## На правах рукописи

## Прусский Андрей Иванович

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физико-технического института Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Петрозаводский государственный университет» (ПетрГУ)

#### Научный руководитель

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

#### Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Цыбуля Сергей Васильевич

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

#### Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН)

Защита	состоится	<u> </u>	<u>13     </u> »	июня	2019	Г. В	15	_:_	30	на	заседании
диссерта	щионного	сове	та Д	212.190.	06 в	Петр	озавод	ιск	OM	госуда	рственном
универси	итете по ад	pecy:	1859	10, г. Пе	троза	водск,	пр. Л	ени	ина 3	3, ауд	. 221

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» и на сайте http://dssp.petrsu.ru/ds/index.php/candidats/40-prussky/41-ai-prussky.

### Автореферат разослан «\_\_\_» апреля 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук, доцент

Пикулев В.Б.

### Общая характеристика работы

#### Актуальность темы диссертации:

Целлюлоза является природным полимером, образующим клеточные стенки высших растений. Целлюлозу рассматривают как материал, имеющий аморфно-кристаллическое строение [1].

Большинство целлюлозно-бумажной продукции изготавливается из древесины, и в производстве используется, в основном, сульфатная варка целлюлозы. Но проблема вырубки леса является одной из глобальных экологических проблем в мире. В связи с этим встает вопрос о возможности замены в некоторых случаях древесной целлюлозы целлюлозой однолетних растений (лен, кенаф, конопля и др.).

Известно, что в больших количествах природная целлюлоза содержится в хлопке, льне и других однолетних растениях. Хлопковые волокна представляют собой сырье, содержание целлюлозы в котором достигает 95-99%, тогда как в древесине различных пород деревьев массовая доля ее составляет в среднем 40-50%. Остальная часть – это лигнин, гемицеллюлозы, экстрагируемые вещества и неорганические примеси.

При глубокой переработке целлюлозы однолетних растений получаются продукты, физические свойства которых отличаются от свойств таковых, синтезированных из целлюлоз иной природы. Как следствие, возникает необходимость исследования структурных особенностей целлюлозы однолетних растений и продуктов ее переработки и сравнения полученных характеристик с аналогичными данными для целлюлоз иного происхождения.

На основе целлюлозы производят перспективные функциональные материалы различного назначения. Одной из важных и наиболее стабильных производных целлюлозы является этилцеллюлоза (ЭЦ).

ЭЦ обладает многими полезными свойствами, такими как нерастворимость воде, устойчивость против света, тепла, кислорода и влаги, нетоксичность, биосовместимость. Она не оставляет раздражения на коже, ее тонкая пленка обладает хорошей гибкостью и механической прочностью в широком диапазоне температур. Таким образом, ЭЦ имеет большой потенциал в фармакологии. В частности, в настоящее время широко изучается система микрокапсул, на основе ЭЦ, которые нужны для достижения пролонгированного высвобождения лекарств через оболочку капсулы [3].

Также к числу целлюлозных материалов, обладающих перспективными функциональными качествами, относятся гидрогели

на основе целлюлозы и ее производных [4,5] В современных исследованиях гидрогели рассматриваются как трехмерные материалы, обладающие способностью абсорбировать большое количество воды, пустоты между полимерными заполняет пространственную поддерживает их стабильность. Трехмерная пространственная структура гидрогеля в набухшем состоянии поддерживается образовавшейся системой физических (физическое гелирование) или химических (химическое гелирование) сшивок [4]. характеризуются гидрогели высокими сорбционными Такие свойствами, малым количеством (до 1-3%) полимера в основной массе производного «целлюлоза-вода» и могут быть использованы для создания функциональных материалов широкого спектра назначения, в том числе биомедицинского [5].

Химическая модификация целлюлозы влечет за собой изменения ее структуры, которая ввиду сложности организации многокомпонентных систем изучена слабо. Одним из методов, позволяющих охарактеризовать структурное состояние таких объектов, является метод рентгеновской дифракции. Следует отметить, что методы рентгенографии успешно применяются как к изучению надмолекулярной структуры (степень кристалличности и размеры кристаллитов-блоков мозаики), так и к получению информации о структурных характеристиках аморфных многокомпонентных объектов. Сочетание рентгеновских экспериментов с построениями атомномолекулярных кластеров позволяет охарактеризовать пространственное расположение молекул и атомов в молекуле в области ближнего упорядочения. Актуальность данной работы определяется необходимостью характеризации структурного состояния исходных и модифицированных целлюлоз, полученных из разных сырьевых источников.

**Цель работы:** рентгенографические исследования целлюлозы, полученной из разных сырьевых источников, регенерированной и модифицированной целлюлозы, в том числе гидрогелей на основе целлюлозы, и построение на основе экспериментально полученных данных атомных кластеров, удовлетворительно описывающих структуру аморфных объектов.

