На правах рукописи

Люханова Инна Владимировна

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Петрозаводск - 2019

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физико-технического института Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Петрозаводский государственный университет» (ПетрГУ)

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела, ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» Алёшина Людмила Александровна

Официальные оппоненты

доктор технических наук, профессор кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» Махотина Людмила Герцевна

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) Левин Иван Сергеевич

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Защита состоится «20» февраля 2020 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета Д212.190.06 в Петрозаводском государственном университете по адресу: 185910, Петрозаводск, пр. Ленина, д.33, ауд. 221

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»

Автореферат разослан: « _____ » ____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат физико-математических наук

Пикулев В.Б.

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации:

На сегодняшний день целлюлоза является наиболее распространенным в природе биополимерным материалом, область применения которого расширяется с каждым годом, а имеющиеся запасы при рациональном использовании могут быть неисчерпаемыми.

Наряду с другими биополимерами, целлюлоза в течение последних широкое применение десятилетий находит в целлюлозно-бумажной, химической, текстильной промышленности, В медицине, а также представляет собой один из наиболее перспективных биологических материалов для развития нанотехнологий. Производство наноцеллюлозных волокон и их использование для создания композитных материалов представляется собой новую и перспективную область, что обусловлено высокой прочностью и жесткостью полимерных волокон в сочетании с их способностью к биологическому разложению [1-5].

Интерес к целлюлозе продиктован в первую очередь тем, что она является одним из наиболее популярных и наиболее используемых в индустрии полисахаридов как в своем исходном (природном), так и в измененном виде.

К примеру, бактериальная целлюлоза, получаемая при культивировании различными штаммами бактерий, находит свое практическое применение в пищевой промышленности в качестве добавок для стабилизации продуктов питания, а также в медицине, где бактериальная целлюлоза используется как перевязочный и протезирующий материал с высоким показателем биосовместимости [6, 7]. Авторами работы [6] также было показано, что добавление бактериальной целлюлозы в бумагу повышает ее прочность и долговечность.

К числу перспективных материалов можно отнести нитраты целлюлозы, получаемые из быстро возобновляемых альтернативных источников сырья, таких как мискантус «китайский», плодовые оболочки овса и солома льнамежеумка. Как отмечают авторы работы [8], благодаря своим свойствам, нитраты целлюлозы, полученные из нетрадиционного растительного сырья, могут быть применены в качестве перспективного компонента, например, при изготовлении взрывчатых веществ.

Актуальность данной работы определяется тем, что успешное решение проблемы использования природных полимеров для изготовления инновационных продуктов невозможно без знания ИХ структурных характеристик на надмолекулярном и атомном уровне и анализа влияния сырья, условий синтеза и различного рода внешних воздействий на структурное состояние.

Дифракционные методы и, в частности, рентгенография традиционно используются не только как фундаментальные методы исследования структуры различных объектов, но и как методы, позволяющие корректно рассчитать из дифракционных данных необходимые структурные характеристики и контролировать их изменения в процессе получения новых материалов на основе целлюлозы.

Не менее актуальной задачей в настоящее время является сравнение и обобщение результатов рентгенографических исследований структуры целлюлозы различного происхождения с целью расширения представлений о ее структурной организации и установления закономерностей связи между физическими свойствами и структурным состоянием.

Цель работы: определение характеристик надмолекулярной и атомной структуры природной (растительной и древесной), бактериальной и технической целлюлозы, изучение изменений структуры указанных объектов под воздействием механоактивации и при насыщении водой, а также построение на основе рентгенографических данных компьютерной модели нитрата целлюлозы, синтезированного из растительного сырья.

Задачи исследования:

- 1. Получение рентгеновских дифракционных картин в геометрии на просвет и отражение.
- Уточнение атомной структуры и расчет характеристик надмолекулярного строения исследуемых образцов целлюлозы, полученной из различного исходного сырья, с целью изучения влияния условий синтеза на структурные характеристики.
- 3. Исследование влияния степени помола на структурные характеристики древесной массы.
- Исследование влияния процесса насыщения водой на молекулярную и надмолекулярную структуру образцов хлопковой и хвойных технических целлюлоз.
- 5. Расчет характеристик ближнего порядка методом Уоррена-Финбака для аморфно-кристаллических объектов.
- 6. Построение компьютерной модели атомно-молекулярной структуры нитрата целлюлозы, синтезированного из мискантуса «китайского».

Объекты исследования: бактериальная, хлопковая, льняная целлюлоза; целлюлоза мискантуса «китайского» и плодовых оболочек овса, а также техническая, гидротропная и нитраты целлюлозы, полученные на их основе; древесная масса разной степени помола; хвойная беленая и небеленая сульфатная целлюлоза; хвойная небеленая бисульфитная целлюлоза; целлюлоза II, полученная в результате процесса мерсеризации.

Образцы для исследований были предоставлены лабораторией биоконверсии Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (г. Бийск), лабораторией химии растительных полимеров Института Химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар), а также целлюлозно-бумажными предприятиями ОАО «Кондопога», ОАО «Светогорск», ОАО «Группа Илим», ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК».

дифракционных Метолы исследования: методики исследований аморфных и аморфно-кристаллических полимерных материалов; метод рентгенограмм полнопрофильного анализа поликристаллов (метод Ритвельда); методики расчета степени кристалличности и размеров областей когерентного рассеяния; методика обработки данных рентгенографического эксперимента аморфных материалов для расчета характеристик ближнего порядка: радиусов и размытия координационных сфер, координационных чисел (метод Уоррена-Финбака); построение компьютерных моделей атомномолекулярной структуры аморфных объектов (с использованием программы HyperChem8, лицензионный вариант).

