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

На правах рукописи

ПРУССКИЙ Андрей Иванович

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Научный руководитель: к.ф-м.н., доцент Алешина Л. А.

Петрозаводск – 2019

Содержание

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Рентгенографические исследования надмолекулярной структуры целлюлозы, полученн различного природного сырья	10й из 11
1.2 Изучение атомной структуры целлюлозы. Применение метода Ритвельда	23
1.3 Аморфная составляющая целлюлозы. Результаты исследования	31
1.4 Исследования мерсеризованной, регенерированной и модифицированной целлюлозы.	33
1.4.1 Регенерированная целлюлоза	34
1.4.2 Этилцеллюлоза	38
1.5 Гидрогели на основе целлюлозы: методы синтеза, область применения, структура	41
1.6 Построение моделей атомно-молекулярного строения целлюлозы методами компьютер моделирования	эного 45
Глава 2. Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных	47
2.1. Методика проведения эксперимента	47
2.2. Материалы для исследования	47
2.3. Методика обработки данных рентгенографического эксперимента аморфных материа	лов48
2.4. Метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов	53
2.5. Расчет степени кристалличности по методу Руланда и расчет размеров областей когер рассеяния	ентного 58
2.6. Расчет дифракционной картины малыми кластерами (модель Дебая)	61
2.7. Визуализация структуры кристаллов (программа Mercury)	62
2.8 Фурье-преобразование	62
2.9 Методика построения компьютерных моделей	63
Глава 3. Результаты исследования целлюлозы, полученной из различных природных источни	аков66
3.1 Анализ рентгенограмм	66
3.2 Результаты определения кристаллографических характеристик и моделей структуры м Ритвельда	1етодом 69
3.3 Степень кристалличности и размеры областей когерентного рассеяния	71
Глава 4. Результаты рентгенографических исследований мерсеризованной, регенерированно модифицированной целлюлозы.	йи 75
Глава 5. Ближний порядок в регенерированной лиственной целлюлозе.	83
Глава 6. Ближний порядок в этилцеллюлозе	99
Глава 7. Ближний порядок в гидрогеле на основе модифицированной лигноцеллюлозы	114
Выводы:	123
Список литературы:	125

Введение

Актуальность темы исследования. 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 [4,5]. В ee производных современных исследованиях гидрогели рассматриваются как трехмерные материалы, обладающие способностью абсорбировать большое количество воды, которая заполняет пустоты между полимерными цепями и поддерживает их пространственную стабильность. Трехмерная пространственная структура гидрогеля в набухшем состоянии поддерживается образовавшейся системой физических (физическое гелирование) или химических (химическое гелирование) сшивок [4]. Такие гидрогели характеризуются высокими сорбционными свойствами, малым количеством (до 1-3%) полимера в основной массе производного «целлюлозавода» 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 полимерных 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 области ближнего расположение молекул И атомов В молекуле В 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:

1. Регистрация дифракционных картин исследуемых образцов целлюлозы на различных излучениях;

2. Уточнение характеристик атомной структуры нативных исходных и порошковых целлюлоз, полученных из различного сырья, методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов; расчет характеристик надмолекулярной структуры;

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

4. Построение компьютерных моделей атомно-молекулярной структуры аморфных образцов модифицированной целлюлозы (для 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, 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 и аморфных полимерных материалов; метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда): расчет степени кристалличности по методу Руланда; расчет размеров блоков мозаики (областей когерентного рассеяния, ОКР) методом Дебая-Шеррера; методика обработки данных рентгенографического эксперимента аморфных материалов (метод Финбака-Уоррена); расчет дифракционной картины малыми кластерами (модифицированная модель Дебая); компьютерное моделирование атомно-молекулярной структуры с использованием программы HyperChem8 (лицензионный вариант).

Научная новизна работы заключается в том, что впервые

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

3. 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 оптимизации процессов производства волокнистых материалов высокого выхода. Установление структуры модифицированной целлюлозы необходимо для развития технологий получения 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: конференциях: докладывались И обсуждались на следующих III-й 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 Всероссийских научно-практических интернет-конференциях с международным участием «Структура и физикохимические 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 Х Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и нового поколения» Международный симпозиум материалы «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 атомно-молекулярной структуры исследуемых объектов, а также в подготовке публикаций, докладов и выпускной квалификационной работы аспиранта.

Краткое содержание работы.

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

Первая глава посвящена обзору российской и зарубежной литературе, имеющейся по данной тематике в настоящее время. Глава включает в себя шесть разделов, в которых описывается структура и характеристики образцов целлюлозы различного происхождения. Рассматривается имеющаяся информация о структуре модифицированных образцов, атомная структура, которых еще полностью не изучена. Обоснована актуальность исследования, сформулирована его цель и постановка задач исследования.

Во второй главе Охарактеризованы исследуемые образцы и изложены методики проведения рентгенографического эксперимента, обработки экспериментальных данных, расчета структурных характеристик и построения моделей атомной структуры.

Приведена таблица исследуемых образцов с краткой характеристикой методики их синтеза. Образцы были предоставлены Институтом химии Коми

НЦ УрО РАН (Сыктывкар) и Институтом Высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург).

Третья глава содержит три раздела, в которых анализируются дифракционные картины и рассчитанные из них структурные параметры надмолекулярной и атомно-молекулярной структуры исследованных образцов полученной из различного сырья исходной и модифицированной целлюлозы.

В четвертой главе изложены результаты, полученные при изучении мерсеризованной и модифицированной регенерацией в растворе диметилацетамида/LiCl (ДМАА/LiCl) целлюлозы.

Установлено, что мерсеризованная целлюлоза – это целлюлоза II, а все регенерированные образцы, исследуемые в данной работе, ренгено-аморфны: дифракционные картины диффузны.

В пятой главе приведены результаты исследования ближнего порядка в образцах регенерированной сульфатной лиственной целлюлозы. Методом компьютерного моделирования построена модель кластера, описывающего расположение и форму молекул в области ближнего упорядочения. Показано, что полученный кластер включает в себя изогнутые и скрученные цепочки целлюлозы и стабилизируется наличием в структуре воды. Ионы лития частично замещают водород в группах ОН.

В шестой главе приведены результаты исследования ближнего порядка образцах этилцеллюлозы. Построенная методом компьютерного В моделирования модель кластера, описывающего расположение и форму молекул в области ближнего упорядочения, состоит из 8-ми цепочек целлюлозы, попарно антипараллельных, половина которых содержит этоксильные группы OC₂H₅ в количестве 14,5 %.

В седьмой главе приведены результаты исследования ближнего порядка в образцах лиофильно высушенного гидрогеля. Методом компьютерного моделирования был построена модель, которая представляет собой кластер целлюлозы II с числом трансляций 2a2b5c после проведения молекулярной динамики и геометрической оптимизации.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Рентгенографические исследования надмолекулярной структуры целлюлозы, полученной из различного природного сырья

Ha ланный собой наиболее момент целлюлоза представляет распространенный возобновляемый полимерный ресурс, который доступен во всем мире [1]. Ежегодно в мире, в довольно чистой форме, синтезируется около 1000 тон целлюлозы [1]. В основной своей массе целлюлоза сочетается с лигнином и другими полисахаридами, также в целлюлозосодержащем сырье присутствует гемицеллюлозы, лигнины и сравнительно небольшое количество экстрактивных веществ. В таблице 1 представлено типичное целлюлозосодержащее сырье [1].

Таблица 1 – Процентный состав некоторых типичных целлюлозосодержащих материалов.

Исхолное сырье	Содержание, %					
полодное сырве	Целлюлоза	Гемицеллюлоза	Лигнин			
Древесина твердых пород	43-47	23-25	16-24			
Древесина мягких пород	40-44	25-29	25-32			
Рами	76	17	1			
Лен	71	21	2			
Хлопок	95	2	1			
Рисовая солома	43	33	20			
Конопля	70	22	6			
Сизаль	73	14	11			

Целлюлоза представляет собой линейный и довольно жесткий гомополимер, состоящий из звеньев D-ангидроглюкопиранозы. Эти звенья связаны друг с другом гликозидными связями, образованными между атомами C-1 и C-4 смежных групп глюкозы (Рисунок 1). Каждый из блоков звена имеет три гидроксильные группы в положениях C-2, C-3 и C-6. При этом группы,

находящиеся на концах целлобиозного фрагмента молекулы целлюлозы, весьма отличаются друг от друга. Связь С-1 ОН на одном конце фрагмента представляет собой альдегидную группу с пониженной активностью. Альдегидные группы образуют пиранозное кольцо через внутримолекулярную гемиацетальную форму. С другой стороны связь C-4 OH является компонентом гидроксильной группы, содержащим спирт, И поэтому называется «невосстанавливающим концом». Из исследований в области инфракрасной спектроскопии (ИК), рентгеновской кристаллографии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) известно, что кольцо целлюлозы существует в форме пиранозного кольца и что оно имеет вид «кресла», которое характеризуется самой низкой энергией конформации для D-Соседние глюкозные звенья поворачиваются на 180° глюкопиранозы. относительно друг друга (Рисунок 1) [6].