#### Задачи исследования:

Регистрация дифракционных картин исследуемых образцов целлюлозы на различных излучениях;

Уточнение характеристик атомной структуры нативных исходных и порошковых целлюлоз, полученных из различного сырья, методом

полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов; расчет характеристик надмолекулярной структуры;

Расчет характеристик ближнего порядка (радиусов координационных сфер и координационных чисел) для кристалло-аморфных и аморфных целлюлоз методом Финбака-Уоррена;

Построение компьютерных моделей атомно-молекулярной структуры аморфных образцов модифицированной целлюлозы (регенерированной сульфатной лиственной целлюлозы, этилцеллюлозы и гидрогеля, полученного при растворении лигноцеллюлозы в системе диметилацетомид (ДМАА)/LiCl);

Объекты исследования: образцы хлопковой беленой целлюлозы в исходном, мерсеризованном и порошковом состояниях; лиственной сульфатной целлюлозы и природного льна в исходном и порошковом состояниях и после регенерации в растворе ДМАА/LiCl, сульфатной хвойной беленой целлюлозы, после мерсеризации в 18% растворе гидроксида натрия, модифицированной бромистым этилом в среде бензола и гидрогеля, полученного при растворении лигноцеллюлозы в ДМАА/LiCl.

Образцы для исследований были предоставлены Лабораторией химии растительных полимеров Института Химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) и Лабораторией физической химии полимеров Института Высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург).

Методы исследования: методики дифракционных исследований полимерных двухфазных (аморфные и кристаллические компоненты) материалов аморфных полимерных материалов; И полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда); расчет степени кристалличности по методу Руланда; расчет размеров блоков мозаики (областей когерентного рассеяния, ОКР) Дебая-Шеррера; методика обработки рентгенографического эксперимента аморфных материалов (метод Финбака-Уоррена); расчет дифракционной картины кластерами (модифицированная модель Дебая); компьютерное моделирование атомно-молекулярной структуры с использованием программы HyperChem8 (лицензионный вариант).

### Научная новизна работы заключается в том, что

1. Рассчитаны и сопоставлены характеристики атомной и надмолекулярной структуры лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы и целлюлозы льна и хлопка в исходном, мерсеризованном и порошковом состояниях;

2. Рассчитаны характеристики ближнего порядка и впервые предложены модели атомной структуры аморфной регенерированной целлюлозы, этилцеллюлозы и гидрогеля на основе лиственной целлюлозы.

### Положения, выносимые на защиту:

Характеристики надмолекулярной структуры (степень кристалличности, размеры и форма кристаллитов) лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы и целлюлозы льна и хлопка в исходном, мерсеризованном и порошковом состояниях.

Характеристики ближнего порядка (радиусы размытия координационных сфер координационные аморфной И числа) лиофильно регенерированной этилцеллюлозы целлюлозы, высушенного порошковой гидрогеля, полученного на основе лиственной целлюлозы.

Модели атомно-молекулярного строения областей ближнего упорядочения аморфной регенерированной целлюлозы, этилцеллюлозы и лиофильно высушенного гидрогеля, полученного на основе порошковой лиственной целлюлозы.

**Теоретическая значимость** работы заключается в расширении представлений о структурном состоянии целлюлозы и ее производных, как аморфно-кристаллических полимеров, синтезированных из различных природных объектов, и модифицированной разными способами целлюлозы, как аморфного полимера.

Практическая значимость работы заключается в установлении структуры целлюлозы, синтезированной из различных природных объектов, что имеет большое значение для решения вопроса о замене древесной целлюлозы на быстро воспроизводимое сырье и для процессов производства волокнистых материалов оптимизации модифицированной Установление высокого выхода. структуры технологий получения целлюлозы необходимо ДЛЯ развития функциональных материалов на основе целлюлозы и определения области их применения. Результаты работы переданы в Лабораторию химии растительных полимеров Института химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) и в Лабораторию физики химических полимеров Институт Высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург).

# Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертационная работа соответствует: пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном

состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»; пункту 5 «Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения» и пункту 7 «Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния» паспорта специальности 01.04.07 — «Физика конденсированного состояния».

Результаты, изложенные в диссертационной работе, Апробация: докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международной молодежной научной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (г. Москва, МИФИ, 2014); 66-й научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Петрозаводского государственного университета (г. Петрозаводск, 2014); на Двадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученных (г. Ижевск, 2014); на первой и второй Всероссийской научнопрактической интернет-конференциях с международным «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе» (г. Петрозаводск, 2014 и 2016 гг.); на 9-ой Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнической и пищевой промышлености» (ТОБИПП-2016) (г. Бийск, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2016); на XIII Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» и на X конференции Международной научной «Кинетика кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» Международный симпозиум «Умные материалы» (г. Суздаль, 2018).

# Публикации.

Основные результаты работы изложены в 5 научных статьях, опубликованных в научных изданиях, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, данные публикации имеют значимость Scopus, а также в главе монографии «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе» (Петрозаводск, 2014 г.)

## Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации 136 страниц, включая 75 рисунков и

22 таблицы. Список литературы включает 104 наименований на 12 страницах.

**Личный вклад автора** состоял в проведении и обработке результатов рентгенографического эксперимента, выполнении расчетов параметров надмолекулярной структуры аморфно-кристаллических образцов целлюлозы, расчете характеристик ближнего порядка аморфных модифицированных образцов, в постановке и выполнении компьютерного эксперимента: построение моделей атомномолекулярной структуры исследуемых объектов, а также в подготовке публикаций, докладов и диссертационной работы.

## Основное содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимости и научная новизна полученных результатов.

## Глава 1. Литературный обзор.

В данной главе приводятся и анализируются результаты российских и зарубежных ученых по исследованиям надмолекулярной и атомной структуры целлюлозы, полученной из различного природного сырья, по изучению и моделированию структуры аморфных материалов на основе целлюлозы.

# Глава 2. Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных.

Изложены методики дифракционных исследований полимерных двухфазных (аморфные и кристаллические компоненты) материалов и аморфных полимерных материалов. Кратко охарактеризованы методы синтеза исследуемых образцов. Изложены теоретические основы метода полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метода Ритвельда) в применении к целлюлозным объектам и метода Финбака-Уоррена, использованного для расчета характеристик ближнего порядка в аморфных материалах. Представлены методики расчета характеристик надмолекулярной структуры: метода Руланда для расчета степени кристалличности и метода Дебая-Шеррера для расчета размеров блоков мозаики (областей когерентного рассеяния, ОКР). Изложены: методика дифракционной картины кластерами расчета малыми (модифицированная модель Дебая) и использованная в данной работе построения деформирования кластеров И молекулярной структуры аморфных объектов на основе целлюлозы с последующей геометрической оптимизацией, минимизацией энергии, релаксацией методами Полака-Рибьера и молекулярной динамики в программе HyperChem8 (лицензионный вариант).

# Глава 3. Результаты исследования целлюлозы, полученной из различных природных источников.

#### 3.1. Анализ рентгенограмм.

В данном разделе приводятся дифрактограммы исследованных образцов хлопковой беленой целлюлозы в исходном, и порошковом состояниях, образцов исходной лиственной сульфатной целлюлозы и природного льна. Показано, что дифракционные картины исходной и полученной из порошковой целлюлозы, различных природных рентгенограмме Ha источников, соответствуют целлюлозы I. сульфатной рентгенограмме исходной лиственной целлюлозы, полученной в геометрии на отражение (Рисунок 1a), показана штрихдиаграмма и указаны индексы основных отражений моноклинной фазы целлюлозы в I. Полученные на отражение и дифрактограммы распределению прохождение различаются отражений: интенсивности на полученных на прохождение возрастает интенсивность линий (102)рентгенограммах Ширина отражения (004)определяется 1). длиной элементарной фибриллы целлюлозы.

Различие в дифракционных картинах, зарегистрированных от образцов целлюлозы, синтезированной из разного природного сырья, сводится к различию в размытии отражений (Рисунки 1, 2).

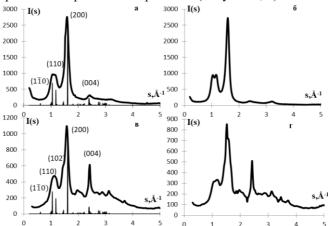


Рисунок 1 — Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) порошковой сульфатной лиственной целлюлозы (а, б) и природного льна (в, г) в геометрии: (а, в) на отражение; (б, г) на прохождение

Типичные кривые рассеяния для исходной и порошковой целлюлозы хлопка приведены на рисунке 2.

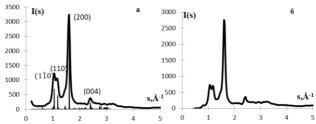


Рисунок 2 – Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) исходной (а) и порошковой хлопковой целлюлозы (б) в геометрии на отражение

При переходе в порошковую форму (Рисунок 2) вид картины рассеяния качественно не изменяется: положения основных максимумов (соответствующие целлюлозе  $\beta I$ ) характерны как для исходного образца (Рисунок 1а), так и для порошкового (Рисунок 1б), изменяются только интенсивности пиков: в порошковой форме они меньше.

Как видно из картин рассеяния, представленных на рисунках 1 и 2, рентгенограммы для исходных образцов целлюлозы различного происхождения подобны. На всех картинах рассеяния наблюдаются отражения, которые соответствуют наиболее интенсивным линиям фазы целлюлозы  $\beta I$ .

При сравнении дифракционных картин порошковых форм образцов лиственной (Рисунок 1а), льняной (Рисунок 1б) и хлопковой (Рисунок 2б) целлюлозы можно сказать, что линии кристаллической фазы на рентгенограмме хлопка более узкие и интенсивные, и отражение (004) выражено четче. На рентгенограммах хлопка и льна наблюдается разделение максимумов (1-10 и 110).

