# Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» Кафедра физики твердого тела

На правах рукописи

Люханова Инна Владимировна

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Научный руководитель: Алёшина Людмила Александровна к.ф-м.н., доцент КФТТ

Петрозаводск – 2019

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛОССАРИЙ	3
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1. Химическое строение целлюлозы	12
1.2 Модели атомной структуры целлюлозы	16
1.3. Надмолекулярная структура целлюлозы	25
1.4. Аморфная целлюлоза. Результаты рентгеновских исследований и компьютерного моделирования	ı29
1.5. Определение степени кристалличности и размеров областей	34
когерентного рассеяния методом рентгенографического анализа	34
1.6. Бактериальная целлюлоза. Результаты рентгеновских исследований	39
1.7. Древесная масса. Влияние степени помола на свойства	42
1.8. Процесс взаимодействия целлюлозных материалов с водой	45
1.9. Нитраты целлюлозы. Современное состояние исследований структуры	54
Глава 2. Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных	60
2.1. Материалы для исследования	61
2.2. Методика обработки данных рентгенографического эксперимента	64
аморфных материалов	64
2.3. Метод Ритвельда. Расчет рентгенограмм поликристаллов	71
2.4. Расчет степени кристалличности и размеров областей когерентного рассеяния из дифрактограмм	
целлюлозосодержащих объектов	78
2.5. Методика построения компьютерной модели нитрата целлюлозы	80
Глава 3. Результаты исследования кристаллической составляющей целлюлозы	82
3.1. Рентгенографические исследования структурного состояния целлюлозы	82
3.1.1. Бактериальная целлюлоза	82
3.1.2. Целлюлоза хлопкового и льняного волокна	89
3.1.3. Мискантус «китайский», плодовые оболочки овса и выделенная из них целлюлоза	93
3.1.4. Гидротропная целлюлоза из мискантуса «китайского» и плодовых оболочек овса	. 102
3.1.5. Древесная масса, полученная методом механического дефибрирования	. 106
3.1.6. Хвойные технические целлюлозы (сульфатная и бисульфитная варка)	. 113
3.2. Результаты исследования структурного состояния мерсеризованной хвойной сульфат	той
беленой и небеленой целлюлозы	. 118
Глава 4. Рентгенографические исследования взаимодействия целлюлозы с водой	121
Глава 5. Расчет характеристик ближнего порядка и модель структуры нитрата целлюлозы	. 131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	. 141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	. 143

# ГЛОССАРИЙ

Бактериальная (микробиологическая) целлюлоза – органическое соединение с химической формулой C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, получаемая в результате синтеза различными видами бактерий;

Бесхлорная технология – технология отбелки целлюлозы без использования элементарного хлора;

Бисульфитная варка – варка древесины водными растворами бисульфита магния, натрия и аммония (pH 3,5 – 5). В сравнении с сульфитным способом варки данный способ характеризуется бо́льшим выходом целлюлозы из древесины (преимущество), и увеличенным на 15 – 20% расходом химикатов (недостаток);

**Гель-пленка (бактериальной целлюлозы)** – прочная пленка, состоящая из кристаллических микрофибрилл. Характеризуется повышенной эластичностью и отсутствием примесей гемицеллюлоз и лигнина;

Дефибрирование – процесс механического разделения древесины на волокна;

Конформация – неидентичное расположение атомов в молекуле, полученное при вращении вокруг одной или нескольких простых связей без их разрыва;

Макрофибрилла – крупные агрегаты, состоящие из микрофибрилл;

**Микрофибрилла** – это пучки макромолекул целлюлозы, переплетенных друг с другом и имеющих определенное направление в пространстве;

Мискантус – многолетнее травянистое растение семейства «злаки»;

Мерсеризация – это обработка целлюлозы 18% раствором едкого натра с получением щелочной целлюлозы и последующим отжимом её от избытка щелочи;

Симбиотическая культура Medusomyces gisevii – сложный симбиотический организм (чайный гриб, Комбуча);

Сульфатная варка – обработка древесной щепы водным раствором, содержащим гидроксид (NaOH) и сульфид натрия (Na<sub>2</sub>S);

**Торсионный (двугранный) угол** – угол, определяющий взаимное положение пары соседних глюкопиранозных звеньев;

**Целлобиозный фрагмент** – повторяющее звено макромолекулы целлюлозы.

#### введение

Актуальность работы. 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 десятилетий находит широкое применение 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 создания композитных материалов представляется собой для 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 льна-межеумка. 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.
- 2. 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».

Методы исследования: методики дифракционных исследований аморфных и аморфно-кристаллических полимерных материалов; метод полнопрофильного анализа рентгенограмм 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 атомно-молекулярной 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»;
- 3. 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:

- 1. Кристаллографические данные и характеристики надмолекулярной структуры кристалличности, размер И форма элементарной фибриллы) (степень хлопковой, льняной. технических хвойных целлюлоз различного древесной массы разной происхождения, 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.
- 4. Модель атомно-молекулярного строения областей ближнего упорядочения нитрата целлюлозы, полученного из мискантуса «китайского».

Теоретическая работы значимость заключается расширении В 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».

Апробация: Результаты, изложенные в диссертационной работе, опубликованы, а также докладывались и обсуждались на 28 отечественных и

международных конференциях: Ш-й Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (г. Барнаул, 2007); 14-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург – Уфа, 2008); первой и второй Всероссийской научной конференции «Молодежь и наука на севере» (г. Сыктывкар, 2008 и 2013 гг.); четвертой, пятой, седьмой и восьмой Международной конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, 2008, 2009, 2011 и 2012 гг.); 5-й Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» (г. Сыктывкар, 2008); четвертой и пятой Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (г. Барнаул, 2009 и 2012); 15-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (г. Кемерово, 2009); 61-й и 62-й научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Петрозаводского государственного университета (г. Петрозаводск, 2009 и 2010 гг.); первой конференции серии ChemWasteChem «Химия и полная переработка биомассы леса» (г. Санкт – Петербург, 2010); 16-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (г. Волгоград, 2010); второй Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2012); первой Всероссийской конференции «Грани науки» (г. Казань, 2012); XXIV-й конференции «Современная химическая физика» (г. Туапсе, 2012); первой Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2012); первой конференции студентов, магистров, аспирантов, молодых ученых и преподавателей «Развитие современной науки: теоретические и прикладные Пермь, 2017); VIII-й аспекты» (Г. Международной научно-практической конференции «European Research» (г. Пенза, 2017); первой Международной научно-практической 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 8ми 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 подготовке проведении В 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 атомно-молекулярной структуры исследуемых целлюлозосодержащих объектов, интерпретации полученных экспериментальных данных; написании статей, публикаций и докладов научных конференциях; написании на текста диссертационной работы.

#### Краткое содержание работы.

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

В первой главе приведен обзор современных литературных данных по данной тематике настоящее время. Рассмотрены имеющихся В И систематизированы современные данные, касающиеся атомной И надмолекулярной Изложены структуры целлюлозы. существующие на сегодняшний день методики расчета характеристик надмолекулярной структуры целлюлозы. Систематизированы и проанализированы литературные данные по

исследованиям механизма взаимодействия целлюлозных материалов с водой и современное состояние проблемы исследований структуры нитрата целлюлозы.

Во второй главе представлены характеристики и способы получения исследуемых образцов, изложены методики проведения рентгенографического эксперимента, обработки экспериментальных данных, расчета структурных характеристик, характеристик надмолекулярного строения и построения моделей атомной структуры.

В третьей, четвертой и пятой главах изложены и проанализированы полученные результаты.

В третьей главе представлены результаты уточнения надмолекулярных кристаллографических характеристик исследуемых образцов целлюлозы и результаты расчета степени кристалличности и размеров областей когерентного рассеяния. Приведены результаты расчета характеристик ближнего порядка методом Финбака для образцов древесной массы разной степени помола.

В четвертой главе представлены результаты рентгенографического исследования изменений молекулярной и надмолекулярной структуры целлюлозы при взаимодействии с водой.

В пятой главе приведены рассчитанные из эксперимента характеристики ближнего порядка и результаты построения атомно-молекулярной модели пространственного расположения атомов в области ближнего упорядочения нитрата целлюлозы методом компьютерного моделирования.

В заключении изложены основные выводы работы.

## Глава 1. Литературный обзор

## 1.1. Химическое строение целлюлозы

Целлюлоза является одним из важнейших природных полимеров, который присутствует во всех растениях от высокоорганизованных деревьев до примитивных организмов, таких как морские водоросли, жгутиковые и бактерии. Целлюлозу можно обнаружить и у представителей животного мира: кутикулярное вещество оболочников – туницин – идентично растительной целлюлозе [9].

Содержание целлюлозы в растительном материале колеблется в зависимости от его происхождения. Высокая массовая доля целлюлозы наблюдается в семенных волосках хлопка (до 99 %), в лубяных волокнах льна и рами (80 – 90 %), а в древесине хвойных и лиственных пород оно примерно одинаково и составляет в среднем 35 – 50 %. Остальная часть приходится на лигнин, гемицеллюлозы, экстрактивные вещества и неорганические примеси [10].

В работе [11] отмечается, что целлюлоза на сегодняшний день является ОДНИМ ИЗ самых перспективных природных полимеров для развития нанотехнологий. Целлюлоза является низкостоимостным, возобновляемым полимером с хорошими прочностными свойствами, который достаточно легко подвергается химической модификации, благодаря чему находит широкое применение в качестве композитного материала [12-18].

Целлюлоза – это полисахарид, макромолекулы которого построены из мономерных звеньев ангидро- $\beta$ -D-глюкопиранозы (остатков  $\beta$ -D-глюкозы), соединенных между собой  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидными связями, причем каждое последующее звено повернуто по отношению к предыдущему по оси C1 – C4 на 180° (Рисунок 1).

В каждом элементарном звене целлюлозы (за исключением концевых звеньев) содержится три гидроксильных группы, две вторичные СНОН (у второго и третьего атомов углерода) и одна первичная CH<sub>2</sub>OH (у шестого углеродного атома), которые различаются между собой по реакционной способности (Рисунок 1) [10].



Два элементарных звена образуют целлобиозный фрагмент, который является стереоповторяющимся элементом цепи целлюлозы (Рисунок 2). Доказательства строения целлюлозы и регулярности связей были получены ещё в 1920 – 1930 гг. с использованием метилирования и других методов [9].



Рисунок 2 – Структурная формула целлобиозного фрагмента [10]

Общая (эмпирическая) формула целлюлозы ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>, где n – это степень полимеризации, которая характеризует среднюю длину молекулярной цепи целлюлозы и зависит от способа выделения целлюлозы. Для хлопковой целлюлозы степень полимеризации составляет порядка 15000 – 20000, а для древесной 5000 – 10000. Значение степени полимеризации сильно влияет на свойства целлюлозы, такие как механическая прочность, растворимость и т. д. [10].

Концевые звенья целлюлозы отличаются от остальных звеньев цепи: одно содержит дополнительный гликозидный (полуацетальный) гидроксил у С1 и называется редуцирующим концевым звеном, поскольку находясь в открытой (альдегидной) форме, оно придает целлюлозе редуцирующую (восстанавливающую) способность, хотя и менее выраженную, чем у других альдегидов и моносахаридов. Второе концевое звено имеет дополнительный спиртовой гидроксил у C4 и называется нередуцирующим концевым звеном, все четыре гидроксильных группы которого способны к этерификации (образованию сложных эфиров при взаимодействии с кислотами и спиртами), например метилированию (Рисунок 1). Помимо гидроксильных и альдегидных групп в целлюлозе всегда содержится некоторое количество кетонных, карбоксильных и метоксильных групп. Их число зависит от источников и способов выделения целлюлозы. Длительное время вопрос возможного присутствия других связей в основной цепи являлся предметом дискуссии, однако в настоящее время принимается, что другие типы связей в молекуле целлюлозы могут встречаться не чаще, чем одна на 1000 глюкозных остатков [10, 19].

Целлюлоза относится к жесткоцепным полимерам, однако цепи целлюлозы не являются абсолютно жесткими. Это связано с тем фактом, что у целлюлозы конформационные превращения двух видов: возможны макромолекул и глюкопиранозных звеньев. Конформационные превращения макромолекул обусловлены вращением глюкопиранозных внутренним звеньев вокруг гликозидных связей С-О. Данный вид конформационных превращений придает целлюлозным цепям гибкость. Особенно сильно гибкость целлюлозных цепей проявляется в растворах. В твердом состоянии цепи целлюлозы имеют вытянутую форму, а в растворах образуют клубки [10].

Взаимное положение пары соседних глюкопиранозных звеньев определяется двугранными торсионными углами Ф [O(5)-C(1)-O-C(4')] и Ψ [C(1)-O-C(4')-C(3')] (Рисунок 3).



Рисунок 3 – Пространственное расположение глюкопиранозных звеньев [10]

Второй вид конформационных превращений – превращения звеньев. Расчеты энергии для разных форм шестичленного цикла показали, что плоский энергетически не выгоден и стремится принять глюкопиранозный цикл энергетически более устойчивую конформацию. Многочисленные рентгеноструктурные другие физико-химические методы И исследования однозначно свидетельствуют о том, что наиболее стабильной конформацией глюкопиранозного цикла в макромолекуле целлюлозы является конформация «кресло», в котором все атомы водорода ориентированы аксиально, а все гидроксильные группы, в том числе группа CH<sub>2</sub>OH – экваториально относительно плоскости звена (Рисунок 3) [20]. На основании поведения целлюлозы в растворе, а именно высокой характеристической вязкости и высокого отрицательного температурного коэффициента, установлено, что лишь очень небольшая доля глюкозных звеньев (менее 2 %) находится в конформациях «ванна» и «твистформа» (Рисунок 4) [9].



Рисунок 4 – Энергия гексагонального цикла в различных конформациях: 1 – кресло (экв.); 2, 6 – полукресло; 3, 5 – твист-форма; 4 – ванна; 7 – кресло (акс.) [9] Положение гидроксильной группы CH<sub>2</sub>OH относительно связей O(5)-C(5) и C(4)-C(5) в глюкопиранозном цикле определяется двумя двугранными углами: χ
[O(5)-C(5)-C(6)-O(6)] и χ' [C(4)-C(5)-C(6)-O(6)]. Для двугранных углов χ и χ' приняты следующие обозначения: t – *транс*-конформация и g – *гош*-конформация. Гидроксильная группа в глюкопиранозном цикле целлюлозы может существовать в gg, gt и tg конформациях (Рисунок 5).



Рисунок 5 – Конформации гидроксильной группы в глюкопиранозном звене целлюлозы: gg (a), gt (б), и tg (в) (в проекции Ньюмана)[20, 21]

Считается, что для гидроксильных групп целлюлозы I характерна *tg*конформация, в том время как для целлюлозы II энергетически более выгодна *gt*конформация гидроксильных звеньев [21, 22].

## 1.2 Модели атомной структуры целлюлозы

На сегодняшний день известно шесть полиморфных модификаций целлюлозы: I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>I</sub>, IV<sub>I</sub> и IV<sub>I</sub>.

Природная (нативная) целлюлоза, называемая целлюлозой I, является наиболее распространенной и хорошо изученной полиморфной модификацией, которая встречается в природных материалах: хлопке, льне, рами и большинстве древесных целлюлоз.

Начиная с 1937 года результаты всех исследований природных целлюлоз стали интерпретироваться на основе модели Іβ Майера – Миша [23]. Согласно данной модели фаза Іβ имеет моноклинную элементарную ячейку, в которой расположены два целлобиозных остатка (один угловой и один центральный). Целлобиозные остатки вытянуты вдоль оси *b* и по-разному ориентированы относительно нее: в одном звене направление связи O1 – C4 соответствует положительному направлению оси волокна, во втором – отрицательному. Такую модель впоследствии назвали антипараллельной (Рисунок 6 а, 7 г).



Рисунок 6 – Элементарная ячейка модели Майера – Миша: а – стандартная ориентация осей; б – нестандартная ориентация осей [24, 25]

В элементарной ячейке целлюлозы ориентация осей соответствовала классической установке для моноклинной системы: ось Y параллельна оси второго порядка, угол  $\beta \neq 90^{\circ}$  (угол  $\beta$  – острый) (Рисунок 6 а). Позднее была выбрана нестандартная ориентация осей: с осью волокна совпадала ось *с* элементарной ячейки, период *a* был меньше периода *b*, а угол между осями *a* и *b* элементарной ячейки был обозначен через  $\gamma$ , и превышал 90° (Рисунок 6 б). Угол  $\gamma$  соответствует углу (180 –  $\beta$ )° в модели Майера – Миша со стандартной ориентацией осей.

В 1974 году в работах [26, 27, 28] был предложен второй вариант взаимного расположения цепочек в элементарной ячейке целлюлозы І. Предполагалось, что две цепочки, образующие элементарную ячейку, находятся в параллельной ориентации, т. е. направление связи О1 – С4 в обеих цепочках относительно оси волокна одно и то же (Рисунок 7 б, в).

С точки зрения стехиометрии параллельная упаковка целлюлозных цепочек вполне возможна. Это связано с тем фактом, что винтовая ось 2<sub>1</sub> совпадает с осью цепи, т.е. две цепочки, расположенные в элементарной ячейке, оказываются симметрически друг с другом не связаны, а следовательно, могут быть ориентированы как параллельно, так и антипараллельно. При этом в параллельном варианте взаимного расположения цепочек возможны следующие два типа упаковки: up и down. В случае параллельной up упаковки в глюкозном

остатке целлюлозы координата Z (вдоль оси волокна) атома кислорода O5 больше, чем Z атома углерода C5 (Рисунок 7 б), а в случае параллельной down упаковки координата Z атома кислорода O5 меньше, чем Z атома углерода C5 (Рисунок 7 в) [27].



Рисунок 7 – Модели структуры целлюлозы Iα, Iβ с up,down и антипараллельным расположением молекул, целлюлозы II (нестандартная ориентация осей – Рисунок 6 б)

Начиная с 1984 года, были опубликованы многочисленные данные по исследованию целлюлозы методами ядерного магнитного резонанса [29–38], согласно которым природная целлюлоза I является композитом, состоящим из двух полиморфных модификаций: І $\beta$  и І $\alpha$ . С целлюлозой І $\alpha$  была идентифицирована однофрагментная триклинная элементарная ячейка (Рисунок 7 а) [39–42]. Как следствие, упаковка цепочек оказывается параллельной. Было установлено, что низкосимметричная фаза І $\alpha$  преобладает в целлюлозах из примитивных организмов (водоросли и бактерии), тогда как фаза І $\beta$  – в целлюлозах из высших растений (древесина, хлопок, рами). Наибольшее количество фазы І $\alpha$  (~ 70 %) содержит бактериальная целлюлоза. Поскольку ни в одном образце нативной целлюлозы не было обнаружено чистой фазы І $\alpha$ , то бы сделан вывод, что данная фаза является метастабильной. Также было установлено, что при

гидротермической обработке целлюлоза Іα необратимо превращается в более стабильную целлюлозу Іβ [20, 43–47].

Второй наиболее интенсивно изучаемой формой является целлюлоза II, которая получается из целлюлозы I одним из двух способов: мерсеризацией или регенерацией. Процесс мерсеризации, разработанный Дж. Мерсером в 1844 г., представляет собой обработку целлюлозных волокон концентрированным водным раствором щелочи NaOH при температурах, лежащих в интервале 25 – 75 °C. Под процессом регенерации понимают растворение и последующую рекристаллизацию целлюлозы.

Переход из кристаллической модификации I в модификацию II является необратимым, поскольку целлюлоза II является наиболее термодинамически стабильным полиморфом целлюлозы [48, 49]. Структуру целлюлозы II можно описать моноклинной ячейкой с антипараллельным расположением молекул (Рисунок 6 д). При переходе целлюлозы I в целлюлозу II изменяется взаимное расположение макромолекул целлюлозы, межмолекулярное взаимодействие, а следовательно, и физико-химические свойства целлюлозы [50, 51].

На сегодняшний день не существует однозначного объяснения того переходе целлюлозы I в целлюлозу II факта, что при происходит переориентация в укладке цепей из параллельной в антипараллельную. Получение регенерированной целлюлозы II в результате химических процессов не противоречит возможности изменения взаимного расположения макромолекул, в то время как при мерсеризации переход в жидкую фазу отсутствует, и целлюлоза I превращается в целлюлозу II, минуя процесс Наиболее вероятно растворения. [52], что при мерсеризации переход целлюлозы Ι В целлюлозу Π обусловлен возникновением центров кристаллизации в разупорядоченных областях целлюлозы І. Кристаллизация в этих областях сопровождается разрушением кристаллитов целлюлозы I и антипараллельной укладкой последующей целлюлозных цепей. Другим объяснением такого перехода является взаимное проникновение цепей на поверхности разнонаправленных кристаллитов, предложенное авторами [53]

при анализе экспериментальных данных по дифракции электронов [20]. Несмотря на существование многочисленных теорий, в настоящее время проблема образования антипараллельной укладки макромолекул в целлюлозе II окончательно не решена.

Целлюлозы III<sub>I</sub> и III<sub>II</sub> образуются (в обратимом процессе) из целлюлозы I и II соответственно, при обработке в жидком аммонии или некоторых аминах при температуре 80 °C, и последующем выпаривании избытка аммония. Вернуть полиморфы III<sub>I</sub> и III<sub>II</sub> в исходные целлюлозы I и II удается обработкой горячей водой или простым нагреванием [54–57].

Полиморфы IV<sub>I</sub> и IV<sub>II</sub> могут быть получены из целлюлоз III<sub>I</sub> и III<sub>II</sub> соответственно при высокотемпературной обработке (порядка 260 C°) в глицерине или растворе щелочи. Полиморфы IV<sub>I</sub> и IV<sub>II</sub> возвращаются в исходные полиморфы (I и II) в результате обработки фосфорной кислотой [27].

Значения периодов элементарной ячейки для всех рассмотренных полиморфных модификаций целлюлозы (I, II, III, IV) представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Периоды элементарной ячейки для различных полиморфных модификаций целлюлозы [58, 59]

Полиморф	Тип решетки (число цепей)	Ориентация цепей	Группа симметрии	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Ια	триклинная (одна цепь)	параллел.	P1	6.74	5.93	10.36	117	113	81
Ιβ	моноклинная (две цепи)	параллел. up, down	P2 <sub>1</sub>	8.01	8.17	10.36	90	90	97.3
Ιβ	моноклинная (две цепи)	антипаралл.	P2 <sub>1</sub>	7.85	8.17	10.34	90	90	96.4
Π	моноклинная (две цепи)	антипаралл.	P2 <sub>1</sub>	8.10	9.03	10.31	90	90	117.1
$III_{I}$	моноклинная (одна цепь)	параллел.	P1	4.48	7.85	10.31	90	90	105.1
$III_{II}$	моноклинная (две цепи)	антипаралл.	P1	10.25	7.78	10.34	90	90	122.4
$IV_I$	ромбическая (две цепи)	параллел.	P1	8.03	8.13	10.34	90	90	90
IVII	ромбическая (две цепи)	антипаралл.	P1	7.99	8.10	10.34	90	90	90

Анализ данных Таблицы 1 позволяет утверждать, что элементарная ячейка целлюлозы IV – это искаженная ячейка целлюлозы Iβ. В результате этого искажения симметрия ячейки повышается от моноклинной до ромбической.

Дифракционные картины полиморфных модификаций целлюлозы представлены на Рисунке 8.



Рисунок 8 – Рентгенограммы полиморфных модификаций целлюлозы [60]

Из Рисунка 8 следует, что все полиморфные формы целлюлозы закристаллизованы примерно одинаково. Наиболее разупорядоченной формой является целлюлоза Ш<sub>п</sub>.

В работах [21, 61] показано, что целлюлозу VI можно получить как разупорядоченную форму целлюлозы I. Авторы [62] подтвердили данный факт при помощи метода рентгеновской дифрактометрии, изучая фазовые переходы в целлюлозе водоросли и рами. На Рисунке 9 представлены дифракционные картины целлюлозного волокна водоросли Cladophora в исходном состоянии (Рисунок 9 а), а также после обработки аммонием (Рисунок 9 б) и последующей обработки глицерином (Рисунок 9 в). В исходной (нативной) целлюлозе водоросли Cladophora преобладает Iα целлюлоза: 70 % Iα фазы и 30 % Iβ фазы соответственно. После обработки в жидком аммонии целлюлоза I была полностью преобразована в целлюлозу III<sub>I</sub>. Авторы [62] также подвергалась быстрому набуханию, при этом сопутствующее изменение объема кристаллической решетки превышало предел упругости кристаллитов целлюлозы. В

результате образовывались трещины перпендикулярные направлению разбухания, т.е направленные вдоль целлюлозной цепи. При обработке целлюлозы Ш<sub>I</sub> в глицерине при 260 °C в течении 30 минут была получена целлюлоза IV<sub>I</sub>.



Рисунок 9 – Рентгенограммы целлюлозного волокна водоросли Cladophora: а – в исходном состоянии (целлюлоза I), б – обработанного аммонием (целлюлоза III<sub>I</sub>), в – обработанного аммонием с последующей обработкой глицерином (целлюлоза IV<sub>I</sub>). Стрелки на рисунке (а) указывают на отражения, соответствующие фазе Iα. На рисунке (в) стрелками указаны два отражения 110 и 110 для Iβ, которые показывают, что целлюлоза III<sub>I</sub> была преобразована в целлюлозу Iβ после обработки глицерином [62]

Однако анализ полученных данных показал, что дифракционная картина целлюлозы  $IV_I$  имеет сильное сходство с рентгенограммой I $\beta$  целлюлозы, а наличие двух отражений 1 $\overline{I0}$  и 110 подтвердило тот факт, что целлюлоза III<sub>I</sub> была преобразована не в целлюлозу IV<sub>I</sub>, а в целлюлозу I $\beta$ . Авторы [62] установили, что обработка целлюлозы III<sub>I</sub> глицерином при более высоких температурах также приводит к образованию I $\beta$  целлюлозы.

На Рисунке 10 представлены дифракционные картины целлюлозного волокна рами. В исходном состоянии в целлюлозе рами преобладает І $\beta$  фаза (около 90 %). Обработка нативной целлюлозы рами жидким раствором аммония, и последующая высокотемпературная обработка глицерином позволили получить целлюлозы III<sub>I</sub> и IV<sub>I</sub> соответственно. На основе анализа полученных дифракционных картин авторами было выдвинуто предположение о том, что целлюлоза IV<sub>I</sub> может быть описана структурой целлюлозы I $\beta$ , для которой в данном случае характерны малые размеры кристаллитов и незначительная разупорядоченность структуры.



Рисунок 10 – Рентгенограммы целлюлозного волокна рами: а – в исходном состоянии (целлюлоза I), б – обработанного аммонием (целлюлоза III<sub>I</sub>), в – обработанного аммонием с последующей обработкой глицерином (целлюлоза IV<sub>I</sub>). На рисунках (б) и (в) стрелками показаны перекрывающиеся отражения 110 и 110 для Іβ. На рисунках (а), (б) и (в) окружностями выделено отражение 200, интенсивность которого незначительно увеличивается после обработки [62]

Для полиморфов всех целлюлозы характерны два вида сил межмолекулярного взаимодействия: силы Ван-дер-Ваальса (межмолекулярные силы с малой энергией взаимодействия) и водородные связи. В структуре целлюлозы, у которой каждое элементарное звено макромолекулы имеет три гидроксильные группы, водородные связи имеют очень большое значение. Водородные связи стягивают, прочно связывают, а также ориентируют цепные молекулы целлюлозы в целлюлозных волокнах [9, 63]. Наличие Н – связей обуславливает ряд таких важных свойств целлюлозы, как скорость растворения, гигроскопичность, реакционную способность и т. д. [64, 65].

Гидроксильные группы молекул целлюлозы образуют два типа водородных связей в зависимости от их положения в глюкозных звеньях: внутримолекулярные и межмолекулярные.

Внутримолекулярные связи образуются между ОН-группами соседних звеньев глюкозы одной и той же молекулы целлюлозы, и таким образом придают целлюлозной цепи некоторую жесткость, в то время как межмолекулярные водородные связи образуются между ОН-группами соседних целлюлозных цепей, и отвечают за образование надмолекулярной структуры [9, 66]. Система внутримолекулярных и межмолекулярных связей для полиморфных модификаций целлюлозы I, II и III представлена на Рисунках 11 и 12.



Рисунок 11 – Внутримолекулярные водородные связи в целлюлозе Iα, Iβ, II и III<sub>I</sub>. Ковалентные и водородные связи показаны сплошными и пунктирными линиями соответственно [67]



Рисунок 12 – Межмолекулярные водородные связи в целлюлозе Iα, Iβ, II и III<sub>I</sub>. Ковалентные и водородные связи показаны сплошными и пунктирными линиями соответственно [67]

Главное отличие регенерированной целлюлозы II от целлюлозы I – это водородные связи между угловыми и центральными цепочками. Авторы [68] предполагают, что именно эти связи стабилизируют целлюлозу II, делая фазовый переход I – II необратимым.

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению атомно-молекулярной структуры целлюлозы, результаты исследований часто оказываются неоднозначными или даже противоречивыми. Причина такой неоднозначности результатов исследований кроется в зависимости атомного строения не только от природы исходного объекта, но и от способа и условий его получения. Следовательно, в каждом отдельном случае исследования целлюлозных объектов необходимо определять их кристаллографические характеристики и анализировать модель атомного строения [69].

#### 1.3. Надмолекулярная структура целлюлозы

Взаимодействие молекулярных цепочек целлюлозы происходит за счет водородных связей, которые стягивают и ориентируют целлюлозные молекулы, образуя, таким образом, надмолекулярную структуру [70].

Методом электронной микроскопии было установлено, что наименьшим надмолекулярным образованием целлюлозы являются элементарные микрофибриллы (мицеллярные пряди, протофибриллы) с диаметром 35 Å, которые объединяются в пучки, называемые микрофибриллами [71, 72]. Ширина тяжей микрофибриллы составляет величину порядка 40 – 350 Å, в зависимости от происхождения целлюлозы (Таблица 2). Далее микрофибриллы объединяются в макрофибриллы, ширина которых достигает 4000 Å [73]. Основные структурные элементы надмолекулярного строения целлюлозы представлены на Рисунке 13.