Научная новизна работы заключается в том, что:

- 1. Охарактеризовано надмолекулярное строение и атомная структура хвойной целлюлозы различного происхождения, древесной массы разной степени помола, мискантуса «китайского» и целлюлоз на его основе;
- Рассчитаны количественные характеристики ближнего порядка (координационные числа, радиусы координационных сфер) образцов древесной массы разной степени помола, нитрата целлюлозы, и предложена модель атомной структуры нитрата целлюлозы, синтезированного из мискантуса «китайского»;
- Предложена и реализована методика исключения вклада, вносимого молекулами воды в дифракционную картину рассеяния образцами хлопковой, сульфатной и бисульфитной целлюлозы, насыщенной водой, позволяющая оценить характер внутримолекулярных изменений.

Положения, выносимые на защиту:

- Кристаллографические данные и характеристики надмолекулярной структуры (степень кристалличности, размер и форма элементарной фибриллы) хлопковой, льняной, технических хвойных целлюлоз различного происхождения, древесной массы разной степени помола, мискантуса «китайского» и технических и гидротропных целлюлоз на его основе.
- Характеристики ближнего порядка (радиусы и размытия координационных сфер, координационные числа) аморфной составляющей образцов древесной массы различной степени помола, и образцов нитрата целлюлозы на основе мискантуса «китайского».
- Методика исключения вклада, вносимого молекулами воды в дифракционную картину рассеяния образцами хлопковой, хвойной беленой сульфатной и небеленой бисульфитной целлюлозы, насыщенной водой.
- Модель атомно-молекулярного строения областей ближнего упорядочения нитрата целлюлозы, полученного из мискантуса «китайского».

Теоретическая значимость работы заключается в расширении представлений об атомной и надмолекулярной структуре и степени кристалличности технических целлюлоз, синтезированных различными методами из различного природного сырья, в частности из сырья, быстро воспроизводимого в природе; в рассмотрении вопросов влияния на указанные характеристики способов варки и механо-химического воздействия, а также в том, что показаны возможности построения атомно-молекулярных моделей сложных молекулярных объектов с некристаллографической симметрией молекулы.

Практическая значимость работы: уточнение и систематизация структурных характеристик различных видов технической целлюлозы имеет большое практическое значение для оптимизации процессов производства, а также для получения новых перспективных материалов на основе целлюлозосодержащих объектов. Результаты диссертационной работы переданы в Лабораторию химии растительных полимеров Института химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) и в ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН) (г. Бийск).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует: пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»; пункту 5 «Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения» и пункту 7 «Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния» паспорта специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Апробация: Результаты, диссертационной изложенные В работе, обсуждались следующих конференциях: докладывались И на Ш-й Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (г. Барнаул, 2007); I и II Всероссийской научной конференции «Молодежь и наука на севере» (г. Сыктывкар, 2008 и 2013 гг.); IV, V, VII и VIII Международной конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, 2008, 2009, 2011 и 2012 гг.); V Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» (г. Сыктывкар, 2008); IV и V Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (г. Барнаул, 2009 и 2012); I конференции серии ChemWasteChem «Химия и полная переработка биомассы леса» (г. Санкт – Петербург, 2010); II Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2012); I Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2012); I конференции студентов, магистров, аспирантов, молодых ученых и преподавателей «Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты» (г. Пермь, 2017); VIII-й Международной научно-практической конференции «Еигореаn Research» (г. Пенза, 2017); I Международной научно-практической конференции «Сиреаn Research» (г. Пенза, 2017); I Международной научно-практической конференции «Сиреаn Research» (г. Пенза, 2017); I Международной научно-ирактической конференции «Фундаментальные и прикладные научные исследования» (г. Самара, 2017); XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (г. Бийск, 2019).

Публикации: основные результаты диссертационной работы изложены в 8 научных статьях, опубликованных в научных изданиях, включенных на момент опубликования в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации 156 страниц, включая 78 рисунков и 34 таблицы. Список литературы включает 152 наименования на 14 страницах.

Личный вклад автора состоял в подготовке проведении И рентгенографических исследований; выполнении расчетов параметров надмолекулярной структуры аморфно-кристаллических образцов целлюлозы, расчете характеристик ближнего порядка аморфных образцов целлюлозы; в постановке и проведении компьютерного эксперимента: построение моделей структуры исследуемых целлюлозосодержащих атомно-молекулярной объектов, интерпретации полученных экспериментальных данных; написании статей, публикаций и докладов научных конференций; написании текста диссертационной работы.

Основное содержание работы

Во введении приводится обоснование актуальности темы работы, цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость исследования, научная новизна полученных результатов.

Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены достижения и проблемы исследований структурного состояния целлюлозы различного происхождения и компьютерных экспериментов по построению трехмерных моделей атомномолекулярной структуры аморфной целлюлозы.

Глава 2. Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных.

В данной главе кратко охарактеризованы методы синтеза исследуемых образцов. В применении к целлюлозным объектам изложены: теоретические основы метода полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метода Ритвельда) и метода Финбака-Уоррена; методики расчета характеристик надмолекулярной структуры (метод Руланда для расчета степени кристалличности и метод Шеррера для расчета размеров блоков мозаики), а также методика построения атомно-молекулярной структуры аморфных объектов на основе целлюлозы с последующей геометрической оптимизацией, минимизацией энергии, релаксацией методами Полака-Рибьера и молекулярной динамики в программе HyperChem8 (лицензионный вариант).

Глава 3. Результаты исследования кристаллической составляющей целлюлозы.

3.1. Рентгенографические исследования структурного состояния целлюлозы.

В данном разделе приводятся результаты определения из рентгенографических данных характеристик надмолекулярной и атомной структуры исследованных образцов целлюлозы.

3.1.1. Бактериальная целлюлоза

Исследовались гель-пленки бактериальной целлюлозы, синтезированные с использованием симбиотической культуры Medusomyces gisevii на трех различных средах: синтетической сахарозной; ферментативного гидролизата мискантуса; гидролизата крахмала.