# 3.2. Результаты определения кристаллографических характеристик и моделей структуры методом Ритвельда.

Известно, что целлюлоза I может существовать в двух фазах, относящихся к различным сингониям:  $\alpha$ I триклинная и  $\beta$ I моноклинная. В свою очередь структура целлюлозы  $\beta$ I может быть описана тремя вариантами моделей, характеризующихся различным взаимным положением целлобиозных фрагментов в элементарной ячейке: антипараллельное, параллельное up и параллельное down.

Анализ дифракционных картин методом Ритвельда показал, что наименьшие значения факторов недостоверности для всех исследованных исходных и порошковых образцов целлюлозы соответствуют антипараллельной модели целлюлозы βI.

Различие кристаллографических характеристик (периодов элементарной ячейки и угла моноклинности) обусловлены как исходным сырьем, так и способом получения и состоянием (исходное и порошковое) целлюлозы.

# 3.3. Степень кристалличности и размеры областей когерентного рассеяния.

Размеры ОКР, рассчитываемые из ширины брэгговских отражений, измеряются в направлении нормали к отражающим плоскостям с соответствующими индексами hkl (Рисунок 3).

В первом столбце таблицы 1 указаны направления в решетке [hkl], вдоль которых рассчитаны размеры  $D_{hkl}$ , а во втором столбце (hkl) - индексы отражений, из ширины которых проводился расчет  $D_{hkl}$ .

Расчет размеров ОКР ( $D_{hkl}$ , Å) производился в двух предельных приближениях: Гаусса (g) и Коши (k). Истинное значение размера ОКР лежит между значениями, рассчитанными в рамках данных приближений.

Таблица 1 — Размеры ОКР ( $D_{hkl}$ ) и степень кристалличности (СК) сульфатной лиственной целлюлозы (ЛС), природного льна (Л) и хлопковой целлюлозы (X), рассчитанные методами Гаусса (g) и Коши (k) (исх.- исходное состояние, пор. — порошковое состояние)

Подделено		ЛС	исх.	ЛС пор.		Ли	icx.	Лп	юр.	Х исх.		Х пор.	
Целлюлоза Целлюлоза βI													
C	CK 72%		2%	74%		75%		70%		83%		86%	
Разме	р ОКР	$D_{hk}$	ı, Å	D <sub>hkl</sub> , Å		D <sub>hkl</sub> , Å							
[hkl]	(hkl)	g	k	g	k	g	k	g	k	g	k	g	k
1-10	1-10	30	34	30	34	43	49	30	34	43	49	43	47
110	110	43	49	36	40	43	49	36	40	54	61	72	85
100	200	43	50	43	50	43	50	31	33	55	62	54	61
102	102	44	50	74	95	37	41	56	74	36	39	44	48
	$\Delta \text{CK} = \pm 5\%; \qquad \Delta D_{\text{hkl}} = \pm 5 \text{ Å}$												

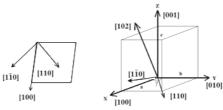


Рисунок 3 — Элементарная ячейка моноклинной целлюлозы βI и кристаллографические направления, в которых рассчитывались размеры ОКР

Установлено, что в исходном и порошковом состояниях минимальные размеры ОКР в направлениях диагоналей базисной плоскости элементарной ячейки ([1-10] и [110]) имеют образцы лиственной порошковой целлюлозы и исходной целлюлозы льна (Таблица 1), максимальные — образцы хлопковой целлюлозы. В направлении периода а элементарной ячейки минимальны размеры ОКР для порошковой целлюлозы льна. Размеры ОКР в направлениях [1-10], [110] и [100] определяют форму и толщину элементарной фибриллы целлюлозы. Соответствующие схемы, построенные по средним значениям D, рассчитанным по Гауссу и Коши, таблицы 1, приведены на рисунке 4.

Поперечное сечение элементарной фибриллы лиственной сульфатной и льняной целлюлоз практически не изменяется при переходе в порошковую форму (Рисунок 4а, 4б). Поперечное сечение элементарной фибриллы целлюлозы хлопка при переходе в порошковую форму вытягивается в направлении диагонали [110] элементарной ячейки (Рисунок 4в).

Расчеты степени кристалличности (Таблица 1) показали, что она максимальна для хлопковой целлюлозы. Различие в СК лиственной и льняной целлюлозы не выходит за пределы погрешности (Таблица 1).

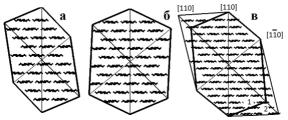


Рисунок 4 — Схемы, характеризующие форму поперечного сечения элементарных фибрилл лиственной (а), льняной (б) и хлопковой (в) целлюлозы: (1) сечения образца в исходном состоянии; (2) сечение в порошковом состоянии

# Глава 4. Результаты рентгенографических исследований мерсеризованной, регенерированной и модифицированной целлюлозы.

Процесс мерсеризации приводит к переходу целлюлоза I — целлюлоза II. Типичные рентгенограммы целлюлозы II на примере мерсеризованного хлопка приведены на рисунке 5. При переходе образца мерсеризованного хлопка в порошковую форму положения максимумов не изменяются и соответствуют теоретическим значениям для целлюлозы II, а ширина линий (1-10), (110) и (020) уменьшается. Соответственно рассчитанные для порошковых образцов размеры ОКР выше, чем для исходных.