Габлица 2. Ди	аметр микро	фибриллы для	і различных тиг	юв целлюлозы [74	4]
, , ,	1 1	1 1 / '	1	· L	

Тип целлюлозы	Диаметр микрофибриллы (Å)
Бактериальная	40 - 70
Хлопок	70-90
Рами	100 - 150
Древесная масса	100 - 300
Валония	100 - 350



Рисунок 13 – Надмолекулярная структура целлюлозы [75]

Согласно теории аморфно-кристаллического строения целлюлозы, ее цепные макромолекулы проходят в продольном направлении микрофибрилл, образуя чередующиеся участки, различающиеся степенью упорядоченности – кристаллические и аморфные. В рамках данной теории указанные участки представляют собой кристаллическую и аморфную фазу, т.е. целлюлоза двухфазный полимер. Кристаллический рассматривается как участок микрофибрилл характеризуется трехмерным дальним порядком в расположении молекулярных цепей, который поддерживается за счет водородных связей. Кристаллические области отвечают за прочность целлюлозы. В аморфных участках стройный трехмерный порядок отсутствует и сохраняется лишь общая продольная направленность цепей. В этих участках легко могут происходить реакции взаимодействия целлюлозы с другими веществами. Поверхность раздела между фазами отсутствует: кристаллические участки постепенно переходят в аморфные и наоборот. Чередование участков при этом не имеет определенной закономерности [10, 70, 76, 77]. Наличие кристаллических участков было доказано прямым рентгенографическим методом, а также подтверждено рядом косвенных методов: кинетикой гидролиза, сорбцией, а также измерением плотности [19, 78].

При единстве общих представлений о кристаллическом строении целлюлозы взгляды различных исследователей на структуру микрофибрилл несколько расходятся. Все существующие на сегодняшний день модели можно объединить, исходя из трех принципов:

продольно расположенные молекулы переходят из одного упорядоченного участка в другой, образуя менее упорядоченные зоны (система «бахромчатых» фибрилл) (Рисунок 14 а<sub>1</sub>, а<sub>2</sub>);

фибриллярные элементы представляют собой отдельные нити, состоящие из продольно расположенных молекул с чередованием упорядоченных и неупорядоченных участков (Рисунок 14 б<sub>1</sub>, б<sub>2</sub>);

упорядоченные участки представляют собой пачки цепей, складывающихся в продольном направлении, причем области поворота цепей (складок) образуют менее упорядоченные участки (Рисунок 14 в<sub>1</sub>, в<sub>2</sub>) [9].



Рисунок 14 – Модели структуры целлюлозных микрофибрилл (а<sub>1</sub>, б<sub>1</sub>, в<sub>1</sub>) и их модифицированные варианты (а<sub>2</sub>, б<sub>2</sub>, в<sub>2</sub>) [9]

(Рисунок В модели «бахромчатой» микрофибриллы 14  $a_2$ )  $a_1$ . макромолекулы целлюлозы переходят из одной микрофибриллы в другую и связывают их между собой, образуя «бахрому». Поскольку длина макромолекул целлюлозы составляет величину порядка 25000 Å, и намного превышает длину кристаллических участков микрофибриллы, то каждая целлюлозная цепь проходит последовательно ряд кристаллических и аморфных участков. По этой причине в «бахромчатой» модели строения микрофибрилл все молекулы целлюлозы рассматриваются как «проходные». Модель (Рисунок 14 а<sub>2</sub>) является более предпочтительной, поскольку лучше согласуется с результатами

электронно-микроскопических исследований, а также позволяет достаточно просто объяснить колебания диаметра фибрилл [9, 10, 79].

В соответствии со следующей моделью (Рисунок 14 б<sub>1</sub>) в микрофибриллах наблюдается правильное чередование кристаллических и аморфных областей или дефектов кристаллической решетки (Рисунок 14 б<sub>2</sub>). Макромолекулы в этих моделях также являются «проходными» [10]. Модель (Рисунок 14 б<sub>1</sub>) является неприемлемой, поскольку она предполагает, что размеры кристаллических и аморфных зон постоянны, и составляют порядка 150 – 200 Å. Модель (Рисунок 14 б<sub>2</sub>), в которой микрофибрилла целлюлозы рассматривается как дефектный кристалл с выпрямленной конформацией цепей и статистическим распределением дефектов, также не является универсальной, поскольку непригодна для описания слабоориентированных целлюлозных препаратов с низкой степенью кристалличности [50].

Установление складчатости у кристаллических синтетических полимеров послужило стимулом для разработки модели фибриллы со складчатыми цепями целлюлозы (Рисунок 14 в<sub>1</sub>, в<sub>2</sub>). Модели складчатой структуры можно разделить на две группы:

цепи складываются только в одной плоскости решетки, так что весь кристалл состоит из слоев складчатых цепных молекул (Рисунок 14 в<sub>1</sub>);

цепи складываются в форме ленты, которая закручиваясь по спирали, образует фибриллу в виде трубки (Рисунок 14 в<sub>2</sub>) [9].

Согласно складчатой модели (Рисунок 14 в<sub>1</sub>) каждый блок состоит из одной многократно сложенной цепи длиной ~2800Å. Существенным недостатком указанной схемы является тот факт, что она не объясняет механических свойств целлюлозных волокон, особенно при набухании [50].

Модель микрофибриллы (Рисунок 14 в<sub>2</sub>) представляет собой плоскую ленту размером 10×35Å, свернутую в компактную спираль. По мнению большинства ученых, эту модель нельзя считать приемлемой, поскольку она не согласуется со многими экспериментальными данными (плотностью целлюлозы, характером рентгенограмм и др.) [63, 80].

Таким образом, ни одна из предложенных моделей продольного расположения молекул не объясняет все экспериментальные факты, что обуславливает необходимость дальнейших исследований в этой области.

# 1.4. Аморфная целлюлоза. Результаты рентгеновских исследований и компьютерного моделирования

Первые предположения о существовании аморфной целлюлозы в нативных объектах были сделаны на основе дифракционных картин, полученных методом микродифракции вдоль целлюлозной микрофибриллы. На экспериментальных рентгенограммах наблюдались темные и светлые области, которые были соотнесены с кристаллической и аморфной целлюлозой. Позднее было показано, что появление светлых и темных участков обусловлено изгибом микрофибриллы, т. е. чередованием областей, для которых выполняется или не выполняется условие Брэгга [24].

Согласно современным представлениям, аморфная фаза существует главным лежащих образом областях, поверхности микрофибриллы. В на Это предположение хорошо согласуется представлениями С 0 строении микрофибриллы, в которой, как считается, наблюдается постепенное уменьшение степени упорядоченности от центра к периферии [24].

С точки зрения рентгенографического анализа, аморфную целлюлозу принято считать особой полиморфной модификацией, рентгенограмма которой отражает предельную степень разупорядоченности атомной структуры целлюлозы [81].

Как и другие природные и синтетические полимеры, целлюлоза может быть получена в крайне неупорядоченном состоянии, которое по структурным характеристикам, в частности по результатам рентгенографических исследований, может рассматриваться как полностью аморфное. В аморфной целлюлозе молекулярные цепочки не имеют преимущественной ориентации и представляют собой изогнутые и закрученные конфигурации [58].

Считается, что максимальной степенью неупорядоченности обладает размолотая природная и регенерированная целлюлоза [82].

На Рисунке 15 приведены результаты рентгенографического исследования образцов частично гидролизованной хлопковой целлюлозы (целлюлоза I) и частично гидролизованной гидратцеллюлозы (вискозное волокно, целлюлоза II), которые были подвергнуты размолу в течение разных интервалов времени (Рисунок 15) [82].



Рисунок 15 – Дифрактограммы образцов целлюлозы после размола разной продолжительности: а – частично гидролизованная хлопковая целлюлоза (целлюлоза I); б – частично гидролизованная гидратцеллюлоза (вискозное волокно, целлюлоза II) [82]

В Таблице 3 представлены значения степени кристалличности и плотности для образцов исходной и размолотой гидролизованной хлопковой целлюлозы.

Таблица	3.	Влияние	времени	размола	на	изменение	свойств	гидролизованной
хлопковс	ой ц	целлюлозь	ı [82]					

Время размола	Степень	Плотность
(мин)	кристалличности (%)	$(\Gamma/cM^3)$
0	88	1.550
5	74	1.554
10	63	1.532
60	0	1.507

В [82] указано, что в результате размола природной целлюлозы значения плотности могут снижаться до 1.411 г/см<sup>3</sup>. Однако это значение плотности аморфной целлюлозы не является минимальным. Так, например, при омылении (гидролизе) вторичного ацетата целлюлозы в особых условиях были получены

образцы регенерированной целлюлозы, значения плотностей которых находились в диапазоне 1.211 – 1.328 г/см<sup>3</sup> [82].

Следует отметить, что данные, полученные методом ИК-спектроскопии [82] также свидетельствуют об изменении структуры высокоориентированных образцов природной и гидратцеллюлозы в результате их размола. Установлено, что на инфракрасных спектрах аморфной целлюлозы отсутствуют отчетливые полосы, которые характерны для спектров кристаллической целлюлозы.

Таким образом, в результате размола природной целлюлозы ее плотность и кристалличность снижаются и, как следствие, возрастает ее аморфность [64].

Для характеристики аморфного фазового состояния природного полимера используются не только структурные, но и основные термодинамические параметры [82].

В результате размола (аморфизации) целлюлозы значительно изменяется теплосодержание системы. Теплота растворения природной целлюлозы составляет 39 кал/г, а для размолотой (аморфной) целлюлозы, в которой в результате интенсивного механического воздействия полностью нарушен дальний порядок и, соответственно, ослаблено межмолекулярное взаимодействие, значение теплоты растворения повышается до 58 кал/г.

При размоле целлюлозы значительно изменяется и вторая производная термодинамического потенциала системы – теплоемкость целлюлозы, значение которой снижается на 13 %. Необходимо отметить, что не для всех термодинамических параметров аморфной целлюлозы на сегодняшний день получена однозначная интерпретация, что требует проведения дополнительных исследований в этой области.

В работе [83] было проведено рентгенографическое исследование объектов аморфной целлюлозы, полученных в результате регенерации (в среде этанола) образцов микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и хлопковой целлюлозы (ХЦ). На Рисунке 16 представлены дифракционные картины от исследуемых образцов в исходном (кристаллическом) состоянии и после процесса регенерации.



Рисунок 16 – Дифракционные картины образцов целлюлозы: а – микрокристаллическая, б – хлопковая —— – кристаллическая целлюлоза, —— – аморфная целлюлоза) [83]

Отсутствие отражений от кристаллической фазы на дифракционных картинах образцов целлюлозы, регенерированных в среде этанола, указывает на аморфную структуру исследуемых объектов.

В Таблице 4 представлены значения степени кристалличности для образцов целлюлозы в исходном состоянии и после процесса регенерации.

		~		roo1
	οτοποιιμι κημοτοπημιμιοση	וסווכנימאא חחח גוי		I X 4 I
таолица 4. Эпачения	степени кристалличност	и для ооразцог	э поллюлозы і	0.71

Образец	Степень кристалличности (%)		
	Исходная	Регенерированная	
МКЦ	83.83	19.08	
ХЦ	71.11	18.11	

Следует отметить, что по аналогичным рентгенограммам размолотой целлюлозы, представленным в работе [82] степень кристалличности была оценена как равная 0. Объяснить, почему рассчитанные в [83] по полностью диффузным рентгенограммам, характерным для чисто аморфных материалов, значения СК составляют почти 20 %, не представляется возможным, поскольку авторы не указали методику расчета.

Уменьшение степени кристалличности можно объяснить уменьшением числа внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей, которое наблюдается в результате преобразования целлюлозы I в аморфную целлюлозу [83].

Анализ характера водородных связей в аморфной целлюлозе проведен в работах [84, 85]. Показано, что общее число водородных связей, приходящихся на каждую повторяющуюся целлюлозную единицу, составляет 8 и 6.5 для

кристаллических Iα и Iβ форм целлюлозы, в то время как каждая глюкозидная единица аморфной целлюлозы формирует только 5.3 водородных связи. Эти данные были получены на основе результатов компьютерного моделирования, основной целью которого было определить структурные особенности аморфной целлюлозы.

Моделирование структуры аморфной целлюлозы было проведено методом молекулярной динамики (NPT-ансамбль). Для имитации строения аморфного материала использовался метод, позволяющий моделировать аморфное состояние при помощи ансамбля кубических ячеек с периодическими граничными которые заполнялись целлюлозными цепочками. Полученная условиями, в сравнении с авторами аморфная фаза представлена на Рисунке 17 кристаллическими структурами целлюлоз Іα и Іβ [84].



Рисунок 17 – Моделируемые микроструктуры [84]

Процесс моделирования аморфной структуры целлюлозы состоял из нескольких этапов. На начальном этапе в моделируемый кластер вводилась первая ячейка посредством случайного выбора ее места и ориентации. Затем строилась случайная конфигурация путем добавления за определенное время одного глюкозного остатка в пределах ячейки. Конфигурация принималась, если сгенерированный остаток не испытывал сильных стерических столкновений со всеми остатками, сгенерированными ранее. На следующем этапе происходила релаксация сгенерированной структуры. При этом необходимо было выполнение следующих условий: во-первых, структура должна была соответствовать минимуму потенциальной энергии, а во-вторых, она должна была быть свободна от внешнего растяжения или сжатия.

В результате проведения молекулярно-динамического эксперимента было установлено, что с энергетической точки зрения аморфная структура более стабильна, чем кристаллическая форма Iα, но менее стабильна, чем Iβ. Для построенной модели аморфной фазы была рассчитана плотность, среднее значение которой составило 1.3762 г/см<sup>3</sup>. Исследование конформационных особенностей аморфной целлюлозы позволило установить, что около 70 % пиранозных колец принимают наиболее энергетически выгодную форму, в то время как оставшиеся 30 % находятся в менее стабильных конформациях.

Описанный в [84] метод построения модели позволил дополнить уже имеющуюся информацию о плотности и конформационном поведении аморфной целлюлозы, а также исследовать неизученные на сегодняшний день специфические свойства целлюлозы, такие как молекулярное сродство аморфной фазы с молекулами небольшого размера и, как результат, возможность их проникновения в структуру аморфной целлюлозы [84].

#### 1.5. Определение степени кристалличности и размеров областей

#### когерентного рассеяния методом рентгенографического анализа

Как отмечалось ранее, целлюлоза представляет собой двухфазный полимер с аморфно-кристаллическим строением [10, 70]. Кристаллическая фаза характеризуется регулярной структурой (дальним порядком в расположении макромолекул), а аморфная фаза наличием лишь отдельных областей с более или менее упорядоченным расположением отрезков макромолекул (ближним порядком).

Для описания такого рода объектов используют понятие «степень кристалличности» (СК), которая позволяет определить относительное содержание кристаллической части в полимере. Однако такая характеристика является условной, поскольку в реальных полимерах теория аморфно – кристаллического строения не выполняется ввиду наличия переходных зон, сильного искажения

кристаллитов и т. д. [10]. Исходя из этого, с точки зрения рентгеноструктурного анализа, принято считать, что степень кристалличности полимера характеризует долю регулярно упакованных молекул, определяемую из рентгеновской дифракционной картины, по отношению ко всем молекулам [50].

В настоящее время одним из наиболее простых и распространенных методов определения СК по дифракционной картине является метод Сегала (Рисунок 18) [86].



Рисунок 18 – Определение степени кристалличности по методу Сегала [86]

Данный метод широко используется для характеристики кристаллического состояния природных целлюлоз, СК которых можно определить из соотношения:

$$CK = \frac{I(2\theta_{200}) - I_a(2\theta_a)}{I(2\theta_{200})} \cdot 100\%$$
(1)

где I(2θ<sub>200</sub>) – интенсивность кристаллического рефлекса с индексами (200), I<sub>a</sub>(2θ<sub>a</sub>) – интенсивность рассеяния аморфной фазой.

Необходимо отметить, что существенным недостатком данного метода является тот факт, что при расчете учитывается интенсивность только одного максимума с индексами (200), который является наиболее интенсивным отражением на рентгенограмме целлюлозы. Вклад остальных отражений от кристаллической фазы, присутствующих на дифракционной картине игнорируется.

Более точные и хорошо соотносящиеся с литературными данными значения СК можно получить с помощью метода Руланда-Вонка, в основе которого лежит определение СК путем вычитания диффузного рассеяния OT аморфной составляющей из суммарного рассеяния кристаллической составляющей с использованием стандарта. В качестве стандарта, состоящего только из аморфной фазы, которые диффузную используют материалы, дают полностью дифракционную картину: размолотую природную регенерированную И целлюлозу, а также лигнин.

Степень кристалличности по методу Руланда-Вонка определяется, как отношение площади вклада рассеяния кристаллической составляющей к общей площади под дифракционной кривой и рассчитывается по формуле:

$$CK = \frac{I(s) - I_{ia}(s)}{I(s)} \cdot 100\%$$
 (2)

где I(s) – суммарная интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной фазами: (I<sub>кр</sub>(s)+I<sub>ia</sub>(s)); I<sub>ia</sub>(s) – интегральная интенсивность рассеяния аморфной фазой, s – величина дифракционного вектора, равная s= $4\pi \sin\theta/\lambda$  ( $\theta$  – угол скольжения,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения) (Рисунок 19).



Рисунок 19 – Определение степени кристалличности по методу Руланда-Вонка [86]

Недостатком метода Руланда-Вонка является его чувствительность к выбору стандарта. По этой причине в качестве стандарта используется исследуемый
образец, из которого путем размола или регенерации получают полностью аморфный материал [86]. Отсутствие универсального стандарта некристаллической целлюлозы затрудняет возможность проведения сравнительного анализа между образцами целлюлоз различного происхождения.

Несмотря на указанные сложности, метод Руланда-Вонка уже на протяжении нескольких десятилетий считается одним из лучших методов определения степени кристалличности в растительных волокнах [87].

Еще одним методом определения СК является метод Ритвельда (метод полнопрофильного анализа), разработанный в 1969 году.



Рисунок 20 – Определение степени кристалличности по методу Ритвельда [87] В методе Ритвельда значения СК рассчитываются из уравнения:

$$CK = \int_{s_0}^{s_p} I_{\kappa p}(s) \cdot s^2 ds / \int_{s_0}^{s_p} I(s) \cdot s^2 ds$$
(3)

где  $I_{\kappa p}(s)$  – интенсивность кристаллической составляющей в точке, I(s) – суммарная интенсивность от кристаллической и аморфной составляющей в той же точке,  $s_0$  и  $s_p$  – пределы интегрирования (Рисунок 20). Для расчета СК кривые распределения интенсивности пересчитывались из масштаба 20 в масштаб с постоянным шагом по s.

Для определения интенсивности рассеяния кристаллической составляющей  $I_{kp}(s)$  производилось вычитание интенсивности рассеяния аморфной компонентой образца (фон рентгенограммы) из суммарной интенсивности I(s), полученной в результате рентгенографического эксперимента. Поскольку интенсивность рассеяния аморфной компонентой рассчитывалась в процессе уточнения структуры целлюлозного объекта, то считается, что погрешность в определении СК методом Ритвельда имеет тот же порядок величины, что и значение профильного фактора недостоверности  $R_p$ , полученное в результате уточнения конкретной структуры [87].

К недостаткам данного метода можно отнести тот факт, что в интенсивность фона, рассчитываемого посредством метода Ритвельда, вносит вклад не только рассеяние аморфной компонентой, но и рассеяние воздухом, тепловое диффузное и комптоновское рассеяние, а также рассеяние на дефектах. В результате значения степени кристалличности, полученные при расчете методом Ритвельда, могут быть несколько занижены.

Таким образом, при нахождении степени кристалличности методами рентгеновской дифракции необходим анализ возможных ошибок расчета, возникающих при использовании того или иного метода.

Наряду с данными о степени кристалличности, из дифракционных картин также можно получить информацию о размерах кристаллитов (областях когерентного рассеяния – ОКР). Ещё в 1918 году немецким ученым Шеррером было установлено, что малый размер кристаллитов может привести к уширению пика. На основании сделанных наблюдений было получено уравнение, которое связывает размер кристаллитов с шириной дифракционного максимума:

$$\beta_{\rm III} = \frac{0.94 \cdot \lambda}{D_{\rm hkl} \cdot \cos \theta} \tag{4}$$

где β<sub>ш</sub> – ширина максимума, определяемая из рентгенограммы; λ – длина волны рентгеновского излучения; D<sub>hkl</sub> – искомый эффективный размер кристаллита в направлении, перпендикулярном отражающим плоскостям; θ – брэгговский угол. Коэффициент пропорциональности может варьироваться в диапазоне от 0.62 до

2.08. Для случая, когда ширина максимума определяется на половине высоты, а кристаллы имеют сферическую форму, коэффициент принят равным 0.94 [88]. Для аппроксимации контуров линий используются функции Гаусса или Коши.

В 1987 году Иоеловичем был предложен еще один способ расчета размеров ОКР [89–94], согласно которому размер кристаллитов определяется следующим выражением:

$$D_{hkl} = [\lambda^{-2} (\beta_{III} \cdot \cos\theta)^2 - 0.0162]^{-1/2}$$
(5)

В работе [94] для образцов озонированной целлюлозы был выполнен расчет размеров ОКР с использованием выражений (4) и (5) (Таблица 5). Для всех образцов целлюлозы погрешность в определении ОКР в рамках одного метода составила Δ=±1.

Таблица 5. Результаты расчета размеров ОКР образцов озонированной целлюлозы [94]

Номер образца	1	2	3	4	5	6
Время озонирования (мин)	0	5	10	30	60	120
Размер кристаллита по Шерреру (Å)	45	47	48	47	46	48
Размер кристаллита по Иоеловичу (Å)	63	66	66	68	66	66

Анализ данных Таблицы 5 свидетельствует о сильном влиянии метода расчета на размер рассчитываемой величины. Таким образом, для получения корректных результатов, в рамках одного эксперимента целесообразно использование одного метода расчета, чтобы иметь возможность выявить различия размеров ОКР в ряде исследуемых образцов.

## 1.6. Бактериальная целлюлоза. Результаты рентгеновских исследований

Бактериальная целлюлоза представляет собой прочную гелевую пленку, и является на сегодняшний день одним из наиболее перспективных материалов, который находит широкое применение в различных сферах человеческой деятельности. Применение бактериальной целлюлозы в медицине в качестве перевязочного материала приводит к быстрой регенерации поврежденных кожных покровов, а использование бактериальной целлюлозы в текстильной промышленности способствует созданию новых экологически чистых тканей. Кроме этого бактериальную целлюлозу применяют в высокотехнологичной сфере для производства нанокомпозитов и новых материалов в электронике.

Авторами [95] были исследованы образцы бактериальной целлюлозы, полученные на глюкозной питательной среде с применением культуры *Acetobacter xylinum*, для которых была проведена ультразвуковая обработка продолжительностью от 15 до 75 минут, с целью установления влияния ультразвука на степень упорядоченного расположения микрофибрилл в бактериальной целлюлозе.

На Рисунке 21 приведены дифракционные картины исследуемых образцов, полученные в геометрии на прохождение (просвет).



Рисунок 21 – Дифракционные картины, полученные от образцов бактериальной целлюлозы, в геометрии на прохождение (просвет): а – в исходном состоянии, б – обработка ультразвуком 15 мин., в – обработка ультразвуком 30 мин. [95]

Значения степени кристалличности и размеров областей когерентного рассеяния в различных кристаллографических направлениях, рассчитанные для образцов бактериальной целлюлозы в исходном состоянии и после обработки ультразвуком представлены в Таблице 6. Авторы [95] утверждают, что увеличение СК и размеров ОКР, а также наблюдаемое уменьшение диффузного фона от аморфной составляющей в диапазоне q от 7 до 12 нм<sup>-1</sup> для обработанных ультразвуком образцов происходит за счет объединения кристаллитов, процесс которого схематично показан на Рисунке 22.



Рисунок 22 – Схема изменений, происходящих после ультразвуковой обработки и создания новых кристаллитов [95]

С целью установления влияния условий приготовления БЦ на ее свойства, авторами [96] были исследованы образцы бактериальной целлюлозы, синтезированной бактериями *Acetobacter xylinum:* в стационарных условиях для получения гель-пленки, и при перемешивании ротационным шейкером для получения суспензии. На Рисунке 23 представлены дифракционные картины исследуемых образцов, полученные в геометрии на отражение.



Рисунок 23 – Дифракционные картины, полученные от образцов бактериальной целлюлозы в геометрии на отражение:

1 – стационарные условия (гель-пленка); 2 – перемешивание (суспензия) [96]

Для исследуемых образцов бактериальной целлюлозы, полученных в стационарных условиях и в процессе перемешивания, были рассчитаны значения ОКР и СК, которые представлены в Таблице 6.

Таблица 6. Размеры областей когерентного рассеяния в различных кристаллографических направлениях и степень кристалличности образцов бактериальной целлюлозы

Источник,			Размер кристаллитов D <sub>hkl</sub> (Å)				СК
геометрия	0	<b>D</b> <sub>100</sub>	D <sub>010</sub>	D <sub>110</sub>	D <sub>114</sub>	(%)	
		нативная	34	101	75	109	44
[95] (просвет)	Acatabastan	отжиг 15'	64	96	65	194	55
	Acelobacter	отжиг 30'	54	85	60	176	63
[06] (or power up)		стационарные ус.	79	86	67	-	89
[90] (отражение)		перемешивание	79	66	64	-	84

Авторами [96] было установлено, что БЦ, полученная путем перемешивания, характеризуется более низкой массовой долей целлюлозы Іα (71%), чем БЦ, полученная в статических условиях (76%). Это хорошо согласуется с данными Таблицы 6, из которой видно, что для БЦ, полученной в перемешиваемой культуре, характерны меньшие значения размеров кристаллитов, в сравнении с БЦ при стационарных условиях. Авторы [96] полагают, что напряжения, возникающие при перемешивании, препятствуют процессу кристаллизации микрофибрилл, способствуя тем самым образованию микрофибрилл меньшего размера и увеличению доли более устойчивой модификации Iβ.

## 1.7. Древесная масса. Влияние степени помола на свойства

Древесная масса, это волокнистый полуфабрикат, получаемый механическим разделением древесины на волокна. Открытие этого метода принадлежит немецкому изобретателю Ф. Келлеру, который в 1843 г. впервые получил волокнистую массу истиранием древесины на точильном камне и назвал ее древесной массой. Аппарат Келлера для истирания древесины получил название дефибрер (*de* – отделение (лат.), *fibra* – волокно (лат.)), а процесс разделения древесины на волокна стал называться дефибрированием [97]. Несмотря на кажущуюся простоту этого процесса, механизм его очень сложен, так как зависит

от большого количества взаимосвязанных и практически трудно определяемых факторов.

Первоначально дефибрирование рассматривалось как процесс трения (Брехт и Мюллер). Несколько позже Брехт и Шустер развили эту гипотезу и предложили рассматривать дефибрирование как двухстадийный процесс: первая стадия – расщепление древесной ткани на волокна, вторая – размол отделившихся волокон. Эта гипотеза была в дальнейшем развита К. Г. Клеммом, который связал двухстадийность процесса с физико-химическими процессами пластификации древесного вещества в условиях высокой температуры в зоне дефибрирования [98].

данной теории, которой придерживаются Согласно практически все процесс дефибрирования современные исследователи, можно представить следующим образом. В зоне дефибрирования, под которой понимают зону контакта древесины с поверхностью камня в присутствии воды, вследствие трения возникает высокая температура, значения которой могут достигать 170 – 190 °C. Это приводит к интенсивному парообразованию, обуславливающему размягчение и пластификацию древесины, а также ослабление связей между волокнами. Слои волокон с ослабленными связями отрываются и расщепляются абразивными пучки Волокна зернами поверхности камня на И отдельные волокна. дополнительно разделяются и размалываются на рабочей поверхности камня и выносятся из зоны дефибрирования [97].

Качество производимой древесной массы оценивается по характеру и степени помола, а также по прочностным характеристикам. Одной из важнейших характеристик древесной массы является степень помола, которая определяет способность массы к обезвоживанию и является важнейшим показателем, характеризующим поведение массы на сетке бумагоделательной машины. В большинстве стран, в том числе и в России, степень помола выражают в градусах Шоппер-Риглера (°ШР). Принцип определения степени помола по методу Шоппер-Риглера основан на изменении скорости фильтрации воды через слой волокна, образующийся на сетке аппарата. Величина степени помола зависит от назначения древесной массы. Так, например, для производства картона

вырабатывается полуфабрикат со степенью помола от 20 до 60 °ШР, для газетной бумаги – 68–72 °ШР, для типографской бумаги – 75–78 °ШР и т. д. [97, 98].

В работе [99] методом ИК – спектроскопии было установлено, что изменение относительного содержания кристаллических и аморфных участков в макромолекулах целлюлозы зависит от степени помола древесной массы. Установлено, что размол волокон приводит к уменьшению доли упорядоченных областей целлюлозы I. При ЭТОМ процесс аморфизации целлюлозы Ι сопровождается ее полиморфным переходом в целлюлозу II, имеющую большую повышенную гидратационную удельную поверхность, способность И водоудержание. В результате протекающих реакций волокна становятся более набуханием, фибриллированием гибкими, отличаются повышенным И доступностью гидроксильных групп, что приводит в свою очередь к улучшению межволоконного связеобразования и структуры бумаги и картона.

Прочностные свойства древесной массы, как правило, характеризуются разрывной длиной и сопротивлением разрыву [97]. Под разрывной длиной понимают расчетную предельную длину полосы, изготовленной из древесной массы (в метрах), при превышении которой полоска разрывается под действием собственного веса, а сопротивление разрыву характеризует среднее значение усилия, необходимое для раздирания предварительно надрезанного образца волокнистого полуфабриката, выраженное в миллиньютонах (мН) [100]. Энергия, поглощаемая образцом при его растяжении вплоть до разрыва, называется удельной энергией поглощения (Дж/м<sup>2</sup>).

Необходимо отметить, что на сегодняшний день древесная масса считается одним из самых экономичных полуфабрикатов, поскольку при ее изготовлении достигается 95 – 96 %-й выход волокна из древесины. Кроме этого, отсутствие процесса варки, приготовления и регенерации химикатов в процессе производства древесной массы значительно снижает уровень загрязненности окружающей среды и требует менее дорогостоящих очистных сооружений. Благодаря своей дешевизне и доступности, древесная масса нашла широкое применение в целлюлозно-бумажном производстве, а в некоторых видах бумажно-картонной

продукции содержание древесной массы достигает 90 % [97].