Рисунок 1 – Молекулярная структура целлюлозы, представляющая собой целлобиозную единицу как повторяющейся элемент [6]

Для производственных нужд необходимо получить довольно чистую целлюлозу. При обработке исходного сырья путем химической очистки и отбеливания можно получить 90% чистой целлюлозы. Для растворения исходного сырья чаще всего применяют процесс сульфатной варки (выход целлюлозы около 92%). Специальная щелочная обработка может дать материал с содержанием целлюлозы до 98%, при этом растворимые в щелочи гемицеллюлозы удаляются. По данным [1] 85–88% материала, полученного при растворении целлюлозы, получают из древесной массы. Как было показано выше (Таблица 1), наибольшим содержанием нативной целлюлозы растительного происхождения обладают хлопок и лен. Сырьем для получения чистой природной целлюлозы также является бактериальная целлюлоза (БЦ), которая, в отличие от растительной, представляет собой химически чистый внеклеточный продукт, а не часть клеточной стенки, хотя, также как и целлюлоза высших растений, состоит из остатков глюкозы [7].

фибриллы, Целлюлоза клеточных стенках организована В В ансамбли представляющие собой паракристаллические ИЗ нескольких макромолекул, связанных собой водородными отдельных между связями и силами Ван-дер-Ваальса.

Растительные волокна (фибриллы) обладают высокой прочностью, низкой плотностью и высокой устойчивостью к внешним воздействиям. Эмпирически было показано, что прочность фибрилл на разрыв и модуль упругости зависят от содержания целлюлозы в образце [8].

Волокна растительного сырья состоят в основном из целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, пектина и минералов [9].

Клеточные стенки растительного сырья представляют собой комбинацию углеводных полимеров (целлюлозы, гемицеллюлозы и пектина) и белка (Рисунок 2). Содержание целлюлозы в клеточной стенке хлопка может составлять 15 %. Зрелые волокна имеют утолщенную вторичную клеточную стенку, в которой содержание целлюлозы может доходить до > 95% [10].

Микрофибриллы (Рисунок 2) закручены по спирали вокруг оси волокна. Периодически направление закручивания изменяется. Доказано [10], что есть взаимосвязь между ориентацией микробрилл во вторичной клеточной стенке волокна и прочностью волокна.



Рисунок 2 – Структура фибриллы хлопка [10]

Что насчет древесной целлюлозы (Рисунок 3), то содержание целлюлозы в данном сырье намного меньше, чем в сырье однолетних растений (Таблица 1). На рисунке 3 [11] темно-коричневые линии соответствуют молекулам кристаллической целлюлозы, светло-коричневые – кристалло-аморфной целлюлозе. Гемицеллюлозы изображены красным, а гидратированные части синим.



Рисунок 3 – Схематическое изображение целлюлозных микрофибрильных пучков во вторичной клеточной стенке древесины [11]

Степень полимеризации целлюлозы намного выше во вторичной клеточной стенке, чем в первичной. При увеличении степени полимеризации увеличивается прочность фибриллы [10].

Молекулы целлюлозы содержат не менее 104-х остатков глюкозы и могут достигать в длину (6-8) мкм.

Природная целлюлоза обладает высокой механической прочностью, устойчива к химическому и ферментативному гидролизу. Эти свойства связаны с конформацией молекул и особенностями надмолекулярной организации. Неразветвленные связи приводят к образованию линейных стабилизированных внутри- и межцепочечными водородными цепей, мостиками. Уже в процессе биосинтеза ассоциаты из 10 – 100 молекул объединяются в элементарные фибриллы диаметром около 4 нм. Примерно 20 таких элементарных фибрилл формируют микрофибриллу, которая видна в электронный микроскоп. Микрофибриллы - это лентоподобные образования толщиной (5 – 10) нм, шириной (10 – 30) нм и длиной в несколько микрометров, включающие в себя элементарные фибриллы. Они являются элементами, различное расположение структурными которых создает слоистое строение клеточной стенки. Иногда в световой микроскоп видны более крупные структурные образования. Это макрофибриллы или просто фибриллы, поперечные размеры которых достигают 400 нм и более.

Типичная длина фибрилл составляет от 1 до 2 мм для твердой древесины, от 3 до 7 мм для мягкой древесины, а типичная ширина – от 10 до 50 мкм [12]. Размеры фибрилл, полученных из разного сырья, показаны в таблице 2. Микрофибриллы целлюлозы Валония (водоросли) имеют размеры поперечного сечения ~ 200 на 100Å, а хлопковые микрофибриллы варьируются по ширине от 17 ~ 100 до ~ 500 Å. Основные различия между целлюлозами, полученными из разного сырья, заключаются в упаковке элементарных фибрилл внутри микрофибриллы [12].

Тип целлюлозы	Длина фибрилл, мм	Ширина фибрилл, нм
Акация	0.62-0.75	0.02
Осина	0.7-1.6	20-30
Кенаф	041.1	18-37
Сосна	2.7-4.6	32-43
Пихта	2.7-4.6	32-43
Береза	1.1-1.5	16-22

Таблица 2 – Длина и ширина фибрилл различных целлюлоз [12].

Рассматривая целлюлозу на молекулярном уровне, можно сказать, что макромолекула ее имеет вид вытянутой неплоской цепи, образованной различными звеньями. Наличие различных звеньев связано со слабыми внутримолекулярными связями между гидроксильными группами ОН – ОН или между гидроксильной группой ОН и кислородом О [13].

Целлюлоза включает в себя кристаллическую и аморфную фазы (Рисунок 4). Определить фактическое значение степени кристалличности очень важно для того, чтобы установить реальную структуру целлюлозы, рассчитать термодинамические и физико-химические свойства, а также изучить взаимосвязи между структурой и свойствами целлюлозы. Следует отметить, что термин «фактическая степень кристалличности» означает массовую долю всей кристаллической фазы, включая паракристаллические слои кристаллитов [14].

Кристалличность целлюлозы также влияет на механические свойства, такие как прочность и жесткость, как натуральных, так и искусственных целлюлозных продуктов [15].

В настоящее время есть много способов определения СК. Самыми распространёнными являются методы Сегала и Руланда.



Рисунок 4 – Модель ассоциата аморфно-кристаллических фибрилл [16]: 1 – кристаллические области, 2 – аморфные области

Согласно методу Сегала. ИЗ рентгенографических данных СК рассчитывается из отношения высоты линии (200) к суммарной высоте отражения (200) и диффузного максимума аморфной фазы (Рисунок 5). Метод Сегала экспресс метод, позволяющий сравнивать ЭТО показатели кристалличности различных образцов нативной целлюлозы, исследованных в конкретной работе. Метод Руланда основан на разложении рентгенограммы на вклады в рассеяние кристаллической и аморфной составляющих [17].



Рисунок 5 – Рентгенограмма образца целлюлозы I после вычитания диффузного фона [17]

В таблице 3 сравниваются СК (CrI) различных образцов целлюлозы (MCC – микрокристаллическая целлюлоза; СС - хлопок; КР – беленая целлюлоза из древесины сосны; SP – беленая целлюлоза из древесины ели; PAC – аморфная целлюлоза, полученная при помощи шаровой мельницы),

рассчитанные методами Сегала (S) и Руланда (R) с фактическими СК (X). Фактическая степень кристалличности (X) в работе [17] рассчитывалось как отношение интенсивности рассеяния кристаллической составляющей к общей интенсивности рассеяния исследуемым образцом с поправкой на поляризацию.

Sample	Х	CrI	
		S	R
MCC	0.76 ± 0.01	0.88	0.66
CC	0.71 ± 0.01	0.87	0.63
KP	0.65 ± 0.02	0.82	0.60
SP	0.63 ± 0.02	0.81	0.58
PAC	0.50 ± 0.02	0.67	0.47

Таблица 3 – Сравнение фактической и рассчитанной СК [17].

Как видно из таблицы 3, метод Сегала дает значение СК выше фактического, а метод Руланда ниже.

В работе [18] исследовались льняная целлюлоза с длинными и короткими волокнами. Образцы обрабатывались спирто-бензольной смесью (1:1) в течение 8 часов, затем была проведена мерсеризация 25% КОН при температуре 0°С, и далее проводилось нитрование азотной кислотой с этиловым спиртом. Исследования [18] показали, что свойства конечного модифицированного продукта зависят от длины волокон исходного сырья: так, плотность модифицированного льна с короткими волокнами меньше, чем плотность модифицированного льна с длинными волокнами. При этом плотность исходных образцов практически одинакова. Кроме того, авторы [18] показали, что средний радиус микропор модифицированных образцов, у которых исходное сырье было с длинными волокнами, меньше.

Степень кристалличности зависит не только от типа и способа получения целлюлозы, но и от ее молекулярной структуры.