Величина СК при переходе в порошковую форму возрастает с 55 до  $80\,\%$ .

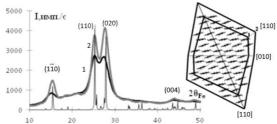


Рисунок 5 — Экспериментальные картины рассеяния для образцов мерсеризованного хлопка в сравнении со штрих диаграммой целлюлозы II: (1) исходная форма; (2) порошковая форма.

Справа показаны площади поперечного сечения элементарной фибриллы: большая площадь соответствует порошковой форме

Вторым методом получения целлюлозы ІІ является регенерация.

Однако все регенерированные образцы, исследуемые в данной работе, оказались рентгеноаморфными: дифракционные картины диффузны.

Положение основного диффузного максимума на кривых рассеяния регенерированными объектами (Рисунок 6) смещено в сторону больших значений углов рассеяния относительно положения отражений (110) и мерсеризованной целлюлозы II. Ha рентгенограммах регенерированных хлопковой и лиственной целлюлозы в области указанных отражений наблюдается перегиб, а на рентгенограмме регенерированной целлюлозы льна видны следы отражений (110), (020) Следовательно, регенерация растворе В диметилацетомиде (ДМАА) приводит к образованию аморфной фазы со следами нанокристаллов целлюлозы, размеры которых для целлюлозы льна составляют  $70 \div 90$  Å в направлении [110] и  $80 \div 105$  Å в направлениях [010] и [001]. Смещение диффузного максимума в сторону больших углов рассеяния может быть обусловлено наличием воды в образцах.

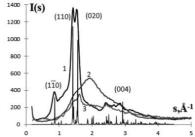


Рисунок 6 — Экспериментальные картины рассеяния для образцов: (1) мерсеризованного хлопка, (2) регенерированной лиственной, (3) льняной целлюлозы и штрих диаграмма целлюлозы II

Мерсеризованную целлюлозу II использовали для получения на ее основе модифицированной целлюлозы и гелей.

Соответствующие рентгенограммы приведены на рисунке 7.

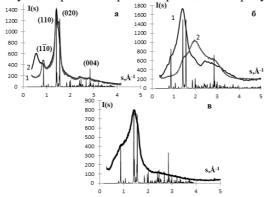


Рисунок 7 — Рентгенограммы целлюлозы: а) мерсеризованная беленая хвойная целлюлоза: исходная (1) и модифицированная бромистым этилом в среде бензола (2); б) высушенный в лабораторных условиях (1) и набухший (2) гидрогель на основе лиственной целлюлозы; в) лиофильно высушенный гидрогель на основе лиственной целлюлозы в сравнении с рассчитанной теоретически рентгенограммой целлюлозы II

Рентгенограмма мерсеризованной целлюлозы, модифицированной в среде бензола, характерна для кристалло-аморфного объекта: после

модификации мерсеризованной целлюлозы бромистым этилом в среде бензола образуется аморфный продукт с сохраняющимися остатками целлюлозы ІІ. Набухшие и высушенные лиофильно гидрогели дают диффузную дифракционную картину (Рисунок 76), характерную для аморфных материалов. Картина рассеяния набухших гидрогелей смещена в сторону больших углов рассеяния по сравнению таковой для сухого гидрогеля (Рисунок 7в). Поскольку гидрогели являются супернабухшими системами, такие изменения дифракционной картины обусловлены наличием значительного количества воды в образцах.

# Глава 5. Ближний порядок в регенерированной лиственной целлюлозе.

Из дифракционных картин образца сульфатной лиственной регенерированной Финбака-Уоррена методом целлюлозы рассчитаны кривые распределения парных функций, характеризующие распределение электронной плотности материала. Затем из кривых D(r) квадратов (МНК) были наименьших координационные числа  $N_{ii}$  и радиусы координационных сфер  $r_{ii}$ . Полученные значения радиусов координационных МНК достаточно хорошо согласовывались с соответствующими данными для различных фаз целлюлозы, а координационные числа были наиболее близки к таковым, рассчитанным для целлюлозы II.

Основное расхождение  $D(r)_{MHK}$ , рассчитанной по найденным МНК значениям координационных чисел  $N_{ij}$  и радиусов координационных сфер  $r_{ij}$ , и экспериментальной D(r) имело место в области значений  $r \approx 1.9$  Å. Как следует из кристаллографического анализа различных фаз целлюлозы, в их структуре нет пар атомов, находящихся на расстояниях, близких к 1.9 Å.