В связи с этим, перспективными являются рентгенографические методы исследования, которые позволяют определить изменения в атомной структуре древесной массы, происходящие на различных стадиях размола, поскольку полученная в результате информация расширит представления о формировании структурно-механических свойств бумаги в процессе ее производства.

#### 1.8. Процесс взаимодействия целлюлозных материалов с водой

сорбционных свойств большой Изучение целлюлозы представляет теоретический практический И интерес, так как дает возможность охарактеризовать структурные изменения волокна, а также выявить влияние сорбированных жидкостей, в частности воды, на химическое поведение, механические свойства и электрические характеристики целлюлозы [101–104].

На сегодняшний день существует две основные теории механизма взаимодействия целлюлозы с водой, первая из которых рассматривает процесс гидратации целлюлозы как процесс поверхностной абсорбции (поглощения) и связывает сорбционную способность волокна с его сильно развитой внутренней поверхностью и капиллярной системой [101]. Согласно данной теории механизм сорбции сводится к следующему: первоначально вода посредством водородных связей образует на поверхности целлюлозного волокна мономолекулярный слой, а затем слои становятся полимолекулярными и происходит капиллярная конденсация (Рисунок 24 а).

Вторая теория рассматривает процессы сорбции и набухания как процессы взаимного растворения двух веществ, протекающие с выделением тепла и связанные с процессом молекулярной дисперсии (аналогично растворению одного вещества в другом). В этом случае целлюлозу представляют как ограниченно набухающий гель, что обусловлено наличием кристаллических областей, которые сдерживают увеличение количества поглощенной воды. Считается, что при взаимодействии целлюлозы с водой образуется раствор, в котором целлюлозные

макромолекулы связаны между собой ориентированными водородными связями с доступными гидроксильными группами [102, 105, 106] (Рисунок 24 б).



Рисунок 24 – Схема образования водородных связей при сорбции воды: а – образование мономолекулярных слоев воды; б – закрепление воды между макромолекулами целлюлозы [79]

В работах [101, 102] указывается, что в действительности оба направления сорбционных теорий, теория поверхностной сорбции и теория растворения, не столь различны, как кажется. Обе они указывают на наличие активных центров в целлюлозе, обуславливающих сорбцию и внедрение большого количества конденсируемой воды в набухшую структуру при высоких влажностях.

Ряд ученых высказались в пользу альтернативной точки зрения, которая содержит элементы обеих теорий [101, 102]. Известно, что целлюлозное волокно состоит из участков, различающихся по степени упорядоченности. Молекулы целлюлозы в высокоупорядоченных областях удерживаются путем образования водородной связи между гидроксильными группами, при ЭТОМ В разупорядоченных участках целлюлозного волокна содержится большое количество свободных или слабо связанных гидроксильных групп, которые являются доступными для сорбции. Эти гидроксильные группы действуют как сорбционные центры, способные присоединять молекулы воды.

Первые порции воды, сорбированные при низкой относительной влажности, связываются главным образом со свободными гидроксильными группами целлюлозного волокна, образуя водородную связь. Как только начинается сорбция, волокно начинает набухать, при этом наблюдается типичное для высокомолекулярных соединений явление – контракция (объемное сжатие), т.е. объем набухшего полимера оказывается меньше, чем суммарный объем полимера и поглощенной жидкости. Контракция объясняется тем, что маленькие молекулы воды, проникающие в промежутки между макромолекулами, способствуют более плотной упаковке системы [63, 107]. Продолжительное набухание структуры волокна ведет к разрушению водородных связей между молекулами целлюлозы, при этом кристаллические области, присутствующие в волокне, сдерживают образование активных центров сорбции. В связи с этим, при высоких значениях относительной влажности дополнительная вода поглощается в результате растворения целлюлозы в воде [101, 102].

Процесс обратный поглощению воды и набуханию целлюлозы – это удаление воды и усадка целлюлозы. Процесс сушки, хоть он и идет непрерывно, можно разделить на несколько стадий (Рисунок 25). Первая из них, это разрыв водородных связей между молекулами воды, т.е. связей с наименьшей энергией в системе целлюлозы – вода, при этом часть воды удаляется, и целлюлозные цепочки сближаются. Этот процесс продолжается до тех пор, пока между двумя целлюлозными макромолекулами не остается мономолекулярный слой воды. Тогда происходит разрыв H-связей между OH-группами воды и целлюлозы, и образуются водородные связи между макромолекулами целлюлозы за счет поверхностных атомов целлюлозных волокон. Считается, что в процессах сушки и увлажнения целлюлоза постепенно теряет способность удерживать воду вследствие увеличения кристаллизации волокон.



Рисунок 25 – Изменения водородных связей при удалении воды из целлюлозы [9] Таким образом, окончательно механизм сорбции воды целлюлозой еще не изучен, но с уверенностью можно сказать, что сорбционные свойства целлюлозы определяются особенностями строения элементарных звеньев и наличием в них гидроксильных групп, а также зависят от субмикроскопической структуры В работе [108] была изучена взаимосвязь между сорбционными свойствами и капиллярно-пористой структурой хлопковой целлюлозы (ХЦ), микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и наноцеллюлоз (НЦ), полученных из хлопковой и микрокристаллической целлюлозы путем кислотного гидролиза и ультразвукового диспергирования продуктов гидролиза. В ходе исследования для изучаемых образцов были получены изотермы сорбции воды, которые имеют S-образную форму (Рисунок 26).



Рисунок 26 – Изотермы сорбции воды (ХЦ – хлопковая целлюлоза, МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза, НЦ - 1, НЦ - 2 – наноцеллюлозы, полученные из ХЦ и МКЦ путем кислотного гидролиза и ультразвукового диспергирования продуктов гидролиза) [108]

Было установлено, что величина сорбции на начальной стадии процесса при самых низких значениях относительной влажности является результатом связывания молекул воды и наиболее доступных первичных гидроксильных групп элементарного звена макромолекул целлюлозы, которые находятся в аморфных участках и на поверхностях кристаллитов.

Для ХЦ интенсивность сорбции выше по сравнению с образцами МКЦ и НЦ. Это согласуется с общепринятыми представлениями о том, что количество связанной воды определяется долей аморфной части. Значения сорбционной способности, степени кристалличности, а также рассчитанные на основании изотерм сорбции воды параметры капиллярно-пористой структуры, которые включают в себя удельную поверхность  $S_{yd}$ , суммарный объем пор  $W_0$  и средний эффективный радиус субмикроскопических пор образца, представлены в Таблице 7 [108].

Параметры	Образец			
	ХЦ	МКЦ	НЦ - 1	НЦ - 2
Сорбционная способность, %	4.3	2.6	1.3	1.5
Степень кристалличности, %	66	72	81	75
Емкость монослоя, X <sub>m</sub> , г/г	0.0245	0.0167	0.0068	0.0083
Удельная поверхность, $S_{yg}$ , $M^2/\Gamma$	86.0	58.7	24.1	29.3
Суммарный объем пор, $W_0$ , см <sup>2</sup> /г	0.097	0.055	0.048	0.070
Средний радиус пор, r <sub>cp</sub> , Å	22.5	18.7	39.8	47.7

Таблица 7 – Значения сорбционной способности, степени кристалличности и параметры капиллярно-пористой структуры образцов по данным сорбции воды [108]

Как видно из Таблицы 7, сорбционная способность целлюлозы обратно пропорциональна степени кристалличности, таким образом, количество сорбированной воды определяется количеством аморфной целлюлозы, а в кристаллические области целлюлозы молекулы воды не проникают. Значения емкости монослоя X<sub>m</sub> и удельной поверхности S<sub>yд</sub> уменьшаются с переходом от хлопковой к наноцеллюлозе. Авторы [108] предполагают, что это связано с капиллярной конденсацией молекул воды на поверхности полимера, так как эти параметры вычисляются при 100 % относительной влажности.

Изучение десорбционных процессов образцов НЦ показало, что для них наблюдается гистерезис, т.е. несоответствие хода кривых адсорбции и десорбции (Рисунок 27) [108].



Рисунок 27 – Изотермы адсорбции и десорбции НЦ – 1 (а) и НЦ – 2 (б) [108]

Трактовка явления гистерезиса до сих пор остается неоднозначной, известно лишь, что кривые сорбции воды для древесины и образцов целлюлозы различного

происхождения имеют аналогичную форму, отличаясь только значениями предела гигроскопичности.

В ряде работ [109, 110] для детального рассмотрения вопроса об изменении структуры целлюлозы при взаимодействии с парами воды использовался метод рентгенографии. Совокупность структурных превращений целлюлозы в процессе сорбции воды рассматривались в рамках единого аморфно-кристаллического строения данного полимера. В качестве объекта исследования авторы указанных работ использовали хлопчатобумажную ткань, прошедшую операции отварки и беления. Влажность образцов варьировали путем выдерживания над водными растворами серной кислоты различной концентрации. Для детального анализа кристаллической фазы хлопковой целлюлозы был выбран диапазон углов дифракции  $2\theta = 18.5^{\circ} - 26.0^{\circ}$ , включающий рефлексы от плоскостей (002) и (021) элементарной ячейки полимера. Отделение рассеяния кристаллическими областями целлюлозы от суммарного рассеяния осуществляли посредством касательной между указанными точками на дифрактограмме (Рисунок 28).



Рисунок 28 – Рентгенограмма разориентированных хлопковых волокон. А – интегральное рассеяние на кристаллитах полимера [109]

Такой подход обеспечил возможность расчета по экспериментальным данным интенсивности  $I_{002}$  и полуширины рефлекса (002) при  $2\theta = 22.6^{\circ}$ , а также величины интегральной интенсивности рассеяния А кристаллитами полимера в указанном угловом диапазоне. Полученные значения  $I_{002}$  и А были использованы для расчета

Таблица 8. Параметры дифракции рентгеновских лучей для хлопковых волокон с различным влагосодержанием [109]

φ,%	ω,%	I <sub>002</sub> , имп/с	А×10 <sup>-3</sup> , имп	L, hm
0	0	1961	135.2	5.30
5	1.2	2098	142.0	5.46
40	4.2	2196	146.0	5.85
70	8.8	2373	151.4	6.39
85	10.9	2392	151.4	6.43
95	14.8	2510	152.9	6.80
100	19.4	2490	152.8	6.59

Наблюдаемый рост I<sub>002</sub> и А на рентгенограмме увлажненной хлопковой целлюлозы (Рисунок 29 б) указывает на увеличение содержания кристаллических областей в полимере по мере повышения влагосодержания.



Рисунок 29 – Рентгенограммы сухих (а) и увлажненных (б) хлопковых волокон. Интенсивность исправлена на поглощение образцом [110]

авторов [110] столь существенные изменения структуры По мнению областей кристаллических целлюлозы не связаны непосредственным С «обусловлены проникновением них молекул воды, a структурными В перестройками, происходящими в аморфной фазе полимера при взаимодействии с водой благодаря молекулярной взаимосвязи микрофаз».

В ходе рентгенографических исследований авторами [109, 110] были выявлены различия в изменении дифракционной картины диффузного рассеяния ниже и выше предела совместимости целлюлозы с водой. При поглощении внутриволоконной влаги наблюдалось смещение в сторону больших улов дифракции положения максимума диффузного гало, а его интенсивность возрастала. Нелинейность указанных изменений в начале и в конце процесса формирования системы «аморфные области – вода» обусловлена, по мнению авторов [110] сочетанием различных механизмов поглощения влаги на разных стадиях сорбции.

На современном этапе исследований механизма сорбции воды целлюлозой уделяется внимание проведению компьютерного моделирования изменений атомной структуры целлюлозных материалов под действием воды. Серия работ по исследованию поведения целлюлозных молекул в водной и безводной средах была выполнена группой японских физиков методами молекулярной динамики [111, 112, 113]. Авторами [112] были проведены исследования движения одной и нескольких целлюлозных цепочек в водной среде. Моделирование структуры целлюлозных цепочек в водной и безводной среде проводилась методом молекулярной использованием поля AMBER динамики с силового в каноническом ансамбле NVT с периодическими граничными условиями.

Исследования динамики поведения одиночной цепочки молекул целлюлозы в водной среде [112] показали, что она оказывается окруженной сольватной воды. Наличие такой оболочки оболочкой ИЗ молекул препятствовало образованию складчатой молекулярной цепочки целлюлозы, поскольку гидроксильные молекул целлюлозы взаимодействовали группы c сольватированной водой.

Для установления закономерностей движения нескольких целлюлозных цепочек в водной среде в двух ячейках объемом (165×35×35) Å<sup>3</sup> были плотно упакованы по 5 моделей целлюлозных цепочек со степенью полимеризации равной 30. Одна из ячеек была заполнена водой, а вторая находилась в условиях вакуума. Упаковка целлюлозных цепочек в ячейке имела винтовую ось симметрии 2-го

52

порядка, как и в кристаллах целлюлозы. Моделирование структуры целлюлозных цепочек в водной и безводной среде проводилась методом молекулярной динамики с использованием периодических граничных условий.

На начальной стадии моделирования в безводной среде целлюлозные цепи просто располагались близко друг к другу (Рисунок 30 а), а затем в процессе моделирования образовывали плотные агрегаты, в которых цепочки были соединены между собой межмолекулярными водородными связями (Рисунок 30 б). Как только эти агрегаты возникали, система, состоящая из целлюлозных цепочек, переставала изменяться и больше не разделялась на отдельные целлюлозные цепи даже при помещении ее в водную среду.

В водной среде, моделирующей реальную биосистему, целлюлозные цепочки были отделены друг от друга молекулами воды и не соединялись между собой водородными связями (Рисунок 30 в, г) даже после полной оптимизации системы. Молекулы воды полностью провзаимодействовали с гидроксильными группами целлюлозы, препятствуя образованию межцепочечных связей, вследствие чего целлюлозные цепи не могли создать плотного агрегата, поскольку находились на недостаточно близком расстоянии друг к другу.



Рисунок 30 – Модели из пяти цепей целлюлозы (степень полимеризации = 30): (a) и (б) – в условиях вакуума, (в) и (г) – в водной среде; (a) и (в) – структуры перед оптимизацией; (б) и (г) – полностью оптимизированные структуры [112]

Проведенные авторами работы [112] молекулярно-динамические эксперименты показали, что водородные связи между гидроксильными группами

целлюлозных молекул играют важную роль в процессах взаимодействия целлюлозы с водой.

Таким образом, проведенные к настоящему времени исследования процесса взаимодействия целлюлозы с водой показывают, что он, по-видимому, протекает, по меньшей мере, двухстадийно, и указывают на существенную роль взаимодействия гидроксильными молекул. Однако воды С группами целлюлозных для окончательного решения вопроса о механизме и кинетике протекания процесса необходимо проведение рентгенографических исследований в совокупности с моделирования методами компьютерного на целлюлозах различного происхождения. Исследование данной проблемы методами рентгенографического анализа имеет большое практическое значение, поскольку это позволит получить сведения о механизме воздействия воды на структурное состояние целлюлозы и ее производных, а также выявить изменения, происходящие на молекулярном и на надмолекулярном уровне исследуемых структур.

## 1.9. Нитраты целлюлозы. Современное состояние исследований структуры

Нитраты целлюлозы (HЦ) – это групповое название азотнокислых сложных эфиров целлюлозы, которые имеют общую формулу  $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$ , где x – это степень замещения, значения которой лежат в диапазоне от 1 до 3, а n – степень полимеризации.

Известно, что в процессе реакции гидроксильной группы -OH целлюлозы с нитрующим агентом возможно возникновение моно-, ди- и тринитрата целлюлозы, при этом наиболее легко замещается на  $ONO_2$  группа -OH атома  $C_6$ , затем группа -OH атома  $C_2$ , и в последнюю очередь группа -OH атома  $C_3$  (Рисунок 31) [ 114].

54



Рисунок 31 – Структурные формулы целлюлозы: а) мононитрат; б) динитрат; с) тринитрат. Цифрами указаны номера атомов углерода [114].

Одной из важнейших характеристик нитроцеллюлозы является степень замещения гидроксильных групп на нитрогруппы (т. е. содержание азота), что в значительной степени определяет физико-механические, химические и технологические свойства полимера.

На практике чаще всего применяется не прямое обозначение степени замещения, а содержание азота, выраженное в процентах по массе. В зависимости от содержания азота различают:

- коллоксилин (10,7 12,2 % азота) (динитрат целлюлозы)
- пироксилин № 2 (12,05 12,4 % азота)
- пироколлодий (12,6 % азота)
- пироксилин № 1 (13,0 13,5 % азота)

Нитраты целлюлозы (НЦ) широко применяются изготовления ДЛЯ термопластичных материалов различного назначения, a конкретное использование нитратов целлюлозы определяется содержанием в них азота. К примеру, коллоксилин применяют для производства целлулоида, пластмасс (этролов), в небольших количествах для кино- и фотопленки, для получения И нитроэмалей, пироксилины нитролаков, нитроклеев a находят свое практическое применение при получении бездымного пороха, динамитов и других взрывчатых веществ.

Традиционно основным целлюлозосодержащим сырьем для получения эфиров целлюлозы, в том числе нитратов целлюлозы (НЦ) являлся хлопок.

Однако ввиду его дефицитности и высокой стоимости актуальной стала задача поиска альтернативного целлюлозосодержащего сырья.

В работах [8, 115] авторы предложили решение данной проблемы путем перспективного источника использования нового целлюлозы, a именно многолетней ежегодно возобновляемой злаковой культуры – мискантуса «китайского». Из данного вида сырья азотнокислым способом авторами была выделена целлюлоза высокого качества, пригодная для этерификации (процесса получения сложных эфиров путем взаимодействия кислот со спиртами). Синтез промышленным способом нитратов целлюлозы проводился нитрования целлюлозы серно-азотной кислотной смесью [8, 115]. В результате были получены образцы нитрата целлюлозы, которые по своим характеристикам соответствуют промышленному коллоксилину: массовая доля азота 12.07 – 12.09 %; вязкость 2 %-ого раствора в ацетоне 7.0 – 15.2 мПа·с; растворимость в спиртоэфирной смеси – 98 %.

Исследование синтезированных образцов методом инфракрасной спектроскопии показало наличие всех основных характеристических частот, соответствующих полосам поглощения нитрогрупп, а о высокой чистоте полученных продуктов свидетельствуют значении температуры разложения нитратов целлюлозы порядка 210 – 211 °C [115].

Авторы в работе [8] указывают на то, что неоднородность целлюлозы из нетрадиционного сырья, превалирующее короткое волокно, наличие нецеллюлозных компонентов (в отличие от хлопка) создают определенные трудности в разработке технологии получения нитратов целлюлозы, но результаты, полученные авторами в работе [8], свидетельствуют о возможности преодоления этих трудностей.

Электронные микрофотографии, полученные методом растровой электронной микроскопии, позволяют оценить геометрические характеристики волокон образцов исходных технических целлюлоз (ТЦ) и НЦ на их основе. На Рисунке 32 представлены электронные микрофотографии поверхности волокон ТЦ мискантуса и НЦ, полученных на их основе.



Рисунок 32 – Микрофотографии образцов технической целлюлозы (а) и нитрата целлюлоза (б) из мискантуса «китайского» [8]

Образцы ТЦ из мискантуса (Рисунок 32 а) представлены в виде неоднородных по форме и размерам волокон, напоминающих трубку и имеющих следующие размеры: ширина от 6 до 20 мкм, длина от 300 до 800 мкм. Видно, что (Рисунок 32 после обработки б) нитроцеллюлозное волокон набухает, приобретает объем, становится более гладким, при этом наряду с длинными одиночными волокнами наблюдаются крупные образования неправильной формы, а также надломы и разрывы на более мелкие участки, что, по мнению авторов [8], может быть связано с природной морфологией исходного сырья и деструкцией волокон в процессе нитрования. Для НЦ из мискантуса размер волокон по ширине составляет 10 - 20 мкм, а длина варьируется от 80 до 420 мкм.

Авторами [8] было установлено, что по основным характеристикам нитрат целлюлозы из нетрадиционного растительного сырья соответствует промышленному коллоксилину и, таким образом, может иметь практическое назначение, например, в качестве компонента взрывчатых веществ.

Рисунок 33 [114] иллюстрирует классическую дифракционную картину от образца нанокристаллической целлюлозы и ее нитрата с концентрацией азота 11% 2-x Из после часов нитрования. рентгенограммы видно, что после продолжительного процесса нитрования максимумы, соответствующие

рассеянию нанокристаллической целлюлозой, полностью исчезли, однако появились два широких пика с максимумами при углах  $2\Theta$  13.1° и 20.5°, соответственно. Таким образом, из дифракционной картины от образца нитрата нанокристаллической целлюлозы наглядно видна потеря кристалличности при нитровании, в процессе которого разрывается сетка водородных связей и образуется аморфная структура (Рисунок 33).



(НКЦ), — нитрат НКЦ. Излучение CuKα [114].

Одни из первых попыток определения конформации макромолекулы нитрата целлюлозы были предприняты авторами в работе [116]. Авторами было установлено, что целлюлозные цепочки нитрата целлюлозы упакованы в виде спирали с осью симметрии 5<sub>2</sub>, т. е. на два витка спирали приходится 5 элементарных звеньев с периодом идентичности равным 2.54 нм (25.4 Å).

В работе [116] авторами приведены картезианские координаты атомов асимметричной единицы (группы атомов, несвязанных операциями симметрии) тринитрата целлюлозы для трех конформаций **gt**, **gg** и **tg**, на основании которых был построен ряд моделей кристаллической фазы тринитрата целлюлозы. Наиболее удовлетворяющими стереохимическим соотношениям молекулы тринитрата целлюлозы с осью симметрии спирали 5<sub>2</sub> были построены из асимметричных единиц с конформацией **gt** (Рисунок 34) [116].



Рисунок 34 – Проекции цепочек тринитрата целлюлозы: а – вверху ось z параллельна оси фибриллы, внизу – проекция на плоскость ху; б – гексагональная плотная симметричная упаковка (каждая молекула равноудалена от своих шести ближайших соседей), проекция на плоскость ху [116].

Необходимо отметить, что современные исследования в этой области подтверждают полученные в работе [116] результаты, при этом вопрос о параллельной или антипараллельной укладке цепей в кристаллических нитратах целлюлозы до настоящего времени остается открытым.

## Глава 2. Методика проведения эксперимента и обработки

## экспериментальных данных

Рентгенографические эксперименты были выполнены на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-3, ДРОН-3М и ДРОН-6 в МоК<sub> $\alpha$ </sub> ( $\lambda$ =0.7107 Å), FeK<sub> $\alpha$ </sub> ( $\lambda$ =1.9373 Å) и CuK<sub> $\alpha$ </sub> ( $\lambda$ =1.5418 Å) излучениях.

Выбор FeK<sub> $\alpha$ </sub> и CuK<sub> $\alpha$ </sub> излучений для проведения рентгенографических экспериментов обусловлен хорошим разрешением кривых распределения интенсивности, полученных на данных излучениях, а использование MoK<sub> $\alpha$ </sub> излучения, в свою очередь, обеспечивает наилучшие условия для расчета характеристик структуры аморфных материалов: картина рассеяния сканируется в широком диапазоне обратного пространства, что приводит к лучшему разрешению кривых радиального распределения атомов.

Монохроматизация падающих лучей проводилась кристаллом пиролитического графита, установленным в первичных лучах. Регистрация дифракционной картины выполнялась в геометриях на отражение и прохождение (просвет):

1) в геометрии на отражение – в двух интервалах: от 3° до 60° с шагом 0.1° (область, в которую основной вклад вносит кристаллическая составляющая образца) и от 60° до 145° с шагом 0.5°.

2) в геометрии на прохождение (просвет) – в интервале от 2° до 145° с постоянным шагом по углу рассеяния 0.1°.

Время регистрации интенсивности при каждом фиксированном угле составило 20 с. Усреднение экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния I<sub>изм</sub>(20) проводилось по 3 съемкам.

### 2.1. Материалы для исследования

Исследуемые объекты разделены на группы в соответствии с особенностями их физико-химического состояния:

**1 группа**: объекты, которые содержат целлюлозу в нативном виде: бактериальная целлюлоза (БЦ), хлопковое волокно, льняное волокно, плодовые оболочки овса (ПОО), мискантус «китайский».

Образцы гель-пленок бактериальной целлюлозы были синтезированы в лаборатории биоконверсии ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск [117, 118]. Использовались субстраты ферментативного гидролизата крахмала, полученные с помощью амилолитических ферментов, ферментативного гидролизата мискантуса (патент РФ № 2597291) и синтетическая питательная среда, приготовленная растворением сахарозы в экстракте черного чая.

На основе данных питательных сред проводился биосинтез с применением 7-ми – суточной (для сахарозы и крахмала) и 10-ти – суточной (для мискантуса) культуры **Medusomyces gisevii J. Lindau** BKПM Sa-12 при температурах 25-29 °C (для сахарозы и крахмала) и 28°C (для мискантуса) в статических условиях. Далее гель-пленки бактериальной целлюлозы очищали от нецеллюлозных примесей и высушивали при комнатной температуре.

Образцы целлюлозы плодовых оболочек овса и мискантуса «китайского» предоставлены Институтом проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск) (Таблица 9). Данные образцы были получены в результате двух видов обработки исходных объектов: 1. двухстадийного процесса щелочной делигнификации и обработки азотной кислотой (при атмосферном давлении) (ЩД+АК); 2. делигнификации в автоклаве и отбелки перекисью водорода в щелочной среде (ЩД+Отб) [119].

Условия	Исходное	Щелочная	Щелочная
обработки	состояние	делигнификация +	делигнификация +
Образец	(без обработки)	азотная кислота (Р <sub>атм</sub> )	отбелка
Мискантус «китайский»			ない
ПОО			1 the

Таблица 9. Исследуемые образцы мискантуса «китайского» и ПОО

2 группа: продукты механической или химической обработки недревесного целлюлозосодержащего сырья и древесины, преимущественно волокнистого строения: гидротропная целлюлоза, древесная масса, беленая и небеленая сульфатные целлюлозы, небеленая бисульфитная целлюлоза, сведения о которых приведены в Таблицах 10 – 12.

Образцы гидротропных целлюлоз и нитрата целлюлозы из мискантуса «китайского» предоставлены Институтом проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Гидротропную делигнификацию проводили в универсальном термобарическом устройстве (V реакционной камеры 2,3 л.) с использованием 35 % раствора бензоата натрия (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa (E211) — пищевая добавка). Процесс делигнификации проводили в два этапа: подъем температуры до 180 °C – 40 мин и последующая варка при 180 °C – 4 ч. Полученную реакционную массу промывали гидротропным раствором и высушивали при температурах 20 – 25 °C до влажности 6 – 8 %. Характеристики гидротропных целлюлоз приведены в Таблице 10 [120, 121].

Таблица 10. Исследуемые образцы гидротропных целлюлоз из мискантуса «китайского» (ГЦ М) и плодовых оболочек овса (ГЦ ПОО)

характеристики	ГЦ М	ГЦ ПОО
м.д. α-целлюлозы, %	82.9	80.7
м.д. остаточного лигнина, %	4.5	5.7
м.д. золы, %	1.6	2.9

Синтез исследуемых образцов нитрата целлюлозы ИЗ мискантуса «китайского» проводился методом нитрования целлюлозы промышленной смесью серной и азотной кислот с массовой долей H<sub>2</sub>O равной 14 %. Модуль нитрования составлял 1:25. Промытые до нейтральной реакции образцы НЦ были стабилизированы при непрерывном перемешивании по следующей схеме: варка в H<sub>2</sub>O в течение 1 ч. при 80-90 °C, варка в 0,03 %-м растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в течение 3 ч при 80-90 °C, затем снова в H<sub>2</sub>O в течение 1 ч. при 80-90 °C. Высушивание образцов проводилось при температуре (100 ± 5) °С. Полученные образцы характеризуются следующими параметрами: массовая доля азота – 10.80 %, вязкость 2 % раствора в ацетоне – 12.0 сП, растворимость в спиртоэфирной смеси 90 % [122]. Формульная единица исследуемого образца:  $C_6H_7O_2(ONO_2)_{2,29}(OH)_{0,71}$  (степень замещения n = 76 %);

Таблица	11.	Исследуемые	полуфабрикаты	различного	спектра	выхода
древесной	й масс	сы и целлюлозы	(в % от массы або	солютно сухой	і́ древесин	ны)

Образец	Выход, %	Источник изготовления	Аббревиатура
Древесная масса	97 – 98	ОАО «Кондопога»	ДM
Небеленая бисульфитная	54 - 55	ОАО «Кондопога»	н/б бСФИ(К)
Беленая сульфатная целлюлоза	47 - 48	Финляндия	CΦA(Φ)
Беленая сульфатная целлюлоза	47 - 48	ОАО «Группа Илим»	СФА (И)
Беленая сульфатная целлюлоза	46 - 47	ОАО «Светогорск»	CФA(C)
Беленая сульфатная целлюлоза	46 - 47	Институт Химии, Респ. Коми	СФА (Коми)
Небеленая сульфатная целлюлоза	47 - 48	Институт Химии, Респ. Коми	н/б СФА (Коми)

Образцы древесной массы ОАО «Кондопога» были получены в результате механического дефибрирования. Согласно условиям получения, они были

разделены на 5 групп. Характеристики данных образцов представлены в Таблице 12. Указанная информация предоставлена ОАО «Кондопога».

№ группы образцов	Степень помола (°ШР)	Разрывная длина (м)	Сопротивление раздиранию (мН)	Удельная энергия поглощения (Дж/м <sup>2</sup> )
Ι	72	3107±10	315±5	142±5
II	73	3170	317	155
III	74	3260±40	322±2	157±7
IV	75	3222±54	309±5	152±3
V	76	3405±25	291±1	156±1

Таблица 12. Физические параметры образцов древесной массы ОАО «Кондопога»

**3 группа**: продукты химического воздействия на целлюлозу, приготовленные в виде порошков: целлюлоза II, полученная в результате процесса мерсеризации.

