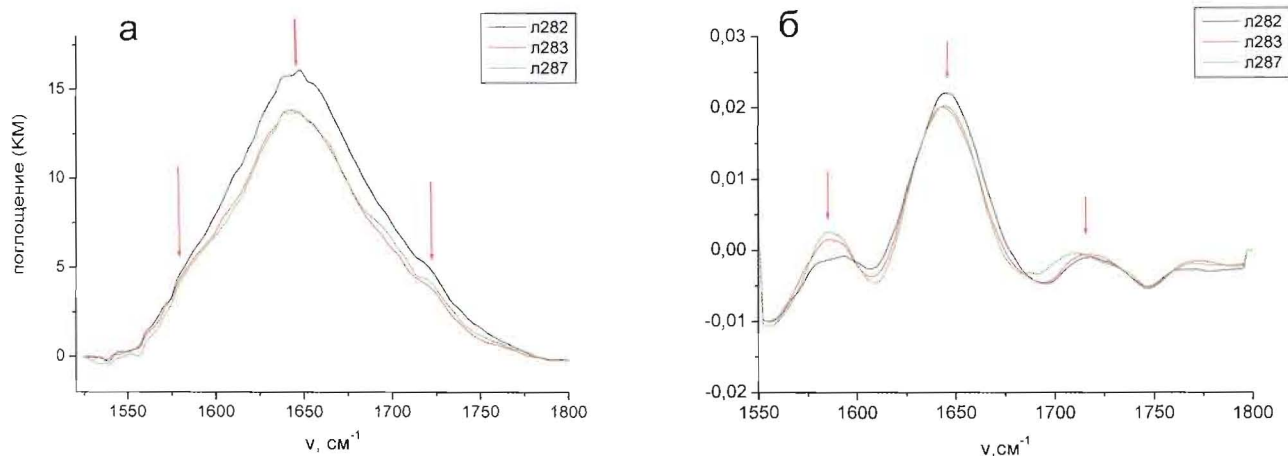


Рис. 9. а — ик-спектры; б — их вторые производные образцов со штемпелем Лальской фабрики Сумкиных (дата использования 1870–1876 гг.): 282 (номер бумаги 4), 283 (номер бумаги 5), 287 (номер бумаги 6) в области поглощения 1500–1800 см^{-1}

связи С=С проявляется в районе частоты 1640 см^{-1} , накладываясь на полосу деформационных колебаний прочно связанной воды при 1635 см^{-1} [15,18].

Рассмотрим область спектра 1550–1800 см^{-1} для трех исследованных бумаг. Было выявлено, что ик-спектры данных бумаг не содержат полосу лигнина при 1510 см^{-1} . Рис. 9, а представляет ик-спектры поглощения трех образцов бумаги, произведенных на Лальской фабрике Сумкиных, в диапазоне характеристичного поглощения функциональных групп 1550–1800 см^{-1} . Данные образцы имели разные номера и датировались 1870–1876 гг. На рис. 9, а показаны спектры листов 282 (номер бумаги 4, 1870 г.), 283 (номер бумаги 5, датирован 1871 г.) и 287 (номер бумаги 6, датирован 1874 г.). По ик-спектрам этих образцов видно, что представленная в данном диапазоне широкая полоса поглощения является сложной, будучи суммой, по крайней мере, трех полос около 1585, 1645 и 1720 см^{-1} , которые отмечены стрелками на рис. 9, а. Можно видеть, что лист 282 имеет самую интенсивную полосу, а образцы 283 и 287 показывают почти одинаковую интегральную интенсивность в данном диапазоне частот.

Для более детального анализа данные спектральные кривые были дважды про дифференцированы в интересующей нас области спектра. На рис. 9, б представлены спектры вторых производных для рассматриваемых образцов бумаги. Спектры вторых производных позволяют более четко увидеть три полосы поглощения с максимумами на частотах 1585, 1645 и 1720 см^{-1} .