Для получения пространственного распределения атомов и молекул был выполнен компьютерный эксперимент.

В качестве исходной модели был выбран кластер, полученный трансляцией элементарной ячейки целлюлозы II в направлении оси  ${\bf c}$ . Значения периодов ячейки  ${\bf a}=8.01$  Å,  ${\bf b}=9.04$  Å,  ${\bf c}=10.36$  Å и угол моноклинности  ${\bf \gamma}=117.1^{\circ}$ . После построения серии кластеров, был найден оптимальный вариант, который согласуется  ${\bf c}$  экспериментальными данными.

Итоговый кластер для регенерированной сульфатной лиственной целлюлозы был получен следующим образом:

- 1. элементарная ячейка целлюлозы II была протранслирована вдоль оси **c** пять раз;
  - 2. полученная модель кластера была закручена вокруг оси  ${\bf c}$  на

120° и изогнута по радиусу кривизны 10 Å;

- 3. аналогичным образом были построены еще два кластера целлюлозы II, в которых атомы водорода в ОН связях были частично заменены атомами Li, причем из всех рассмотренных вариантов, кластеры, содержащие четыре иона Li на формульную единицу целлюлозы, дали картину рассеяния наиболее близкую к экспериментальной;
- 4. цепочки целлюлозы в последних кластерах были деформированы молекулами ДМАА, которые затем были удалены из модели:
- 5. четыре сдвоенные закрученные цепочки целлюлозы II и четыре сдвоенные деформированные цепочки с атомами Li были соединены в один кластер, в который добавили 223 молекул воды.

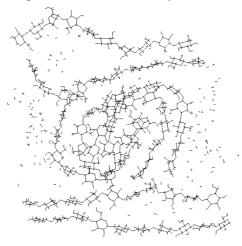


Рисунок 8 – Итоговый кластер для образца регенерированной целлюлозы

Формульная единица кластера (Рисунок 8)  $(C_6O_5H_{8.5}Li_{1.5})(H_2O)_{2.8}$ . Так как состав кластера отличается от состава чистой целлюлозы  $(C_6O_5H_{10})$ , то экспериментальная кривая рассеяния I(s) была перенормирована на новый состав.

Таблица 2 — Радиусы  $r_{ij}$  и размытия  $\sigma_{ij}$  координационных сфер, координационные числа  $N_{ij}$ , рассчитанные из перенормированных на новый состав экспериментальных интенсивностей для регенерированной сульфатной целлюлозы, в сравнении с ответствующими данными для модели, приведенной на рисунке 8

тип сферы	91	кспериме	НТ	расчет для модели				
1 1	r <sub>ij</sub> , Å	N <sub>ij</sub> , ат.	$\sigma_{ij}$ , Å	r <sub>ij</sub> (кр), Å	N <sub>ij</sub> (кр), ат.			
C-O(1)	1.46	1.98	0.20	1.41	1.0			
C-C(1)	1.54	1.62	0.05	1.54	1.6			
O-Li	1.94	0.23	0.18	1.90	0.3			
C-O(2)	2.41	4.85	0.15	2.41	3.5			
O-O(1)	2.85	4.62	0.20	2.86	2.9			
$\Delta r_{ii} = \pm 0.01 \text{ Å}, \Delta N_{ii} = \pm 0.1 \text{ at.}$								

Профильный фактор недостоверности R<sub>pm</sub> для кривых I(s) равен 0.08, что является наименьшим значением для моделей, построенных в данной работе. Значения радиусов r<sub>ij</sub> координационных рассчитанные из экспериментальных кривых D(r), совпадают с данными для модели, а различие в значениях координационных чисел  $N_{ii}$  можно различием расположении объяснить молекул В регенерированной целлюлозе и модели. Расстояние соответствует сумме ионных радиусов лития и кислорода, координационное число на сфере О-Li – количеству атомов лития в модели (Таблица 2).

## Глава 6. Ближний порядок в этилцеллюлозе.

В шестой главе приведены результаты рентгенографических исследований и построения атомно-молекулярной структуры области ближнего упорядочения образца этилцеллюлозы. Из рентгенографического эксперимента были рассчитаны кривые распределения парных функций D(r) и характеристики структуры: радиусы координационных сфер и координационные числа.

На начальном этапе моделирования в качестве исходной модели был рассмотрен кластер, построенный для образца регенерированной целлюлозы. Было установлено, что в случае этилцеллюлозы методы скручивания и изгиба целлюлозных цепочек не приводят к совпадению экспериментальных интерференционных рассчитанных И Наилучший результат дала методика подбора размера исходного кластера (подбор числа трансляций вдоль осей координат) и химического состава цепочек. Было установлено, что расположение атомов в области ближнего порядка аморфной этилцеллюлозы, полученной модифицированной бромистым исходной целлюлозы среде ЭТИЛОМ

удовлетворительно описывается кластером, представленным на рисунке 9.