Образцы мерсеризованной целлюлозы (целлюлоза II) были получены из небеленой и беленой хвойной СФА целлюлозы посредством ее обработки в 18 %-ном растворе гидроксида натрия и предоставлены Институтом Химии, Респ. Коми.

# 2.2. Методика обработки данных рентгенографического эксперимента аморфных материалов

Диффузный характер рассеяния некристаллическими материалами приводит к необходимости построения углового распределения интенсивности во всем интервале углов рассеяния.

Измеренные в масштабе углов рассеяния 20 интенсивности I(20) перестраиваются в масштаб длины дифракционного вектора s: I<sub>изм.</sub>(s). Величина дифракционного вектора равна s =  $4\pi \sin\theta/\lambda$ , где  $\theta$  – угол скольжения,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения.

Измеряемая в рентгенографическом эксперименте интенсивность рассеяния  $I_{_{\rm ИЗМ.}}(s)$  включает в себя рассеяние образцом  $I_{.}(s)$  и воздухом  $I_{_{B}}(s)$ , а также собственный фон (с. ф.) регистрирующей установки.

Методика корректного учета рассеяния воздухом была предложена в работе [123]. Интенсивность рассеяния воздухом измерялась в отсутствии образца и исправлялась на собственный фон: I<sub>в</sub>(s).

В случае геометрии на отражение для образца толщиной d поправки на рассеяние воздухом и собственный фон вводились по формуле [124]:

$$\mathbf{I}(\mathbf{s}) = \mathbf{I}_{_{\mathrm{H3M}}}(\mathbf{s}) - \frac{1}{2} \mathbf{I}_{_{\mathrm{B}}}(\mathbf{s}) \left\{ 1 + \exp\left(\frac{-2\mu d}{\sin\theta}\right) \right\} - c.\phi.$$
(6)

где I(s) – интенсивность рассеяния образцом,  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения [см<sup>-1</sup>], d – толщина образца [см]. Для бесконечно толстого образца экспонента в формуле (1) обращается в ноль и поправка на рассеяние воздухом становится равной  $\frac{1}{2}I_{\rm B}(s)$ .

В случае тонкой пленки в геометрии на просвет:

$$I(s) = I_{_{\rm H3M}}(s) - I_{_{\rm B}}(s) \exp\left(\frac{-\mu d}{\cos\theta}\right) - c.\phi.$$
(7)

В исправленные на рассеяние воздухом I<sub>в</sub>(s) и собственный фон значения интенсивностей рассеяния I(s) вводились поправки на поляризацию и поглощение.

Для случая, когда кристалл-монохроматор установлен в падающих лучах, поляризационный фактор рассчитывается по формуле:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha_1 \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha_1}$$
(8)

где 2α<sub>1</sub> – угол рассеяния кристаллом-монохроматором, установленным в падающих лучах, 2θ – угол рассеяния образцом.

Множитель поглощения A(20) зависит от геометрии съемки, а также от формы и толщины образца.

В случае тонкого образца в геометрии на отражение множитель поглощения А(20) имеет вид:

$$A(2\theta) = \frac{1}{2\mu} \left( 1 - \exp\left(\frac{-2\mu d}{\sin\theta}\right) \right)$$
(9)

в случае геометрии на просвет:

$$A(2\theta) = t \cdot \exp(-\mu t) \tag{10}$$

где  $t = d/\cos\theta -$ эффективная толщина образца.

Множитель поглощения для толстого образца не зависит от угла рассеяния и равен:

$$A = \frac{1}{2\mu} \tag{11}$$

Исправленные на поляризацию и поглощение экспериментальные интенсивности рассеяния нормируются, то есть пересчитываются в электронные единицы  $I_0(s)$  на единицу состава.

Коэффициент нормировки K<sub>0</sub> можно найти двумя способами: по площади под всей кривой распределения интенсивности I(s) и по независимому эталону. В качестве эталона использовался плавленый кварц.

Способ нормировки по площади может корректно применяться только для изотропных образцов, а нормировка по независимому эталону подходит как для изотропных, так и имеющих текстуру образцов.

В нормированные кривые распределения интенсивности необходимо внести поправку на комптоновское рассеяние, вклад которого для легких элементов (таких как H, C, O) максимален на больших углах.

Исправленная на комптоновское рассеяние интенсивность I<sub>0N</sub>(s) в электронных единицах на единицу состава (формульную единицу соединения) равна:

$$I_{0N}(s) = I_0(s)K_0 - \sum_j I_{kj}(s)$$
(12)

где суммирование по j – суммирование по числу атомов в формульной единице, I<sub>ii</sub>(s) – интенсивность комптоновского рассеяния j-го атома.

При исследовании атомной структуры аморфных или аморфнокристаллических объектов из кривых распределения интенсивности I<sub>0N</sub>(s) рассчитывались:

1) кривые распределения интерференционной функции

$$i(s) = I_{0N}(s) - \sum_{j} f_{j}^{2},$$
 (13)

где f<sub>i</sub> – функция атомного рассеяния j-ого атома.

Функция i(s) характеризует интерференционные эффекты, возникающие при рассеянии рентгеновских лучей некристаллическими материалами с ближним порядком в расположении атомов.

2) кривые распределения s-взвешенной интерференционной функции

$$H(s) = si(s)exp(-\alpha^{2}s^{2})g^{-2}(s), \qquad (14)$$

где а – коэффициент множителя затухания  $\exp(-\alpha^2 s^2)$ , обычно равный 0.1; g(s) – фактор обострения, обуславливающий повышение контрастности интерференционной картины при больших значениях s, и равный  $\frac{\sum_{j} f_j(s)}{\sum_{j} Z_j}$ ,

Z<sub>i</sub> – атомный номер j-го элемента.

Функция H(s) используется для расчета кривой распределения парных функций D(r), характеризующей распределение электронной плотности материала.

$$D(\mathbf{r}) = 2\pi^2 \mathbf{r} \rho_e \sum_j Z_j + \int_0^{Smax} H(s) \sin(s\mathbf{r}) ds$$
(15)

ρ<sub>е</sub> – величина средней электронной плотности материала, равная

$$\rho_e = \frac{\rho}{M} \sum_{j=1}^{N_s} Z_j, \qquad (16)$$

где ρ – плотность материала [г/см<sup>3</sup>]; М – молекулярный вес [г]; N<sub>S</sub> – число атомов в формульной единице соединения.

В методике, разработанной Финбаком [125] и Уоренном [126], экспериментальная функция D(r) представляется в виде суммы парных функций P<sub>ij</sub>(r), домноженной на отношение координационного числа N<sub>ij</sub> к радиусу соответствующей координационной сферы r<sub>ii</sub> :

$$D(r) = \sum_{i} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r).$$
 (17)

Функция P<sub>ij</sub>(r) описывает распределение электронной плотности одной отдельной взятой пары атомов, имеющей межатомное расстояние r<sub>ij</sub>.

Для учета размытия координационных сфер, которое частично обусловлено тепловыми колебаниями атомов, вместо  $P_{ij}(r)$  вводится эффективная функция  $P'_{ij}(r)$ , представляющая собой свертку парной функции  $P_{ij}(r)$  с функцией распределения расстояний  $G_{ij}(r-r_{ij})$ :

$$P'_{ij}(r) = P_{ij}(r) * G_{ij}(r)$$
 (18)

В качестве G<sub>ij</sub>(r-r<sub>ij</sub>) выбирают функцию, наиболее хорошо соответствующую форме максимумов кривой D(r). Наиболее часто используется функция Гаусса, которая имеет пологую вершину и быстро спадающие склоны:

$$G_{ij}(r) = A_N \exp\left[\frac{(r - r_{ij})^2}{2\sigma_{ij}^2}\right]$$
 (19)

Нормирующий множитель  $A_N$  подбирается таким образом, чтобы площади под функциями  $P_{ij}(r)$  и  $P'_{ij}(r)$  были равны. Из (19) следует, что величина  $\sigma_{ij}$  характеризует размытие координационной сферы (разброс межатомных расстояний относительно среднего) и представляет собой полуширину кривой Гаусса.

Интеграл свертки в формуле (18) вычисляется аналитически, так что эффективная парная функция имеет вид:

$$\mathbf{P}_{ij}(\mathbf{r}) = \int_{0}^{s_{max}} \mathbf{f}_{i} \mathbf{f}_{j} \sin(s\mathbf{r}_{ij}) \exp\left[-\left(\alpha^{2} + \frac{\sigma_{ij}}{2}\right)s^{2}\right] \mathbf{g}^{-2}(s) \sin(s\mathbf{r}) \mathrm{d}s$$
(20)

и при проведении дальнейших расчетов в выражении (17) необходимо заменить  $P_{ij}(r)$  на  $P'_{ij}(r)$ .

Значения D(r) и P'<sub>ij</sub>(r) рассчитываются в каждой точке r от 0 до некоторого  $r_{max}$ , при этом получается система из n линейных относительно координационных чисел N<sub>ii</sub> уравнений, где n – число точек на кривой D(r).

Задавая значения радиусов r<sub>ij</sub> в первом приближении как положения максимумов кривой D(r) и подбирая  $\sigma_{ij}$ , можно найти значения координационных

чисел N<sub>ij</sub> методом сингулярного разложения (SVD), основанного на матричной факторизации [127, 128].

Необходимо указать, что тождественность пределов интегрирования в  $P'_{ij}(r)$  и в D(r) (формулы (20) и (15) соответственно) позволяет практически исключить влияние обрыва экспериментальных кривых распределения интенсивности на рассчитываемые значения  $r_{ij}$  и N<sub>ij</sub> [124].

В дальнейшем в качестве исходных значений радиусов координационных сфер задаются радиусы координационных сфер r<sub>ij</sub>, рассчитанные для кристаллических модификаций исследуемого материала. Затем r<sub>ij</sub> уточняются, а  $\sigma_{ij}$  подбираются методом последовательных приближений.

Совокупность полученных характеристик ближнего порядка (N<sub>ij</sub>, r<sub>ij</sub> и σ<sub>ij</sub>) должна быть проанализирована на достоверность, причем в первую очередь необходимо руководствоваться кристаллохимическими соображениями. Математическим критерием достоверности служит величина q, характеризующая степень несовпадения экспериментальной кривой D(r), рассчитанной по формуле (17), и D<sub>мнк</sub>(r), рассчитанной по полученному набору N<sub>ij</sub>, r<sub>ij</sub> и σ<sub>ij</sub> как [124]:

$$D_{_{MHK}}(r) = \sum_{i} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r).$$
(21)

Величина степени подгонки q рассчитывается из среднеквадратичного отклонения в каждой точке кривой D<sub>мнк</sub>(r) от кривой D(r), равного [124]:

$$q = \frac{\sum_{k=k_{\min}}^{k_{\max}} \frac{|D(r_k) - D_{MHK}(r_k)|}{|D(r_k)|}}{k_{\max} - k_{\min} + 1}$$
(22)

Значения  $k_{min}$  и  $k_{max}$  (целые числа) ограничивают область подгонки кривых  $D_{MHK}(r)$  и D(r) значениями  $r_{min}$  и  $r_{max}$ :  $r_{min}$  соответствует началу первого максимума, а  $r_{max}$  – радиусу последней координационной сферы, для которой производится расчет координационного числа  $N_{ij}$ . Кроме того степень совпадения  $D_{MHK}(r)$  и D(r) оценивается визуально по графику.

Расчеты кривых D(r) и характеристик ближнего порядка (N<sub>ij</sub>, r<sub>ij</sub> и σ<sub>ij</sub>) проводились по программам пакета X-ray, реализованного на персональных ЭВМ. Параллельно с расчетом координационных чисел, также реализован расчет D(r) методом размывания кристаллической решетки [124]:

$$D_{\text{reop}}(r) = \sum_{i} \sum_{j} \frac{N_{ij}^{kp}}{r_{ij}} P_{ij}(r)$$
(23)

При этом используются значения координационных чисел  $N_{ij}$ , рассчитанных для той кристаллической фазы, радиусы координационных сфер  $r_{ij}$  которой служили исходными при расчете, а величины радиусов  $r_{ij}$  и размытий  $\sigma_{ij}$  те, которые были подобраны для достижения q не больше 3 – 5%.

При расчете координационных чисел и радиусов координационных сфер многокомпонентных материалов, таких как целлюлоза, необходимо учитывать тот факт, что в конкретный максимум экспериментальной кривой D(r) вносят вклад различные пары атомов. В этом случае, при сравнении N<sub>ii</sub> и r<sub>ii</sub>, рассчитанных для кристаллической модификации, и полученных из эксперимента, возникает необходимость пересчета вкладов атомов разного сорта В суммарное координационной сферы, координационное число И радиус который осуществляется по следующей методике (Рисунок 35).



Рисунок 35 – Кривая распределения парных функций, рассчитанная для древесной массы, полученной путем механического дефибрирования. Указаны соответствующие межатомные расстояния в элементарном целлюлозном звене (на примере целлюлозы Іβ – up)

Пусть в целлюлозном объекте пары атомов С-О и С-С вносят вклад в один и тот же максимум D(r) (Рисунок 35), межатомные расстояния 2.4 Å и 2.36 Å.

Площадь под соответствующим максимумом кривой D(r) (S<sub>гэксп</sub>) равна сумме вкладов пар атомов C-O и пар атомов C-C [69]:

$$S_{r \ _{5KC\Pi}} = \pi \left( N_{C-O} Z_{Ci} Z_{Oj} + N_{C-C} Z_{Ci} Z_{Cj} \right) / r_{i \ _{5KC\Pi}},$$
(24)

здесь г<sub>і эксп</sub> – радиус і-й координационной сферы, рассчитанный из эксперимента; N<sub>C-O</sub> и N<sub>C-C</sub> – средние значения чисел атомов кислорода и углерода на сферах с межатомными расстояниями С-O и C-C, соответственно, Z – атомные номера соответствующих элементов. Поскольку в эксперименте получается только одно значение радиуса и координационного числа, причем для конкретного (допустим, C-O) типа пар атомов, то второе слагаемое выражения для площади S<sub>гэксп</sub> необходимо записать в виде N'<sub>C-O</sub>Z<sub>Ci</sub>Z<sub>Oj</sub> и найти N'<sub>C-O</sub> из условия: N<sub>C-C</sub>Z<sub>Ci</sub>Z<sub>Cj</sub> = N'<sub>C-O</sub>Z<sub>Ci</sub>Z<sub>Oj</sub>.

Тогда пересчитанное значение координационного числа будет равно: N'<sub>C-O</sub>=N<sub>C-C</sub>Z<sub>Ci</sub>/Z<sub>Oj</sub>, а значение радиуса соответствующей сферы рассчитывается как средневесовое [69]:

$$\mathbf{r}_{1co}^{cp} = \left( \mathbf{N}_{C-O} \mathbf{r}_{1co} + \mathbf{N'}_{C-O} \mathbf{r}_{1cc} \right) / \left( \mathbf{N}_{C-O} + \mathbf{N'}_{C-O} \right).$$
(25)

Суммарное координационное число:

$$N_{C-O}^{CYMM} = N_{C-O} + N_{C-O}$$
(26)

#### 2.3. Метод Ритвельда. Расчет рентгенограмм поликристаллов

Для уточнения характеристик структуры кристаллов: периодов элементарной ячейки, координат атомов, текстурных параметров, коэффициентов заполнения позиций и амплитуд тепловых колебаний атомов применяется метод полнопрофильного анализа, который был предложен Хьюго М. Ритвельдом в 1969 г [129]. Данный метод основан на использовании всего профиля порошковых дифрактограмм, что позволяет извлечь максимальное количество информации.

Необходимыми условиями использования метода Ритвельда являются первоначальные сведения об исследуемом веществе, такие как химический состав, кристаллическая структура (периоды элементарной ячейки, пространственная группа, распределение атомов по позициям в структуре и заселенность позиций).

По своей сути метод Ритвельда – это итерационная процедура минимизации отклонения между экспериментальным и рассчитанным профилями рентгенограммы, т. е. минимизация функционала следующего вида:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} w_i \left[ I_i^{\mathfrak{I}} - I_i^{\mathsf{T}} \right]^2, \qquad (27)$$

где  $I_i^{\mathcal{P}}$ ,  $I_i^T$  – полученные экспериментально для исследуемого образца и рассчитанные для модели структуры кристалла интенсивности рассеяния в i-й точке профиля рентгенограммы,  $w_i$  – весовая функция, N – число точек профиля.

Весовая функция определяется выражением:

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i^{\mathfrak{B}})},\tag{28}$$

где  $\sigma^2(I_i^{\mathfrak{H}})$  – дисперсии интенсивностей  $I_i^{\mathfrak{H}}$ , которые рассчитываются исходя из того, что распределение интенсивностей подчиняется закону Пуассона (биноминальному закону распределения), функция p(k) которого в общем виде определяется следующим выражением:

$$p(k) = \frac{\exp(-M) \cdot M^{k}}{k!}$$
(29)

где М – математическое ожидание, k – число измерений.

В данной работе процедура уточнения проводилась с использованием программы "Метод Ритвельда" программного комплекса PDWin – 4.0 НПО "Буревестник" [130].

Одной из основных проблем метода полнопрофильного анализа является выбор функции формы пика. В программе "Метод Ритвельда" для аппроксимации форм максимумов предусмотрена функция псевдо Войта pV(x), имеющая вид:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$$
 (30)
где η – величина, определяющая соотношение между функциями Лоренца (L) и Гаусса (G) и являющаяся уточняемым параметром. Параметр η может принимать значения от 0 до 1.

Общий вид функции Лоренца (Коши) [131]:

$$L_{im} = \frac{1}{1 + 0.6366 \cdot \left(\frac{2\theta_{i} - 2\theta_{m}}{H_{m}}\right)^{2}}$$
(31)

Функция Лоренца имеет острую вершину и пологие склоны и хорошо описывает форму отражения, получаемого от образца. На Рисунке 36 представлен график функции Лоренца.



Рисунок 36 – Функция Лоренца [132]

Квадрат полуширины  $H_m^2$  (ширина на половине высоты) рентгеновской дифракционной линии описываемой функцией Лоренца определяется следующим выражением:

$$H_{m}^{2} = X \cdot tg \theta_{m} + \frac{Y}{\cos \theta_{m}}$$
(32)

где Х, Ү – уточняемые параметры.

Функция Гаусса имеет вид:

$$G_{\rm im} = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_{\rm m}\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{4\ln 2}{H_{\rm m}^2} (2\theta_{\rm i} - 2\theta_{\rm m})^2\right]$$
(33)

В формулах (31), (32) и (33): 2θ<sub>i</sub> – текущий угол рассеяния на рентгенограмме; 2θ<sub>m</sub> – брэгговский угол, определяющий положение максимума (или центра тяжести) рентгеновской дифракционной линии с индексами *hkl*; H<sub>m</sub> – полуширина этой линии [133].

Функция Гаусса имеет пологую вершину и быстро спадающие склоны и хорошо описывает форму отражения, которое дает гониометр. График функции Гаусса представлен на Рисунке 37.



Рисунок 37 – Функция Гаусса [132]

В случае функции Гаусса квадрат полуширины рентгеновской дифракционной линии H<sup>2</sup><sub>m</sub> определяется следующим выражением:

$$H_m^2 = U \cdot tg^2 (2\theta_m) + V \cdot tg(2\theta_m) + W$$
(34)

где U, V, W – уточняемые параметры.

Графики функции псевдо Войта pV(x) при различных значениях коэффициента представлены на Рисунке 38.



Рисунок 38 – Функция псевдо Войта [132]

Было установлено, что при уточнении профиля рентгенограмм целлюлозы и древесины оптимальной формой функции псевдо Войта является функция, рассчитанная при  $\eta = 0.4$ , то есть доля функции Лоренца составляет 40 %, а доля функции Гаусса – 60 % соответственно.

Для повышения точности аппроксимации профиля в программе "Метод Ритвельда" предусмотрена возможность раздельного выбора ширины оснований пиков для составляющих Гаусса и Лоренца. Необходимость данной процедуры обусловлена тем фактом, что функция Гаусса спадает до фоновых значений гораздо быстрее, чем функция Лоренца.

Для текстурированных образцов в программе "Метод Ритвельда" существует возможность уточнения параметра текстуры т. Для случая одноосной текстуры используется функция Марча-Долласа, которая определяется выражением:

$$T(\theta) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (\tau^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{\tau} \sin^2 \theta)^{-3/2}$$
(35)

где N – число симметрически эквивалентных рефлексов, τ – варьируемый параметр, θ – угол между кристаллографической плоскостью hkl и осью текстуры.

Величина уточненного текстурного параметра позволяет судить о форме кристалла: при  $\tau$  <1 кристаллы имеют пластинчатую форму, а при  $\tau$  >1

игольчатую форму. Для случая, когда в образце текстура не наблюдается, значение τ =1

Асимметрия рефлексов учитывается с помощью параметра асимметрии A, который определяется отношением левой половины полуширины пика к правой половине. В случае, когда пики для данной фазы симметричны, значение A = 0.

Степень несовпадения экспериментальной и рассчитанной теоретически рентгенограмм оценивается с помощью факторов недостоверности.

Простой ( $R_p$ ) и весовой ( $R_{wp}$ ) профильные факторы недостоверности характеризуют точность совпадения профилей экспериментальной и теоретической рентгенограмм во всем интервале углов рассеяния и в области сильных линий соответственно. Профильные факторы  $R_p$  и  $R_{wp}$  определяются по формулам:

$$R_{p} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (I_{i}^{\Im} - I_{i}^{T})}{\sum_{i=1}^{N} I_{i}^{\Im}}; R_{wp} = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_{i} (I_{i}^{\Im} - I_{i}^{T})^{2}}{\sum_{i=1}^{N} w_{i} (I_{i}^{\Im})^{2}}$$
(36)

. .

Кроме того, рассчитываются ожидаемый R-фактор:

$$Re = \left[\frac{N-P}{\sum_{i=1}^{N} w_{i}(I_{i}^{\mathcal{B}})^{2}}\right]^{1/2}$$
(37)

критерий "goodness of fit" – "качество подгонки":

$$GofF = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i (I_i^{\mathcal{B}} - I_i^{\mathcal{T}})^2}{N - P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_e}\right)^2$$
(38)

где w<sub>i</sub> – весовая функция, N – число точек дифрактограммы, P – число уточняемых параметров.

По своему физическому смыслу ожидаемый R-фактор – это минимально возможное значение профильного фактора R<sub>wp</sub>, который может быть получен в процессе уточнения параметров при заданных экспериментальных условиях.

Критерий "goodness of fit" определяется соотношением профильного и ожидаемого R-факторов. Значение GofF не может быть меньше 1, поскольку считается,

что в этом случае введено некорректное число уточняемых параметров или завышены значения стандартного среднего квадратичного отклонения данных [134, 135].

Поскольку на рентгенограммах аморфно-кристаллических целлюлоз все слабые рефлексы сливаются, образуя как бы единый диффузный фон с аморфной составляющей, уточнение методом Ритвельда периодов элементарной ячейки и модели атомного строения представляет собой проблемную задачу. Для таких объектов была разработана следующая стратегия расчетов.

В качестве входных данных используются кристаллографические характеристики и координаты атомов для одной из существующих на сегодняшний день четырех моделей строения целлюлозы, полученных для монокристаллов: Iα, Iβ с параллельной up, down и антипараллельной ориентациями цепочек. На начальном этапе уточнения подбираются масштабный фактор и степень полинома фона, которая наилучшим образом описывает профиль фона экспериментальной рентгенограммы. Затем уточняются параметр η, характеризующий соотношение функций Гаусса и Лоренца, и параметры полуширин обеих функций: U, V, W и X, Y соответственно. Значения параметров U, V, W определяются предварительно в предположении, что форма пиков описывается функцией Гаусса.

В последнюю очередь уточняются кристаллографические характеристики – периоды и угол элементарной ячейки. Следует отметить, что масштабный фактор и степень полинома фона уточняются на каждом итерационном цикле. Также в программе реализована возможность учета параметра Δθ, характеризующего смещение линий за счет геометрических особенностей регистрирующей схемы.

При необходимости уточняются параметры асимметрии и текстуры.

Указанный порядок процедуры уточнения применялся для всех моделей атомного строения целлюлозы. Выбор модели строения целлюлозы осуществлялся исходя из анализа значений R<sub>p</sub> и R<sub>wp</sub>: вариант, для которого значения факторов недостоверности были наименьшими, считался в итоге соответствующим структуре реального целлюлозного объекта.

2.4. Расчет степени кристалличности и размеров областей когерентного рассеяния из дифрактограмм целлюлозосодержащих объектов

При определении степени кристалличности (СК) методом дифракции рентгеновских лучей необходимо учитывать тот факт, что интегральная рефлекса рентгенограмме пропорциональна интенсивность каждого на содержанию кристаллической фазы, в то время как содержание аморфной составляющей целлюлозного материала пропорциональна интенсивности диффузного рассеяния.

Для расчета степени кристалличности целлюлозосодержащих объектов был использован модифицированный метод Руланда. На начальном этапе расчета определялось положение максимума, основной вклад в который дает аморфная составляющая целлюлозы (Рисунок 39 а). Затем производилась подгонка контуров пиков кристаллической составляющей путем вариации положения, ширины и высоты каждого пика (Рисунок 39 а). Полученные интегральные интенсивности использовались для расчета степени кристалличности по формуле Руланда (формула (2)), которая позволяет получить искомую величину из отношения площади вклада рассеяния кристаллической составляющей к общей дифракционной кривой, включающей В себя площади под рассеяние кристаллической и аморфной фазами.



Рисунок 39 – К расчету степени кристалличности (б); ориентация осей элементарной ячейки и некоторые кристаллографические направления (б)

Необходимо отметить, что при разделении экспериментальной рентгенограммы рассеяния на аморфную и кристаллическую компоненты

используемый метод позволяет достаточно корректно учитывать перекрывание размытых максимумов интенсивности на рентгенограммах целлюлозных объектов. Следует отметить, что при расчете СК учет поправок на поляризацию, фактор Лоренца и рассеяние воздухом не приводит к изменению СК, выходящему за пределы погрешности, которая составляет 5 %.

Для кристаллической составляющей целлюлозных объектов рассчитывались размеры D<sub>hkl</sub>(Å) (размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)).

Известно, что ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров кристаллитов, называемых также блоками мозаики или ОКР: чем больше размер этих областей, тем уже отражения на рентгенограмме. Следовательно, анализируя ширину брэгговских отражений, можно получить информацию о тонкой структуре исследуемого объекта.

Расчет размеров ОКР с использованием рассчитанных из эксперимента интегральных ширин отражений целлюлозы производился по формуле Шеррера (формула (4)). Размеры ОКР, определяемые из ширины отражений с различными индексами (hkl), позволяют охарактеризовать форму областей когерентного рассеяния (кристаллитов) целлюлозы, в частности, определить толщину и длину элементарных фибрилл. Например, размеры ОКР в направлениях [100] и [001] для целлюлозы Ів соответствуют толщине и длине упорядоченных областей элементарных целлюлозных фибрилл. На Рисунке 39 б показана выбранная для осей элементарной ячейки И кристаллографические расчета ориентация направления, в которых определялись размеры областей когерентного рассеяния. Индексы соответствующих отражений указаны на примере рентгенограммы Іβ (Рисунок 39 а). Контуры линий на рентгенограмме образца целлюлозы аппроксимировались функциями Гаусса И Коши. В качестве эталона использовались образцы отожженных металлов Си и Аl. Строились зависимости ширины линий эталона от sinθ/λ и экстраполировались к малым углам скольжения.

### 2.5. Методика построения компьютерной модели нитрата целлюлозы

Построение компьютерной модели нитрата целлюлозы производилось с помощью программы HyperChem 8.0 (лицензионный вариант). Это программный комплекс, предназначенный для квантово-механического моделирования атомных систем, который сочетает в себе 3D визуализацию, анимацию и методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики.

Построение компьютерной модели нитрата целлюлозы состояло из нескольких этапов и включало в себя построение целлюлозного фрагмента и последующей его модификации средствами программного комплекса HyperChem.

С целью нахождения оптимальной конфигурации проводилось варьирование ряда параметров, характеризующих систему, а именно угла закручивания целлюлозной цепочки, значений межцепочечного расстояния и пространственного расположения целлюлозных цепочек относительно друг друга.

Для минимизации энергии кластера использовался метод молекулярной динамики ММ+, являющийся базовым в программе HyperChem8 [136]. Метод MM+ силового поля является усовершенствованной версией метода ММ2, разработанный авторами [137] для органических молекул. Он учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы, и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи.

В работе [138] отмечается, что использование метода ММ+ для конформационного анализа углеводородов дает положительный результат, а в работе [139] была доказана адекватность применения силовых полей группы ММ+ к построению компьютерных моделей целлобиозы.

Расчет оптимальной структуры всей системы, при которой полная энергия и ее градиент минимальны, проводился методом Полака-Рибьера, а релаксация системы проводилась методом молекулярной динамики (программа HyperChem8).

В качестве критерия достоверности построенных моделей была недостоверности R<sub>pm</sub>) использована степень совпадения (фактор кривых рассеяния  $I_{km}(s)$ , распределения интенсивности взвешенных S

80

интерференционных функций H<sub>km</sub>(s) и функций радиального распределения W<sub>km</sub>(r) полученных для компьютерной модели с соответствующими функциями, рассчитанными из экспериментальных дифракционных картин.

$$\operatorname{Rpm} = \frac{\sum_{k} \left| I_{\exp}(s) - I_{km}(s) \right|_{k}}{\sum_{k} I_{km}(s)}$$
(39)

где k – это суммирование интенсивностей рассеяния во всех точках кривых распределения.

Расчет фактора недостоверности проводился на каждом этапе построения компьютерной модели.

Глава 3. Результаты исследования кристаллической составляющей целлюлозы

### 3.1. Рентгенографические исследования структурного состояния целлюлозы

#### 3.1.1. Бактериальная целлюлоза

Актуальность исследований бактериальной целлюлозы обусловлена тем фактом, что благодаря своим уникальным свойствам она находит широкое применение в химической, пищевой, текстильной промышленности, а также используется для получения нанокомпозитов и других перспективных материалов.