В таблице 4 представлены значения СК для целлюлозы, полученной из различного нативного сырья.

Тип целлюлозы	СК, %
Льняная [7]	78
Хлопок [1]	83
Мерсеризованный хлопок [1]	51
Древесная целлюлоза [1]	60
Кукурузная солома [14]	39
Ель обыкновенная [14]	56
Конопля [14]	49
Фильтрованная бумага [14]	72
Хлопок [15]	76
Микрокристаллический хлопок [15]	87
Береза [15]	73
Микрокристаллическая береза [15]	73

Таблица 4 – СК различных типов целлюлозы.

Важной структурной характеристикой кристаллической составляющей целлюлозных объектов являются также размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров кристаллитов, чаще называемых блоками мозаики, или областями когерентного рассеяния: чем выше размер этих областей, тем уже отражения на рентгенограмме. Следовательно, анализируя ширину брэгговских отражений, можно получить информацию о тонкой структуре исследуемого объекта [17].

Результаты расчета размеров ОКР для различных типов целлюлозы представлены в таблице 5. Для расчета размеров ОКР использовалась формула Шеррера. В работе [19] исследовалась структура мякоти акации (AH-NL), содержащей 91% целлюлозы αI, канадской древесной целлюлозы (CND)

содержащей 93% целлюлозы αI, индонезийской древесной целлюлозы (INDO), содержащей 94% целлюлозы αI, и были получены модифицированные образцы акации. Модифицирование происходило при помощи растворителя NaOH с концентрацией 7,5% (AH-7.5) и 15% (AH-15), с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой.

Таблица 5 – Размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях для хлопковой и льняной целлюлозы и целлюлозы мякоти акации в исходном и модифицированном состояниях.

T	Размер кристаллитов (ОКР), D _{hkl}					
I ИП пеллюлозы	(Å)					
целлюлозы	[110]	[110]	[102]	[100]	[001]	
Лен [7]	43	43	37	43	34	
Хлопок [7]	43	43	43	43	47	
AH-NL [19]	65	37	-	47	-	
AH-7.5 [19]	85	43	-	48	-	
AH-15 [19]	35	40	-	30	-	
INDO [19]	65	38	-	45	-	
CND [19]	65	36	-	44	-	

Толщине и длине упорядоченных областей элементарных фибрилл соответствуют размеры ОКР в направлениях [100] и [001].

Из таблицы 5 следует, что в направлении [100] (ось **a** элементарной ячейки) размеры ОКР для хлопковой и льняной целлюлоз одинаковы и составляют 5 элементарных ячеек. В направлении оси микрофибрилл ([001]) размеры ОКР для рассматриваемых образцов целлюлозы различны, и составляют 3 элементарных ячейки для льняной целлюлозы и 5 элементарных ячеек для хлопковой.

Кроме того, для хлопковой целлюлозы размеры ОКР практически одинаковы во всех направлениях (Таблица 5), что свидетельствует о близости

их формы к сферической. В льняной целлюлозе ОКР сжаты в направлении оси фибриллы.

Известно, что льняное волокно гораздо прочнее хлопкового, что объясняется большей толщиной стенки льняного волокна. Кроме того, пучки фибрилл в первичной и вторичной стенках льняного волокна расположены спирально, но под меньшим углом $(8 - 12^\circ)$ друг к другу, чем в хлопковом волокне $(20 - 40^\circ)$, что также обуславливает более высокую прочность льна и меньшую способность удлиняться при растяжении по сравнению с хлопком [7].

Целлюлоза состоит из линейных цепочек, кристаллизующихся посредством водородных связей между целлобиозными остатками (Рисунок ба). Кристаллическая структура целлюлозы высших растений представляет собой целлюлозу βI, с пространственной группой P2₁. Целлюлозные цепочки расположены вдоль оси **с** (Рисунок 6b) [9].



Рисунок 6 – Цепочка из трех глюкозных фрагментов в сравнении с длиной оси **c** (a). Элементарная ячейка целлюлозы βI в проекции на плоскость **ab** (b) [14]

Присутствие аморфной составляющей приводит к появлению диффузной дифракционной картины. Образцы с большим содержанием кристаллической фазы (с достаточно большими кристаллитами) обычно дают узкие пики на дифракционной картине, которые можно легко отделить от аморфной составляющей. В случае целлюлозы, кристаллиты очень малы, обычно 20-50 Å в диаметре, в результате чего линии кристаллической составляющей на дифракционной картине размываются и перекрываются [14].

Ha рисунке 7 представлены типичные кривые распределения интенсивности рассеяния нативными целлюлозами В порошковом И нанокристаллическом состояниях [7]. Вид кривых свидетельствует об аморфно-кристаллическом строении образцов: на рентгенограммах присутствуют три интенсивных максимума от кристаллической фазы, основной вклад в которые вносят отражения с индексами ($\overline{1}10$), (110) и (200), и диффузный фон, обусловленный присутствием в целлюлозе хаотически ориентированных молекул [20]. Из рисунка 7 также видно, что доля кристаллической фазы в хлопковой и льняной целлюлозе весьма велика: максимумы достаточно узкие и интенсивные.



Рисунок 7 – Кривые распределения интенсивности рассеяния порошковыми (СР) и нанокристаллическими (СNС) целлюлозами (в геометрии на отражение I и прохождение II): 1 – хлопок; 2 – лен; 3– хвойная и 4 –лиственная древесная целлюлоза [20]



Рисунок 8 – Дифрактограммы целлюлозы, снятые в геометрии на отражение (а) и в геометрии на просвет (b) [14]

Рисунки 7 и 8 иллюстрируют влияние геометрии дифракции на вид дифракционной картины. На рисунке 8а пик (004) практически не виден, тогда как на рисунке 8b он четко выражен.

Из анализа приведенных в разделе данных следует, что и картины характеристики надмолекулярной структуры зависят рассеяния, И OT выбора подготовки образца, исходного сырья, метода обработки И преимущественной ориентации фибрилл. Для получения максимально возможной информации размерах ОКР в объеме образца необходимо проводить эксперименты в различных геометриях съемки.

1.2 Изучение атомной структуры целлюлозы. Применение метода

Ритвельда

Из известных полиморфных модификаций целлюлозы (I, II, III_I, III_I, IV_I и IV_I [1, 21]) наиболее распространены целлюлозы I и II. В настоящее время установлено, что целлюлоза I имеет две полиморфные модификации: α I и β I (Рисунок 9) и может кристаллизоваться в триклинной (α I) и моноклинной (β I) сингониях.

Целлюлоза высших растений обычно считается состоящей из двух алломорфов, каждый из которых представляет собой фазу αІ или βІ, с

преобладанием последней. Доказательства сосуществования обеих фаз у высших растений получены методом ядерного магнитного резонанса. Но из дифракционных картин рассеяния явно не видно присутствия двух фаз в образцах целлюлозы высших растений. Поэтому раньше целлюлоза αI рассматривалась, как метастабильный объект, который переходил в фазовое состояние целлюлозы βI. В работе [22] предлагается рассматривать структуру целлюлозы высших растений как структуру, со схемой «укладки» обеих фаз, которые сосуществуют внутри каждого кристаллита. Это должно привести к образованию одной кристаллической фазы из кристаллитов с дефектами, известными как дефекты упаковки.



Рисунок 9 – Проекции моделей целлюлозы αI (I) и βI (II): а) вдоль цепочки); б) перпендикулярно оси цепочки; в) перпендикулярно водородным связям [1]

Согласно работам [23-30] и компьютерным моделям, построенным в [31-37], в целлюлозе αI на триклинную элементарную ячейку с периодами: **a**=6.74, **b**=5.93, **c**=10.36 Å, и углами α=117°, β=113°, γ=81° приходится одно элементарное звено. Пространственная группа симметрии P1.

Структура фазы βІ описывается моноклинной элементарной ячейкой. Пространственная группа симметрии P2₁.

Целлюлоза II, также как и целлюлоза βI, характеризуется моноклинной элементарной ячейкой. Пространственная группа симметрии P2₁. На элементарные ячейки целлюлозных модификаций βI и II приходится два целлобиозных фрагмента, один угловой и один центральный.

На основе дифракционных данных для целлюлозы различного происхождения, установлены форма и размеры целлюлозной цепочки (Рисунок 10), лежащие в основе моделей кристаллической структуры целлюлозы.



Рисунок 10 – Модель целлобиозного фрагмента целлюлозной цепочки [38]: а) обозначения атомов, б) длины и углы связей в звеньях целлобиозного фрагмента

Угол изгиба целлобиозного фрагмента (угол связи C_1 - O_1 - C_4 ') составляет величину порядка 115° . Винтовая ось симметрии второго порядка (2_1) направлена вдоль длины фрагмента. Поворот вокруг этой оси совмещает верхнее и нижнее звенья целлобиозного фрагмента. На рисунке 10 проиллюстрирована трансляция атома O_1 ', находящегося в нижнем фрагменте цепочки: поворот на 180° вокруг оси 2_1 и последующая трансляция на половину длины цепочки (5.18Å) переводит данный атом в положение O_1 , затем поворот на 180° вокруг оси 2_1 и последующая трансляция на $\frac{1}{2}$ длины цепочки (5.18 Å) переводит атом O_1 в положение O_1 ', находящееся в верхнем фрагменте цепочки [38].