На Рисунке 1 представлены типичные рентгенограммы образца гельпленки бактериальной целлюлозы, синтезированной на синтетической сахарозной среде.

Методом Ритвельда установлено, что бактериальная целлюлоза по структуре соответствует триклинной целлюлозе Ia.

Расчет степени кристалличности (СК) показал, что для всех образцов она лежит в интервале от 89 до 95%. Максимальным значением СК характеризуется бактериальная целлюлоза, синтезированная на мискантусе.

Установлено, что 1) при близкой форме поперечного сечения элементарных фибрилл, расположенных перпендикулярно поверхности образцов, форма поперечного сечения элементарных фибрилл, параллельных поверхности образцов, заметно зависит от питательной среды (вставка на Рисунке 1 б), при этом максимальный размер ОКР (70 Å) элементарных фибрилл в направлении оси молекулы не зависит от питательной среды;



Рисунок 1 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцом гель-пленки БЦ, синтезированной на сахарозной среде; а – геометрия на отражение; б – геометрия на прохождение. Показаны схемы поперечного сечения (здесь и далее начало координат расположено в центре фибриллы).

2) поперечные сечения ОКР бактериальной целлюлозы, синтезированной на мискантусе, имеют форму практически правильного шестиугольника (вставка на Рисунке 1б), что является наиболее предпочтительным для практического использования.

3.1.2. Целлюлоза хлопкового и льняного волокна

Методом Ритвельда показано, что рентгенограммы образцов хлопкового и льняного волокон (Рисунок 2) соответствуют рентгенограмме целлюлозы Іβ с антипараллельным расположением молекул.



Рисунок 2 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами хлопковой (а) и льняной (б) целлюлозы в сопоставлении с теоретической рентгенограммой целлюлозы Іβ. Показаны схемы поперечного сечения.

Рассчитанные значения СК составляют 83 и 76 % для хлопка и льна соответственно. Поперечное сечение элементарных фибрилл (вставка на Рисунке 26) целлюлозы льна меньше, чем соответствующие данные для целлюлозы хлопка.

Полученные для данных объектов характеристики надмолекулярной и атомной структуры соответствуют результатам других исследователей [9, 10], что позволяет сделать вывод о достоверности и надежности проводимого рентгенографического эксперимента и используемых методик расчета.

9

3.1.3. Мискантус «китайский», плодовые оболочки овса и выделенная из них целлюлозы

Рисунок 3 иллюстрирует сравнение картин рассеяния исходными образцами мискантуса и плодовых оболочек овса (ПОО) и образцами, полученными из них в результате химической обработки.



Рисунок 3 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами мискантуса (а), ПОО (б): — в исходном состоянии; — после щелочной делигнификации и обработки азотной кислотой (ЩД+АК) при атмосферном давлении; — после делигнификации в автоклаве и отбелки (ЩД+Отб)

Для всех исследованных образцов целлюлозы мискантуса и ПОО, исходной и выделенной химическими методами, наблюдается увеличенное значение периода с (10.54 – 10.57 Å) по сравнению с величиной, характерной целлюлозы, полученной из других источников (лен, древесные для целлюлозы) и целлюлозы хлопка (10.34 – 10.37 Å). Последующие данные для гидротропной целлюлозы мискантуса и ПОО (Раздел диссертации 3.1.4) подтверждают этот результат. Рассчитанные значения торсионных углов (Таблица 1), характеризующих конформацию глюкозного кольца (Рисунок 4б), угла связи между глюкозными кольцами (ф) и длины целлобиозного фрагмента (расстояние С4'-ОЗ'', Таблица 1, Рисунок 4 а), показывают, что две величины больше, а торсионные углы первые меньше, чем соответствующие данные для хлопковой и льняной целлюлозы.

Таблица 1. Углы ϕ между глюкозными кольцами, длина целлобиозного фрагмента и торсионные углы для рассматриваемых видов целлюлозы.

Целл. Атомы	Мискантус (ЩД+АК)	ПОО (ЩД+АК)	хлопок	лен					
	угол между глюко	зными кольцами							
φ°	121.8	122.3	120.1	120.5					
	длина целлобиозного фрагмента								
C4'- O3''	11.78	11.78	11.56	11.57					
	торсионные углы								
C5-C4-C3-C2	51.1	50.5	52.4	52.0					
C2-C1-O4-C5	-62.9	-62.2	-64.4	-63.9					



Рисунок 4 – Целлобиозный фрагмент (а); конформация «кресло» (б)

Установлено, что 1) исходная и синтезированная целлюлоза мискантуса «китайского» и плодовых оболочек овса по своему атомному строению соответствует моноклинной целлюлозе Іβ с антипараллельным расположением молекул, но с увеличенной длиной целлобиозного фрагмента и несколько иной конформацией глюкозного кольца; 2) оба типа обработки приводят к возрастанию размера ОКР в направлении оси макрофибрил (Таблица 2).

Таблица 2. Соотношение размеров ОКР синтезированной и исходной целлюлозы в направлении оси макрофибриллы ([001])

Педполого	Способ выделения					
целлюлоза	ЩД+АК	ЩД+Отб				
мискантус	1.5	1.3				
ПОО	1.3	1.3				

3.1.5. Древесная масса, полученная методом механического дефибрирования

Из представленных на Рисунке 5а картин рассеяния высушенными образцами древесной массы разной степени помола (°ШР) видно, что величина интенсивности рассеяния и аморфной, и кристаллической фазами в области значений s до 2\AA^{-1} (угол рассеяния $2\theta_{Fe}\sim36^\circ$) уменьшается с увеличением степени помола образцов.