На Рисунке 40 представлены картины рассеяния образцами гель-пленок бактериальной целлюлозы, синтезированных на синтетической сахарозной среде, на среде ферментативного гидролизата мискантуса и на гидролизате крахмала, с использованием симбиотической культуры Medusomyces gisevii, полученные в геометриях на отражение и прохождение (просвет). Для нормированных кривых распределения интенсивности рассеяния проведено сравнение с теоретической штрихдиаграммой, рассчитанной по значениям периодов и углов триклинной элементарной ячейки целлюлозы Iα, представленных в работе [41] для целлюлозы водоросли. На штрихдиаграмме указаны индексы наиболее интенсивных отражений данной фазы.

Видно, что для всех исследуемых образцов БЦ зарегистрированные в отражение дифракционные геометрии на картины по соотношению интенсивностей отражений от кристаллической фазы резко отличаются от таковых, зарегистрированных в геометрии на прохождение (просвет), что свидетельствует об анизотропии структуры изучаемых объектов. Следует приведенные на Рисунке 40 рентгенограммы отметить, что подобны рентгенограмме, полученной в работе [95] в геометрии на просвет от отожженного образца бактериальной целлюлозы, синтезированной на сахарозе бактериями Acetobacter, однако рассеяние аморфной составляющей на

рентгенограммах исследованных в данной работе образцов слабее, чем на приведенных в [95] рентгенограммах исходных и отожжённых образцов (Рисунок 28, Глава 1, раздел 1.8).



Рисунок 40 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами гель-пленки БЦ, синтезированной на сахарозной среде (a, б); на среде ферментативного гидролизата мискантуса (в, г); на гидролизате крахмала (д, е) в сопоставлении со штрихдиаграммой целлюлозы Іα.

I – геометрия на отражение; II – геометрия на прохождение (просвет)

Особенностью исследованных в данной работе образцов бактериальной целлюлозы является наличие аномально интенсивного отражения (100) на рентгенограммах, полученных в геометрии на отражении и отсутствие такового на рентгенограммах, полученных в геометрии на просвет. Это означает, что плоскости (100) триклинной элементарной ячейки кристаллитов в основном ориентированы параллельно поверхности исследуемых образцов. Как следствие, на рентгенограммах, полученных на отражение, практически нет линии (010), которая имеет высокую интенсивность на рентгенограммах, полученных на просвет. Таким образом, параллельно поверхности образца в основном расположены кристаллиты (ОКР) с ориентировкой (100), а перпендикулярно – ОКР с ориентировкой (010).

Степень кристалличности (СК) и размеры ОКР относятся к характеристикам надмолекулярной структуры. Значения ОКР, рассчитанные из рентгенограмм в кристаллографических направлениях [100], [010] и [110], соответствующих направлениям осей х, у и диагонали триклинной элементарной ячейки целлюлозы Iα, характеризуют размеры поперечного сечения элементарной фибриллы в указанных направлениях. Расчет размеров ОКР из ширины отражения (114) позволяет определить размер упорядоченной области элементарной фибриллы в направлении оси фибриллы (Таблица 13).

Источник,	Образец			Размер кристаллитов D <sub>hkl</sub> (Å) в направлениях				
теометрия			(%)	[100]	[010]	[110]	$[11\bar{4}]$	
HOLLING POSOTO	Madusomyoos	на сахарозе	89	42	57	49	30	
данная работа	gisevii	на мискантусе	95	48	38	57	24	
(отражение)	gisevii	на крахмале	91	68	38	49	23	
[96] (отражение)	Acetobacter	на сахарозе	89	79	86	67	—	
HOLLING POSOTO	Madusomusas	на сахарозе	89	51	57	57	72	
данная работа	gisevii	на мискантусе	92	50	52	55	70	
(просвет)		на крахмале	90	48	50	53	69	
[05] (uncener)	Agatabagtar	на сахарозе	44	34	101	75	109	
	Acelobacter	отжиг 15'	55	64	96	65	194	
		отжиг 30'	63	54	85	60	176	
	Погрешно	ость: $\Delta D_{hkl} = \pm 5 \text{Å},$	∆СК=	=±5%				

Таблица 13. Степень кристалличности (СК) и размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях

В Таблице 13 сравниваются результаты расчета СК и размеров кристаллитов D<sub>hkl</sub>(Å) для образцов бактериальной целлюлозы из рентгенограмм, полученных в геометрии на отражение и прохождение (просвет), в сопоставлении с литературными данными.

Необходимо отметить, что все исследованные в данной работе образцы бактериальной целлюлозы имеют высокую степень кристалличности: 89 – 95 %, не зависящую от геометрии съемки.

На сегодняшний день имеются литературы данные по исследованию СК целлюлозы, полученной на сахарозе бактериями Acetobacter. Приведенные в работах [95, 96] значения СК, рассчитанные из рентгенограмм, отснятых в геометрии на отражение [96] и прохождение [95] различаются в 2 раза, при этом значения, полученные из рентгенограмм, отснятым в геометрии на отражение, практически совпадают с данными для исследованных в данной работе образцов.

Размеры ОКР, характеризующее длину элементарной фибриллы (размер в направлении [114]) для целлюлозы Acetobacter также больше, чем соответствующие значения для исследованных образцов целлюлозы.

Таким образом, характеристики надмолекулярной структуры бактериальной целлюлозы зависят от типа бактерий, которыми проводится синтез.



Рисунок 41 – Форма поперечного сечения элементарных фибрилл исследованных образцов БЦ, синтезированных: на сахарозной среде (а); на среде ферментативного гидролизата мискантуса (б); на гидролизате крахмала (в). Съемка в геометрии: —— на отражение; —— на прохождение. Начало координат расположено в центре фибриллы

Рисунок 41, построенный по значениям размеров ОКР, приведенных в Таблице 13, иллюстрирует различие в форме поперечного сечения элементарных фибрилл исследованных образцов бактериальной целлюлозы, синтезированных на разных активных средах.

В геометрии на отражение наблюдается заметное различие формы и размеров поперечного сечения элементарных фибрилл для всех исследованных образцов бактериальной целлюлозы. Для бактериальной целлюлозы, синтезированной на сахарозной среде, характерно увеличение размера в направлении [010], в то время как максимальный размер для бактериальной гидролизате крахмала, целлюлозы. синтезированной на наблюдается В направлении [100]. Размеры поперечного сечения БЦ, синтезированной на гидролизате мискантуса, в сравнении с остальными образцами БЦ минимальны и практически одинаковы во всех направлениях.

В геометрии на просвет ОКР всех исследованных образцов бактериальной целлюлозы практически равноосны по форме и в направлении [110] близки значениям, полученным в [95] для отожженного образца.

Значения длины элементарных фибрилл исследованных образцов бактериальной целлюлозы лежат в диапазоне от 23 до 72 Å в зависимости от геометрии съемки. Максимальные значения соответствуют данным, рассчитанным из дифракционных картин, отснятых в геометрии на просвет и характеризуют размер ОКР в направлении оси фибриллы.

Таким образом, особенности надмолекулярных характеристик исследованной бактериальной целлюлозы Medusomyces gisevii, полученной на различных питательных средах, состоят в следующем:

 а) при близкой форме поперечного сечения элементарных фибрилл, расположенных перпендикулярно поверхности образцов, форма поперечного сечения элементарных фибрилл, параллельных поверхности образцов, заметно зависит от питательной среды;

б) максимальная длина областей когерентного рассеяния элементарных фибрилл (70 Å) не зависит от питательной среды;

в) наибольшее значение длины элементарной фибриллы в направлении, параллельном поверхности образца (минимальная длина для каждого образца), наблюдается для образца бактериальной целлюлозы, синтезированной на сахарозе.

г) для всех образцов характерна высокая степень кристалличности, но максимальное значение степени кристалличности имеет место для бактериальной целлюлозы, синтезированной на мискантусе. ОКР образцов данного типа имеют форму практически правильного шестиугольника, что является наиболее предпочтительным для практического использования.

Характеристики атомной структуры образцов бактериальной целлюлозы были рассчитаны методом Ритвельда. В качестве входных файлов были использованы координаты атомов и параметры элементарной ячейки, приведенные в литературе для моделей триклинной целлюлозы Іα и моноклинной целлюлозы Іβ [41, 140].

В процессе расчета уточнялись только профильные характеристики рентгенограмм, наиболее важными из которых являются периоды и углы элементарной ячейки.

На Рисунке 42 представлен типичный графический результат уточнения. На графике указаны минимальные значения факторов недостоверности, полученные при уточнении характеристик атомной структуры, а под графиком приведена разностная кривая.



Рисунок 42 – Графический результат уточнения методом Ритвельда. Рентгенограммы: — теоретическая, — экспериментальная для образца БЦ, полученного на ферментативном гидролизате целлюлозы мискантуса; вертикальные линии соответствуют штрихдиаграмме: — Іα, — Іβ

Расчет, выполненный методом полнопрофильного анализа, показал, что все исследованные образцы бактериальной целлюлозы в основном состоят из триклинной модификации Іα и моноклинной Іβ. Соотношение фаз Ια:Іβ в образце бактериальной целлюлозы на сахарозной среде составило 96 и 4 % соответственно, в то время как для образцов бактериальной целлюлозы, синтезированной на гидролизате мискантуса и крахмала, содержание фазы Іβ оказалось лежащим в пределах погрешности.

В процессе уточнения периодов и углов элементарной ячейки было установлено, что наблюдаемая на отснятых в геометрии на отражение кривых распределения интенсивности рассеяния аномально высокая интенсивность линии (100) связана с наличием преимущественной ориентации кристаллитов (текстуры) в фазе Іа: ось текстуры [100]. Коэффициент, учитывающий текстуру, меньше 1 и для всех исследованных образцов бактериальной целлюлозы лежит в диапазоне 0.322 – 0.476, что свидетельствует о пластинчатой форме кристаллов целлюлозы Іа. При этом плоскости (100) кристаллитов оказываются параллельны поверхности пленки.

Для всех кривых распределения интенсивности рассеяния, полученных в геометрии на прохождение (просвет) характерно интенсивное отражение (010), коэффициент, учитывающий текстуру, имеет значение больше 1, то есть плоскости (010) кристаллитов, перпендикулярны поверхности образца.

Уточненные значения периодов **a**, **b**, **c** и углов *α*, *β*, *γ* триклинной элементарной ячейки целлюлозы Iα представлены в Таблице 14.

Таблица 14. Кристаллографические характеристики исследованных образцов бактериальной целлюлозы

Образцы БЦ (данная работа)	a, Å	b, Å	c, Å	α, (°)	β, (°)	γ, (°)
на сахарозе	6.828	6.032	10.35	118.1	114.2	81.3
на мискантусе	6.745	5.973	10.28	117.6	112.9	81.2
на крахмале	7.101	5.971	10.32	116.3	112.3	81.2
Литературные данные						
Ια [24] (к.м.)*	6.740	5.930	10.36	117.0	113.0	81.0
Ια [37] (к.м.)*	6.717	5.962	10.40	118.0	114.8	80.4
Ια [141] (к.м.)* (Т=295К)	6.720	5.960	10.40	118.0	114.8	80.4
Ια [141] (к.м.)* (Т=300К)	6.820	5.950	10.43	118.1	114.4	80.5
$\Delta a = \pm 0.003$ Å; $\Delta b = \pm 0.002$ Å; $\Delta c = \pm 0$	.02Å; Δ	α=±0.3°	; $\Delta\beta = \pm 0$	0.2 °; Δγ	∕ =±0.2 ′	0
(к.м.)* – комп	ьютер	ная мо	дель			

Необходимо отметить, что для фазы, соответствующей целлюлозе Iβ, было проведено уточнение профильных параметров U, V, W, X и Y, которые определяют полуширины пиков через функции Гаусса и Лоренца, при этом уточнение значений периодов и угла моноклинности элементарной ячейки для данной фазы не проводилось в силу её малой концентрации.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показали, что исследованные образцы бактериальной целлюлозы по своему атомному строению соответствуют в основном триклинной целлюлозе Iα, при этом в зависимости от способа синтеза и питательной среды, наблюдается различие периодов и углов триклинной элементарной ячейки. Из данных Таблицы 14 видно, что значения кристаллографических характеристик бактериальной целлюлозы, синтезированной на питательной среде мискантуса, наиболее близки к данным, рассчитанным для предложенных в работах [24, 37] компьютерных моделей.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил установить, что правильная форма ОКР, максимальная степень кристалличности и кристаллографические характеристики, имеющие наиболее близкие значения к данным для классической фазы целлюлозы 1α, характерны для бактериальной целлюлозы, синтезированной на питательной среде мискантуса. Следовательно, данная среда является наиболее предпочтительной для синтеза по сравнению с классическими средами на крахмале и сахарозе.

#### 3.1.2. Целлюлоза хлопкового и льняного волокна

Хлопок представляет собой практически чистую целлюлозу: содержание целлюлозы в хлопке составляет величину порядка 93 – 98 %. Интерес к изучению льняной целлюлозы, несмотря на то, что содержание целлюлозы в нем несколько ниже (80%) обусловлен рассмотрением возможности замены хлопка льном, как более дешевым и доступным материалом. Кроме того, поскольку структура хлопковой целлюлозы на сегодняшний день является достаточно хорошо изученной, ее образцы использовались в качестве эталонных материалов,

позволяющих оценить достоверность и надежность проводимого рентгенографического эксперимента и используемых методик расчета.

На Рисунке 43 представлены картины рассеяния образцами хлопковой и льняной целлюлозы, полученные в геометрии на отражение. Для нормированных кривых распределения интенсивности рассеяния проведено сравнение с теоретической штрихдиаграммой, рассчитанной по значениям координат атомов, элементарной периодов И угла моноклинной ячейки целлюлозы Iβ. представленных в работе [140] для целлюлозы Ramie, с антипараллельным расположением цепочек в элементарной ячейке. На штрихдиаграмме указаны индексы наиболее интенсивных отражений данной фазы.



Рисунок 43 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами хлопковой (а) и льняной (б) целлюлозы в сопоставлении с теоретической рентгенограммой целлюлозы Іβ с антипараллельным расположением молекул

Из Рисунка 43 видно, что рентгенограммы волокон хлопковой и льняной целлюлозы подобны и характеризуются наличием интенсивных и достаточно узких максимумов, что свидетельствует о высокой степени содержания кристаллической фазы в исследуемых образцах.

Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны степень кристалличности и размеры областей когерентного рассеяния.

Значения ОКР, рассчитанные из рентгенограмм в кристаллографических направлениях [110], [110] и [100] моноклинной элементарной ячейки целлюлозы Іβ, характеризуют размеры поперечного сечения элементарной фибриллы в указанных направлениях. Расчет ОКР из ширины линии (004) позволяет определить размер упорядоченной области элементарной фибриллы в направлении оси фибриллы. Поскольку для хлопка и льна этот расчет выполнен по рентгенограммам, зарегистрированным в геометрии на отражение, то приведенные в Таблице 15 данные для  $D_{hkl}=D_{001}$  дают минимальное значение размера ОКР в направлении оси фибриллы.

Таблица 15. Степень кристалличности и размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях

Образец	СК,	Размер кристаллитов $D_{hkl}$ (Å) в							
целлюлозы	%	направлениях							
		[1Ī0] [110] [100] [00							
хлопковая	83	44	63	55	53				
льняная	76	36	36 54 43 30						
П	Погрешность: $\Delta D_{hkl} = \pm 5 \text{Å}, \Delta C K = \pm 5\%$								

Полученные значения степени кристалличности хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым значения СК для хлопка лежат в диапазоне 85 – 88 % [142, 143], а для льняной целлюлозы в пределах 72 – 76% [144, 145].

На Рисунке 44 по значениям, приведенным в Таблице 15, показано различие в размерах поперечного сечения элементарных фибрилл исследуемых образцов хлопковой и льняной целлюлозы.



Рисунок 44 – Форма поперечного сечения элементарных фибрилл исследуемых образцов целлюлозы: —— хлопкового волокна, —— льняного волокна. Начало координат расположено в центре фибриллы

Размер областей когерентного рассеяния хлопковой целлюлозы во всех трех кристаллографических направлениях превышает соответствующий размер для льняной целлюлозы. При этом для обоих исследованных образцов наибольший размер поперечного сечения элементарной фибриллы имеет место в направлении [110].

Минимальная длина элементарной фибриллы волокна хлопковой целлюлозы, рассчитанная из ширины отражения (004), отснятого в геометрии на отражение, в 1.7 раза больше, чем соответствующий размер длины элементарной фибриллы волокна льняной целлюлозы и равна 53 Å и 30 Å соответственно.

Таким образом, все характеристики надмолекулярной структуры целлюлозы льна оказываются ниже, чем соответствующие данные для целлюлозы хлопка.

Характеристики атомной структуры образцов целлюлозы и льна были определены методом Ритвельда. При анализе рентгенограмм в качестве входных файлов были использованы данные, приведенные в литературе для моделей целлюлозы Іβ с антипараллельным, параллельным-up и параллельным-down расположением цепочек в элементарной ячейке [140, 146]. В процессе расчета уточнялись профильные характеристики рентгенограмм, включающие в себя периоды и угол моноклинности элементарной ячейки.

На Рисунке 45 представлены типичные графические результаты уточнения. Под графиками приведены разностные кривые.



Рисунок 45 – Графические результаты уточнения методом Ритвельда. Рентгенограмм образцов целлюлозы: хлопковой (а); льняной (б), - ----теоретические; ----- экспериментальные

Минимальные значения факторов недостоверности (Таблица 16) и наиболее корректная аппроксимация фона были получены для модели с антипараллельным расположением молекул. Таким образом, хлопковая и льняная целлюлозы характеризуются моделью целлюлозы Іβ с антипараллельным расположением молекул.

Таблица 16. Периоды **a**, **b**, **c** и угол моноклинности  $\gamma$  элементарной ячейки, рассчитанные из рентгенограмм образцов хлопковой и льняной целлюлозы, и значения весового профильного фактора  $R_{wp}$ 

Образец	٥Å	ЬÅ	o Å	a (°)	R <sub>wp</sub> ,%	R <sub>wp</sub> ,%	R <sub>wp</sub> ,%				
целлюлозы	a, A	0, A	С, А	γC	антипаралл	паралл ир	паралл down				
Данная работа											
хлопковая	7.946	8.161	10.34	96.3	8.73	10.24	9.73				
льняная	7.875	8.179	10.35	96.3	10.07	12.35	11.3				
По	Погрешность: $\Delta a = \pm 0.004$ Å; $\Delta b = \pm 0.002$ Å; $\Delta c = \pm 0.03$ Å; $\Delta \gamma = \pm 0.4^{\circ}$										
Литературные данные											
хлопковая [147]	7.94	8.16	10.34	96.4	$\Delta a = \pm 0.01 \text{ Å}; \Delta b = \pm 0.01 \text{ Å}; \Delta c = \pm 0.01 \text{ Å}; \Delta \gamma = \pm 0.2^{\circ}$						
льняная [25]	7.873	8.181	10.34	97.14	$\Delta a = \pm 0.039$ Å; $\Delta t$	$b=\pm 0.025$ Å; $\Delta c=\pm 0.025$	$0.02$ Å; $\Delta\gamma = \pm 0.24^{\circ}$				

Для исследованных образцов хлопковой и льняной целлюлозы характерна высокая степень кристалличности, что также согласуется с литературными данными.

При этом можно отметить, что размеры поперечного сечения и длина элементарной фибриллы волокна хлопковой целлюлозы имеют бо́льшие значения по сравнению с аналогичными данными для волокон льняной целлюлозы.

Анализ полученных экспериментальных данных показал хорошее совпадение с литературными данными, что позволяет сделать вывод о достоверности и надежности проводимого рентгенографического эксперимента и используемых методик расчета.

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

В настоящее время актуальность исследований мискантуса «китайского» и плодовых оболочек овса (ПОО) обусловлена поиском альтернативных источников целлюлозы, которые могли бы составить конкуренцию традиционным видам сырья, таким как хлопок и древесина.

На Рисунке 46 представлены картины рассеяния исходными образцами в сравнении с теоретической рентгенограммой, рассчитанной по значениям периодов и угла моноклинной ячейки целлюлозы Іβ, представленных в работе [140] для целлюлозы Ramie, на которой указаны индексы наиболее интенсивных отражений данной фазы. Теоретическая рентгенограмма соответствует хорошо закристаллизованному образцу с шириной отражения порядка 10<sup>′</sup>.



Рисунок 46 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния исходными образцами: — мискантус; — плодовые оболочки овса (ПОО), в сопоставлении с теоретической рентгенограммой, рассчитанной для целлюлозы Іβ с антипараллельным расположением молекул.

Видно, что в области значений S от ~0.65 до  $2\text{Å}^{-1}$  ( $2\theta_{Cu}=9-28^{\circ}$ ) интенсивности рассеяния на рентгенограмме от плодовых оболочек овса (ПОО) резко занижены по сравнению с таковыми для мискантуса.

На Рисунке 47 сравниваются кривые распределения интенсивности рассеяния исходными образцами и образцами целлюлозы из них, полученными в результате химической обработки.



Рисунок 47 – 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 (Р<sub>атм</sub>); — после делигнификации в автоклаве и отбелки (ЩД+Отб)

Из анализа Рисунков 47 а, б следует, что щелочная делигнификация, как с последующей обработкой азотной кислотой, так и с отбелкой, приводит к уменьшению ширины и возрастанию интенсивности отражений целлюлозы на рентгенограммах обоих образцов, особенно ярко этот эффект выражен на рентгенограммах образцов целлюлозы, полученной из плодовых оболочек овса (Рисунок 47б).

На Рисунке 48 сопоставлены рентгенограммы целлюлозы, выделенной из мискантуса и ПОО двумя разными способами. В обоих случаях интенсивность рассеяния целлюлозой, полученной из ПОО, в области наиболее сильных отражений ниже, чем интенсивность рассеяния целлюлозой, полученной из мискантуса.

В Таблице 17 представлены результаты расчета СК и размеров ОКР для образцов из мискантуса и ПОО до и после обработки, проведенной с целью выделения целлюлозы. Расчет степени кристалличности образцов исходного сырья показал, что для мискантуса она равна 46 %, а для плодовых оболочек овса почти вдвое ниже: 23%.



Рисунок 48 – Щелочная делигнификация и обработка азотной кислотой (ЩД+АК) при Р<sub>атм</sub> (а) и делигнификация в автоклаве с последующей отбелкой (ЩД+Отб) (б): —— мискантус, —— ПОО

Таблица 17. Степень кристалличности и размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях

Образец			Размер кристаллитов					
-			$D_{hkl}$ (2	$D_{hkl}$ (Å) в направлениях				
		[1 <b>ī</b> 0]	[110]	[100]	[001]			
Исходное сырье	Мискантус	46	38	43	34	30		
(необработанное)	ПОО	23	<10	36	24	46		
ЩД+АК	Мискантус	65	34	38	43	46		
	ПОО	62	38	43	38	60		
ЩД+Отб	Мискантус	67	38	42	38	40		
ПОО		64	42	43	43	60		
Погр	ешность: $\Delta D_{hl}$	d=±5Å	, ДСК	=±5%				

Делигнификация исходного сырья мискантуса и плодовых оболочек овса (Таблица 17), приводит к практически одинаковой СК и лежит в интервале 62 – 67%.

Значения линейных размеров областей когерентного рассеяния, рассчитанные из рентгенограмм в направлениях [1Ī0], [110], [100], представлены на Рисунке 49 с целью анализа формы поперечного сечения элементарных фибрилл образцов до и после обработки.



Рисунок 49 – Форма поперечного сечения элементарных фибрилл исследованных образцов целлюлозы, синтезированной из мискантуса и ПОО до и после обработки. Начало координат расположено в центре фибриллы

Форма поперечного элементарных фибрилл сечения целлюлозы, выделенной из мискантуса методом ЩД+АК (Рисунок 49а), изменяется по сравнению с таковой для целлюлозной составляющей исходного сырья таким образом, что возрастает в 1.3 раза линейный размер вдоль оси а (направление [100]) и уменьшается вдоль оси b. Второй метод выделения (ЩД+Отб) (Рисунок 49б) практически приводит лишь к незначительному (в 1.1 раза) возрастанию линейного размера поперечного сечения элементарных фибрилл вдоль направления [100].

Целлюлозная составляющая плодовых оболочек овса в исходном состоянии элементарными фибриллами малых размеров, характеризуется причем В направлении [110] размеры ОКР фактически соответствуют размерам областей ближнего упорядочения аморфной составляющей (Рисунок 49 г). В, В направлении [100] (ось а) размер элементарной фибриллы целлюлозной составляющей ПОО всего 24 Å (3 периода а элементарной ячейки), что на 10 Å меньше, чем для целлюлозной составляющей мискантуса. Оба метода выделения целлюлозы из ПОО приводят к резкому увеличению поперечного сечения элементарных фибрилл (Рисунок 49 в, г).

Различие форм поперечного сечения элементарных фибрилл целлюлозы, выделенной указанными выше двумя способами, иллюстрирует Рисунок 50.

97



Рисунок 50 – Сравнение формы поперечного сечения элементарных фибрилл образцов целлюлозы, выделенных из мискантуса и ПОО различными способами

Расчет ОКР из ширины отражения (004), наблюдающегося на рентгенограммах, полученных в геометрии на отражение, позволяет определить только минимальный размер упорядоченной области элементарной фибриллы в направлении оси фибриллы: Эти размеры для целлюлозных составляющих как исходной ПОО, так и после обработки, примерно в 1.5 раза больше, чем соответствующие значения для целлюлозной составляющей мискантуса

Оба типа обработки (Таблица 17) приводят к тому, что размер ОКР в направлении [001] возрастает в 1.5 раза для целлюлозы, полученной из мискантуса, и в 1.3 раза для целлюлозы, полученной из ПОО, путем щелочной делигнификации и обработки азотной кислотой при атмосферном давлении. Щелочная делигнификация в автоклаве и отбелка перекисью водорода приводит к возрастанию данного размера в 1.3 раза целлюлозы, полученной как из мискантуса, так и из ПОО. Следовательно, наибольшая длина упорядоченной элементарных фибрилл целлюлозы, полученной области ИЗ мискантуса, наблюдается при выделении ее путем щелочной делигнификации и обработке азотной кислотой при атмосферном давлении.

Размер упорядоченной области (длина) элементарных фибрилл целлюлозы, полученной из плодовых оболочек овса, составляет 60 Å, что соответствует ~ 6 периодам с элементарной ячейки целлюлозы. Этот размер не зависит от способа выделения целлюлозы из ПОО.

98

Характеристики атомной структуры исследуемых образцов целлюлозы были определены методом Ритвельда.

На Рисунке 51 представлены типичные графические результаты уточнения. Под графиками приведены разностные кривые.



Рисунок 51 – Графические результаты уточнения методом Ритвельда. Рентгенограммы образцов целлюлозы: (а) мискантуса «китайского» до обработки; (б) полученной из плодовых оболочек овса путем щелочной делигнификации и последующей обработки азотной кислотой; — теоретическая; экспериментальная

Таблица 18. Периоды **a**, **b**, **c** и угол моноклинности  $\gamma$  элементарной ячейки, значение весового фактора  $R_{wp}$ , рассчитанные из рентгенограмм образцов целлюлозы из мискантуса и ПОО.

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	γ (°)	<b>R</b> <sub>wp</sub> ,% антипаралл	R <sub>wp</sub> ,% паралл ир	R <sub>wp</sub> ,% паралл down
Мискантус (исходный)	7.781	8.121	10.54	96.3	3.54	6.44	5.46
Мискантус (ЩД+АК)	7.861	8.081	10.54	95.7	5.37	9.91	9.18
Мискантус (ЩД+Отб)	7.861	8.061	10.54	95.7	5.67	9.08	8.63
ПОО (ЩД+АК)	7.741	8.091	10.54	96.0	4.43	6.25	5.82
ПОО (ЩД+Отб)	7.781	8.101	10.57	95.4	5.06	6.49	6.17
Хлопковая целлюлоза	7.946	8.161	10.34	96.3	8.73	10.24	9.73
Льняная целлюлоза	7.875	8.179	10.35	96.3	10.07	12.35	11.3
Погрешность:	$\Delta a = \pm 0$	).00 <mark>3Å</mark> ;	$\Delta b = \pm 0$	.002 Å;	$\Delta c = \pm 0.0$	02Å; Δγ	=±0.2°

Минимальные значения факторов недостоверности (Таблица 18) и наиболее корректная аппроксимация фона были получены для модели с антипараллельным расположением молекул, то есть, оба типа целлюлозы характеризуются моделью целлюлозы Іβ с антипараллельным расположением молекул

Анализ результатов, приведенных в Таблице 18, показывает, что у кристаллической составляющей целлюлозы, выделенной из мискантуса, по сравнению с исходным состоянием возрастает период **b** и уменьшаются период **a** и угол моноклинности γ. Значения кристаллографических характеристик полученной из мискантуса целлюлозы не зависят от способа делигнификации.

Для целлюлозной составляющей ПОО в исходном состоянии в силу ее низкого содержания в образце не удается рассчитать значений размеров элементарной ячейки. Периоды и угол моноклинности элементарной ячейки, рассчитанные для выделенной из ПОО целлюлозы, по своим значениям близки к таковым для целлюлозной составляющей исходного мискантуса.

Анализ данных, полученных в ходе уточнения периодов и угла моноклинной элементарной ячейки, позволил установить, что для всех исследованных образцов целлюлозы, выделенной из мискантуса и ПОО, наблюдается увеличенное по сравнению с характерным для целлюлозы, полученной из других источников и нативной целлюлозы (хлопок, лен), значение периода **c**: 10.54 – 10.57 Å вместо 10.34 – 10.37 Å.

С целью выявления влияния увеличения периода с на значения межатомных расстояний и угол изгиба целлобиозных остатков целлюлозы был проведен расчет значений кратчайших межатомных расстояний и угла изгиба целлобиозных фрагментов (Рисунок 52, Таблица 19).

На Рисунке 52 приведена нумерация атомов углерода и кислорода в элементарных звеньях исследуемых образцов хлопковой, льняной целлюлозы, целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса, полученных в результате двухстадийного процесса щелочной делигнификации и обработки азотной кислотой (при атмосферном давлении) (ЩД+АК).