Для описания структуры целлюлозы βІ были предложены 3 модели, которые различаются взаимной ориентацией целлобиозных фрагментов в моноклинной элементарной ячейке [1, 21].

Мейер и Миша считали, что целлобиозные фрагменты в элементарной ячейке ориентированы антипараллельно. Аналогичная модель была предложена Френчем [39] для описания структуры целлюлозы рами (Рисунок 11Е). В 1974 г. в работах Сарко и Мюгли [40], Вудкока и Сарко [41], а также Гарднера и Блаквела [42] был предложен второй вариант взаимной ориентации целлобиозных фрагментов в элементарной ячейке целлюлозы βI: две цепочки ориентированы параллельно.

В элементарной ячейке целлюлозы β I угловой и центральный целлобиозные фрагменты считаются параллельными, если направления связей $O_1 \rightarrow C_4$ одно и то же в обоих фрагментах, и антипараллельными, если в одной цепочке направление связи $O_1 \rightarrow C_4$ соответствует положительному направлению оси волокна, а во второй – направление связи $O_1 \rightarrow C_4$ соответствует отрицательному направлению оси волокна, таправлению оси волокна (Рисунок 11).

Возможны два типа параллельного расположения цепочек в ячейках целлюлозы β I: параллельно "вверх" (up) (Рисунок 11А, В) и параллельно "вниз" (down) (Рисунок 11С, D). Целлюлозные цепочки, у которых координата *z* кислорода O₅ больше, чем *z* углерода C₅, образуют up-плоскости, a down-плоскости содержат целлюлозные цепочки, у которых *z* кислорода O₅ меньше, чем *z* углерода C₅.



Рисунок 11 – Модели структуры целлюлозы 1β [43]: А (Сарко и Мюгли [40]); В (Вудкок и Сарко [41]) – параллельно "вверх" (up); С (Гарднер и Блаквел), D (Миллер и Ли [44]) – параллельно "вниз" (down); Е – антипараллельно; F – система координат, в которой выполнены все построения [38]

Френч рассмотрел все модели целлюлозы ВІ в единой системе координат и классифицировал модели, предложенные Сарко с сотрудниками для описания атомного строения целлюлоз валония (Рисунок 11А) и рами (Рисунок 11В), как параллельные-ир. Модели структуры целлюлозы валония Гарднера и Блаквела (Рисунок 11С) и целлюлозы рами Миллера и Ли (Рисунок 11D) были классифицированы как параллельные-down. Модель Е, выдвинутая Френчем для целлюлозы рами И исправленная ИМ является же, антипараллельной, то есть соответствует модели Мейера – Миша.

Размеры моноклинной ячейки в предложенных выше моделях, приведены в таблице 6 [46].

фаза	a, Å	b, Å	c,Å	α°	β°	γ°	V, Å ³	
Ια, триклинная	6.74	5.93	10.36	117.	113.	81.3	339.44	
	Іβ, моноклинная							
взаимное расположение	аÅ	ЬÅ	сÅ	a°	ß°	v°	VÅ ³	
молекул	<i>a</i> , <i>A</i>	0, 1	0,11	u	Р	Y	•, •	
антипараллельное	7.846	8.171	10.34	90	90	96.38	658.79	
параллельное ир	8.18	7.84	10.38	90	90	97.04	660.66	
параллельное down	8.18	7.84	10.38	90	90	97.04	660.66	
целлюлоза II								
антипараллельное	8.01	9.04	10.36	90	90	117.1	667.81	

Таблица 6 – Кристаллографические характеристики фаз Ia, IB и целлюлозы II [46]

Таким образом, природные целлюлозы различного происхождения (в стабильном состоянии) характеризуются тремя различными моделями строения.

При этом различаются размеры элементарной ячейки и угол моноклинности и соответственно межплоскостные расстояния (Таблица 8). Кроме того, различные природные целлюлозы характеризуются различными размерами кристаллитов.

Расчеты энергии решетки свидетельствуют о том, что кристаллическая модификация βI является более стабильной, чем форма αI, причем предпочтение отдается параллельной ориентировке цепей в решетке целлюлозы βI [45].

В таблице 7 приведены значения периодов и угла моноклинности элементарной ячейки для хлопковой и льняной целлюлозы, полученной из сырья различного происхождения.

Тип целлюлозы	a, Å	b, Å	c, Å	γ°
Хлопок [47]	7.87	8.17	10.34	96.53
Хлопок провинции Abyan, Йемен [48]	7.83	8.21	10.32	96.03
Хлопок Zabid, Йемен [48]	7.89	8.12	10.35	96.24
Хлопковое волокно (dch32), Karnataka, Индия [49]	7.87	8.17	10.34	96.3
Лен, Канада [50]	7.88	8.23	10.37	96.5
Лен [51]	7.91	8.14	10.34	96.4

Таблица 7 – Периоды и угол моноклинности элементарной ячейки для хлопковой и льняной целлюлозы [7]

Из анализа данных, приведенных в таблице 7, следует, что периоды элементарной ячейки хлопковой целлюлозы из различного исходного сырья несколько отличаются друг от друга, а также от соответствующих характеристик льняной целлюлозы. Это связано с тем, что химический состав и структура волокон зависят от условий получения целлюлозы и роста растений. Наибольшие различия наблюдаются в значениях периода **b** элементарной ячейки.

Таблица 8 – Межплоскостные расстояния (d) и размеры кристаллитов (L) нативных целлюлоз

	межплоск	размеры кристаллитов,				
Нативная целлюлоза	(Å)			(Å)		
[45]	d1,Å	d2, Å	d3, Å	L1, Å	L2, Å	L3, Å
	(110)	(110)	(200)	(110)	(110)	(200)
Валония	6.10	5.31	3.92	104	130	127
Хлопок	6.1	5.36	3.93	43	55	54
Рами	5.97	5.34	3.94	37	46	43

Целлюлоза II (или гидратцеллюлоза) может быть получена из целлюлозы I двумя различными способами [52]: регенерацией и мерсеризацией и является

второй после природной наиболее изучаемой и широко используемой формой целлюлозы. Теоретические дифракционные картины для целлюлозы I и целлюлозы II на СиКα излучении, рассчитанные для разных величин ширины линий (от 0.1 до 5.0°) на половине высоты максимумов, представлены на рисунке 12 [53].



Рисунок 12 – Теоретические дифракционные картины для целлюлозы I (а) и целлюлозы II (b) [53]

Процесс регенерации целлюлозы ИЗ раствора происходит при добавлении кислоты в концентрированный медноаммиачный (т.е. содержащий сульфат водный меди гидроксид аммония) раствор. Самым И распространенным методом в настоящее время является метод растворения (ДMAA/LiCl) целлюлозы диметилацетамид/хлорид ЛИТИЯ [54]. В смеси основанный обработке Мерсеризация процесс, на целлюлозы концентрированным раствором NaOH: под действием щелочи свойства и структурное состояние целлюлозы изменяются.

В одной из первых работ по исследованию структуры целлюлозы II Andress [38] предложил элементарную ячейку, состоящую из двух молекул. Позднее было показано, что моноклинная ячейка целлюлозы II имеет размеры a=8.01, b=9.04, c=10.36 Å и угол моноклинности $\gamma=117.1^{\circ}$. Пространственная группа симметрии P2₁. Упаковка молекул антипараллельная [38].

На рисунке 13 сравнивается расположение целлобиозных фрагментов в моноклинных кристаллических решетках целлюлозы βI (антипараллельная модель) и целлюлозы II. При сохранении сингонии (моноклинная), пространственной группы симметрии P2₁ и антипараллельной ориентации

целлобиозных фрагментов в элементарных ячейках целлюлозы βI и целлюлозы II, они характеризуются различными значениями угла моноклинности γ (нестандартная установка) и длинами периодов **a** и **b** элементарной ячейки (Рисунок 13). Причина кроется в изменении характера водородных связей, что иллюстрируется рисунком 13в, г.



Рисунок 13 – Элементарные ячейки: а – целлюлозы βI; б – целлюлозы II и взаимная ориентация целлобиозных фрагментов в них; в, г – взаимное расположение глюкозных остатков в целлюлозе βI и целлюлозе II в проекции на плоскость **bc** [38]

Таким образом, при фазовом переходе целлюлоза I – целлюлоза II изменяется кристаллическая структура целлюлозы.