Рисунок 5 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами древесной массы разной степени помола (а); форма и размеры поперечного сечения элементарных фибрилл (б)

Рассчитанные значения СК (62 \pm 5%), форма и размеры поперечного сечения (Рисунок 5б) и длина элементарных фибрилл (72Å) для всех исследованных образцов практически одинаковы. Уточненные методом Ритвельда периоды элементарной ячейки **a**, **b**, **c** и угол моноклинности γ (7.84, 8.02, 10.36Å и 97° соответственно) имеют практически одни и те же значения для всех образцов, характерные для моноклинной фазы Іβ.

Методом Уоррена-Финбака было установлено (Таблица 3), что с возрастанием степени помола средневесовое значение радиуса первой координационной сферы увеличивается, а суммарное координационное число уменьшается, достигая значений, соответствующих целлюлозе I β . Такие изменения могут быть следствием только завышенных значений числа межмолекулярных водородных связей при минимальной степени помола и уменьшением их с ее возрастанием.

Таблица 3. Средневесовые значения кратчайших межатомных расстояний r_{1j} и суммарное координационное число N_{1j} для целлюлозы І β и соответствующие расчеты из экспериментальных D(r) для древесной массы различной степени помола.

Степень	Целл Іβ		°ШР 72		°ШР 74		°ШР 76	
помола								
Пары атомов	r _{1j} , Å	N _{1j} , ат.	r _{1j} ,Å	N _{1j} ,ат.	r _{1j} ,Å	N _{1j} ,ат.	r _{1j} ,Å	N _{1j} ,ат.
O-C(1)	1.42	1.40	1.34	1.62	1.39	1.56	1.45	1.44
O-H	0.95	0.80						
C-H	1.08	1.54						

Таким образом, механические свойства образцов древесной массы разной степени помола определяются не надмолекулярными характеристиками, а нарушениями межмолекулярных связей, которые, в свою очередь, приводят к нарушению ориентации волокон в макросистеме, что проявляется в уменьшении интенсивности рассеяния в области углов до 36°. Этот результат согласуется с представлениями Брехта, Шустера и Клемма, согласно которым размол рассматривается как двухстадийный процесс: расщепление древесной ткани на волокна и размол отделившихся волокон. При этом протекают физико-химические процессы пластификации древесного вещества в условиях высокой температуры в зоне дефибрирования.

3.1.6. Хвойные технические целлюлозы (сульфатная и бисульфитная варка)

В Таблице 4 приведены тип, производитель, аббревиатура, % выхода (В) и длина элементарной фибриллы (L) образцов технической хвойной целлюлозы.

Сульфатная	Производитель		B,%	L,Å
	Финляндия	$C\Phi A(\Phi)$	47-48	71
беленая	ОАО Группа Илим	СФА (И)	47-48	70
	ОАО Светогорск	CΦA(C)	46-47	73
	Институт Химии, Р. Коми	СФА (Коми)	46-47	75
небеленая	Институт Химии, Р. Коми	н/б СФА (Коми)	47-48	78
небеленая бисульфитная	ОАО Кондопога	н/б бСФИ(К)	54-55	75

Таблица 4. Общая информация об образцах

Дифракционные картины древесных целлюлоз (Рисунок 6а) более размыты, чем таковые для хлопковой и льняной целлюлозы (Рисунок 2). СК (71-76%) древесных целлюлоз на 10% ниже СК хлопковой целлюлозы.

Форма и размеры поперечного сечения элементарных фибрилл (Рисунок 66) практически не зависят от производителя и условий варки: сульфитная и бисульфитная. Разброс значений L, в принципе, находится в пределах погрешности (±5Å).





Уточнение периодов элементарной ячейки методом Ритвельда показало (Таблица 5), что периоды **a** целлюлозы СФА (Ф) и СФА (Коми) практичеки одинаковы, однако период **b** целлюлозы СФА (Коми) значительно ниже; периоды **a** и **b** элементарной ячейки небеленой бСФИ (К) целлюлозы, полученной в результате модифицированной бисульфитной варки на магниевой основе, совпадают с периодами для СФА (С) целлюлозы, отбеленной по безхлорной технологии. Следовательно, отбелка с применением хлора (целлюлоза СФА (И)) приводит к уменьшению значений периодов **a** и **b** в сравнении с таковыми для целлюлозы СФА (С).

Образец	a, Å	b, Å	Образец	a, Å	b, Å
$C\Phi A(\Phi)$	7.995	8.171	СФА (Коми)	7.987	8.045
$C\Phi A(C)$	8.024	8.156	н/б бСФИ (К)	8.026	8.159
СФА (И)	8.001	8.104	н/б СФА (Коми)	8.005	8.097

Таблица 5. Периоды а и b хвойных технических целлюлоз

Значения периода с (10.34Å) и угла моноклинности у (96÷96.5°) в пределах погрешности одинаковы для всех типов целлюлозы.

Таким образом, способ изготовления исследованных образцов технической целлюлозы не влияет на величину СК и размер элементарных фибрилл, но оказывает влияние на атомную структуру.

3.2. Результаты исследования структурного состояния мерсеризованной хвойной сульфатной беленой и небеленой целлюлозы

Мерсеризованная целлюлоза была получена обработкой беленой и небеленой целлюлозы (СФА (Коми) и н/б СФА (Коми), соответственно) концентрированным водным раствором щелочи NaOH. На Рисунке 7 представлен графический результат уточнения профильных характеристик рентгенограммы (в том числе периодов и угла моноклинной элементарной ячейки) методом Ритвельда. Было установлено, что для исследованной в данной работе мерсеризованной хвойной беленой и небеленой целлюлозы, характерна зависимость размеров элементарной ячейки в направлении **b** от исходного сырья, в то время, как период **c** для всех образцов равен 10.34±0.03 Å, т.е сама форма (длина и угол) целлобиозного остатка не изменяются.