Рисунок 52 – Нумерация атомов углерода и кислорода в элементарном звене целлюлозы (а); конформация «кресло» глюкозного остатка (б). На Рисунке (а) показан угол связи между глюкозными остатками (ф)

Таблица 19. Значения межатомных расстояний в целлобиозном фрагменте цепочек целлюлозы мискантуса (ЩД+АК), ПОО (ЩД+АК), в сравнении с соответствующими данными для хлопковой и льняной целлюлозы

		Межатомные	расстояния, Å	
	мискантус	ПОО	хлопковая	льняная
Пары	(ЩД+АК)	(ЩД+АК)	целлюлоза	целлюлоза
атомов	a=7.861 Å,	a=7.741 Å,	a=7.946 Å,	a=7.875 Å,
	b=8.081 Å,	b=8.091 Å,	b=8.161 Å,	b=8.179 Å,
	c=10.54 Å,	c=10.54 Å,	c=10.34 Å,	c=10.35 Å,
	γ=95.7°	γ=96.0°	γ=96.3°	γ=96.3°
уг	тол C1-O3-C4' м	лежду глюкозн	ыми кольцами	
	121.8	122.3	120.1	120.5
K	тратчайшие расо	стояния в глюк	озном кольце	
C1 C2	1.507	1.507	1.505	1.506
C2 C3	1.536	1.534	1.515	1.515
C3 C4	1.479	1.478	1.487	1.490
C4 C5	1.558	1.558	1.552	1.553
C5 O4	1.456	1.454	1.440	1.440
O4C1	1.416	1.413	1.422	1.424
расстояния меж	ду атомами, в с	бласти угла ме	жду глюкозны	ми остатками
C1O3	1.402	1.399	1.384	1.383
O3C4′	1.441	1.437	1.428	1.426
C1C4′	2.483	2.483	2.437	2.439
максимальное ра	сстояние между	у атомами (дли	на целлобиозно	ого фрагмента)
O3C4′	11.78	11.78	11.56	11.57
	Погре	ешность: ±0.004	4 Å	
	тој	осионные углы		
C1-O4-C5-C4	62.5	61.7	62.4	61.9
O4-C5-C4-C3	-54.8	-54.1	-55.2	-54.8
C5-C4-C3-C2	51.1	50.5	52.4	52.0
C4-C3-C2-C1	-54.1	-53.4	-54.0	-53.6
C3-C2-C1-O4	57.5	56.8	58.0	57.6
C2-C1-O4-C5	-62.9	-62.2	-64.4	-63.9
	Пог	решность: $\pm 0.5$	0	

В Таблице 19 приведены результаты расчета угла связи между глюкозными остатками и межатомных расстояний для хлопковой, льняной целлюлозы и целлюлозы из мискантуса и ПОО, выполненные по уточненным значениям параметров элементарной ячейки.

Возрастание периода с моноклинной элементарной ячейки целлюлозы, выделенной из мискантуса и ПОО, связано с увеличением угла связи между глюкозными остатками целлобиозного фрагмента почти на 2° и, как следствие, приводит к возрастанию длины последнего с 11.6 до 11.8 Å (расстояние O3-C4`).

Глюкозные кольца в целлюлозе имеют конформацию «кресла» (Рисунок 52б). Различие в торсионных углах области конформации глюкозных колец (выделены в Таблице 19 жирным шрифтом) целлюлозы хлопка и льна и целлюлозы мискантуса и ПОО лежит в каждой указанной паре в пределе погрешности, тогда как торсионные углы глюкозных колец целлюлозы мискантуса и ПОО на 1 – 1.5° выше, чем соответствующие значения для глюкозных колец целлюлозы хлопка и льна. Соответственно кратчайшие расстояния в области конформации глюкозных колец (также выделены в Таблице 19 жирным шрифтом) различаются: два из них выше, а два ниже для целлюлозы мискантуса и ПОО, чем для целлюлозы хлопка и льна.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показали, что исследуемые образцы мискантуса «китайского» и плодовых оболочек овса по своему атомному строению соответствуют моноклинной целлюлозе Іβ. Различие атомной структуры сводится к отличию конформации глюкозных колец и угла связи между ними в целлюлозе мискантуса и ПОО по сравнению с таковыми для глюкозных колец целлюлозы хлопка и льна. Эти различия обусловлены различиями атомной структуры целлюлозной составляющей в исходных материалах, то есть не зависят от способа выделения целлюлозы. Последующие данные для гидротропной целлюлозы мискантуса и ПОО подтверждают этот результат.

## 3.1.4. Гидротропная целлюлоза из мискантуса «китайского» и плодовых оболочек овса

Практический интерес к исследованию гидротропной целлюлозы обусловлен тем фактом, что по сравнению с традиционным сульфатным и сульфитным способами, гидротропная варка не приводит к разрушению

102

целлюлозы. Это позволяет получить на выходе продукт с высоким процентным содержанием (порядка 80%) самой высокомолекулярной и прочной фракции технической целлюлозы [120], которую технологи именуют "альфа-целлюлозой". Данная фракция не растворяется в 17.5% растворе NaOH при 20°C с последующей промывкой, а степень полимеризации составляет значение выше 200. Также в технической могут присутствовать более целлюлозе низкомолекулярные фракции: «бета-целлюлоза», которая растворяется в 17.5% растворе NaOH с последующей промывкой и выпадает в осадок при подкислении уксусной кислотой (CH<sub>3</sub>COOH) и «гамма-целлюлоза», которая растворяется в 17.5% растворе щелочи и при подкислении не выпадает в осадок, а остается в растворе [148].

На Рисунке 53 представлены картины рассеяния образцами целлюлозы мискантуса и плодовой оболочки овса в исходном состоянии в сравнении с гидротропными целлюлозами, полученными на их основе в результате процесса гидротропной варки.



Рисунок 53 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами целлюлозы мискантуса (а), ПОО (б): — в исходном состоянии; — после гидротропной варки (ГЦ)

Из анализа Рисунка 53 видно, что для образцов гидротропной целлюлозы наблюдается заметное уменьшение диффузного фона, что может быть связано с уменьшением в процессе гидротропной варки в данных образцах содержания лигнина и полисахаридов. Также на дифракционных картинах для ГЦ появляется более четко выраженный максимум, соответствующий отражению (004).

Для нормированных кривых распределения интенсивности рассеяния (Рисунок 54) проведено сравнение с теоретической штрихдиаграммой, рассчитанной по значениям периодов и угла моноклинной ячейки целлюлозы Іβ Ramie, представленных в работе [140].



Рисунок 54 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами ГЦ из: мискантуса «китайского» (а) и плодовых оболочек овса (б) в сопоставлении с теоретической рентгенограммой целлюлозы Іβ Ramie (антипаралл.)

В Таблице 20 сравниваются результаты расчета областей когерентного рассеяния и степени кристалличности для исследованных образцов гидротропной целлюлозы, полученных из мискантуса «китайского» и плодовых оболочек овса.

Таблица 20. Размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях и степень кристалличности (СК) образцов гидротропной целлюлозы

Образец	Размер	змер кристаллитов D <sub>hkl</sub> (Å)				
	H	в направлениях				
	[1 <b>ī</b> 0]	[110]	[100]	[001]		
Мискантус (исходный)	38	43	34	30	46	
ПОО (исходный)	<10	36	24	46	23	
ГЦ М	48	48	48	67	73	
ГЦ ПОО	48	48	36	59	65	
$\Delta D_h$	$_{\rm kl}=\pm 5$ Å, Z	∆CK=±3	5%			

Для гидротропной целлюлозы из мискантуса характерна равноосная форма поперечного сечения элементарной фибриллы, в то время как для гидротропной целлюлозы из плодовой оболочки овса наблюдается заметное уменьшение размера ОКР в направлении [100]. Длина элементарной фибриллы гидротропной

целлюлозы из мискантуса практически в 1.2 раза больше аналогичного параметра для гидротропной целлюлозы из ПОО, и составляет 67 Å.

Расчет степени кристалличности показал, что для ГЦ из мискантуса значение СК равно 73 %, а для ГЦ из ПОО она ниже на 8%.

Из сравнения результатов расчета надмолекулярных характеристик целлюлозы, выделенной мискантуса ПОО ИЗ И методами шелочной делигнификации (Таблица 17), и целлюлозы, полученной гидротропной варкой (Таблица 20), следует, что гидротропная варка целлюлозы из мискантуса и ПОО приводит к получению целлюлозы с более высокой степенью кристалличности и большими размерами элементарных фибрилл.

Методом Ритвельда были определены характеристики атомной структуры образцов гидротропной целлюлозы мискантуса и ПОО.

На Рисунке 55 представлены графические результаты уточнения кристаллографических характеристик. Под графиками приведены разностные кривые.



Рисунок 55 – Графические результаты уточнения методом Ритвельда. Рентгенограммы образца гидротропной целлюлозы: из мискантуса «китайского» (а); из плодовых оболочек овса (б) — теоретическая, — экспериментальная,

Уточнение периодов элементарной ячейки методом полнопрофильного анализа показало (Таблица 21), что для исследуемых образцов гидротропной целлюлозы характерна структура Іβ целлюлозы с антипараллельным расположением молекул.

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	γ (°)	<b>R</b> <sub>wp</sub> ,% антипаралл	R <sub>wp</sub> ,% паралл ир	R <sub>wp</sub> ,% паралл down
Мискантус (исходный)	7.781	8.121	10.54	96.3	3.54	6.44	5.46
ГЦ М	7.803	8.064	10.55	95.48	5.64	8.74	8.22
ГЦ ПОО	7.721	8.069	10.55	95.67	4.65	6.02	5.46
Погреш	ность: Да	$=\pm 0.001$	Å; $\Delta b = \pm 0$ .	006 Å; Δα	=±0.01Å;	$\Delta \gamma = \pm 0$	.2°

Таблица 21. Кристаллографические характеристики исследуемых образцов гидротропной целлюлозы

Из данных, приведенных в Таблице 21, следует, что для гидротропной целлюлозы, полученной из мискантуса, по сравнению с исходным образцом, возрастает период **a** и уменьшается период **b** и угол моноклинности  $\gamma$ , при этом на значение периода **c** гидротропная варка влияния не оказывает.

Сравнение кристаллографических характеристик гидротропных целлюлоз между собой показывает, что ГЦ из мискантуса характеризуется бо́льшим значением периода **a**, и меньшим значением угла моноклинности по сравнению с ГЦ из плодовой оболочки овса, при этом периоды **b** и **c** у обоих образцов имеют одинаковые (в пределах погрешности) значения.

Кристаллографические характеристики (Таблицы 18 и 21), рассчитанные методом Ритвельда для целлюлозы, полученной из мискантуса и ПОО щелочной делигнификацией (Таблица 18) и гидротропной варкой (Таблица 21), практически одинаковы, то есть рассмотренные методы синтеза не влияют на атомную структуру целлюлозы. Следует отметить, что период **с** остается завышенным по сравнению с таковым для целлюлозы, полученной из других источников и нативной целлюлозы (хлопок, лен).

### 3.1.5. Древесная масса, полученная методом механического дефибрирования

Как уже отмечалось, древесная масса, как один из наиболее экономичных полуфабрикатов, широко применяется в производстве бумаги и картона. При этом наиболее важными характеристиками древесной массы являются ее

прочностные свойства. Однако взаимосвязь этих свойств, проявляющихся на макроуровне, с тонкой структурой древесной массы, до сих пор изучена недостаточно. Выявление таких связей позволит создать научно доказанную основу для управления механическими свойствами бумаги.

Прочностные характеристики образцов древесной массы приведены в Таблице 12 (Глава 2, раздел 2.1).

На Рисунке 56 представлены картины рассеяния образцами древесной массы разной степени помола в сравнении с теоретически рассчитанной рентгенограммой целлюлозы Іβ, на которой указаны индексы наиболее интенсивных отражений данной фазы.



Рисунок 56 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами древесной массы разной степени помола: в исходном состоянии (набухшие в воде) (а); в высушенном состоянии в геометрии на отражение (в), в геометрии на просвет (г) в сопоставлении с теоретической рентгенограммой целлюлозы Іβ, а также рассеяние водой (б).

На рентгенограмме древесной массы в исходном состоянии (Рисунок 56а) преобладает вклад рассеяния водой, максимум которого приходится на s~2 Å<sup>-1</sup> (Рисунок 56б). На картине рассеяния, полученной от высушенного образца,

наблюдаются максимумы, соответствующие рассеянию целлюлозой 1β (Рисунки 56в, г).

Величина интенсивности отражений от кристаллической фазы зависит от степени помола образцов (Рисунок 56б). Максимальная интенсивность отражений наблюдается для образцов со степенью помола равной 72°ШР, а минимальные значения интенсивности характерны для образцов со степенью помола, равной 76°ШР (Рисунок 56в). Для кривых, отснятых в геометрии на просвет, наблюдается аналогичное соотношение интенсивностей (Рисунок 56г).

Результаты расчета значений СК и размера ОКР в кристаллографических направлениях [110], [110], [100] и [001] моноклинной элементарной ячейки целлюлозы Iβ приведены в Таблице 22.

Образец,	Образец древесной массы		Размер кристаллитов D <sub>hkl</sub> (Å) в				
(степени	ь помола, °ШР),	%		направ	лениях		
Г	еометрия		[1 <b>ī</b> 0]	[110]	[100]	[001]	
le	I (72)	64	28	43	34	40	
НИ	II (73)	61	28	49	38	35	
ЭЖІ	III (74)	60	30	48	38	37	
rp?	IV (75)	62	26	43	34	42	
Õ	V (76)	65	28	43	38	39	
			1			n	
	I (72)	60	38	44	28	71	
BeT	II (73)	61	31	43	30	72	
OCH	III (74)	63	32	40	28	72	
du	IV (75)	60	31	44	31	72	
	V (76)	59	31	39	28	72	
	Погрешнос	гь: $\Delta \overline{D}_{hk}$	$=\pm 5$ Å, $\Delta$	$C\overline{K=\pm5\%}$	, D		

Таблица 22. Степень кристалличности и размеры ОКР высушенных образцов древесной массы

Как видно из Таблицы 22, степень кристалличности для всех исследованных образцов древесной массы практически одинакова в пределах погрешности и составляет 62±5%.

Размеры и форму поперечного сечения элементарных фибрилл образцов древесной массы с различной степенью помола, иллюстрирует Рисунок 57, построенный по значениям D<sub>hk/</sub>, приведенным в Таблице 22.


Рисунок 57 – Форма поперечного сечения элементарных фибрилл исследованных образцов древесной массы разной степени помола: 72°ШР (а); 73°ШР (б); 74 °ШР (в); 75 °ШР (г); 76 °ШР (д). Съемка в геометрии: — на отражение; — на прохождение (просвет). Начало координат расположено в центре фибриллы

Из данных, приведенных в Таблице 22 и на Рисунке 57 следует, что в направлениях нормали к поверхности образцов (расчеты из рентгенограмм, полученных в геометрии на отражение) форма и размер поперечного сечения элементарных фибрилл для всех исследованных образцов древесной массы разной степени помола практически одинакова, то есть наблюдаемые незначительные различия лежат в пределах погрешности. Для всех исследуемых образцов наибольший линейный размер ОКР имеет место в направлении диагонали элементарной ячейки [110].

В направлении, лежащем в плоскости образца (расчеты из рентгенограмм, полученных в геометрии на просвет) ОКР элементарной фибриллы всех исследованных образцов имеют нестандартную форму, которая возникает за счет уменьшения размера в направлении [100]. При этом максимальные размеры ОКР наблюдаются в направлении [110], что, как указывалось выше, характерно и для образцов, отснятых в геометрии на отражение.

Значение максимальной длины элементарной фибриллы (расчет из ширины отражения (004), наблюдающегося на рентгенограммах, отснятых на просвет) для всех исследуемых образцов древесной массы разной степени помола составляет 72 Å.

Таким образом, степень помола древесной массы в жидком состоянии не оказывает заметного влияния на степень кристалличности и размеры ОКР высушенной древесной массы. Уменьшение интенсивности рассеяния в области

от (0.3 – 4) Å<sup>-1</sup> обычно связывают с уменьшением эффекта преимущественной ориентации волокон (текстуры).

Характеристики атомной структуры высушенных образцов древесной массы были определены методом Ритвельда.

На Рисунке 58 представлены типичные графические результаты уточнения. Под каждым рисунком приведена разностная кривая.



Рисунок 58 – Графический результат уточнения методом Ритвельда. Рентгенограммы образцов древесной массы со степенью помола 72 °ШР (а); 75 °ШР (б): —— теоретическая; —— экспериментальная,

Было установлено, что модель атомной структуры кристаллической составляющей целлюлозы всех исследованных образцов соответствует антипараллельной упаковке целлюлозных цепочек и описывается моноклинной элементарной ячейкой целлюлозы Іβ (Таблица 23).

Таблица 23. Периоды **a**, **b**, **c** и угол моноклинности γ элементарной ячейки, значение весового фактора R<sub>wp</sub>, рассчитанные из рентгенограмм исследованных образцов

Образцы (степень помола, °ШР)	a, Å	b, Å	c, Å	γ (°)	R <sub>wp</sub> ,% антипаралл	<b>R</b> <sub>wp</sub> ,% паралл up	R <sub>wp</sub> ,% паралл down
I (72)	7.851	8.019	10.37	97.3	4.28	8.15	5.95
II (73)	7.843	8.025	10.37	97.1	4.67	7.20	6.05
III (74)	7.840	8.023	10.35	97.2	4.41	8.65	6.78
IV (75)	7.841	8.020	10.36	97.2	4.35	7.22	5.84
V (76)	7.852	8.021	10.36	97.3	4.82	8.10	7.32
Погрешность	: Δа=±0	.004Å;	$\Delta b = \pm 0.$	003Å; /	$\Delta c = \pm 0.02 \text{\AA}$	$\dot{\Lambda}, \Delta \gamma = \pm 0$	.2°

Так как анализ Таблицы 23 показывает, что характеристики кристаллической составляющей (периоды элементарной ячейки и угол моноклинности) образцов древесной массы не зависят от степени помола, а рентгенограммы размыты, то было решено проанализировать структуру древесной массы как некристаллического материала.

На Рисунке 59 приведены кривые распределения парных функций D(r) и кривые радиального распределения атомов W(r), рассчитанные методом Финбака-Уоррена из экспериментальных кривых распределения интенсивности, отснятых для образцов с различной степенью помола.



Рисунок 59 – Кривые распределения парных функций D(r) и функции радиального распределения атомов W(r) для образцов со степенями помола: \_\_\_\_\_72°ШР, \_\_\_\_74°ШР, \_\_\_\_76°ШР

Из Рисунка 59 следует, что на кривых распределения парных функций и функций радиального распределения атомов ярко выражены только первые два максимума.

Анализ кратчайших межатомных расстояний модели целлюлозы Iβ показал, что в первый максимум кривой D(r) вносят вклад пары атомов O–C(1), C–C(1) (радиусы данных сфер составляют 1.42 Å и 1.52 Å, соответственно), а также пары C–H и O–H (Таблица 24). Кратчайшие расстояния для двух последних пар – величины порядка 1 Å.

С возрастанием степени помола площадь под первым максимумом сокращается за счет уменьшения вклада пар с наименьшими межатомными

расстояниями: наблюдается заметное смещение первого пика в сторону возрастания межатомных расстояний (Рисунок 59).

Положение и форма второго максимума практически не изменяются. В площадь под ним вносят вклад пары атомов O–C(2) и O–O(2) с расстояниями порядка 2.40 Å и 2.80 – 2.90 Å, соответственно.

Методом наименьших квадратов из кривых распределения парных функций D(r) были рассчитаны количественные характеристики структуры, которые включают в себя радиусы координационных сфер  $r_{ij}$ , координационные числа  $N_{ij}$  и размытия координационных сфер  $\sigma_{ij}$  (Таблица 24).

pasmin		удина	ционни	ыл сф	<u>.p o<sub>ij</sub>, (1)</u>	', (4), (		nome	pa no	орди	паци	UIIII	лл сч	юр
	Целл	юлоза l	ίβ			Др	евесн	ая ма	cca, ci	гепени	ь пом	эла		
			-			72°ШР			74°ШР			76°ШР		Р
к. сф.	пары	r <sub>ij</sub> , Å	N <sub>ij</sub> , ат.	$\sigma_{ij}$ , Å	пары	r <sub>ij</sub> , Å	N <sub>ij</sub> , ат.	σ <sub>ij</sub> , Å	r <sub>ij</sub> , Å	N <sub>ij</sub> , ат.	σ <sub>ij</sub> , Å	r <sub>ij</sub> , Å	N <sub>ij</sub> , ат.	σ <sub>ij</sub> , Å
<b>O-C(1)</b>	<b>O-C(1)</b>	1.42	1.4	0.004	<b>O-C(1)</b>	1.34	1.62	0.24	1.39	1.56	0.27	1.45	1.44	0.27
O-H		0.95	0.80	0.003										
C-H		1.05	1.97	0.005										
C-H		1.11	1.17	0.005										
C-C(1)	C-C(1)	1.52	1.7	0.004	C-C(1)	1.43	1.41	0.18	1.48	1.45	0.11	1.53	1.49	0.18
O-H		1.81	0.3	0.007										
C-H		1.94	0.5	0.001										
C-H		2.13	2.33	0.002										
0-0(1)	0-0(1)	2.26	0.4	0.005	0-0(1)	1.98	0.56	0.29	1.99	0.56	0.28	1.98	0.57	0.28
<b>O-C(2)</b>	<b>O-C(2)</b>	2.40	2.7	0.03	<b>O-C(2)</b>	2.19	3.42	0.23	2.20	3.43	0.25	2.19	3.45	0.25
C-C(2)	C-C(2)	2.50	1.33	0.06	C-C(2)	2.52	1.21	0.24	2.51	1.30	0.25	2.52	1.27	0.26
<b>O-O(2)</b>	<b>O-O(2)</b>	2.85	3.57	0.01	<b>O-O(2)</b>	2.72	2.14	0.29	2.73	2.15	0.25	2.72	2.13	0.24
<b>O-C(3)</b>	<b>O-C(3)</b>	2.98	0.5	0.03	<b>O-C(3)</b>	2.85	0.74	0.05	2.86	0.73	0.05	2.85	0.76	0.06
		3.12	0.65	0.07		2.98	0.75	0.07	2.99	0.76	0.07	2.99	0.77	0.08
0-0(3)	0-0(3)	3.34	1.06	0.03	0-0(3)	3.20	0.98	0.07	3.25	0.97	0.08	3.19	0.99	0.07
		По	грешно	ость: $\Delta r$	$_{ij} = \pm 0.05 \text{\AA}$	$\Lambda, \Delta \overline{N_{ij}}$	$=\pm 0.1$	ат., Δ	$\sigma_{ij} = \pm$	0.05Å	Å			

Таблица 24. Радиусы координационных сфер  $r_{ij}$ , координационные числа  $N_{ij}$  и размытия координационных сфер  $\sigma_{ij}$ . (1), (2), (3) – номера координационных сфер

Значения радиусов первой координационной сферы (Таблица 24) увеличиваются с увеличением степени помола и для образца с максимальной степенью помола приближаются к соответствующим данным для целлюлозы Іβ.

Это означает, что при увеличении степени помола уменьшается вклад пар атомов С–Н и О–Н в первый максимум на кривой D(r), то есть возрастает число оборванных связей С–Н и О–Н. Этот результат согласуется с теорией Клемма [98], согласно которой в зоне дефибрирования происходит ослабление связей между волокнами. Как следствие, с увеличением степени помола у образцов древесной массы возрастает удельная энергия поглощения и уменьшается сопротивление раздиранию (Рисунок 60).



Рисунок 60 – Зависимости сопротивления раздиранию ρ и удельной энергии поглощения E<sub>п</sub> от степени помола.

Различие в значениях радиусов координационных сфер и координационных чисел за пределами двух первых координационных сфер можно объяснить нарушением идеальной конформации колец.

Таким образом, степень помола образцов древесной массы влияет на ее атомно-молекулярную структуру за счет уменьшения числа межмолекулярных водородных связей и изменения конформации колец, т.е. физико – механические свойства образцов древесной массы разной степени помола определяются нарушениями межмолекулярных связей, которые, в свою очередь, приводят к нарушению ориентаций волокон в макросистеме. Как уже отмечалось, степень кристалличности и размеры ОКР в данном диапазоне °ШР не зависят от степени помола, то есть содержание аморфной компоненты не меняется.

#### 3.1.6. Хвойные технические целлюлозы (сульфатная и бисульфитная варка)

На Рисунке 61 представлены картины рассеяния образцами технических целлюлоз, полученных на различных предприятиях методами сульфатной и бисульфитной варки (Таблица 11, Глава 2) в сравнении с теоретической рентгенограммой целлюлозы Іβ [140].



Рисунок 61 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами технической целлюлозы: СФА (Ф) (а); СФА (С) (б); СФА (И) (в); СФА (Коми) (г); н/б СФА (Коми) (д); н/б бСФИ (К) (е) в сопоставлении с теоретической рентгенограммой целлюлозы Іβ. Съемка в геометрии: — на отражение; — на прохождение (просвет).

Различие в интенсивностях рассеяния, наблюдаемых на рентгенограммах, отснятых в геометриях на отражение и прохождение, связаны с различием в значениях фактора поглощения.

В Таблице 25 сравниваются результаты расчета размеров областей когерентного рассеяния и степени кристалличности для исследованных образцов технических целлюлоз, полученных методами сульфатной и бисульфитной варки.

	Образец	Размер кристаллитов			ТОВ	
		D <sub>hkl</sub> (	(Å) в на	правле	ниях	СК, %
		[1 <b>ī</b> 0]	[110]	[100]	[001]	
	$C\Phi A(\Phi)$	36	48	48	37	76
іие	СФА (С)	33	48	48	42	75
кен	СФА (И)	34	43	43	37	71
квс	СФА (Коми)	35	48	48	48	74
OT	н/б СФА (Коми)	36	44	44	42	72
	н/б бСФИ (К)	31	43	43	41	76
	~ ~					
	$C\Phi A(\Phi)$	31	49	43	71	77
	СФА (С)	30	48	42	70	76
зет	СФА (И)	31	48	43	73	72
OCE	СФА (Коми)	32	46	43	75	75
du	н/б СФА (Коми)	36	44	42	78	74
	н/б бСФИ (К)	35	45	43	75	71
	$\Delta$ I	$D_{hkl} = \pm 5$	Å, ΔCK	$=\pm 5\%$		

Таблица 25. Размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях и степень кристалличности (СК) образцов технической целлюлозы

Как следует из приведенных в Таблице 25 данных, степень кристалличности для всех исследованных образцов технической целлюлозы практически одинакова и составляет 74±5 %.

На Рисунке 62 по значениям, приведенным в Таблице 25, изображены поперечные сечения элементарных фибрилл исследованных образцов технической целлюлозы.



Рисунок 62 – Форма поперечного сечения элементарных фибрилл исследуемых образцов технической целлюлозы: СФА (Ф) (а); СФА (С) (б); СФА (И) (в); СФА (Коми) (г); н/б СФА (Коми) (д); н/б бСФИ (К) (е). Геометрия съемки: — на отражение; — на просвет. Начало координат расположено в центре фибриллы

Анализ данных, приведенных в Таблице 25 и на Рисунке 62, показывает, что в геометриях на отражение и прохождение форма и размеры поперечного сечения элементарных фибрилл для всех исследованных образцов технической целлюлозы практически одинакова, а наблюдаемые незначительные различия лежат в пределах погрешности. Для всех исследуемых образцов характерен наибольший размер в направлении диагонали элементарной ячейки [110] (базисная плоскость), в то время как минимальный размер наблюдается в направлении диагонали элементарной ячейки [110].

Значение максимальной длины элементарной фибриллы, определенной из рентгенограмм, отснятых на прохождение, для всех исследуемых образцов технической целлюлозы составляет 77 Å.

Характеристики атомной структуры исследуемых образцов технической целлюлозы были определены методом Ритвельда.

На Рисунке 63 представлены типичные графические результаты уточнения. Под каждым рисунком приведена разностная кривая.

116



Рисунок 63 – Рентгенограммы: — теоретическая, рассчитанная по координатам атомов целлюлозы Іβ с антипараллельным расположением молекул; — экспериментальная, для образца технической целлюлозы: СФА (Коми) (а); н/б СФА (Коми) (б)

В результате уточнения было установлено, что модель атомной структуры кристаллической составляющей целлюлозы всех исследованных образцов соответствует антипараллельной упаковке целлюлозных цепочек и описывается моноклинной элементарной ячейкой целлюлозы Іβ (Таблица 26).

						<b>2</b> 1	1
Образец	a, Å	b, Å	c, Å	γ (°)	R <sub>wp</sub> ,% антипаралл	R <sub>wp</sub> ,% паралл up	R <sub>wp</sub> ,% паралл down
$C\Phi A(\Phi)$	7.995	8.171	10.34	96.4	7.32	8.79	8.02
$C\Phi A(C)$	8.024	8.156	10.34	96.4	6.57	7.45	7.18
СФА (И)	8.001	8.104	10.34	96.5	6.13	8.33	7.41
СФА (Коми)	7.987	8.045	10.34	96.0	8.22	9.84	9.14
н/б СФА (Коми)	8.005	8.097	10.34	96.1	7.89	8.74	8.20
н/б бСФИ (К)	8.026	8.159	10.34	96.4	6.61	8.23	7.51
Погрешнос	ть: Да=	$\pm 0.003$	Å; $\Delta b = \pm$	±0.002	Å; $\Delta c = \pm 0.02$	$2\text{\AA}; \Delta \gamma = \pm 0$	.2°

Таблица 26. Кристаллографические характеристики исследуемых образцов технических целлюлоз, полученных методом сульфатной и бисульфитной варки

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 (Таблица 26). Отбелка с применением хлора (целлюлоза СФА (И)) приводит к уменьшению значений периодов **a** и **b** в сравнении с таковыми для СФА (С) целлюлозы. Для беленой СФА (Коми) целлюлозы также характерны меньшие значения периодов **a** и **b** элементарной ячейки в сравнении с

аналогичными значениями для небеленой СФА (Коми). Период с в пределах погрешности для всех типов целлюлозы одинаков (Таблица 26).

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что способ изготовления исследованных образцов технической целлюлозы не влияет на величину степени кристалличности и размер элементарных фибрилл, но оказывает влияние на ее атомную структуру.

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

Мерсеризованная целлюлоза была получена обработкой волокон целлюлозы беленой СФА (Коми) и небеленой н/б СФА (Коми) целлюлозы концентрированным водным раствором щелочи NaOH.