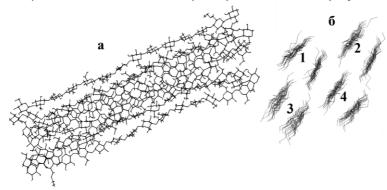


Рисунок 9 — Окончательный вариант модели структуры этилцеллюлозы, представленный в проекциях: (а) — параллельно оси молекул, (б) — перпендикулярно оси молекул

Кластер состоит из 8 цепочек длиной  $\sim 70$  Å. Одна пара цепочек (1 и 4) не содержит R-групп ( $C_2H_5$ ), а другая - (2 и 3) содержит 14,5 % R-групп в каждой цепочке. Следует отметить, что в каждой из рассматриваемых пар цепочки целлюлозы антипараллельны.

Значения радиусов  $r_{ij}$  координационных сфер, рассчитанные из экспериментальных кривых D(r) и D(r) для указанного кластера, согласуются между собой.

# Глава 7. Ближний порядок в гидрогеле на основе модифицированной лигноцеллюлозы.

В последней главе изложены результаты исследования ближнего порядка в образце лиофильно высушенного гидрогеля, толщина которого позволила получить рентгенограммы в геометрии на просвет.

Было получено, что значения радиусов координационных сфер практически совпадают с соответствующими данными, рассчитанными для фазы целлюлозы II. Расхождения в значениях координационных чисел обусловлено как нарушением дальнего порядка, так и присутствием воды в образцах гидрогелей.

Для образца лиофильно высушенного геля были построены кластеры с различным числом трансляций моноклинной элементарной ячейки целлюлозы II вдоль осей координат.

Наилучшее согласие экспериментальных и рассчитанных кривых распределения интерференционной функции было достигнуто для кластера с числом трансляций  ${\bf a}={\bf 2},\,{\bf b}=2,\,{\bf c}=5,$  после проведения

молекулярной динамики и релаксации конечного кластера (Рисунок 10).

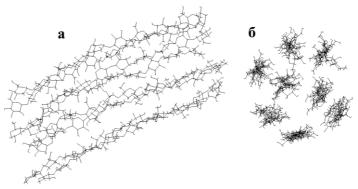


Рисунок 10 – Итоговый кластер для образца лиофильно высушенного геля в проекциях: параллельно оси молекул (а) и перпендикулярно оси молекул (б)

Значения координационных чисел для модели ближе к данным для целлюлозы II, что, может быть связано с неучётом на данном этапе построения модели присутствия в лиофильно высушенных гелях воды (1.1%, по данным заказчика).

 ${f B}$  заключении представлены основные результаты и выводы по работе. В частности:

- 1. Показано, что из всех исследованных образцов целлюлозы βI, полученной из различных источников сырья, наибольшее значение степени кристалличности характерно для хлопковой целлюлозы и лигноцеллюлозы на основе льна (~ 86%). Наибольшую площадь поперечного сечения элементарной фибриллы имеет лигноцеллюлоза на основе льна. При переходе в порошковую форму нет заметного изменения надмолекулярных характеристик.
- 2. Процесс мерсеризации приводит к переходу целлюлозы из кристаллической фазы, соответствующей целлюлозе I, в кристаллическую фазу целлюлозы II; порошковая форма мерсеризованной хлопковой целлюлозы по сравнению с исходной характеризуется  $\sim$  на 25% более высокой степенью кристалличности и большей площадью поперечного сечения элементарной фибриллы ( $\sim$  в 1.3 раза).
- 3. Регенерация как лиственной сульфатной целлюлозы, так и природного льна в растворе LiCl в диметилацетомиде приводит к аморфизации целлюлозы: дифракционные картины становятся диффузными.