Рисунок 7 – Графический результат уточнения методом Ритвельда. Рентгенограммы образца мерсеризованной хвойной целлюлозы: беленой (а); небеленой (б): — теоретическая, рассчитанная по координатам атомов целлюлозы II; экспериментальная; — штрихдиаграмма целлюлозы II.

Глава 4. Рентгенографические исследования взаимодействия целлюлозы с водой Исследование изменений молекулярной и надмолекулярной структуры целлюлозы при взаимодействии с водой проводилось на образцах беленой сульфатной (СФА (Ф) и СФА (С)), небеленой бисульфитной (н/б бСФИ (К)), а также хлопковой целлюлозы.

Из результатов измерений массы образцов до (m) и после (m_1) набухания в воде были рассчитаны значения относительной влажности W_C , плотность (ρ и

 $\rho_{1})$ число молекул воды N_{H2O} и целлюлозы $N_{\text{целл}}$ в набухших образцах (Таблица 6).

Кривые распределения интенсивности (Рисунок 8) исследуемых образцов были нормированы на формульный состав согласно данным Таблицы 6.



Рисунок 8 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния для исходных — и набухших в воде — образцов

Образец		$\frac{\rho \pm \Delta \rho}{\rho_1 \pm \Delta \rho_1}, \\ \frac{\Gamma/cM^3}{\Gamma/cM^3}$	N _{целл.} , 10 ²⁰	N _{H2O} , 10 ²⁰	$\frac{N_{H_2O}}{N_{\text{целл}}}$	x _C	x _O	x _H	Wc %
ር መለ (መ)	исх.	0.74 ± 0.06	7			6	5	10	
$C \Psi A (\Psi)$	c H ₂ O	1.37 ± 0.05	7	77	11	6	16	32	56
$C \Phi \Lambda (C)$	исх.	0.67 ± 0.03	7			6	5	10	
$C\Phi A(C)$	c H ₂ O	1.48 ± 0.08	7	110	16	6	21	42	65
н/б бСФИ	исх	0.30 ± 0.01	5			6	5	10	
	c H ₂ O	1.25 ± 0.03	5	160	32	6	37	74	78
хлопковая	исх.	0.25±0.01	1			6	5	10	
	cH ₂ O	1.39±0.04	1	32	32	6	37	74	76

Таблица 6. Характеристики и элементный состав (x_C, x_O, x_H)образцов

На дифракционных картинах для образцов, пропитанных водой, наблюдается уменьшение интенсивности отражений от кристаллической фазы, что в литературе [11] связывают с возрастанием поглощения в образцах за счет заполнения капиллярной системы целлюлозы водой, и повышением плотности системы в целом. Расчет отношения интенсивностей максимума рассеяния водой (при s=2Å⁻¹) к интенсивности отражения (200) (Рисунок 8)

показал, что эти данные коррелируют с возрастанием плотности образцов при набухании (Таблица 7).

Таблица 7. Отношение плотностей р и р₁ и интенсивностей максимумов рассеяния водой на рентгенограммах образцов, насыщенных водой, к интенсивно<u>стям отражений (200) на рентгенограммах исходных об</u>разцов

	$C\Phi A(\Phi)$	$C\Phi A(C)$	н/бСФИ (К)	хлопок
$I_{\rm H2O} / I_{200}$	0.270	0.335	0.76	1.03
ρ_1/ρ	1.85	2.2	4.2	5.6

Таким образом, наиболее интенсивно поглощают воду небеленая сульфитная целлюлоза и целлюлоза хлопка.

Для выявления структурных изменений, происходящих в целлюлозе при набухании, из кривых распределения интенсивности рассеяния образцами целлюлозы, набухшими в воде, было исключено рассеяние водой (Рисунок 9) с учетом числа ее молекул в образцах (Таблица 6).



Рисунок 9 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния для исходных — и набухших в воде — образцов

Высота отражения (200) для насыщенных водой образцов после удаления вклада воды в картину рассеяния выше, чем на рентгенограммах исходных образцов. Эти результаты согласуются с литературными данными [12], согласно которым данный эффект объясняется повышением упорядоченности структуры, которое вызвано заполнением водой дефектов кристаллической фазы.

Межплоскостные расстояния $d_{1\overline{10}}$, d_{110} , d_{200} и d_{004} , рассчитанные из кривых распределения интенсивности для набухших образцов (Рисунок 9),

совпадают с таковыми, рассчитанными из рентгенограмм образцов в исходном состоянии.

Значения СК исходных образцов лежат в диапазоне от 78 Å для СФА до 83 Å для хлопка. После взаимодействия с водой степень кристалличности СФА(Ф) и СФА(С) целлюлозы возрастает на 5%, что не выходит за пределы погрешности, а в образцах н/б бСФИ (К) и хлопковой целлюлозы СК не изменяется.

Возрастание линейного поперечного размера ОКР при набухании наблюдается только для образцов хлопковой целлюлозы (с 55 до 65 Å).

Набухание аморфной целлюлозы приводит к появлению дополнительного рассеяния на «хвостах» отражения (200), то есть при сохранении СК, размеров ОКР и межплоскостных расстояний изменяется характер рассеяния аморфной фазой (Рисунок 9). Данные результаты согласуются с высказанными в литературе предположениями о том, что проникновению воды в структуру при набухании наиболее доступны аморфные области целлюлозы.

Глава 5. Расчет характеристик ближнего порядка и модель структуры нитрата целлюлозы

В данном разделе представлены результаты исследования ближнего порядка в образцах нитрата целлюлозы, синтезированного из мискантуса «китайского».

Из дифракционных картин образца методом Уоррена-Финбака были рассчитаны кривые распределения парных функций, характеризующие распределение электронной плотности материала. Затем из кривых D(r) методом наименьших квадратов были рассчитаны радиусы и размытия координационных сфер и координационные числа. Полученные значения хорошо согласуются с расчетами, выполненными для предложенной в литературе модели строения молекулы нитроцеллюлозы.