На Рисунке 64 представлены картины рассеяния мерсеризованной хвойной сульфатной беленой и небеленой целлюлозой, полученные в геометрии на отражение.



Рисунок 64 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами: хвойной небеленой целлюлозы: — в исходном состоянии, — после процесса мерсеризации (а); мерсеризованной хвойной: — беленой; — небеленой в сопоставлении с теоретической штрихдиаграммой целлюлозы II (с антипараллельным расположением молекул) (б)

Полиморфный переход целлюлозы I в целлюлозу II в результате процесса мерсеризации приводит к резкому изменению дифракционной картины (Рисунок 64а).

На рентгенограмме мерсеризованной беленой целлюлозы со стороны малых углов рассеяния наблюдается дополнительный диффузный фон, что свидетельствует как о наличии неоднородностей электронной плотности, так и о бо́льшей разупорядоченности беленой целлюлозы по сравнению с небеленой.

Для уточнения кристаллографических характеристик исследуемых образцов хвойной сульфатной беленой/небеленой мерсеризованной целлюлозы (целлюлозы II) был применен метод полнопрофильного рентгенограмм анализа Ритвельда). поликристаллов (метод В качестве входных файлов были использованы данные, приведенные в литературе для модели целлюлозы II [68].

Суть реконструктивного фазового перехода целлюлозы Iβ в целлюлозу II заключается в изменении взаимного расположения макромолекул целлюлозы и в изменении системы водородных связей (Рисунок 12). Следует отметить, что целлюлоза II характеризуется только антипараллельным расположением цепочек, в отличие от целлюлозы Iβ, в которой возможны оба варианта ориентации: параллельная и антипараллельная.

В процессе расчета уточнялись только профильные характеристики рентгенограммы, включающие в себя периоды и угол элементарной ячейки.

На Рисунке 65 представлен графический результат уточнения. На графике указаны минимальные значения факторов недостоверности, полученные при уточнении характеристик атомной структуры, а под графиком приведена разностная кривая.



Рисунок 65 – Графический результат уточнения методом Ритвельда. Рентгенограммы образца мерсеризованной хвойной целлюлозы: беленой (а); небеленой (б): — теоретическая, рассчитанная по координатам атомов целлюлозы II; — экспериментальная.

Результаты уточнения кристаллографических характеристик представлены в

Таблице 27.

Таблица 27. Кристаллографические характеристики исследуемых образцов мерсеризованной целлюлозы в сопоставлении с данными, приведенными в литературе

Образцы мерсеризованной	o Å	ЬÅ	c Å	ar (°)				
Деллюлозы Ланная работа	a, A	0, A	C, A	ΥC				
	0.110	0.400	10.01					
СФА (Коми)	8.112	9.193	10.34	117.7				
н/б СФА (Коми)	8.114	9.186	10.37	117.7				
$\Delta a = \pm 0.003 \text{ Å}, \Delta b = \pm 0.002 \text{ Å}, \Delta c = \pm 0.03 \text{ Å} \Delta \gamma = \pm 0.2^{\circ}$								
Литературные данные для мерсеризованной целлюлозы								
лен [25]	8.059±0.019	9.382±0.030	10.34±0.02	118°15'±15'				
бактериальная [25]	8.014±0.041	9.149±0.022	10.34±0.02	117°34'±9'				
лиственная беленая СФА [143]	8.123±0.003	9.172±0.004	10.352±0.008	117°32'±0.2°				
Ramie [149]	8.10±0.03	9.03±0.03	10.31±0.05	117°10'±5'				
Ramie [149]	8.01±0.05	9.04±0.05	10.36±0.03	117°10'±10'				
бактериальная	8.10	9.05	10.31	117°10'				
(Gluconacetobacter xylinum) [150]								

Период **b** в беленой целлюлозе на 0.007 Å выше, чем соответствующее значение для небеленой целлюлозы. Это различие выходит за пределы погрешности (0.002 Å). Различие в периоде **c** лежит в пределах погрешности. Таким образом, процесс мерсеризации приводит к переходу как небеленой, так и беленой целлюлозы I в целлюлозу II.

## Глава 4. Рентгенографические исследования взаимодействия целлюлозы с водой

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

Волокна исследуемых образцов целлюлозы располагались параллельно поверхности образца. Исследовались образцы в исходном (сухом) состоянии и насыщенные водой. Насыщение водой проводилось путем набухания при комнатной температуре в течение 2 – 3 часов. За время рентгенографирования всего интервала углов рассеяния  $3 - 145^{\circ}$  (S<sub>Fe</sub> = 0.3 - 6.15 Å<sup>-1</sup>) изменение массы набухших в воде образцов не превышало 3 %.

Масса образцов до и после набухания в воде определялась путем взвешивания на аналитических электронных весах Госметр ВЛ-210. Предел допустимой погрешности ± 0.0005 г, наименьший предел взвешивания 0.001 г.

Из результатов измерений массы образцов до (m) и после (m<sub>1</sub>) набухания в воде значения относительной влажности были рассчитаны по формуле  $W_{c} = \frac{m_{1} - m}{m_{1}} \cdot 100\%$ , а число молекул воды в набухших образцах определялось как  $N_{H_{2}O} = (m_{1}-m)/M_{H_{2}O} (M_{H_{2}O} - масса молекулы воды). Число молекул целлюлозы в$  $образцах рассчитывалось как <math>N_{uenn} = m/M_{C_{6}O_{5}H_{10}}$ . Здесь  $M_{C_{6}O_{5}H_{10}} - масса молекулы$ целлюлозы.

Формульная единица, используемая для расчета нормированных интенсивностей рассеяния, записывалась таким образом, чтобы число атомов С оставалось равным 6. Для определения плотности исследуемых объектов в исходном состоянии ( $\rho$ ) и после набухания в воде ( $\rho_1$ ) были проведены измерения толщины (t, t<sub>1</sub>) и площади поверхности образцов.

Результаты определения толщины (t, t<sub>1</sub>) и массы (m, m<sub>1</sub>) образцов, а также расчета плотности ( $\rho$ ,  $\rho_1$ ), числа молекул целлюлозы N<sub>целл</sub> и воды N<sub>H2O</sub> в объёме

образца, элементного состава ( $x_C$ ,  $x_O$ ,  $x_H$ ), объемов и относительной влажности  $W_C$  приведены в Таблице 28.

	$\rho \pm \Delta \rho$	$t \pm \Delta t$	$m \pm \Delta m$	NT	N	Nuc				
Образец	$\overline{\rho_1 \pm \Delta \rho_1}$ ,	$\overline{t_1 \pm \Delta t_1}$ ,	$\overline{\mathbf{m}_1 \pm \Delta \mathbf{m}_1}$ ,	$N_{\text{целл.}}, 10^{20}$	$1^{\rm NH_{2}O},$ $10^{20}$	$\frac{H_20}{N}$	ХC	xo	х <sub>Н</sub>	Wc
	г/см <sup>3</sup>	СМ	Г	10	10	1 <b>ч</b> целл				%
СФА (Ф) исх.	0.74±0.06	$0.045 \pm 0.002$	$0.189 \pm 0.009$	7			6	5	10	
c H <sub>2</sub> O	1.37±0.05	$0.055 \pm 0.004$	$0.421 \pm 0.011$	7	77	11	6	16	32	56
СФА (С) исх.	0.67±0.03	$0.032 \pm 0.007$	0.182±0.003	7			6	5	10	
c H <sub>2</sub> O	1.48±0.08	$0.063 \pm 0.012$	$0.512 \pm 0.007$	7	110	16	6	21	42	65
н/б бСФИ (К)исх.	$0.30\pm0.01$	$0.097 \pm 0.002$	$0.131 \pm 0.002$	5			6	5	10	
c H <sub>2</sub> O	1.25±0.03	$0.109 \pm 0.002$	$0.612 \pm 0.001$	5	160	32	6	37	74	78
Хлопковая исх.	0.25±0.01	$0.042 \pm 0.007$	$0.024 \pm 0.002$	1			6	5	10	
c H <sub>2</sub> O	1.39±0.04	$0.032 \pm 0.001$	$0.096 \pm 0.001$	1	32	32	6	37	74	76

Таблица 28. Некоторые физические характеристики исследованных образцов технической и хлопковой целлюлозы

Значения плотности для образцов целлюлозы в исходном (сухом) состоянии изменяются от 0.25 г/см<sup>3</sup> для хлопковой до 0.74 г/см<sup>3</sup> для сульфатной финской целлюлозы. Для образцов, набухших в воде, минимальное значение плотности имеет бисульфитная целлюлоза (1.25 г/см<sup>3</sup>), а максимальное значение плотности – сульфатная светогорская целлюлоза (1.48 г/см<sup>3</sup>).

Увеличение плотности образцов, насыщенных водой, по сравнению с плотностью образцов в исходном состоянии можно объяснить тем, что, согласно литературным данным [107], в процессе набухания вода проникает в капилляры и приводит к повышению плотности упаковки системы в целом. Это связано с характерным для процесса набухания полимеров явлением контракции (объемного сжатия) [107], при котором объем набухшей целлюлозы оказывается меньше суммы объемов исходной (сухой) целлюлозы (V<sub>исх</sub>) и поглощенной воды, что и наблюдается в данном эксперименте (Таблица 28).

На Рисунке 66 сравниваются кривые распределения интенсивности рассеяния I<sub>изм.</sub>(S) исходными и набухшими в воде образцами. Указаны индексы основных отражений.



Рисунок 66 – Экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния для исходных — и набухших в воде — образцов: СФА (Ф) (а, б), СФА (С) (в, г), н/б бСФИ (К) (д) и хлопковой (е) целлюлозы

Из дифракционных картин, представленных на Рисунке 66, видно, что на рентгенограммах образцов, пропитанных водой, наблюдается уменьшение интенсивности отражений (1 Ī 0), (110) и (200) в области S~1.5 Å<sup>-1</sup> (20<sub>Fe</sub>~27°) и

123

возрастание интенсивности диффузного рассеяния в области значений S~2 Å<sup>-1</sup> (2θ<sub>Fe</sub>~36°).

Уменьшение интенсивности отражений (1  $\bar{I}$  0), (110) и (200) обусловлено возрастанием поглощения в образцах за счет заполнения капиллярной системы целлюлозы водой и разбухания целлюлозы. Причиной возрастания интенсивности диффузного рассеяния является появление рассеяния водой, максимум которого приходится на S~2 Å<sup>-1</sup> (2 $\theta_{Fe}$ ~36°) (Рисунок 67).



Рисунок 67 – Распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей дистиллированной водой

При набухании целлюлозы в воде значение относительной влажности W<sub>C</sub> значительно выше 20 % (Таблица 28), т. е. выше предела совместимости целлюлозных волокон с водой [110].

Вода, поглощаемая сверх предела ее совместимости с волокнами, начинает заполнять систему межволоконных макропор. При этом картина рассеяния представляет собой суперпозицию дифракционных картин от трех компонент системы: кристаллической и аморфной составляющих целлюлозы и воды, заполняющей межволоконные промежутки.

Рентгенограммы СФА (Ф) и СФА (С) целлюлозы, были получены в двух геометриях: на отражение (Рисунок 66а, в) и на просвет (Рисунок 66б, г).

Как видно из представленных на указанных выше рисунках рентгенограмм, на дифракционных картинах, полученных на прохождение, наблюдается линия с индексами (004). Появление данного отражения обусловлено ориентацией волокон параллельно поверхности образца. Это означает, что плоскости (001) ориентированы перпендикулярно поверхности образца и, как следствие, рассеяние на них максимально в геометрии на прохождение. Ослабление отражений (1 1 0), (110) и (200) частично или полностью может быть связано с не учетом поправки на поглощение.

Измеренные в эксперименте распределения интенсивности рассеяния были переведены в электронные единицы с учетом всех необходимых поправок: рассеяние воздухом, поляризация, поглощение, комптоновское рассеяние. Подробно методика обработки данных изложена в разделе 2.2.

На Рисунке 68 представлены кривые распределения интенсивности I<sub>норм</sub>(S), нормированные на формульные единицы, элементный состав которых указан в Таблице 28.

Расчет отношения интенсивностей максимума рассеяния водой (при s=2Å<sup>-1</sup>) к интенсивности отражения (200) (Рисунок 68) показал, что эти данные коррелируют с возрастанием плотности образцов при набухании (Таблица 29).

Таблица 29. Отношение плотностей ρ и ρ<sub>1</sub> и интенсивностей максимумов рассеяния водой на рентгенограммах образцов, насыщенных водой, к интенсивностям отражений (200) на рентгенограммах исходных образцов

	$C\Phi A(\Phi)$	$C\Phi A(C)$	н/бСФИ (К)	хлопок
$I_{\rm H2O}/I_{200}$	0.270	0.335	0.76	1.03
$\rho_1/\rho$	1.85	2.2	4.2	5.6

Из данных таблицы видно, что наиболее интенсивно поглощает воду небеленая сульфитная целлюлоза и целлюлоза хлопка.





Для выявления структурных изменений, происходящих в целлюлозе при набухании, из кривых распределения интенсивности образцов целлюлозы, набухших в воде, было исключено рассеяние водой с учетом числа ее молекул в образцах (Таблица 28). Результирующие дифракционные картины представлены на Рисунке 65 в сравнении с соответствующими данными для исходных образцов.

126





Изменения дифракционных картин наблюдаются на рентгенограммах всех образцов и сводятся к возрастанию интенсивности линии 200 и увеличению рассеяния в области «хвостов» отражений кристаллической фазы.

127

В Таблицах 30 – 32 сравниваются количественные характеристики, рассчитанные из дифракционных картин набухших образцов из которых исключено рассеяние водой (представлены на Рисунке 69).

Таблица 30. Отношения высот отражений (1  $\overline{I}$  0), (110), (200) и (004) для исходных ( $I_{ucx.}$ ) и набухших в воде ( $I_{c H_2O}$ ) образцов целлюлозы (из кривых, приведенных на Рисунке 69).

Образец целлюлозы	Геометрия съемки	$\frac{I_{cH_2O}^{1\bar{1}0}}{I_{\mu cx}^{1\bar{1}0}}$ S=1.04 Å <sup>-1</sup>	$\frac{I_{cH_{2}O}^{110}}{I_{ucx}^{110}}$ S=1.17 Å <sup>-1</sup>	$\frac{I_{cH_{2}O}^{200}}{I_{\mu cx}^{200}}$ S=1.6 Å <sup>-1</sup>	$\frac{I_{cH_{2}O}^{004}}{I_{\mu cx}^{004}} \\ S{=}2.4 \text{ Å}^{-1}$
$C\Phi A(\Phi)$		1.03	1.04	1.31	1.01
$C\Phi A(C)$		0.88	0.96	1.35	1.01
н/б б СФИ (К)	Отражение	0.93	1.02	1.21	0.85
Хлопковая		0.57	0.81	1.20	0.75

Из Таблицы 30 следует, что на рентгенограммах всех насыщенных водой образцов целлюлозы, после удаления вклада воды в картину рассеяния, высота отражения с индексами (200) выше, чем на рентгенограммах исходных образцов. Аналогичные результаты были получены в [109] для хлопковой целлюлозы.

Авторы [109] объяснили этот эффект повышением упорядоченности структуры, которое вызвано заполнением водой дефектов кристаллической фазы.

Расчет межплоскостных расстояний d из углов рассеяния, соответствующих отражениям (1 Ī 0), (110), (200) и (004) кристаллической фазы, показал, что в набухших образцах значения d не отличаются от таковых для исходных (Таблица 31).

Таблица 31. Межплоскостные расстояния для исходных образцов целлюлозы (числитель) и образцов целлюлозы, набухших в воде (знаменатель)

Тип целлюлозы	Меж	Межплоскостные расстояния					
	d <sub>1</sub> (1Ī0), Å	d <sub>2</sub> (110), Å	d <sub>3</sub> (200), Å	d <sub>4</sub> (004), Å			
СФА (Ф) исх.	<u>5.98±0.01</u>	5.46±0.01	<u>3.95±0.02</u>	2.62±0.02			
c H <sub>2</sub> O	$5.98 \pm 0.02$	5.46±0.02	$3.95 \pm 0.02$	2.62±0.02			
СФА (С) исх.	<u>6.03±0.01</u>	<u>5.43±0.01</u>	<u>3.95±0.02</u>	2.61±0.02			
c H <sub>2</sub> O	6.03±0.02	5.44±0.01	3.95±0.02	2.61±0.02			
н/б бСФИ (К) исх.	<u>6.03±0.01</u>	<u>5.43±0.01</u>	<u>3.95±0.02</u>	2.59±0.02			
c H <sub>2</sub> O	6.03±0.01	5.42±0.01	$3.95 \pm 0.02$	-			
Хлопковая исх.	<u>6.05±0.02</u>	<u>5.39±0.01</u>	<u>3.94±0.03</u>	2.63±0.01			
c H <sub>2</sub> O	$6.05 \pm 0.02$	5.39±0.01	3.94±0.03	—			

Результаты расчета степени кристалличности и размеров ОКР приведены в Таблице 32.

Таблица 32. Степень кристалличности и размеры ОКР исследованных образцов целлюлозы, рассчитанные из рентгенограмм исходных и набухших образцов. В последнем случае вклад воды в рассеяние был исключен (Рисунок 65).

Οδηγορι		Разме	р кристаллитов,	$D_{hkl}$ (Å),		
образец	СК (%)		в направлениях			
целлюлозы		[100]	[001], отраж	[001], просвет		
СФА (Ф) исх.	78	48	45	200		
c H <sub>2</sub> O	83	47	45	120		
СФИ (С) исх.	77	48	42	200		
c H <sub>2</sub> O	82	47	41	100		
н/б бСФИ (К) исх.	80	39	48	-		
c H <sub>2</sub> O	80	39	-	—		
Хлопковая исх.	83	55	53	_		
c H <sub>2</sub> O	82	65	-	-		
Расчет из ширины отр	ажений	(200)	(004)	(004)		
$\Delta CK = \pm 4 \%, \ \Delta D_{hkl} = \pm 5 \text{ Å}$						

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%. Хотя этот результат незначительно выходит за предел погрешности эксперимента, он стабилен. В образцах н/б бСФИ (К) и хлопковой целлюлозы СК не изменяется.

В исходных образцах исследованных целлюлоз минимальный размер ОКР в направлении оси волокна ([001]), составляет 42 ÷ 55 Å, т.е. равен 4 – 5 целлобиозным фрагментам.

Максимальный размер ОКР был определен только для двух образцов из рентгенограмм, отснятых на просвет для беленой финской и светогорской целлюлозы, и составил 200 Å. Эти значения соответствуют приводимым в литературе данным о размерах областей упорядочения в направлении элементарных фибрилл [71]. В набухших образцах размер ОКР образцов СФА уменьшается до 120 Å и 100 Å соответственно. Наименьший линейный поперечный размер в направлении оси **a** ([100]) имеют элементарные фибриллы в исходных и набухших образцах технической небеленой бисульфитной целлюлозы: 39 Å, т. е. ~5 элементарных ячеек. В исходных и набухших образцах технической беленой сульфатной целлюлозы обоих типов данный размер выше почти на 10 Å. Изменения линейного поперечного размера ОКР при набухании образцов технической целлюлозы не происходит.

В отличие от технической целлюлозы, набухание нативной хлопковой целлюлозы приводит к возрастанию линейного поперечного размера ОКР с 55 до 65 Å. Этот результат согласуется с результатами аналогичных исследований, выполненных в работе [103].

Полученные результаты согласуются с высказываемыми в литературе предположениями о том, что проникновению воды и набуханию наиболее доступны аморфные области целлюлозы [109, 151]. Набухание аморфной целлюлозы приводит к появлению дополнительного рассеяния на «хвостах» отражения (200) (Рисунок 69). Возрастание интенсивности данного отражения в набухшей целлюлозе можно объяснить уменьшением угла взаимной дезориентации целлюлозных микрофибрилл при увеличении плотности упаковки их в результате заполнения капиллярно-пористой структуры целлюлозы водой.

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

В данном разделе представлены результаты исследования ближнего порядка в образце нитрата целлюлозы, синтезированной на основе мискантуса «китайского».

Дифракционные картины от исследуемых образцов нитрата целлюлозы были зарегистрированы на излучениях FeK<sub>a</sub> и MoK<sub>a</sub>.

Полученные в ходе рентгенографического эксперимента интенсивности рассеяния нормировались (переводились в электронные единицы) в соответствии с формульной единицей исследуемого образца, определенной химическими методами: C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2,29</sub>(OH)<sub>0,71</sub> (степень замещения n=76 %).

На Рисунке 70 приведена нормированная кривая распределения интенсивности рассеяния I(s) полученная для нитрата целлюлозы на основе мискантуса «китайского» на излучении МоК<sub>α</sub>.



Рисунок 70 – Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцом нитрата целлюлозы из мискантуса «китайского»

Вид дифракционной картины (Рисунок 70) свидетельствует о том, что исследуемый образец характеризуется неупорядоченной структурой, поэтому для анализа данных рентгенографического эксперимента целесообразно использование метода Уоррена-Финбака, который позволяет получить

характеристики ближнего упорядочения атомной структуры аморфного образца [125, 126].

На Рисунке 71 представлена кривая распределения парных функций D(r) нитрата целлюлозы из мискантуса «китайского», которой проводился расчет характеристик ближнего порядка.





В Таблице 33 приведены результаты расчета характеристик ближнего порядка: радиусы координационных сфер  $r_{ij}$ , координационные числа  $N_{ij}$  и размытия координационных сфер  $\sigma_{ij}$  для нитрата целлюлозы на основе мискантуса в сравнении с теоретическими значениями, рассчитанными для ассиметричной единицы молекулы нитрата целлюлозы, построенной по координатам атомов, приведенным в работе [116] (Рисунок 72).



Рисунок 72 – Асимметричная структурная единица молекулы тринитрата целлюлозы

Тип		Мискант	yc	Теоретические значения			
сферы	(эксперимент)						
	r <sub>ij,</sub> Å	N <sub>ij</sub> ,ат	σ <sub>ij,</sub> Å	r <sub>ij,</sub> Å	N <sub>ij</sub> ,ат		
ON (1)	1.30	0.75	0.180	1.30	0.8		
CO (1)	1.36	0.77	0.100	1.42	1.4		
CC (1)	1.60	3.46	0.150	1.52	1.7		
CO (2)	2.30	2.96	0.170	2.40	2.7		
<b>OO</b> (2)	2.52	4.52	0.220	2.56	4.56		
Погрешность: $\Delta r_{ij} = \pm 0.05 \text{ Å}, \Delta N_{ij} = \pm 0.1 \text{ ат.}, \Delta \sigma_{ij} = \pm 0.05 \text{ Å}$							
		Степе	нь подгон	ки: 6 %			

Таблица 33. Радиусы координационных сфер  $r_{ij}$ , координационные числа  $N_{ij}$  и размытия координационных сфер  $\sigma_{ij}$ . (1), (2) – номера координационных сфер.

Из данных Таблицы 33 видно, что рассчитанные из рентгенографического эксперимента для нитрата целлюлозы значения радиусов координационных сфер и координационные числа хорошо согласуются с соответствующими теоретическими значениями, рассчитанными для ассиметричной структурной единицы молекулы тринитрата целлюлозы.

Расчет значений радиусов и размытий координационных сфер, а также координационных чисел из дифракционных картин аморфных материалов дает одномерную информацию об их структуре. Для определения конкретного расположения атомов в пространстве необходимо построение компьютерных моделей методами молекулярного моделирования.

На первом этапе построения компьютерного кластера в качестве исходной модели была использована схема строения нитрата целлюлозы, предложенная автором работы [116]. Фрагмент, содержащий 10 асимметричных единиц, был построен вручную при помощи программы HyperChem 8.0. Общее число атомов составило 333. На каждое целлюлозное кольцо приходится 3 атома азота. На Рисунке 73 представлены кривые распределения s-взвешенной интерференционной функции H(s), рассчитанные для образца нитрата целлюлозы из мискантуса «китайского» и для рассматриваемой модели кластера.



Рисунок 73 – Кривые распределения интерференционных функций H(s) для образца нитрата целлюлозы: —— экспериментальная, —— рассчитанная для представленной на рисунке модели кластера. Расположение целлюлозной цепочки: а – вдоль оси с (оси волокна), б – проекция на плоскость **ab** 

На кривых H(s), рассчитанных для эксперимента и модели в интервале значений модуля дифракционного вектора s до 8 А<sup>-1</sup> наблюдается расхождение в положениях и интенсивностях максимумов, т.е. совпадение можно считать неудовлетворительным. Фактор недостоверности, рассчитанный из кривой распределения интенсивности рассеяния I(s), составил 28 %.

В связи с этим был построен кластер иной конфигурации. Согласно литературным данным [116, 152] целлюлозные цепочки НЦ имеют упаковку в виде спирали  $5_2$  (пять элементарных звеньев на два витка спирали). Основываясь на этих данных, была построена новая молекулярная конфигурация. Угол закручивания целлобиозных остатков относительно оси волокна (оси с) согласно работе [116, 152] составил 72°. Представленные на Рисунке 74 кривые H(s) показывают, что положения основных максимумов сместились в сторону меньших углов относительно экспериментальной кривой. Следовательно, на данном этапе построения компьютерной модели экспериментальные данные не согласуются с литературными данными [116].



Рисунок 74 – Кривые распределения интерференционных функций H(s) для образца нитрата целлюлозы: —— экспериментальная, —— рассчитанная для представленной на рисунке модели кластера. Расположение целлюлозной цепочки: а – вдоль оси с (оси волокна), б – проекция на плоскость ab

Фактор недостоверности составил 36 %. Для получения лучшего согласия с экспериментом была проведена геометрическая оптимизация методом Полака-Рибьера в программном комплексе HyperChem 8.0.

Соответствующие данные для образца и модели кластера после этапа геометрической оптимизации представлены на Рисунке 75.

Из Рисунка 75 видно, что наблюдается лучшее совпадение по положению максимумов, т. е. вид модельной кривой приблизился к экспериментальным значениям, но при этом имеет место отклонение положения пика в области 7.5 Å<sup>-1</sup> и различие по интенсивности (высоте пиков) для всех максимумов на кривой H(s). Фактор недостоверности составил 23 %.



Рисунок 75 – Кривые распределения интерференционных функций H(s) для образца нитрата целлюлозы: —— экспериментальная, —— рассчитанная для представленной на рисунке модели кластера. Расположение целлюлозной цепочки: а – вдоль оси с (оси волокна), б – проекция на плоскость **ab** 

Дальнейший поиск оптимальной конфигурации был выполнен путем построения ряда конфигураций с различными углами закручивания цепочек в диапазоне от 0° до 360° с шагом 30°. В ходе проведения компьютерного эксперимента было установлено, что в интервале углов от 60° до 90° наблюдается наилучшее совпадение с экспериментом, а последующее более прецизионное определение угла позволило определить, что минимальный фактор недостоверности соответствует значению угла закручивания цепочки 70°. Однако данная конфигурация не привела к улучшению совпадения кривых H(s) образца и модели, поэтому, опираясь на литературные данные [116], было принято решение построить кластер, состоящий из центральной цепочки, окруженной шестью ближайшими соседними цепочками. Построение было осуществлено путем 70° целлюлозной цепочки, закрученной на (Рисунок 766). трансляции Межмолекулярное расстояние между целлюлозными цепочками в плоскости ab было взято из литературы [116] и составило значение 14.6 Å. Для данного

кластера была проведена геометрическая оптимизация методом Полака-Рибьера и последующий расчет методом молекулярной динамики (МД) в программном комплексе HyperChem 8.0.

Время проведения МД эксперимента в рамках одного итерационного цикла составляло 5 рs (пс, пикосекунда) с шагом 0.001 ps. Через каждую 0.1 ps проводилось промежуточное сохранение результата с последующим анализом значений энергии системы и установления степени совпадения теоретической и экспериментальной кривой H(s). В ходе данного анализа было установлено, что при времени равном 2 ps, в системе наблюдалось минимальное значение энергии и наилучшее совпадение теоретической и экспериментальной кривых H(s). Увеличение времени эксперимента приводило к увеличению энергии системы примерно в 1,5 раза, ухудшению совпадения теоретической и экспериментальной кривых H(s) а также к разрушению структуры нитрата целлюлозы.



Рисунок 76– Кривые распределения интерференционных функций H(s) для образца нитрата целлюлозы: —— экспериментальная, —— рассчитанная для представленной на рисунке модели кластера. Расположение целлюлозной цепочки: а – вдоль оси с (оси волокна), б – проекция на плоскость **ab** 

На Рисунке 76 представлены кривые распределения интерференционных функций H(s), рассчитанные для образца и модели кластера, состоящего из 7 закрученных на 70° целлюлозных цепочек и расположенных на расстоянии 14.6 Å друг от друга.

Из Рисунка 76 видно, что по сравнению с предыдущим этапом построения кривая H(s) для компьютерной модели имеет более сглаженный вид, а также наблюдается лучшее совпадение с экспериментальной кривой по интенсивности и положению максимумов во всем диапазоне значений **s**. Фактор недостоверности составил 20%.

На данном этапе построения компьютерной модели нитрата целлюлозы было установлено, что при межцепочечном расстоянии равном 14.6 Å целлюлозные цепочки не взаимодействуют друг с другом. В связи с этим возникла необходимость определения максимального значения расстояния, при котором возможно межцепочечное взаимодействие. Методом итерационного подбора было установлено, что данное расстояние составляет 12.2 Å.

На основе полученных данных был построен итоговый кластер, представленный на Рисунке 77, и представляющий собой 7 цепочек нитрата целлюлозы, закрученных на угол 70° и расположенных на расстоянии 12.2 Å друг от друга. Для данного кластера были проведены расчеты методом молекулярной динамики (МД) и последующая геометрическая оптимизация методом Полака-Рибьера в программном комплексе HyperChem 8.0.

Формульная единица данного кластера  $C_6H_{13.2}O_{2.1}(ONO_2)_3$  (степень замещения n=100%).