- 4. Расположение атомов в области ближнего порядка аморфной целлюлозы, полученной регенерацией из раствора ДМАА—LiCl, удовлетворительно описывается конечным кластером, представляющим собой: две элементарные ячейки целлюлозы II (четыре целлюлозных цепочки), транслированные вдоль оси  ${\bf c}$  5 раз, закрученные вокруг оси  ${\bf c}$  на угол  $120^{\circ}$  и изогнутые с радиусом кривизны 10 Å и две элементарные ячейки целлюлозы II (четыре целлюлозных цепочки), транслированные вдоль оси  ${\bf c}$  5 раз,  ${\bf c}$  четырьмя атомами Li, замещающими атомы H в связях OH в элементарной ячейке, деформированные молекулами ДМАА. В кластере содержится 223 молекулы воды.
- 5. Расположение атомов в области ближнего порядка аморфной этилцеллюлозы, полученной модификацией мерсеризованной целлюлозы бромистым этилом в среде бензола, удовлетворительно описывается кластером, состоящим из двух цепочек этилцеллюлозы с содержанием 14,5 % R-групп и двух цепочек целлюлозы II. Длина цепочек составляет величину ~73 Å (7 периодов с целлюлозы II).
- 6. Модель структуры лиофильно высушенного гидрогеля представляет собой кластер целлюлозы II с числом трансляций 2a2b5c после проведения последующей геометрической оптимизации и молекулярно-динамического эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Thomas Heinze, Omar A. El Seoud, Andreas Koschella Cellulose Derivatives. Synthesis, Structure, and Properties // Springer Series on Polymer and Composite Materials. 2018. XXIX. 531 p.
- 2. Akash M. S. H., Iqba F., Raza M., Rehman K., Ahmed Sh., Shahzad Y., Shah S. N. H. Characterization of Ethylcellulose and Hydroxypropyl Methylcellulose Microspheres for Controlled Release of Flurbiprofen // Journal of Pharmaceutics & Drug Delivery Research. 2013. V. 2. Issue 1. P. 1–10.
- 3. Sadłowski M., Lubkowski K., Smorowska A., Przywecka K., Scopchanova S. Eethylcellulose as a coating material in controlled-release fertilizer // 42nd International Conference of SSCHE (25–29 May 2015); Editor: prof. Jozef Markoš; Tatranské Matliare, Slovakia Po-Th-4. 2015. P. 935–942.
- 4. Мартакова Ю.В., Михаилиди А.М., Удоратина Е.В., Котельникова Н.Е. Функциональные гидрогели на основе целлюлозы: физико-химические свойства и надмолекулярная структура / Материалы Второй Всероссийской научнопрактической Интернет-конференции с международным участием «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе (6–7 октября, 2016, Карелия, Россия). Красноярск: Научно-инновационный центр, 2016. С. 117–122.
- 5. Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е. Hybrid nanocomposites prepared by reduction of incorporated copper and nickel ions to microcrystalline cellulose / Материалы Второй Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе (6–7 октября, 2016, Карелия, Россия). Красноярск: Научно-инновационный центр, 2016. С. 122–124.

#### Основные результаты в полном объеме отражены в публикациях:

Статьи в журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ:

- 1. Прусский А. И., Алешина Л. А. Компьютерное моделирование атомной структуры регенерированной целлюлозы // Высокомолекулярные соединения А. 2016. Т. 58. № 3. С. 268–281.
- Алешина Л. А., Прусский А. И., Михаилиди А. М., Котельникова Н.Е. Рентгенографическое исследование порошковых целлюлоз и их гидрогелей. Компьютерное моделирование атомной структуры // Химические волокна. – 2018. – № 3. – С. 28–37.
- 3. Torlopov M. A., Mikhaylov V. I., Udoratina E. V., Aleshina L. A., Prusskii A. I, Tsvetkov N. V., Krivoshapkin P. V. Cellulose nanocrystals with different length-to-diameter ratios extracted from various plants using novel system acetic acid/phosphotungstic acid/octanol-1 // Cellulose. 2018. V. 25. Issue 2. P. 1031–1046.
- Prusskii A. I., Aleshina L. A., Mikhailidi A. M., Kotel'nikova N. E. X-ray Diffraction Study of Cellulose Powders and Their Hydrogels. Computer modeling of the Atomic Structure // Fibre Chemistry. – 2018. – V. 50. – Issue 3. – P. 166–175.
- Prusskii A. I., Aleshina L. A. Computer simulation of the atomic structure of regenerated cellulose // Polymer science. Series A. – 2016. – P. 386–398.

#### Прочие научные работы:

- 1. Прусский А. И., Алешина Л. А. «Рентгенографические исследования целлюлозы хлопка и льна в различных состояниях» // Глава в монографии «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе». Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014, С. 98–123.
- 2. Прусский А. И. Атомная структура целлюлозы, регенерированной в растворе диметилацетамида-LiCl / А. И. Прусский, Л. А. Алешина // Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности», Бийск, 2016. статья в сборнике трудов конференции. С. 265—270.
- 3. Прусский А. И. Компьютерные модели целлюлоз различного происхождения / А. И. Прусский // материалы второй Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе», Петрозаводск, 2016. статья в сборнике трудов конференции. С. 67—72.
- Алешина Л. А. Исследование порошковых целлюлоз и гидрогелей методом рентгеновской дифракции. Компьютерное моделирование атомной структуры гидрогелей / Л. А. Алешина, Н. Е. Котельникова, А. М. Михайлиди, А. И. Прусский // сборник тезисов "Кластер конференций" 2018. – Суздаль, 2018. – С.487.
- 5. Прусский А. И. Рентгенографические исследования целлюлозы хлопка и льна в различных состояниях / А. И. Прусский, Л. А. Алешина // Двадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных. Ижевск, 2014. С. 145.
- 6. Прусский А. И. Рентгенографические исследования целлюлозы хлопка и льна в различных состояниях / А. И. Прусский, Л. А. Алешина Материалы // 66-й Всероссийской (с международным участием) научной конференции обучающихся и молодых ученых. Петрозаводск, 2014. С. 458—459.

Подписано в печать 12.04.2019. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Изд. № 64. Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