Окончательный вариант модели пространственного распределения атомов и молекул был построен в программе HyperChem8 следующим образом:

- 1. исходная модель целлюлозной цепочки, содержала 10 ассиметричных единиц, общее число атомов составило 333;
- данная цепочка была закручена вокруг оси волокна (оси с) на угол 70°, оптимизирована и протранслирована таким образом, чтобы в проекции на плоскость ab образовался кластер из одной центральной и шести соседних молекул, находящихся на расстоянии от центральной и друг от друга, равном 14.6 Å;
- 3. методом итерационного подбора было установлено, что наиболее оптимальным является межмолекулярное расстояние 12.2 Å;

На каждом этапе построения компьютерной модели выполнялась геометрическая оптимизация модели методом Полака-Рибьера и релаксация модели методом молекулярной динамики.



Рисунок 10 – Итоговый кластер для образца нитрата целлюлозы: а) произвольная ориентация; б) проекция на плоскость **ab**.

Формульная единица итогового кластера нитрата целлюлозы (Рисунок 10) С₆H_{13.2}O_{2.1}(ONO₂)₃ (степень замещения n=100%). Рассчитанные для данного кластера характеристики ближнего порядка (Таблица 8) практически совпадают с соответствующими данными, полученными из эксперимента.

Таблица	8.	Радиусы	r _{ij}	И	размытия	σ_i	і координационни	ых с	фep,
координацио	нны	е числа N	J _{ij.} [°] (1),	(2) – номер	oa i	координационных	сфер	для
атома в центр	pe cd	оеры	0						

Tun adapu	Нитрат целлюлозы из мискантуса							
тип сферы	Э	кспериме	модель					
	r _{ij,} Å	N _{ij} ,ат	r _{ij,} Å	N _{ij} ,ат				
O-N(1)	1.30	0.75	0.18	1.28	0.8			
C-O(1)	1.36	0.77	0.100	1.40	1.16			
C-C(1)	1.60	3.46	0.150	1.52	3.15			
C-O(2)	2.30	2.96	0.170	2.43	2.70			
O-O(2)	2.52	4.52	0.220	2.60	4.87			
Погрешность: $\Delta r_{ij} = \pm 0.05$ Å, $\Delta N_{ij} = \pm 0.1$ ат., $\Delta \sigma_{ij} = \pm 0.05$ Å								

Профильный фактор недостоверности Rp составил 13%, что является наименьшим значением для всех компьютерных моделей, построенных в данной работе.

В заключении представлены основные результаты и выводы по работе. В частности:

1. Бактериальная целлюлоза, синтезированная с использованием симбиотической культуры Medusomyces gisevii на питательной среде мискантуса, характеризуется правильной формой ОКР, максимальной степенью кристалличности и кристаллографическими характеристиками, имеющими наиболее близкие значения к данным для классической фазы

целлюлозы 1*а*, то есть, данная среда является более предпочтительной для синтеза по сравнению с классическими средами на крахмале и сахарозе

2. Различие атомной структуры целлюлозы хлопка, льна, мискантуса и плодовых оболочек овса связано с отличием конформации глюкозных колец и угла связи между ними. Установлено, что эти различия обусловлены различиями атомной структуры целлюлозной составляющей в исходных материалах, то есть не зависят от способа выделения целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса.

3. Физико – механические свойства образцов древесной массы разной степени помола определяются разрушениями межмолекулярных связей, которые приводят к изменению ориентаций волокон в макросистеме.

4. Способ изготовления исследованных образцов технической древесной целлюлозы не влияет на величину степени кристалличности и размер элементарных фибрилл, но оказывает влияние на атомную структуру.

5. При насыщении образцов целлюлозы водой происходит увеличение плотности. Показано, что проникновению воды и набуханию наиболее доступны аморфные области целлюлозы.

6. Расположение атомов в области ближнего упорядочения нитрата целлюлозы из мискантуса «китайского» наилучшим образом описывается моделью кластера, состоящего из 2330 атомов, и представляющего собой семь цепочек, состоящих из 10 ассиметричных единиц, расположенных в виде правильного шестиугольника на расстоянии 12.2 Å друг от друга. Каждая цепочка закручена вокруг оси на угол 70°. Формульная единица данного кластера C₆H_{13.2}O_{2.1}(ONO₂)₃.

Список литературы:

- 1. Lee, Koon-Yang. Nanocellulose and sustainability: production, properties, applications, and case studies / Koon-Yang Lee. Boca Raton: CRC Press, 2018. 295 P.
- Teixeira, R.S. Nanoindentation study of the interfacial zone between cellulose fiber and cement matrix in extruded composites / R.S. Teixeira, G.H.D. Tonoli, S.F. Santos, E. Rayón, V. Amigó, H. Savastano Jr., F.A. Rocco Lahr // Cement and Concrete Composites. – 2018. – V. 85. – P. 1 – 8.
- Hubbe, A. M. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: a review / A. M. Hubbe, A. Ferrer, P. Tyagi, Y. Yin, C. Salas // BioResources. – 2017. – V. 12 – № 1. – P. 2143 – 2233.
- Li, S. Development and applications of transparent conductive nanocellulose paper / Shaohui. Li, Pooi See Lee // Science and Technology of Advanced Materials. – 2017. – V. 18. – № 1. – P. 620–633
- Musa, A. Synthesis of Nanocrystalline Cellulose Stabilized Copper Nanoparticles / A. Musa, M. B. Ahmad et al. // Journal of Nanomaterials. – 2016. – V. 1. – P. 1–7.
- 6. Keshk, S. M. Bacterial Cellulose Production and its Industrial Applications / Sherif MAS Keshk // Journal of Bioprocessing & Biotechniques. – 2014. – V. 4. – №2. – P. 1–10.