1.3 Аморфная составляющая целлюлозы. Результаты исследования

В аморфных материалах отсутствует дальний порядок, то есть отсутствует трансляционная симметрия в расположении образующих их частиц: атомов, ионов, молекул, а, следовательно, и периодическая пространственная решетка. Однако полностью неупорядоченной системой может быть только идеальный газ. Аморфные твердые тела характеризуются ближним порядком, то есть существованием вполне конкретной координации ближайших соседей. При этом взаимное расположение частиц обусловлено их химической природой и характером сил взаимодействия между ними. По этой причине длины связей частицы, находящейся в центре, с ближайшими

соседними частицами оказываются довольно жестко фиксированными. Поскольку в гораздо меньшей степени ограничиваются углы связей, то при удалении от центра частицы искажения накапливаются, и дальний порядок не возникает. Такой тип ближнего упорядочения называют дистанционным, а беспорядка [55]. В характер топологическим молекулярных некристаллических системах, наряду с дистанционным межмолекулярным ближним порядком, может наблюдаться разупорядочение (или упорядочение в случае исходного полного беспорядка) во взаимной ориентации молекул ориентационный межмолекулярный ближний порядок. Кроме того, следует помнить, что в молекулярных веществах может наблюдаться разупорядочение составляющих молекулу атомов или ионов, в результате чего возникает внутримолекулярный ближний порядок [56].

Для того чтобы определить структуру аморфного материала, необходимо, прежде всего, охарактеризовать ближний порядок. Наиболее важными характеристиками ближнего порядка являются тип и число ближайших соседей (первое координационное число) и их пространственное расположение около данной частицы. Среднее значение расстояния между рассматриваемым атомом (ионом, молекулой) и его ближайшими соседями называют радиусом первой координационной сферы. Угловое распределение первых соседей характеризуется величиной среднего значения угла связи. Радиус первой координационной сферы, первое координационное число и величина среднего угла связи определяют тип и форму координационного многогранника - геометрической фигуры, получающейся в результате соединения между собой прямыми линиями атомов (ионов, молекул), находящихся на первой координационной сфере. Однако структура аморфного твердого тела не определяется этими данными полностью и однозначно. Необходимо охарактеризовать ТИП связывания координационных многогранников между собой, найти дальность корреляции (согласованности) в расположении частиц, образующих аморфный материал, и воспроизвести характер их пространственного распределения [56].

Задачи получения сведений о структурном состоянии некристаллических материалов решаются методами рентгенографии с привлечением компьютерного моделирования атомных конфигураций [56].

В работе [57] были изучены образцы целлюлозы в исходном и аморфизированном состояниях. На рисунке 14 представлены рентгенограммы хлопка в исходном и аморфном состояниях.



Рисунок 14 – Рентгенограммы исходного (—) и аморфного хлопка (—) [57]

Авторы [57] считают, что области под дифракционными кривыми исходных и аморфных целлюлоз позволяют рассчитать СК. Для различных образцов целлюлозы может наблюдаться снижение степени кристалличности до значений около 20%. Так, при аморфизации микрокристаллической целлюлозы ее кристалличность уменьшается на 77%, а хлопковой целлюлозы – на 74%. Этот факт можно объяснить разрывами внутри- и межмолекулярных водородных связей, происходящих при фазовом переходе целлюлозы I в аморфную целлюлозу [57].

1.4 Исследования мерсеризованной, регенерированной и модифицированной целлюлозы

В настоящее время для получения материалов на основе целлюлозы, таких как вискозное волокно, пленки и мембраны обычно используют

модифицированную целлюлозу. Однако из-за своего строения целлюлоза является нерастворимым или только частично растворимым веществом в воде и в наиболее распространенных органических растворителях. Производные продукты могут быть получены при использовании ионных растворителей. Одним из методов растворения и формирования целлюлозы является процесс регенерации [58]: растворение целлюлозы I в ионном растворителе с последующим повторным осаждением при разведении водой.

1.4.1 Регенерированная целлюлоза

Одним из часто используемых методов является растворение целлюлозы в смеси диметилацетамид/хлорид лития (ДМАА/LiCl). В работе [54] установлено, что система ДМАА/LiCl является эффективной при растворении не только целлюлозы с высоким молекулярным весом, такой как бактериальная целлюлоза или хлопок, но и для растительной целлюлозы. В работе [54] смесь растворителя ДМАА и целлюлозы в соотношении 50:1 нагревали при температурах 120-170°C в масляной бане в течение одного часа. Затем в полученную смесь был добавлен хлорид лития (LiCl) (0,4%), и смесь нагревали до 110° в течение 20 минут. Далее методом диализа растворитель был удален из раствора. Конечный продукт был отделен центрифугированием.

На рисунке 15 А [54] представлены дифракционные картины, полученные методом рентгеновской дифракции для растительной целлюлозы. Максимумы, наблюдающиеся при углах рассеяния 14°, 16° и 22,6°, характерны для рентгенограммы целлюлозы βI. Характерные для рентгенограммы целлюлозы II линии при углах рассеяния 12° и 20° отсутствуют. СК исходной целлюлозы составляет 80%

Дифракционная картина природной растительной целлюлозы, регенерированной в среде ДМАА/LiCl (Рисунок 15В) диффузна, то есть регенерированная целлюлоза, в отличие от исходной, аморфна.

Аналогичные результаты были получены в [54] и для бактериальной целлюлозы.



Рисунок 15 – Кривые распределения интенсивности рассеяния растительной целлюлозы: природной (А) и регенерированной (В) [54]

Бактериальная целлюлоза полностью растворяется при концентрации 1% целлюлозы в растворителе ДМАА/LiCl [54].

Регенерированная целлюлоза является одним из наиболее гидрофильных полимеров. Угол смачивания для типичных пленок регенерированной целлюлозы (таких как целлофан) составляет значение близкое к 12°, что гораздо ниже значений для таких полимеров как метилметакрилат (57°), винилацетат (63°), нейлон (70°), этилен (94°), которые используются более широко [59]. Даже в сравнении с таким гидрофильным полимером, как поливиниловый спирт, имеющий большое количество гидроксильных групп на молекулу и низкое по сравнению с другими полимерами значение угла смачивания (36°), угол смачивания для пленок из регенерированной целлюлозы все равно оказывается втрое ниже. Стоит отметить, что угол смачивания пленок из крахмала составляет 41°. Возникает вопрос, почему регенерированная целлюлоза имеет значение угла смачивания меньше, чем у поливинилового спирта, который растворяется в воде, и крахмала, который тоже растворяется в воде и имеет такую же молекулярную формулу, как целлюлоза? Было показано, высокая смачиваемость полученных ЧТО регенерацией целлюлозных пленок – это результат более высокой плотности гидроксильных групп на поверхности целлюлозы [60]. Со структурной точки зрения этот факт анализируется в работе [61].

На рисунке 16 показаны рентгенограммы целлюлозной пленки и порошкового образца регенерированной целлюлозы.



Рисунок 16 – Дифрактограммы целлюлозной пленки (a) и порошкового образца регенерированной целлюлозы (b) [61]

Из рисунка 16 видно, что интенсивность пика (110) на рентгенограмме пленочного образца регенерированной целлюлозы гораздо выше, чем на рентгенограмме порошкового образца. Это означает, что плоскость (110) ориентирована параллельно поверхности пленки. Такая ориентация встречается, как правило, во всех пленочных регенерированных целлюлозах [61].

Многие экспериментальные факты показывают, что целлюлоза II хорошо взаимодействует с гидрофобными (неполярными) органическими растворителями. Можно сделать предположение, что целлюлоза II имеет гидрофобную природу.

Изменения в структуре целлюлозы приводят к изменению ее свойств. Набухшая гидратцеллюлоза проявляет по сравнению с природной целлюлозой бо́льшую физико-химическую и химическую активность. При образовании целлюлозы II уменьшается плотность и увеличивается общая внутренняя поверхность целлюлозы. В результате возрастает её сорбционная способность по отношению к влаге воздуха (гигроскопичность) и красителям (окрашиваемость), теплота смачивания, растворимость в 10%-ом растворе гидроксида натрия (у регенерированной целлюлозы) [62].
Гидрофобная природа целлюлозы II может быть объяснена на основе следующих экспериментальных фактов. Силиконовое масло и углеводороды диспергируются в воде в присутствии небольшого легко количества целлюлозы. Гидрофобные растворители, такие как гексан, толуол И дихлорметан остаются захваченными II целлюлозой даже после вакуумной сушки [61]. Эти факты говорят, что в целлюлозе должны существовать гидрофобные домены. Плоскость (110) довольно сильно отличается от плоскости $(1\overline{1}0)$, так как в плоскости (110) почти нет гидроксильных групп. На рисунке 17 показана элементарная ячейка целлюлозы II и модели плоскостей (110) и (110).



Рисунок 17 – Схематическое представление гидрофобной поверхности целлюлозы II [61]

В экваториальном направлении глюкопиранозного кольца целлюлоза является гидрофильной, т.к. гидроксильные группы кольца локализованы в экваториальных позициях. Аксиальное направление – гидрофобное, т.к. атомы водорода С-Н связей локализованы в аксиальном положении кольца (Рисунок 18).