Первая из упомянутых полос при 1585 см^{-1} — наименее интенсивная в спектрах образца 282 с номером бумаги 4, а наиболее интенсивная — в образце 287 с номером бумаги 6. На рис. 9, б видим, что интенсивность сигнала при 1580 см^{-1} увеличивается в ряду листов 282, 283 и 287. Поглощение на данной частоте связано с поглощением остаточного лигнина, сопряженных С=О групп в гемицеллюлозах и окисленных фрагментах целлюлозы. В спектрах вторых производных, так же, как в самих спектрах, наиболее интенсивная полоса на частоте 1645 см^{-1} была у листа 282. Отметим, что основную часть излучения в области 1640 см^{-1} поглощают молекулы адсорбированной воды. Таким образом, можно предположить, что лист 282 содержит большее количество воды по сравнению с листами 283 и 287, отражая, вероятно, отличие в структуре и составе целлюлозных волокон. Если рассматривать интенсивность сигнала на частоте 1720 см^{-1} (см. рис. 9, б), то можно отметить сдвиг этой полосы к меньшим волновым числам и незначительное увеличение интенсивности в ряду образцов 282, 283 и 287.

По интенсивностям полос при 1585 и 1720 см^{-1} в спектрах этих трех образцов бумаги Лальской фабрики Сумкиных можно сделать вывод, что бумага 4 номера является самой «чистой» из них, а бумага 6 номера — самой «грязной», так как последний образец содержит больше нецеллюлозных компонентов.

СОСТАВ БУМАГИ

Известно, что свойства бумаги зависят от добавок, которые используют при производстве бумаги. Многие добавки могут быть оценены по ик-спектрам бумаги, так как имеют характеристические полосы поглощения. Так, например, на рис. 10, а представлен инфракрасный спектр эталонного образца — льняной бумаги (малиновая линия) в среднем ик-диапазоне, где лежат полосы основных колебаний макромолекулы целлюлозы. На этом же рисунке представлен спектр льняной бумаги с наполнителем-каолином (синяя линия), содержание которого в данном образце было известно и составляло 25%. Сравнение спектров этих двух бумаг позволяет увидеть полосы поглощения каолина, которые можно использовать для его идентификации и расчета концентрации. Отметим, например, набор четырех полос в диапазоне частот 3600–3700 см^{-1} .

Исследование инфракрасных спектров 601 бумажного листа со штемпелями из коллекции П.А. Картавова показало, что приблизительно в 20% листов (в 112 из 601 образца) был в разном количестве добавлен каолин. В основном, это бумаги, датированные 1860–1890 гг. На рис. 10, б представлены спектры листов с номерами 580, 591, 594 и 598 фабрики Демидова в Вязниках в диапазоне частот 3300–3800 см^{-1} , где появляются полосы поглощения каолина. На рис. 10, б можно видеть, что в спектрах этих бумаг имеются четыре характерные для каолина полосы поглощения в диапазоне частот 3600–3700 см^{-1} . Отметим, что интенсивности этих полос сильно отличаются, т.е. концентрация каолина в четырех представленных бумагах разная. Расчет интенсивности полосы поглощения каолина при 3685 см^{-1} в спектрах упомянутых четырех листов и эталонной бумаги с содержанием каолина 25% позволил оценить содержание каолина в штемпельных бумагах с номерами 580, 591, 594 и 598, которое оказалось приблизительно равно 6, 13, 33 и 1.4%, соответственно. В образце 470 содержание каолина — около 25%.

Одной из добавок, которые использовали в XIX в. при производстве бумаги на русских фабриках, был желатин или животный клей, представляющий собой смесь определенных белков (коллаген)