Рисунок 77 – Кривые распределения интерференционных функций H(s) для образца нитрата целлюлозы: —— экспериментальная, —— рассчитанная для представленной на рисунке модели кластера. Расположение целлюлозной цепочки: а – вдоль оси с (оси волокна), б – проекция на плоскость **ab** 

Из Рисунка 77 видно, что положение максимумов на экспериментальной и рассчитанной для кластера кривой H(s) имеет наилучшее совпадение по сравнению со всеми рассчитанными в рамках данной работы вариантами. Профильный фактор недостоверности Rp, рассчитанный из кривых I(s) составил 13%, что является наименьшим значением для всех рассмотренных вариантов.

Для итогового кластера была рассчитана функция радиального распределения W(r) (Рисунок 78).



Рисунок 78 – Функции радиального распределения атомов: — экспериментальная, — рассчитанная для модели кластера

На экспериментальных и рассчитанных для компьютерной модели кривых W(r) наблюдается соответствие в положениях и интенсивностях максимумов.

Для итогового кластера был проведен расчет характеристик ближнего порядка. Результаты расчета в сравнении с экспериментальными данными приведены в Таблице 34.

Таблица 34. Радиусы координационных сфер  $r_{ij}$ , координационные числа  $N_{ij}$  и размытия координационных сфер  $\sigma_{ij}$ . (1), (2) – номера координационной сферы, на которой находятся атомы.

Тип сферы	Мискантус (эксперимент)			Мискантус (ком. кластер)		
	r <sub>ij,</sub> Å	N <sub>ij</sub> ,ат	σ <sub>ij,</sub> Å	r <sub>ij,</sub> Å	N <sub>ij</sub> ,ат	
<b>ON</b> (1)	1.3	0.75	0.18	1.28	0.8	
CO (1)	1.36	0.77	0.100	1.40	1.16	
CC (1)	1.6	3.46	0.150	1.52	3.15	
CO (2)	2.3	2.96	0.170	2.43	2.70	
00 (2)	2.52	4.52	0.220	2.60	4.87	
Погр	ешность	$\Delta r_{ij} = \pm 0$	.05Å, $\Delta N_{ij}$	$=\pm 0.1$ at., $\Delta\sigma_{ij}$	$=\pm 0.05$ Å	

Из Таблицы 34 видно, что радиусы координационных сфер r<sub>ij</sub>, и координационные числа N<sub>ij</sub>, рассчитанные для эксперимента и модели кластера хорошо согласуются между собой.

Таким образом, установлено, что наилучшим образом описывает расположение атомов в области ближнего упорядочения нитрата целлюлозы из мискантуса «китайского» модель кластера, состоящая из 2330 атомов, и представляющая 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°.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Бактериальная целлюлоза, синтезированная с использованием симбиотической культуры Medusomyces gisevii на питательной среде мискантуса, характеризуется правильной формой OKP, максимальной степенью кристалличности и кристаллографическими характеристиками, имеющими наиболее близкие значения к данным для классической фазы целлюлозы 1α, 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 C<sub>6</sub>H<sub>132</sub>O<sub>21</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

### Благодарность

Диссертационная работа была выполнена на кафедре физики твердого тела ПетрГУ под руководством кандидата ф.-м. наук Л. А. Алёшиной, которой автор выражает большую и искреннюю благодарность за руководство и консультацию на всех этапах работы. Также автор выражает глубокую признательность Будаевой В. В. за плодотворное сотрудничество, совместные публикации и предоставленные образцы. Автор благодарит Екимова Д.А., Фролову С.В., Щербакову Т. П., Удоратину Е. В., Гаврилову О. И., а также ОАО «Кондопога» и «Сегежский ЦБК» за предоставленные образцы, Якунина Н. А. и Завадского А. Е. за помощь в интерпретации результатов и Чернышева В. В. за помощь в проведении эксперимента. Отдельную благодарность и признательность автор выражает Гелесу И. С. за неоценимые советы и всестороннюю поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- 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.
- Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгел, Г. Вегенер / Под ред. А. А. Леоновича. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 512 с.
- Евстигнеев Э. И. Химия древесины / Э. И Евстигнеев. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2007. – 148 с.

- Peng, B. L. Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: a Nanotechnology Perspective / B. L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu and K. C. Tam // The Canadian journal of chemical engineering. – 2011. – V. 9999. – P. 1 – 16.
- Wegner, T. H. Advancing cellulose-based nanotechnology / T. H. Wegner and P. E. Jones // Cellulose. 2006. V. 13. P. 115 118.
- Kamel, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review / S. Kamel // Express Polymer Letters. – 2007. – V. 1. – № 9. – P. 546 – 575.
- Szczęsna-Antczak, M. Nanotechnology Methods of Manufacturing Cellulose Nanofibers / M. Szczęsna-Antczak, J. Kazimierczak, T. Antczak // Fibres & Textiles in Eastern Europe. – 2012. – V. 20. – № 2 (91). P. 8 – 12.
- Hubbe, M. A. Cellulosic nanocomposites: a review / M. A. Hubbe, O. J. Rojas, L. A. Lucian, S. Mohini // BioResources. 2008. V. 3. № 3. P. 929 980.
- Habibi, Y. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications / Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas // Chem. Rev. 2010. № 110. P. 3479–3500.
- Siro, I. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review / I. Siro, D. Plackett // Cellulose. 2010. № 17. P. 459–494.
- Moon, R. J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites / R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen and J. Youngblood // Chem. Soc. Rev. – 2011. – № 40. – P. 3941–3994.
- 19. Серков А.Т. Вискозные волокна / А.Т. Серков. М.: Химия, 1980. 296 с.
- Коваленко, В.И. Кристаллическая целлюлоза: структура и водородные связи / В.И. Коваленко // Успехи химии. – 2010. – № 79 (3). – С. 261 – 272.
- Perez, S. Conformations, Structures and Morphologies of Celluloses / S. Perez, K. Mazeau // Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility. 2004. P. 41–68.
- Granström, M. Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications / M. Granström // Academic dissertation (Helsinki University Printing House). 2009. P. 119.
- Meyer, K. H. Positions des atomes dans le nouveau modele spatial de la cellulose / K. H. Meyer, L. Misch // Helvetica Chimica Acta. – 1937. – V. 20. – P. 232 – 244.
- Алешина, Л. А. Современные представления о строении целлюлоз / Л. А. Алёшина,
   С. В. Глазкова и др. // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5 36.
- Wellard, H. J. Variation in the lattice spacing of cellulose / H. J. Wellard // J. Polymer Sci. – 1954. – V. 13. – P. 471 – 476.
- Sarko, A. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III. Valonia cellulose and cellulose II / A. Sarko, R. Muggli // Macromolecules. – 1974. – V. 7. – P. 486 – 494.
- Gardner, K. H. The structure of native cellulose / K. H. Gardner, J. Blackwell // Biopolymers. – 1974. – V. 13. – P. 1975 – 2001.
- Gardner, K. H. Hydrogen bonding in native cellulose / K. H. Gardner, J. Blackwell // Biochimica et Biophysica Acta. – 1974. – V. 343. – P. 232 – 237.
- 29. Vanderhart, D. L. Studies of microstructure in native celluloses using solid-state 13C NMR
   / D. L. Vanderhart, R. H. Atalla // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1465–1472.
- Atalla, R.H. Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms / R. H. Atalla,
   D. L. Vanderhart // Science. 1984. V. 223. P. 283 285.
- Horii, F. CP/MAS 13C NMR spectra of the crystalline components of native celluloses /
   F. Horii, A. Hirai, R. Kitamura // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2117 2120.
- 32. Yamamoto, H. CP/MAS 13C NMR analysis of the crystal transformation induced for Valonia cellulose by annealing at high temperatures / H. Yamamoto, F. Horii // Macromolecules. – 1993. – V. 26. – P. 1313 – 1317.
- 33. Yamamoto, H. In Situ crystallization of bacterial cellulose I. Influence of polymeric additives, stirring and temperature on the formation celluloses Iα and Iβ as revealed by cross polarisation/magic angle spinning (CP/MAS) 13C NMR spectroscopy / H. Yamamoto, F. Horii // Cellulose. 1994. V. 1. P. 57 66.
- Sugiyama, J. Transformation of Valonia cellulose crystals by an alkaline hydrothermal treatment / J. Sugiyama, T. Okano, H. Yamamoto, F. Horii // Macromolecules. – 1990. – V. 23. – P. 3196 – 3198.
- Sugiyama, J. Combined IR and electron diffraction study of the polymorphism of native cellulose / J. Sugiyama, J. Persson, H. Chanzy // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 2461 2466.

- Sugiyama, J. Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall / J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 4168 4175.
- Nishiyama, Y. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Iα from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction / Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy and P. Langan // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – № 125. – P. 14300–14306.
- Atalla, R. H. The structures of cellulose / R. H. Atalla // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1990. V. 197. – P. 89 – 98.
- Pertsin, A. J. Crystal structure of cellulose polymorphs by potential energy calculation: 2. Regenerated and native cellulose / A.J. Pertsin, O.K. Nugmanov, G.N. Marchenko // Polymer. – 1986. – V. 27. – P. 597 – 601.
- Aabloo, A. Calculation of potential energy of the cellulose crystal structure / A. Aabloo,
   A. J. Pertsin, R. H. Mikelsaar // In Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects, Eds Kennedy J. F., Phillips G. O., Williams P. A., Ellis Horwood Series Polymer Science and Technology. Elli Horwood, New York. 1993. P. 61 65.
- 41. Aabloo, A. Studies of crystalline native cellulose using potential-energy calculations / A. Aabloo, A. D. French, R. H. Mikelsaar, A. J. Pertsin // Cellulose. 1994. V. 1. P. 161 168.
- 42. Aabloo, A. Preliminary potential energy calculations of cellulose Iα crystal structure / A. Aabloo, A. D. French // Macromolecular Chem., Theory and Simulating. 1994. V. 2. P. 119 125.
- 43. Mikelsaar, R. H. Antiparallel molecular models of crystalline cellulose / R. H. Mikelsaar, A. Aabloo // In Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects, Eds Kennedy J. F., Phillips G. O., Williams P. A. Ellis Horwood Series Polymer Science and Technology. Ellis Horwood, New York. 1993. P. 57 60.
- French, A. D. Miniature models of cellulose polymorphs and other carbohydrates / A. D.
  French, D. P. Miller, A. Aabloo // Int. J. Biol. Macromol. 1993. V. 15. P. 30 36.
- 45. French, A. D. In the structure of cellulose: characterization of the solid states / A. D. French, W. A. Roughead, D. P. Miller // ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc., Washington. 1987. V. 340. P. 15 37.

- 46. French, A. D. The crystal structure of native ramie cellulose / A. D. French // Carbohydrate research. 1978. V. 61. P. 67 80.
- 47. Mazeau, K. Structural micro-heterogeneities of crystalline Iβ cellulose / K. Mazeau //
   Cellulose. 2005. V. 12. P. 339 349.
- 48. Brown, R. Malcolm. Cellulose structure and biosynthesis / R. Malcolm Brown // Pure Appl. Chem. 1999. V. 71. № 5. P. 767 775.
- Klemm, D. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material / D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink and A. Bohn // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 3358 3393.
- Карливан, В.П. Методы исследования целлюлозы / В.П. Карливан. Рига: Зинатне, 1981. – 256 с.
- Halonen, H. Mercerized cellulose biocomposites: a study of influence of mercerization on cellulose supramolecular structure, water retention value and tensile properties / H. Halonen, P. T. Larsson, T. Iversen // Cellulose. – 2013. – V. 20. – P. 57–65.
- 52. Kroon-Batenburg, L. M. J. Stability of cellulose structures studied by MD simulations. Could mercerized cellulose II be parallel? / L. M. J. Kroon-Batenburg, B. Bouma and J. Kroon // Macromolecules. – 1996. – № 29. – P. 5695 – 5699.
- 53. Kim, N. H. Molecular Directionality in Cellulose Polymorphs / N. H. Kim, T. Imai,
   M. Wada and J. Sugiyama // Biomacromolecules. 2006. № 7. P. 274 280.
- 54. Hori, R. The thermal expansion of cellulose II and III<sub>II</sub> crystals / R. Hori, M. Wada // Cellulose. – 2006. – V. 13. – № 3.
- Ciolacu, D. The correlation between the reactivity and the supramolecular structure of allomorphs of cellulose / D. Ciolacu, V. I. Popa // Revue Roumaine de Chimie. 2007. V. 52(4). P. 361–366.
- 56. Ford, Z. Determining the Crystal Structure of Cellulose III by Modeling / Z. Ford // University of New Orleans Theses and Dissertations. 2005. P. 20.
- 57. Wada, M. The structure of cellulose / M. Wada, Y. Nishiyama, H. Chanzy, T. Forsyth and P. Langan // International Centre for Diffraction Data. 2008. P. 138 144.

- Duchemin, B. Structure, property and processing relationships of all-cellulose composites
   / B. Duchemin // Mechanical Engineering University of Canterbury Christchurch. –
   2008. P. 239.
- Гелес, И. С. Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-механической переработки / И. С. Гелес. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2001. – 382 с.
- Ouajai, S. Biopolymer composite based on natural and derived hemp cellulose fibres / S.
   Ouajai // Engineering and Technology Portfolio RMIT University. 2005. P. 169.
- 61. Kontturi, E. Cellulose: structure, morphology, and crystalline forms / E. Kontturi // Advanced Biomaterial Chemistry and Technology. 2012. P. 54.
- 62. Wada, M. Polymorphism of Cellulose I Family: Reinvestigation of Cellulose IV<sub>I</sub> / M. Wada, L. Heux, J. Sugiyama // Biomacromolecules. 2004. № 5. P. 1385 1391.
- Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская,
   В. П. Щеголев. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.
- 64. Лобанок, А.Г. Микробный синтез на основе целлюлозы: Белок и другие ценные продукты / А. Г. Лобанок, В.Г. Бабицкая, Ж.Н. Богдановская. – Минск: Наука и техника, 1988. – 261 с.
- 65. Agarwal, V. Simulating infrared spectra and hydrogen bonding in cellulose Iβ at elevated temperatures / V. Agarwal, G. W. Huber, W. C. Conner, Jr., and S. M. Auerbach // J. Chem. Phys. – 2011. – V. 135. – P. 134506.
- 66. Chundawat, S. P. S. Restructuring the Crystalline Cellulose Hydrogen Bond Network Enhances Its Depolymerization Rate / S. P. S. Chundawat, G. Bellesia, N. Uppugundla, L. da C. Sousa, D. Gao, A. M. Cheh, U. P. Agarwal, C. M. Bianchetti, G. N. Phillips, Jr., P. Langan, V. Balan, S. Gnanakaran and E. Dale Bruce // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – P. 11163–11174.
- 67. Wada, M. Cellulose III<sub>I</sub> crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction / M. Wada, H. Chanzy, Y. Nishiyama, P. Langan // Macromolecules. 2004. № 37. P. 8548 8555.
- Kolpak, F. J. Determination of the structure of Cellulose II. / F. J Kolpak., J. Blackwell // Macromolecules. – 1976. – V. 9. – No.2. – P. 273 – 278.

- 69. Некоторые перспективные материалы Северо-Запада Российской Федерации на основе целлюлозы, углерода и силикатов: учеб. Пособие / Л.А. Алешина, Н.В. Мелех, Д. В. Логинов. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2012. – 209 с.
- Основы химии целлюлозы и древесины: учебно-методическое пособие / Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова, Р. Г. Алиев. – СПб.: ГОУВПО СПбГТУ РП, 2010. – 23 с.
- Комаров, В. И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов / В. И. Комаров. – Архангельск: Издательство Архангельского государственного технического университета, 2002. – 440 с.
- Bergenstrahle, M. Crystalline cellulose in bulk and at interfaces as studied by atomistic computer simulations / M. Bergenstrahle // KTH School of Chemical Science and Engineering. – 2008. – P. 67.
- 73. Chinga-Carrasco, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view / G. Chinga-Carrasco // Nanoscale Research Letters. 2011. V. 6. P. 417.
- Soykeabkaew, N. All-Cellulose Composites / N. Soykeabkaew. University of London.
   2007. P. 143.
- Egal, M. M. Structure and properties of cellulose (NaOH aqueous solitions, gels and regenerated objects) / M. M. Egal // Ecole des mines de Paris. – 2006. – P. 245.
- Andersen, N. Enzymatic Hydrolysis of Cellulose / N. Andersen: ... Ph.D. Thesis, BioCentrum. – DTU Technical University of Denmark. – 2007. – P. 254.
- Brodin, M. Shapeable cellulosic materials / M. Brodin // Organic Chemistry Department of Chemical and Biological Engineering Chalmers University of Technology. – 2013. – P. 65.
- 78. Kukle, S. The effect of steam explosion treatment on technical hemp fibres / S. Kukle, J. Gravitis, A. Putnina, A. Stikute // Environment. Technology. Resources Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference. 2011. V. 1. P. 230 237.
- Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. С-Пб, 1999. 627 с.

- 80. Zugenmaier, P. Contribution to the historical development of macromolecular chemistry exemplified on cellulose / P. Zugenmaier // Cellulose Chem. Technol. 2009. V. 43 (9–10). P. 351–378.
- 81. Байклз, Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. М.: Мир, 1974. 499 с.
- 82. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. М.: Химия, 1972. 520 с.
- Ciolacu, D. Amorphous cellulose structure and characterization / D. Ciolacu, F. Ciolacu, V. Popa // Cellulose Chem. Technol. 2011. V. 45. P. 13 21.
- 84. Mazeau, K. Molecular Dynamics Simulations of Bulk Native Crystalline and Amorphous Structures of Cellulose / K. Mazeau, L. Heux // J. Phys. Chem. – 2003. – V. 107. – № 10. – P. 2394 – 2403.
- 85. Chen Wei. Molecular modeling of cellulose in amorphous state. Part I: model building and plastic deformation study / Chena Wei, Gary C. Lickfield, Charles Q. Yang // Polymer. – 2004. – № 45. – P. 1063 – 1071.
- 86. Terinte, N. Overviewon native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-Ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques / N. Terinte, R. Ibbett, K. C. Schuster // Lenzinger Berichte. – 2011. – V. 89. – P. 118 – 131.
- 87. Thygesen, A. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres / A. Thygesen, J. Oddershede, H. Lilholt, A. B. Thomsen, K. Stahl // Cellulose. 2005. V. 12. P. 563 576.
- Speakman, S. A. Estimating Crystallite Size Using XRD / S. A. Speakman. MIT Center for Materials Science and Engineering, 2005. – P. 105.
- Иоелович, М. Я. Определение содержания целлюлозы II рентгенографическим методом внутреннего стандарта / М. Я. Иоелович, Г. П. Веверис // Химия древесины. – 1983. – № 2. – С. 10 – 14.
- Иоелович, М. Я. Изучение размеров и дефектности кристаллических областей целлюлозы / М. Я. Иоелович, Г. П. Веверис // Химия древесины. – 1985. – № 6. – С. 30 – 34.
- Иоелович, М. Я. Определение степени кристалличности целлюлозы рентгенографическими методами / М.Я. Иоелович, Г.П. Веверис // Химия древесины. – 1987. – № 5. – С. 72 – 80.

- Joelovich, M. Study of cellulose paracrystallinity / M. Ioelovich, A. Leykin, O. Figovsk // BioResources. – 2010. – V. 5(3). – P. 1393 – 1407.
- 93. Ioelovich, M. Nanoparticles of amorphous cellulose and their properties / M. Ioelovich // American Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – V. 1(1). – P. 41 – 45.
- 94. Секушин, Н. А. Количественный рентгеноструктурный анализ модифицированных целлюлоз / Н. А. Секушин, Л. С. Кочева, В. А. Демин // Химия растительного сырья. – 1999. – № 1. – С. 59 – 64.
- 95. Tischer, F. Nanostructural Reorganization of Bacterial Cellulose by Ultrasonic treatment
  / F. Tischer, M. R. Sierakowski, H. Westfahl and C. A. Tischer // Biomacromolecules. –
  2010. № 11. P. 1217 1224
- 96. Czaja, W. Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture / W. Czaja, D. Romanovicz, R. M. Brown // Cellulose. – 2004. – № 11. – P.403 – 411.
- 97. Производство древесной массы [Электронный ресурс] : учебное пособие : самост. учеб. электрон. изд. / Н. Ф. Пестова ; Сыкт. лесн. ин-т. – Сыктывкар: СЛИ, 2013. – Режим доступа: http://lib.sfi.komi.com.
- Лаптев, В. Н. Производство древесной массы: учебной пособие / В. Н. Лаптев. ГОУВПО СПбГТУРП. – СПб., 2009. – 48 с.
- 99. Дулькин, Д. А. Изменение надмолекулярной структуры волокнистых полуфабрикатов из древесины в процессе размола / Д. А. Дулькин, Л. А. Блинова, О. И. Блинушова // Химия растительного сырья. 2007. № 1. С. 75 83.
- 100. Пестова, Н. Ф. Производство древесной массы / Н. Ф. Пестова. Сыктывкар: Издво Сыктывкарского лесного института, 2012. – 48 с.
- 101. Авакова, О. Г. Растительная клетчатка: структура, свойства, применение / О. Г. Авакова, К. Г. Боголицин // Изв. Вузов. Лесной журнал. 2004. № 4.
- 102. Кленкова, Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы / Кленкова Н. И.; отв. ред.: Н. И. Никитин; АН СССР, Ин-т высокомолекулярных соединений. Л.: Наука, 1976. 367 С.
- 103. Kontturi, E. J. Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces / E. J. Kontturi // Technische Universiteit Eindhoven. 2005. P. 145.

- 104. Sen, S. K. Cellulose microfibril-water interaction as characterized by isothermal thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy / S. K. Sen, V. K. Baheti, R. A. Venditti, J. J. Pawlak, S. Park, M. C. Bansal // BioResources. – 2012. – V. 7(4). – P. 4683 – 4703.
- 105. Li, Y. Ab Initio Studies of Cellulose I: Crystal Structure, Intermolecular Forces, and Interactions with Water / Y. Li, M. Lin, J. W. Davenport // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115. – P. 11533–11539.
- 106. Maréchal, Y. The Hydrogen Bond and the Water Molecule / Y. Maréchal // The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio Media. – 2007. – P. 318.
- 107. 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.
- 108. Атаханов, А. А. Сравнительные исследования сорбционных свойств и капиллярно-пористой структуры целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы и наноцеллюлозы / А. А. Атаханов, М. Ю. Юнусов, А. А. Сарымсаков, С. Ш. Рашидова // Химия растительного сырья. – 2012. – № 3. – С. 45 – 48.
- 109. 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.
- 110. Якунин, Н. А. Изменение структуры аморфной фазы хлопковой целлюлозы при взаимодействии с парами воды / Н. А. Якунин, А. Е. Завадский, А. П. Морыганов // Высокомолекулярные соединения. А. 2004. Т. 46. №6. С. 1023 1029.
- 111. Tanaka, F. Is the folder-chain structure possible in cellulose molecule? / F. Tanaka, N. Fukui // Transaction. 2000. V. 56. № 8. P. 402 409.
- 112. Tanaka, F. The behavior of cellulose molecules in aqueous environments / F. Tanaka, N. Fukui // Cellulose. 2004. № 11. P. 33 38.
- 113. Tanaka, F. Characterization of cellulose molecules in bio-system studied by modeling methods / F. Tanaka, K. Okamura // Cellulose. – 2005. – V. 12. – P. 243 – 252.
- 114. Cheung, C. Studies of the nitration of cellulose application in new membrane materials / C. Cheung // A Thesis submitted in partial fulfillment of the

requirements for the degree of master of science. – The University of British Columbia. –2014. – P. 90.

- 115. Гисматулина, Ю.А. Синтез нитратов целлюлозы из легковозобновляемого недревесного сырья / Ю.А. Гисматулина // Ползуновский вестник. 2018. № 1. С. 125 130.
- 116. Meader, D. Cellulose trinitrate: molecular conformation and packing considerations / D. Meader, E. D. T. Atkins, F. Happey // Polimer. – 1978. – V. 19. – P. 1371 – 1374.
- 117. Митрофанов, Р. Ю. Получение и свойства гель-пленки бактериальной целлюлозы / Р.Ю. Митрофанов, В.В. Будаева, Г.В. Сакович // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – № 5. – С. 587 – 592.
- 118. Гладышева, Е. К. Результаты рентгенографических исследований бактериальной целлюлозы / Е. К. Гладышева // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 7. – С. 240 – 244.
- 119. Будаева, В. В. Нетрадиционные целлюлозы для технической химии / В. В. Будаева, Г. В. Сакович // Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: к 10-летию Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН: сб. науч. тр. / отв. ред. Н.В. Козырев. – Новосибирск: Наука, 2011. – С.281 – 295.
- 120. Митрофанов, Р. Ю. Гидротропный метод получения целлюлозы из мискантуса / Р. Ю. Митрофанов, В. В. Будаева, М. Н. Денисова, Г. В. Сакович // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 25 32.
- 121. Макарова, Е. Н. Ферментативный гидролиз гидротропных целлюлоз / Е. Н. Макарова, М. Н. Денисова, В. В. Будаева, Г. В. Сакович // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 219 222.
- 122. 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.

- 123. Aleshina, L. A. The short-range order of anodic amorphous oxide films of Ta and Nb / L.
  A. Aleshina, V. P. Malinenko, A. D. Phouphanov, N. M. Jakovleva // Journal of non-crystalline solids. 1986. № 87. P. 350 360.
- 124. Алешина, Л. А. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов / Л. А. Алешина, А. Д. Фофанов. Петрозаводск, 1987. 88 с.
- 125. Finbak, C. The structure of liquids / C. Finbak, O. Borgen // Acta Chem. Scand. 1954.
   V. 8. № 5. P. 829.
- 126. Warren, B. E. X-ray diffraction / B. E. Warren. New York, 1969. P. 563.
- 127. Форсайт, Дж. Машинные методы математических вычислений / Дж. Форсайт, М. Малькольм, К. Моулер. М.: Мир, 1980. 280 с.
- 128. Лоусон, Ч. Численное решение задач метода наименьших квадратов / Ч. Лоусон, Р. Хенсон. – М.: Наука, 1986. – 232 с.
- 129. Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H. M. Rietveld // J. Appl. Cryst. 1969. № 2. P. 65 71.
- 130. Программа "Метод Ритвельда" № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin 4.0. НПО "Буревестник". СПб, 2004. 24 с.
- 131. Товбис, А. Б. Программа уточнения параметров структур по дифракционным данным порошкового эксперимента (метод Ритвельда) / А. Б. Товбис. – Институт кристаллографии РАН. – М., 1994.
- 132. Учебно-методический комплекс дисциплин: рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов. Екатеринбург, 2007. 104 с.
- 133. Алешина, Л. А. Уточнение характеристик структуры кристаллов методом полнопрофильного анализа / Л. А. Алешина. – Петрозаводск, 1999. – 20 с.
- 134. Toby, B. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? / B. Toby // Powder Diffraction. – 2006. – V. 21. – № 1. – P. 67–70.
- 135. Young, R. A. The Rietveld method / R. A. Young. Oxford university press. 1993. –
   P. 309.

- 136. Соловьев М. Е. Компьютерная химия / М. Е. Соловьев, М. М. Соловьев. СОЛОН-Пресс, 2005. – 536 с.
- 137. Allinger N. L. Hydrogen bonding in MM2 / N. L. Allinger, R. A. Kok, M. R. Imam
   // J. Comput. Chem. 1988. V. 9. P. 591 595.
- 138. Гербст А. Г. Расчетные методы конформационного анализа углеводов / А. Г. Гербст, А. А. Грачев, А. С. Шашков, Н. Э. Нифантьев // Биоорганическая химия. 2007. Т. 33. №1. С. 28 43.
- 139. Stortz C. A. Comparison of different force fields for the study of disaccharides //
  C. A. Stortz, G. P. Johnson, A. D. French, G. I. Csonka // Carbohydrate Research.
  2009. V. 344. P. 2217 2228.
- 140. French, A. D. Comparisons of structures proposed for cellulose / A. D. French, P. S. Howley // In Cellulose and Wood: Chemistry and Technology. Proceedings of the Tenth Cellulose Conference New York. 1989. P. 159–167.
- 141. Poma, A. B. Coarse-grained model of the native cellulose Iα and the transformation pathways to the Iβ allomorph / A. B. Poma, M. Chwastyk, M. Cieplak // Cellulose. – 2016. – V. 23. – P. 1573–1591.
- 142. Leppänen, K. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering / K. Leppänen, S. Andersson, M. Torkkeli, M. Knaapila, N. Kotelnikova, R. Serimaa // Cellulose. – 2009. – V. 16. – P. 999–1015.
- 143. Parikh D. V. X-ray crystallinity of bleached and crosslinked cottons / D. V. Parikh, D. P. Thibodeaux and B. Condon // Textile Research Journal. 2007. V. 77. № 8. P. 612–616.
- 144. Duchemin, B. Ultrastructure of cellulose crystallites in flax textile fibres / B. Duchemin,
  A. Thuault, A. Vicente, B. Rigaud, C. Fernandez, S. Eve // Cellulose. 2012. V. 19. –
  P. 1837–1854.
- 145. Cao, Y. Characterization of flax fibres modified by alkaline, enzyme, and steam-heat treatments / Y. Cao, F. Chan, Y.-H. Chui, H. Xiao // BioResources. – 2012. – V. 7. – № 3. – P. 4109 – 4121.

- 146. Claffey, W. Electron diffraction of Valonia cellulose-Quantitative interpretation / W. Claffey, J. Blackwell // Biopolymers. 1976. V. 15. P. 1903–1915.
- 147. 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.
- 148. Терентьева Э. П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров, ч.1: учебной пособие / Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е.А. Павлова. – ФГБОУВПО СПбГТУРП. – СПб., 2014. – 53 с.
- 149. Langan, P. X-Ray structure of mercerized cellulose II at 1 Å resolution / P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy // Biomacromolecules. 2001. № 2. P. 410–416.
- 150. Le Moigne, N. Swelling and dissolution mechanisms of cellulose fibres / N. Le Moigne // PhD dissertation. – Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia Antipolis, France. – 2008.
- 151. Дулькин, Д.А. Интенсификация процессов разволокнения макулатуры и последующего размола полученной массы / Д.А. Дулькин, Л.А. Южанинова, В.Г. Миронова, В.А. Спиридонов // Известия ВУЗов. Лесной журнал. – 2005. – №1-2. – С. 104-123.
- 152. Коваленко, В. И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы
   / В. И. Коваленко // Успехи химии. 1995. № 64. Т. 8. С. 803–817.