Рисунок 18– Гидрофобные и гидрофильные части молекулы целлюлозы II [61]

Таким образом, гидрофобные свойства целлюлозы II могут быть объяснены ее структурной анизотропией.

1.4.2 Этилцеллюлоза

Большинство эфиров целлюлозы хорошо растворимы в воде и не токсичны. В производстве они используются в различных областях (Таблица 9).

Этилцеллюлоза (ЭЦ) (Рисунок 19) является важным и стабильным неионогенным алкиловым эфиром целлюлозы, который производится в промышленных масштабах для использования в качестве адгезивов и загустителей в растворах для различных применений, включая пищевые и фармацевтические продукты.

Сфера применения, производство	Нужные свойства
Керамика, строительство	Задержка воды, смазывающая способность
Косметика	Реологический контроль, эмульгирование, стабилизация пены
Пищевая промышленность	Загуститель, эмульгирование
Производство красок	Защитный коллоид, загуститель, суспендирующее средство
Производство бумаги	Пленкообразование, свойства клея
Фармакология	Пленкообразователь, стабилизатор

Таблица 9 – Применение неионогенных эфиров целлюлозы [1].



Рисунок 19 – Структура ЭЦ

ЭЦ устойчива к воздействию щелочей, как разбавленных, так и концентрированных, но чувствительна к действию кислот. Она впитывает очень мало воды из влажного воздуха или во время погружения в воду, и после высушивания структура этилцеллюлозы остается неизменной [63].

Из рентгенограммы этилцеллюлозы (Рисунок 20, кривая 1) следует, что ЭЦ характеризуется двумя кристаллическими рефлексами: при $2\theta = 7.8^{\circ}$, что соответствует межцепному расстоянию d1 = 11.3 Å, и при $2\theta = 20.3$, что соответствует внутрицепному расстоянию d2 = 4.4 Å [64].



Рисунок 20 – Рентгенограммы: этилцеллюлозы (1), полиэтилена низкой плотности ПЭНП (2), смеси этилцеллюлоза – ПЭНП (30:70 мас.%) (3) [64]

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 [65]. В частности, в настоящее время широко изучается система микрокапсул на основе ЭЦ, которые нужны для достижения пролонгированного высвобождения как лекарственных веществ [2, 3], так и удобрений [3], и защиты основного вещества от деградации [2, 3].

В последние годы внимание технологов привлекают проблемы создания полимерных композиционных материалов, способных к биоразложению под действием окружающей среды. Показано, что одним из наиболее эффективных и экономически выгодных способов является их получение путем смешения синтетических и природных полимеров. Одним из наиболее перспективных полимеров является ЭЦ [66].

40

1.5 Гидрогели на основе целлюлозы: методы синтеза, область применения, структура

Гель описывается как «мягкое» твердое вещество, подобное жидкости, которое имеет трехмерную структуру, состоящую из нескольких компонентов, таких как длинные полимеры (разновидности малых молекул) и большое количество растворителя. Эти трехмерные конденсированные материалы обычно физической образуются результате химической, В или супрамолекулярной сшивки. Физические характеристики геля больше похожи на характеристики жидкости, но эти субстанции рассматриваются как твердое вещество. В гелях полимерная сеть может быть физически или химически сшита. В случае физических гелей образование сети происходит из-за различных слабых взаимодействий, таких как запутывание полимерных цепей, водородных связей. Такие структуры обычно не являются стабильными, и они растворяются с течением времени, когда погружены в растворитель. Однако полимерные цепи также могут быть сшиты посредством химических реакций, приводящих к сильным ковалентным связям. Химически сшитая сеть намного более стабильна и не может быть растворена без разложения полимера. Поэтому химические обычно являются гели предпочтительными В большинстве областей применения. Полимерные гели содержат большое разнообразие различных полимерных компонентов, которые имеют бесчисленное множество промышленных применений.

Полимеры могут быть получены естественным путем (иногда их называют полимерами на биологической основе), и в этом случае наиболее представительной группой являются полисахариды. Их низкая токсичность и способность к биологическому разложению привлекает внимание исследователей к широкому применению природных полимеров. Полимер, полученный из природных источников, таких как хитозан, альгинат, декстран, тарч, лигнин, продемонстрировал превосходный пектин, целлюлоза, потенциал для биомедицины [67].

В свою очередь гидрогель (ГГ) содержит физически или химически сшитую трехмерную сетку из природных или синтетических блоков молекулярных структур, которые обладают способностью инкапсулировать чрезвычайно высокий процент воды по сравнению с их сухой массой. При этом способность удерживать воду и степень набухания можно регулировать путем сшивки блоков в гель-матрице. В результате физико-химические (пористость и гидрофильность) и механические (вязкоупругие) свойства гидрогелей можно варьировать в зависимости от области их применения [68].

В работе [69] исследовались гидрогели, полученные из смолотой в порошок сердцевины кенафа (однолетнее травянистое растение из семейства мальвовых, лубяное волокно которого используется для выделки мешковины) путем растворения его в растворителе NaOH / мочевина при -13°C. На рисунке 21 показаны рентгенограммы целлюлозы из смолотой в порошок сердцевины кенафа (КС-порошка) и гидрогеля КС. Дифракционные пики при $2\theta_{Cu} = 14,8^{\circ}$, 16,5° и 22,6° характерны для кристаллов целлюлозы I. Это отражения от плоскостей (110), (110) и (200). Отражения при $2\theta_{Cu} = 12,1^{\circ}$, 19,8° и 22,6° характерны для целлюлозы II.



Рисунок 21– Рентгеновские дифракционные картины от (а) КС порошка и (b) КС гидрогеля [69]

Таким образом, на рентгенограмме порошка сердцевины Кенафа наблюдаются линии целлюлозы I, тогда как на рентгенограмме гидрогеля кенафа присутствуют слабые линии целлюлозы II. Авторы [69] делают вывод,

что в процессе растворения кристаллическая структура целлюлозы I разрушается, целлюлоза становится аморфной, т. е. во время растворения в водном щелочном растворе меж- и внутрицепочечные водородные связи целлюлозы разрушаются. Степень кристалличности КС порошка, составляющая в исходном состоянии 64,8%, снижается до 19,3% после растворения и сшивки молекул для образования гидрогеля.

В работе [70] был получен и исследован гель β-циклодекстрин гидроксиэтилцеллюлоза-ибупрофен ((β) CDP-HEC / IBU). На дифрактограмме ибупрофена (IBU) (Рисунок 22а) наблюдаются отражения при углах 2θ_{Cu}, равных 6.10°, 16.67° и 22.32° и еще несколько незначительных по интенсивности линий.



Рисунок 22 – Рентгенограммы IBU (a), β -CDP/IBU (b) and gel-(β)CDP-HEC/IBU (c) [70]

На рентгенограммах образцов β-циклодекстрина, в который были инкапсулированы и солюбилизованы молекулы ибупрофена (Рисунок 22b) и геля β-циклодекстрин -гидроксиэтилцеллюлоза-ибупрофен (Рисунок 22c) нет узких линий, что свидетельствует об аморфной структуре образцов. Размытые максимумы наблюдаются при углах 2θ, равных 11.82° и 18.65° на рисунке 22b и при 11.30° и 18.89° на рисунке 22c. Авторы [70] отмечают, что этот результат согласуется с данными 1H-ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии.

В работе [71] фрактальная структура гелей исследовалась методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) [71]. Целлюлозные гели получали из целлюлозы в растворителе хлорид лития/ N, N-диметилацетамид (LiCl/DMAc), который является одной из наиболее эффективных систем растворителей для целлюлозы [71]. Он растворяет целлюлозу с высокой молекулярной массой при температуре окружающей среды без заметной деградации молекул. Это позволяет разрабатывать целлюлозные материалы, обладающие новыми функциональными возможностями и превосходными характеристиками. Целлюлозные гели образуются тогда, когда концентрация целлюлозы В растворе оказывается выше значения, при котором перекрываются молекулы целлюлозы. Было установлено [71], что гель, приготовленный с добавлением воды, оказывается мутным, а гель, полученный ионным обменом, бесцветен, прозрачен и оптически анизотропен. Картины малоуглового рассеяния растворов целлюлозы и гелей показали, что источником образования молекулярных агрегатов в гелях могут быть крупномасштабные колебания плотности молекулярных цепей в растворе. Кроме того, различия структуре гелей, имеющие В место И на макроскопическом, молекулярном уровнях, объясняются [71] И на разделением фаз и образованием молекулярных агрегатов размерами ~5Å. В геле, приготовленном с добавлением воды, возникают крупномасштабные колебания плотности целлюлозных цепей в растворе ДМАА/LiCl.

1.6 Построение моделей атомно-молекулярного строения целлюлозы методами компьютерного моделирования

Целлюлоза сложную имеет надмолекулярную для структуру, характеристики которой предлагались различные модели со складчатыми и выпрямленными цепями. В настоящее время используются две основные модели структурной организации целлюлозы с выпрямленными цепями: аморфно-кристаллической фибриллы $(AK\Phi)$ модель И модель кристаллической фибриллы с аморфным поверхностным слоем (КФАПС). Обе эти модели имеют слабые стороны, ограничивающие их использование для характеристики реальных целлюлозных материалов [72].