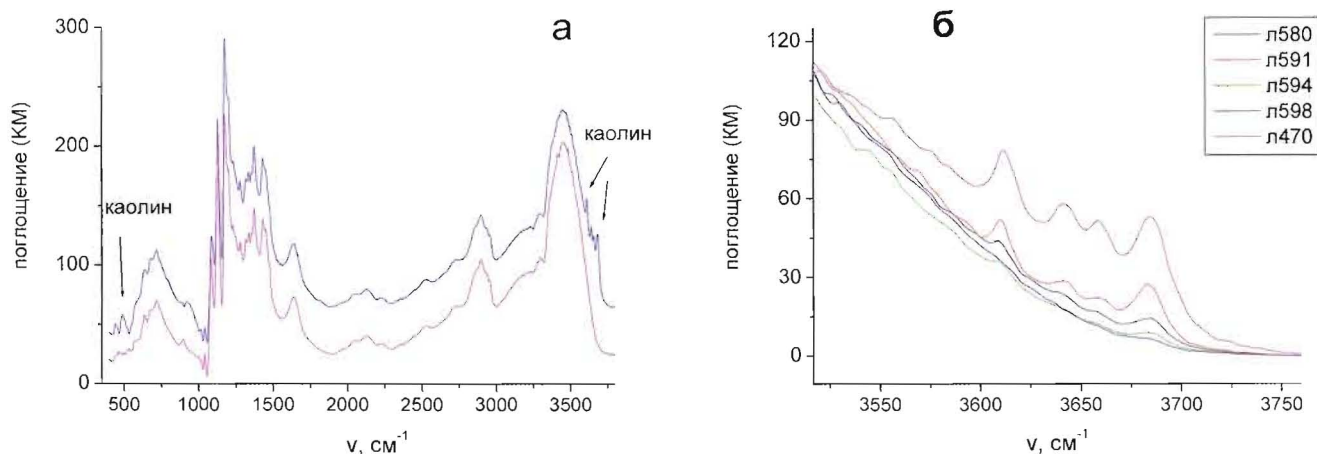


Рис. 10. ик-спектры: а — льняной бумаги без добавок (малиновая) и с наполнителем-каолином (синяя); б — образцов 580 (дата использования 1880 г.), 591, 594 и 598 со штемпелем фабрики Демидова в Вязниках и образца 470 с торговой маркировкой магазина «Мюр и Мерилиз»

в разном состоянии. По ик-спектрам исследованных штемпельных бумаг в 40% образцов был обнаружен желатин в разном количестве и, судя по спектрам, с различной структурой. Эта добавка была выявлена, в основном, в образцах, произведенных в период между 1840 и 1860 гг., когда бумагу еще изготавливали ручным способом. ик-спектры поглощения штемпельных бумаг с добавкой в виде животного клея показаны на рис. 11. Специально отмечены характеристичные полосы поглощения колебаний белковых макромолекул Амид I и Амид II в области $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, которые в данном случае проявляются на частотах 1655 и 1540 см^{-1} . Полоса Амид I (между 1600 и 1700 см^{-1}) в основном связана с валентными колебаниями C=O связи (70–85%) и значительным образом зависит от конформационного состояния скелета белка. Полоса Амид II возникает в результате смешанных колебаний — изгиба NH связи (40–60%) и валентных колебаний CN связи (18–40%) [12, 16].

На рис. 11 показаны ик-спектры двух бумаг Императорской Петергофской бумажной фабрики (образцы 1 и 70), которые датируются 1832 и 1855 гг., соответственно. По интенсивности полосы при 1655 см^{-1} видно, что лист 1 (красная линия) содержит больше желатина, чем лист 70 (зеленая линия). По спектру листа 181 Троицкой фабрики Говарда (синяя линия) можно видеть, что обе полосы Амид I и Амид II менее интенсивны, и полоса Амид I появляется на более высокой частоте около 1670 см^{-1} , отражая различие в структуре животного клея.

Анализ ик-спектров штемпельных бумаг показал, что ни в одном листе не было обнаружено мела. Содержание мела с высокой точностью можно определить по интенсивности неперекрывающихся со спектрами других компонентов полос поглощения мела при 1789 и 2507 см^{-1} (см. рис. 2). Вероятно, мел еще не использовался при производстве бумаги на представленных русских фабриках в период между 1840 и 1890 гг.

выводы

Анализ спектров отражения эталонных бумаг и бумаг ручного отлива XIX в. показал корректность применения ик-Фурье спектроскопии отражения в средней ик-области для оценки структуры целлюлозы волокон, составляющих бумагу.

В результате работы было выявлено, что штемпельные бумаги разных лет производства (1840–1890 гг.) имеют значения степени упорядоченности между значениями данного параметра для древесных и хлопковых волокон. Образцы более раннего производства 1840–1860 гг. имеют степень упорядоченности,

близкую к значению этого параметра у льняной целлюлозы, из чего был сделан вывод о том, что данные листы состоят из льняных волокон, в ряде случаев смешанные с волокнами хлопка. Для ряда бумаг, произведенных в 1860–1890 гг., обнаружено, что значение степени упорядоченности ближе к древесным целлюлозам, т.е. можно говорить об использовании при производстве бумаги древесных волокон. Наличие характеристической полосы поглощения лигнина, обнаруженное в 12 образцах со штемпелями, подтверждает присутствие древесных волокон.