- Жариков, А.Н. Протезирующая герниопластика с использованием бактериальной целлюлозы: экспериментальное исследование / А.Н. Жариков, В.Г. Лубянский, Е.К. Гладышева, Е.А. Скиба, В.В. Будаева, Е.Н. Семенова, Ю.Г. Мотин, А.А. Жариков // Фундаментальные исследования и междисциплинарные технологии. – 2018. – Т. 6. – № 2. – С. 59–66.
- Сакович, Г. В. Перспективы нитратов целлюлозы из нетрадиционного сырья для взрывчатых составов / Г. В. Сакович, В. В. Будаева, А. А. Корчагина, Ю. А. Гисматулина // Химия растительного сырья. – 2019. – № 1. – С. 259–268.
- Wellard, H. J. Variation in the lattice spacing of cellulose / H. J. Wellard // J. Polymer Sci. 1954. – V. 13. – P. 471 – 476.
- Мелех Н.В. Рентгенографические исследования структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07. – Петрозаводск. – 2008. – 166 с.
- Дулькин, Д. А. Научные основы переработки макулатуры / Д. А. Дулькин, Л. А. Южанинова, В. Г. Миронова, В. А. Спиридонов // Изв. Вузов. Лесной журнал. – 2005. – № 1–2. – С. 104–122.
- Якунин Н. А. Изменение надмолекулярной структуры хлопковых волокон при сорбции паров воды / Н. А. Якунин, А. Е. Завадский, А. П. Морыганов // Высокомолекулярные соединения. А. – 2003. – Т. 45, №5. – С. 767–772.

Основные результаты в полном объеме отражены в публикациях: Статьи в журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ:

- Алешина, Л. А. Рентгенографические исследования взаимодействия технических целлюлоз с водой / Л. А. Алешина, И. В. Люханова // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия Естественные и технические науки. – 2010. – № 6 (111). – С. 55 – 59. ISSN 1998-1643
- Алешина, Л. А. Рентгенографические исследования структурного состояния древесной массы / Л. А. Алешина, И. В. Люханова, Д. А. Екимов // Естественные и технические науки. – 2011. – № 6 (56). – С. 47–49. ISSN 1684-2626
- Алешина, Л. А. Результаты рентгеноструктурного анализа недревесных целлюлоз / Л. А. Алешина, И. В. Люханова, В. В. Будаева, В. Н. Золотухин, Р. Ю. Митрофанов, Г.Н. Сакович // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия Естественные и технические науки. – 2011. – № 8 (121). – С. 114 – 117. ISSN 1998-1643
- 4. Гелес, И. С. Неиспользованные возможности ЦБП. Если ли выход? / И. С. Гелес, И. В. Люханова // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. № 10. С. 44–47.
- Гелес, И. С. Возможные пути решения проблемы угилизации химикатов и энергии с использованием натриевого основания при сульфитной варке / И. С. Гелес, И. В. Люханова, А. А. Михайлина // Естественные и технические науки. –2012. – № 4 (60). – С. 45 – 50. ISSN 1684-2626
- Макарова, Е. И. К вопросу о роли степени кристалличности целлюлозы при ферментативном гидролизе / Е. И. Макарова, В. В. Будаева, В. Н. Золотухин, И. В. Люханова, Л. А. Алешина // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 188 – 193. ISSN 2072-8921

- 7. Гелес, И. С. Структурные загадки целлюлозы / И. С. Гелес, И. В. Люханова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2013. – № 5. – С. 44–48.
- Гелес, И. С. Обзор различных способов получения целлюлозы / И. С. Гелес, И. В. Люханова, А. А. Михайлина // Естественные и технические науки. 2013. № 3 (65). С. 25–29. ISSN 1684-2626

Материалы и тезисы конференций:

- Люханова, И. В. Изменение структуры чистой бисульфитной целлюлозы при взаимодействии с водой / И. В. Люханова, Л. А. Алёшина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всероссийской конференции. 23 – 27 апреля 2007 г.: в 3 кн. / под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2007. – Кн. 1. – С. 168 – 172. ISBN 978-5-7904-0662-1
- Люханова, И. В. Влияние гидратации на изменение структурных характеристик целлюлоз различного происхождения / И. В. Люханова // Молодежь и наука на севере, г. Сыктывкар, 14–18 апреля 2008 г.: материалы докладов: в 3 т. – Т. 1. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2008. – С. 40–42.
- Aleshina, L. A. Modelling bisulfite cellulose structure by a Rietveld type refinement / L. A. Aleshina, I. V. Lyukhanova // Modern problems of polymer science, Saint – Petersburg (April 15 – 17, 2008): Program and Abstract Book of 4th Saint – Petersburg Young Scientists Conference (with international participation) devoted to the 60 – th anniversary of the Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences. Saint – Petersburg, 2008. – P. 84
- Люханова, И. В. Влияние насыщения водой на структуру целлюлоз различного происхождения / И. В. Люханова // Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов V Всероссийской научной конференции (8 – 12 июня 2008). – Сыктывкар, Уфа: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 2008. – С. 196. ISBN 978-5-89606-356-8
- Люханова, И. В. Влияние механоактивации на особенности структуры и механические свойства целлюлозы / И. В. Люханова, Л. А. Алешина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции. 21–23 апреля 2009 г.: в 2 кн. / под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. – Кн. 1. – С. 46–48. ISBN 978-5-7904-0902-8
- Люханова, И. В. Рентгенографические исследования процесса набухания целлюлозы в воде / И. В. Люханова, Л. А. Алешина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции. 21-23 апреля 2009 г.: в 2 кн. / под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алг. ун-та, 2009. – Кн. 1. – С. 48 – 50. ISBN 978-5-7904-0902-8
- Lyukhanova, I. V. Characteristics of unbleached and bleached wood cellulose structure / I. V. Lyukhanova, L. A. Aleshina, K. A. Konovalova, A. A. Mihailina // Modern problems of polymer science, Saint – Petersburg (October 19 – 22, 2009): Program and Abstract Book of 5th Saint – Petersburg Young Scientists Conference (with international participation). Saint – Petersburg, 2009. – P. 62.
- Люханова, И. В. Характеристики структурного состояния сульфатной целлюлозы, обработанной раствором тетрахлорида титана в гексане / И. В. Люханова, Л. А. Алешина, С. В. Фролова, Л. А. Кувшинова // Химия и полная переработка биомассы

леса: материалы пленарных, секционных и стендовых докладов I кластера конференции ChemWasteChem. – Санкт – Петербург, 2010. – С. 177 – 178.