Модель АКФ не может объяснить наличие максимума на дифрактограмме декристаллизованой целлюлозы, различие в доступности «аморфных» областей для различных полярных жидкостей и их паров, многостадийность кинетики дейтерирования, множественность релаксационных переходов и ряд других явлений [72].

В свою очередь, модель КФАПС не согласуется с механическими свойствами целлюлозных волокон и не может объяснить падение степени поляризации при гидролизе, сопровождаемое распадом длинных волокон с образованием кристаллических наночастиц, а также многие другие свойства. Авторами [72] была предложена мезоморфно-кристаллическопаракристаллическая модель первичной (элементарной) фибриллы целлюлозы - МКФПС, включающая статистически чередующиеся вдоль фибриллы мезоморфные некристаллические домены И кристаллиты с паракристаллическим мономолекулярным поверхностным слоем. Дальнейшие улучшить исследования могут предложенную модель И расширить представления о структурной организации различных типов природных и модифицированых целлюлоз.

В работе [73] показано, что при растворении древесной целлюлозы в ДМАА/LiCl образуется гомогенная фаза и это определяет перспективу использования полученной модифицированной целлюлозы для разработки на ее основе функциональных материалов. Однако понимание взаимодействия между молекулами растворителя и целлюлозы на молекулярном уровне до сих пор не в полной мере достигнуто.

В [74] на основе анализа ИК-спектров был предложен механизм растворения целлюлозы в ДМАА/LiCl. Считается, что протоны гидроксильной группы целлюлозы образуют сильные водородные связи с ионом Cl⁻, в результате чего межмолекулярные водородные связи целлюлозы нарушаются. Одновременно пары ионов Li⁺ - Cl⁻ разделяются, и катионы Li⁺ сольватируются на свободных молекулах ДМАА, сохраняя электрический баланс. После этого целлюлозные цепи диспергируют на молекулярном уровне в системе растворителей с образованием гомогенного раствора.

В работе [75] методом молекулярного моделирования было изучено поведение растворителя ДМАА/LiCl при растворении целлюлозы. Авторы [75] установили, что ДМАА плохо растворяет как LiCl, так и целлюлозу. Как результат, молекулы ДМАА образуют устойчивые связи и с глюкозными остатками, и с растворенными молекулами LiCl. В отличие от ДМАА вода является хорошим растворителем для LiCl, но не растворяет целлюлозу, поэтому растворение целлюлозы при помощи молекул LiCl невозможно без участия воды. Небольшой размер иона Li⁺ позволяет ему взаимодействовать с мостиковым кислородом, что приводит к сближению соседних глюкозных остатков. Поэтому взаимодействие целлюлозы с ионом Li⁺ намного сильнее, чем с большим ионом Cl⁻. Следовательно, чем больше концентрация LiCl (чем больше ионов Li⁺), тем лучше растворяется целлюлоза. В работе [75] экспериментально было показано, что замена молекул ДМАА на другие молекулы приводит либо к ухудшению растворимости целлюлозы, либо к полной ее нерастворимости. По-видимому, хотя ДМАА растворяет ограниченное количество LiCl, взаимодействия между ионами лития и глюкозными остатками настолько сильные, что количества положительных и отрицательных ионов в растворе оказывается достаточно для развития процесса растворения целлюлозы.

Глава 2. Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных

2.1. Методика проведения эксперимента

Рентгенограммы были получены на дифрактометрах ДРОН-3М и ДРОН-3 в автоматическом режиме на излучениях Fe- и MoK_a. Регистрация рентгенограмм велась в двух геометриях: на отражение и на прохождение (просвет). На Fe-K_a дифрактограммы аморфно-кристаллических излучении образцов регистрировались с шагом 0.1° в области углов рассеяния от 2-х до 60° и с шагом 0.2° в области углов рассеяния от 60 до 145°. Интенсивности рассеяния аморфными образцами на излучении Мо
К $_{\alpha}$ регистрировались с шагом 0.2° в области углов рассеяния от 2 до 70° и с шагом 0.5° в области углов рассеяния от 70 до 145°. Рассеяние воздухом сводилось к минимуму тщательной коллимацией рассеянных лучей. Дифрактограмма падающих И каждого образца регистрировалась 2-3 раза на излучении Fe-K_a и не менее 10 раз на излучении MoK_a

2.2. Материалы для исследования

В таблице приведена информация об исследованных образцах и методе их получения.

Образец	Метод получения						
Ин	ститут Химии Коми НЦ УрО РАН.						
Порошковый лен.	Деструкция кислотами Льюиса природного льна.						
Регенерированный лен.	Регенерации из раствора LiCl в диметилацетомиде (ДМАА).						
Порошковая сульфатная	Деструкция кислотами Льюиса технической сульфатной						
целлюлоза.	беленой целлюлозы лиственных пород древесины.						
Регенерированная сульфатная целлюлоза.	Регенерации из раствора LiCl в диметилацетомиде (ДМАА).						
Хлопковая беленая целлюлоза	Варка в щелочи – отбелка в лаборатории диоксидом хлора.						
Порошковый хлопок.	Обработкой исходных и мерсеризованных образцов 10% раствором H ₂ SO ₄ , время обработки 120 мин. при температуре кипения.						
Мерсеризованный хлопок.	Обработка 18% раствором NaOH.						

Мерсеризованный	Обработка 10% раствором H ₂ SO ₄ при температуре						
порошковый хлопок.	кипения смеси.						
	Мерсеризация сульфатной хвойной целлюлозы в						
Этилцеллюлоза	18% растворе гидроксида натрия и последующая						
	обработка бромистым этилом в среде бензола.						
Институт Высоком	олекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург)						
Лиственная							
порошковая	кислотный гидролиз беленой лиственной целлюлозы						
лигноцеллюлоза							
Льняная порошковая							
лигноцеллюлоза	кислотный гидролиз льняной целлюлозы						
	растворение в системе ДМАА/LiCl при концентрации						
Гидрогель ПЦ льнян.и	целлюлозы 1-3 масс.%. Самоорганизация в этой						
лиственный влажные	системе в течение 3-7 суток, выделение новой						
	дисперсной фазы, промывка дистиллированной водой						
Гидрогель ПЦ листв.,							
лиофильно	лиофильная сушка ГГ листв.						
высушенный							
Гидрогель ПЦ льнян.,							
лиофильно	лиофильная сушка ГГ льнян.						
высушенный							
ПЦ – порошковая целлюлоза, ГГ – гидрогель							
Лиофильная сушка проводилась в 3 этапа; замораживание, первичная и							
вторичная сушка							

2.3. Методика обработки данных рентгенографического эксперимента аморфных материалов

В ходе рентгенографического эксперимента регистрируется интенсивность рассеяния I(20). Измерения производятся с постоянным шагом по углу во всем интервале углов рассеяния 20. Затем, для дальнейшей обработки экспериментальных данных необходимо перейти к масштабу длины дифракционного вектора s:

$$s = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda},\tag{1}$$

где 2θ - угол рассеяния, λ - длина волны используемого излучения.

Результаты нескольких съемок усредняются. Интенсивность рассеяния I_{изм.}(s), полученная из эксперимента, включает в себя интенсивность рассеяния

образцом (I(s)), воздухом ($I_{B.}(s)$) и собственный фон схемы регистрации (с.ф.). Интенсивность рассеяния воздухом $I_{B.}(s)$ измеряется в отсутствии образца [76].

Для случая геометрии на отражение и бесконечного толстого образца интенсивность рассеяния I(s) рассчитывается по формуле:

$$I(s) = I_{\text{M3M.}}(s) - \frac{1}{2}I_{\text{B.}}(s) - c. \phi., \qquad (2)$$

В случае тонкой пленки в геометрии на просвет (прохождение):

$$I(s) = I_{\text{M3M.}}(s) - I_{\text{B.}}(s) \exp\left(\frac{-\mu d}{\cos\theta}\right) - c. \phi., \qquad (3)$$

где I(s) – интенсивность рассеяния образцом, µ – линейный коэффициент поглощения, d – толщина образца.

В исправленные значения интенсивностей рассеяния I(s) вводились поправки на поляризацию излучения при рассеянии его кристалломмонохроматором и образцом и поглощение [56]. В экваториальной геометрии исследований при установке кристалла-монохроматора в падающих лучах поляризационный фактор имеет вид:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha}, \qquad (4)$$

где 2α – угол рассеяния кристаллом-монохроматором, установленным в падающих лучах, 2θ – угол рассеяния образцом.