Анализ ик-спектров штемпельных бумаг показал, что животный клей был добавлен приблизительно в половину бумаг, выпущенных до 1860 г., в то время как каолин обнаружен в большинстве бумаг, произведенных после 1860 г.

Установлено, что структурный параметр целлюлозы для бумаг 5 номера близок к этому параметру для льняной целлюлозы. Бумага с номером 8 по этому целлюлозному параметру близка к древесным беленым целлюлозам. Бумаги с номерами 6,5 и 7 показывают промежуточные значения степени упорядоченности целлюлозы между этим параметром для древесной и льняной целлюлозы. Предполагаем, что они сделаны из смеси древесных и льняных волокон. Выявлено, что повышение номера бумаги по данным спектроскопии связано также с увеличением интенсивности нецеллюлозных полос поглощения около 1585 и 1720 см^{-1} .

Результаты исследования показали, что представленный метод анализа исторических бумаг является быстрым, неразрушающим, бесконтактным. Стоит подчеркнуть, что ик-спектры отражения по информативности не уступают классическим инфракрасным спектрам пропускания.

ПРИМЕЧАНИЯ:

¹ Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 12-06-00253а.

² Автор выражает благодарность Д. О. Цыпкину (спбгу), Е. А. Ляховицкому (рнб), И. А. Григорьевой (гэ) и И. А. Литинской (Компания Bruker) за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов.

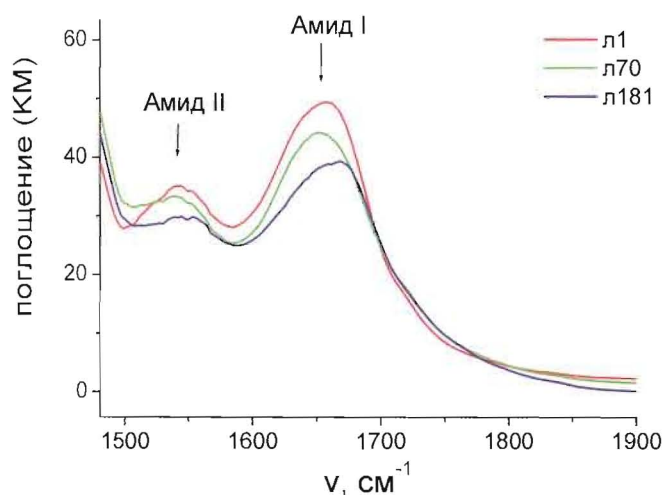


Рис. 11. ик-спектры штемпельной бумаги: листы 1 (красная) и 70 (зеленая) Императорской Петергофской бумажной фабрики и лист 181 (синяя) Троицкой фабрики Говарда.

ЛИТЕРАТУРА:

- Афанасьев Н. И., Личутина Т. Ф., Гусакова М. А., Прокишин Г. Ф., Вишнякова А. Б., Сухов Д. А., Деркачева О. Ю. Оценка содержания и структурных изменений остаточного лигнина и смолы в листенной сульфатной целлюлозе методом ик-Фурье спектроскопии // Журнал прикладной химии.— 2006.— Т. 79.— Вып. 10.— С. 1706–1709.
- Афанасьев Н. И., Прокишин Г. Ф., Личутина Т. Ф., Гусакова М. А., Вишнякова А. П., Сухов Д. А., Деркачева О. Ю. Оценка влияния остаточного лигнина на изменение надмолекулярной структуры сульфатной листенной целлюлозы методом ик-Фурье спектроскопии // Журнал прикладной химии.— 2007.— Т. 80.— Вып. 10.— С. 1695–1698.
- Деркачева О. Ю., Сухов Д. А., Федоров А. В. Изучение влияния процессов светового отбеливания и светового старения на различные виды бумаги с использованием ик-Фурье спектроскопии // Теория и практика сохранения памятников культуры: сб. науч. тр. / рнб.— спб., 2008.— Вып. 22.— С. 18–28.
- Деркачева О. Ю., Сухов Д. А., Хейфец Д. М. Молекулярная спектроскопия как основа экспертной системы различных типов бумаги // Фотография. Изображение. Документ.— спб.: росфото, 2011.— Вып. 2 (2).— С. 66–71.
- Карклинь В. Б., Эйдуз Я. А., Крейцберг З. Н. ик-спектроскопия древесины и ее основных компонент. хii. Спектрохимические корреляции и их приложение к анализу лигнина в древесине // Химия древесины.— 1977.— № 4.— С. 86–90.
- Карклинь В. Б., Эйдуз Я. А., Крейцберг З. Н. ик-спектроскопия древесины и ее основных компонент. хiv. Исследование ик-спектров механических смесей лигнина и холоцеллюлозы березовой древесины // Химия древесины.— 1977.— № 5.— С. 53–59.
- Карманов А. П., Деркачева О. Ю. Применение ик-Фурье спектроскопии для исследования лигнинов травянистых растений // Химия растительного сырья.— 2012.— № 1.— С. 61–70.
- Крылов А. С., Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В. Обработка данных инфракрасной Фурье-спектроскопии: метод. пособие / Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН.— Новосибирск: ифсоран, 2005.— С. 7–8, 22–23.
- Купцов А. Х. Методы колебательной спектроскопии в задачах идентификации материалов и технологий: автореф. дис. ... д-ра. физ.-мат. наук.— М., 2000.— 351 с.
- Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: справочник.— М.: Физматлит, 2001.— 656 с.
- Основы аналитической химии: учебник для вузов: В 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова.— 2-е изд., доп. и перераб.— М.: Высшая школа, 2002.— Кн. 2: Основы химического анализа.— 494 с.
- Пейнтер П., Коуламен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам.— М.: Мир, 1986.— С. 18–20; 220–225.
- Сухов Д. А., Деркачева О. Ю., Федоров А. В., Казанский С. А. Молекулярная спектроскопия как неразрушающий метод изучения структурных изменений в целлюлозосодержащих образцах // Исследования и консервация культурного наследия: материалы научно-практической конференции (Москва, 12–14 октября 2004 г.) / Госниир: Электронный ресурс.— url: <http://art-con.ru/node/934> (дата обращения 01.06.2012).
- Bereben S. A., Rademacher J. P., Sell L. O., Easty D. B. Estimation of Lignin in Wood Pulp by Diffuse Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectrometry // Tappi Journal.— 1987.— Vol. 70.— № 11.— P. 129–133.
- Calvini P., Gorassini A. FTIR — Deconvolution Spectra of Paper Documents // Restaurator.— 2002.— № 23.— P. 48–66.
- Chirgadze Yu. N., Shestopalov B. V., Venyaminov S. Y. Intensities and Other Spectral Parameters of Infrared Amide Bands of Polypeptides in the β - and Random Forms // Biopolymers.— 1973.— Vol. 12.— P. 1337–1351.
- Derkacheva O. Yu., Sukhov D. A. Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy // Modern Polymer Spectroscopy. Macromol. Symp. WILEY-VCH, 2008.— Vol. 265.— № 1.— P. 61–68.
- Garside P., Wyeth P. Polarised ATR-FTIR Characterisation of Cellulosic Fibres in Relation to Historic Artifacts // Restaurator.— 2004.— № 25.— P. 249–259.
- Kotelnikova N. E., Andersson S., Leppanen K., Torkkeli M., Serimaa R. Novel Results on Supramolecular Structure of Cellulose Obtained Using X-ray Scattering // 6th International Symposium «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (St. Petersburg, June 2–6th, 2008): Abstracts.— P. 150–151.
- Lichtblau D., Strlič M., Trafela T., Kolar J., Anders M. Determination of Mechanical Properties of Historical Paper Based on NIR Spectroscopy and Chemometrics — a New Instrument // Applied Physics: A.— 2008.— Vol. 92.— P. 191–195.
- Polovka M., Polovková J., Vizárová K., Kirschnerová S., Bieliková L., Vrška M. The Application of FTIR Spectroscopy on Characterization of Paper Samples, Modified by Bookkeeper Process // Vibrational Spectroscopy.— 2006.— Vol. 41.— Iss. 1.— P. 112–117.