- Фролова, С. В. Изменение структурных характеристик сульфатной целлюлозы в зависимости от способа обработки / С. В. Фролова, Л. А. Кувшинова, Л. А. Алешина, И. В. Люханова, Н. В. Мелех // Химия и полная переработка биомассы леса: материалы пленарных, секционных и стендовых докладов I кластера конференции ChemWasteChem. – Санкт – Петербург, 2010. – С. 185.
- Алешина, Л.А. Особенности структуры древесной массы, полученной путем механического дефибрирования / Л.А. Алешина, И.В. Люханова // Modern problems of polymer science, Saint – Petersburg (October 17 – 20, 2011): Program and Abstract Book of 7th Saint – Petersburg Young Scientists Conference (with international participation). Saint – Petersburg, 2011. – P. 83.
- Алешина, Л. А. Компьютерное моделирование процесса взаимодействия целлюлозы с водой / Л. А. Алешина, И. В. Люханова // Modern problems of polymer science, Saint – Petersburg (October 17 – 20, 2011): Program and Abstract Book of 7th Saint – Petersburg Young Scientists Conference (with international participation).Saint – Petersburg, 2011. – P. 88.
- 12. Алепцина, Л. А. Рентгенографические исследования бактериальной целлюлозы / Л. А. Алепцина, И. В. Люханова, В. В. Будаева, Р. Ю. Митрофанов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всероссийской конференции. 24 26 апреля 2012 г. / под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. Барнаул: Изд–во Алт. ун-та, 2012. С. 28 30. ISBN 978-5-7904-1212-7
- Люханова, И. В. Результаты рентгеноструктурного анализа технических целлюлоз из хвойной древесины / И. В. Люханова // Химия и технология новых веществ и материалов: тезисы докладов II Всероссийской молодежной научной конференции. 14 – 16 мая 2012. – Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2012. – С. 76. ISBN 978-5-89606-471-8
- 14. Гелес, И. С. Решение проблемы получения катионитов из лигносульфонатов сульфитного способа варки целлюлозы / И. С. Гелес, И. В. Люханова // Modern problems of polymer science, Saint – Petersburg (November 12 – 15, 2012): Program and Abstract Book of 8th Saint – Petersburg Young Scientists Conference (with international participation). Saint – Petersburg, 2012. – P. 45.
- 15. Гелес, И. С. Химический анализ катионитов, полученных из технических лигносульфонатов бисульфитного способа варки целлюлозы на Na основании / И. С. Гелес, И. В. Люханова // Modern problems of polymer science, Saint – Petersburg (November 12 – 15, 2012): Program and Abstract Book of 8th Saint – Petersburg Young Scientists Conference (with international participation).Saint – Petersburg, 2012. – P. 92.
- 16. Гелес, И. С. Сорбенты для очистки поверхности от нефти и тяжелых металлов из отходов окорки / И. С. Гелес, И. В. Люханова // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов Всероссийской конференции. 25–26 октября 2012. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2012. – С. 7.
- 17. Гелес, И. С. Отходы окорки ценное сырье для производства высокостоимостной дефицитной продукции / И. С. Гелес, И. В. Люханова // Актуальные вопросы

химической технологии и защиты окружающей среды»: сб. материалов Всероссийской конференции. 25–26 октября 2012. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2012. – С. 8–9.

- 18. Макарова, Е. И. Ферментативный гидролиз продуктов химической переработки мискантуса / Е. И. Макарова, В. В. Будаева, И. В. Люханова, Л. А. Алешина // Молодежь и наука на Севере: материалы III Всероссийской молодежной научной конференции, 22-26 апреля 2013 г., г. Сыктывкар. – В 2 т. / Коми научный центр УрО РАН. – Сыктывкар: Редакционно-издательский отдел Коми научного центра УрО РАН, 2013. – Т 2. – С. 31–32.
- Люханова И. В. Применение метода Ритвельда к исследованию структуры беленой и небеленой древесных целлюлоз / И. В. Люханова // Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты: сборник статей студентов, магистров, аспирантов, молодых ученых и преподавателей. – Пермь, 2017. – Вып. 12. – С. 7 – 8. ISBN 978-5-9909287-7-0
- Люханова И. В. Компьютерное моделирование атомной структуры целлюлозы при взаимодействии с молекулами воды / И. В. Люханова // EUROPEAN RESEARCH: сборник статей VIII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2017. – С. 18 – 20. ISBN 978-5-9909511-8-1
- Люханова И. В. Влияние сорбции воды на структурные характеристики технической и хлопковой целлюлозы / И. В. Люханова // Фундаментальные и прикладные научные исследования: материалы Международной научно-практической конференции. – Самара, 2017. – С. 148 – 150. ISBN 978-5-473-01120-3
- 22. Люханова, И. В. Рентгенографические исследования структурных особенностей нитратов целлюлозы из мискантуса и соломы льна-межеумка / И. В. Люханова, Л.А. Алешина, А.И. Прусский, В.В. Пешехонова, Ю.А. Гисматулина, А.А. Корчагина, В.В. Будаева // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: сборник статей XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. 22 24 мая 2019. г. Бийск. С. 677–683.