Множитель поглощения A(20) для бесконечно толстого образца в случае геометрии на отражение имеет вид:

$$A(2\theta) = \frac{1}{2\mu},\tag{5}$$

в случае геометрии на просвет для тонкого образца:

$$A(2\theta) = t \exp(-\mu t), \tag{6}$$

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

Интенсивность рассеяния не должна зависеть от условий эксперимента, поэтому проводится нормировка кривой распределения интенсивности рассеяния: т.е. перевод экспериментальных значений интенсивности рассеяния из имп/с в электронные единицы. Интенсивность рассеяния с поправкой на рассеяние воздухом, поглощение и поляризацию записывается в виде: $I_0(s) = I(s)P^{-1}A^{-1}$. Исправленная на комптоновское рассеяние интенсивность $I_{0N}(s)$ в электронных единицах на формульную единицу соединения равна:

$$I_{ON}(s) = I_0(s)K_0 - \sum_j I_{kj}(s).$$
 (7)

Коэффициент нормировки K₀ определялся по площади под всей кривой распределения интенсивности рассеяния I(s) [56].

При исследовании аморфных образцов из кривых распределения интенсивности I_{0N}(s) рассчитываются:

кривые распределения интерференционной функции:

$$i(s) = I_{ON}(s) - \sum_{j} f_{j}^{2},$$
 (8)

где суммирование по j – суммирование по числу атомов в формульной единице, на которую произведена нормировка кривых интенсивности рассеяния. f_j – функция атомного рассеяния j-ой компоненты состава;

кривые распределения s-взвешенной интерференционной функции

$$H(s) = i(s) \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s), \qquad (9)$$

где α – коэффициент множителя затухания $\exp(-\alpha^2 s^2)$, обычно равный 0.1; g(s) фактор обострения, равный g(s) = $\frac{\sum_j f_j(s)}{\sum_j Z_j}$, Z_j – атомный номер j-го элемента.

Из кривых H(s) рассчитывались кривые распределения парных функций D(r), характеризующие распределение электронной плотности материала.

$$D(\mathbf{r}) = 2\pi^2 \mathbf{r} \rho_{\rm el} \sum_j Z_j + \int_0^{\rm Smax} H(\mathbf{s}) \sin(\mathbf{sr}) \, \mathrm{ds}, \tag{10}$$

 $\rho_{el}-$ величина средней электронной плотности материала, равная

$$\rho_{\rm el} = \frac{\rho}{M} \sum_{j=1}^{N_{\rm s}} z_j, \tag{11}$$

где ρ – плотность материала в г/см³; М – молекулярный вес в г; N_S – число атомов в формульной единице соединения.

Экспериментальная функция D(r) представляется в виде суммы парных функций P_{ij}(r):

$$D(\mathbf{r}) = \sum_{i} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(\mathbf{r}), \qquad (12)$$

где $N_{ij}-$ координационные числа, $r_{ij}-$ радиусы координационных сфер.

Ширина максимумов функций $P_{ij}(r)$, а также высота и положения сопровождающих основные максимумы пиков обрыва определяются значением s_{max} – верхнего предела интегрирования в (10). В реальных некристаллических материалах ширина максимума парной функции $P_{ij}(r)$ возрастает вследствие наличия дисперсии σ_{ij} межатомных расстояний относительно среднего значения r_{ij} , обусловленной как статическими, так и динамическими (тепловыми) смещениями атомов. Величину σ_{ij} называют размытием координационной сферы.

Для учета размытия координационных сфер вместо $P_{ij}(r)$ вводится эффективная функция $P'_{ij}(r)$, представляющая собой свертку парной функции $P_{ij}(r)$ с функцией распределения расстояний $G_{ij}(r,r_{ij})$. В качестве $G_{ij}(r,r_{ij})$ выбирают функцию, наиболее хорошо соответствующую форме максимумов кривой D(r). Наиболее часто используется функция Гаусса. В итоге получаем систему из п линейных относительно координационных чисел N_{ij} уравнений, где n - число точек на кривой D(r). Задавая значения r_{ij} в первом приближении, как положения максимумов кривой D(r), и подбирая σ_{ij} , N_{ij} рассчитываем методом наименыших квадратов (MHK) [56].

В дальнейшем в качестве исходных значений радиусов координационных сфер задаются значения r_{ij}, рассчитанные для кристаллических модификаций исследуемого материала.

В многокомпонентных материалах зачастую на одних и тех же по величине межатомных расстояниях могут находиться атомы разных сортов. В этих случаях разрешения кривых D(r), рассчитанных для аморфных материалов, недостаточно для раздельного расчета координационных чисел на данных сферах. В связи с этим, для проведения сравнения экспериментальных значений r_{ij} и N_{ij} с соответствующими величинами для кристаллов приходится для последних

рассчитывать значения радиусов координационных сфер и координационных чисел, объединяя координационные сферы. В случае, когда объединяются сферы, состоящие из пар атомов разного сорта (i, j; ik, jk), координационные числа для кристаллов необходимо пересчитывать согласно соотношению: $N_{ij} = N_{ikjk} \frac{Z_{ik}Z_{jk}}{Z_iZ_j}$, вытекающему из равенства площадей под максимумами кривых распределения парных функций [77]. Затем уточняются r_{ij} , а σ_{ij} подбираются методом последовательных приближений.

Величина q, характеризующая степень соответствия экспериментальной и рассчитанной по вычисленным значениям r_{ij} , N_{ij} и σ_{ij} , рассчитывалась следующим образом: находилось среднеквадратичное отклонение $\Delta D(r)$ в каждой точке кривой D(r), как:

$$\Delta D(r_k) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{k_{max}} [D_i(r_k) - D(r_k)]^2}{k_{max}(k_{max} - 1)}}$$
(13)

Затем:

$$q = \frac{\sum_{k=0}^{k_{max}} \Delta D(r_k)}{(k_{max} - k_{min}) + 1} * 100\%$$
(14)

Значения k_{min} и k_{max} (целые числа) ограничивают область подгонки кривых D_{подб.}(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.

В данной работе расчеты кривых D(r) и характеристик ближнего порядка (N_{ij}, r_{ij} и σ_{ij}) для модифицированных целлюлоз различного происхождения проводились по программам пакета «X-ray», реализованным на персональных ЭВМ. Параллельно с МНК расчетами координационных чисел был реализован расчет D(r) методом размывания кристаллической решетки. При этом использовались значения координационных чисел N_{ij}, рассчитанные для той кристаллической фазы, радиусы координационных сфер r_{ij} которой служили

исходными при расчете, а величины радиусов r_{ij} и размытий σ_{ij} те, которые были подобраны для достижения q не больше 3–5% [78].

2.4. Метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов

Метод полнопрофильного анализа был предложен голландским ученым Ритвельдом в 1969 г. [79].

В данной работе процедура уточнения характеристик структуры кристаллической составляющей целлюлозы проводилась с использованием программы «Метод Ритвельда» программного комплекса «PDWin – 4.0» НПО "Буревестник" [80].

Теоретически рассчитанный полный профиль рентгенограммы определяется двумя типами уточняемых параметров: структурными и профильными.

К числу профильных параметров относятся параметры, определяющие степень размытия (величину полуширины) и форму пика в зависимости от угла отражения, возможную асимметрию дифракционных максимумов, преимущественную ориентацию и смещение пиков, а также периоды и углы элементарной ячейки и коэффициенты полинома фона. К структурным параметрам относятся координаты атомов, изотропные или анизотропные тепловые факторы, коэффициенты заполнения (заселенность) позиций.

Первым этапом расчета является расчет положений дифракционных линий с индексами hkl – брэгтовских углов рассеяния $2\theta_{hkl}$, и интегральных интенсивностей линий I_{hkl}. Положения дифракционных линий рассчитываются, исходя из значений периодов и углов элементарной ячейки (a, b, c, α , β , γ) и индексов интерференций (hkl), определенных в процессе индицирования рентгенограммы исследуемого кристалла. Квадратичная форма для кристаллов любых сингоний записывается в виде:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4V_{\rm AY.}^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) (15)$$
$$V_{\rm AY.}^2 = a^2b^2c^2(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma) \quad (16)$$

- квадрат объема элементарной ячейки, $S_{11}=b^2c^2\sin^2\alpha$, $S_{22}=a^2c^2\sin^2\beta$, $S_{33}=a^2b^2\sin^2\gamma$, $S_{12}=abc^2$ (cos α cos β -cos γ), $S_{23}=a^2bc$ (cos β cos γ - cos α), $S_{13}=ab^2c$ (cos α cos γ -cos β).

Затем выполняется расчет теоретических значений интегральной интенсивности интерференционных линий с индексами hkl по формуле:

$$I_{kl} = |F_{hkl}|^2 L(2\theta) P(2\theta) A(2\theta) p_{hkl,}$$
(17)

где L(20)P(20)A(20) – произведение интегрального фактора (фактора Лоренца), поляризационного и геометрического факторов соответственно; p_{hkl} – фактор повторяемости; |F_{hkl}|²– структурный фактор [81].

При экваториальной геометрии исследований плоских образцов на дифрактометре фактор Лоренца определяется как:

$$L(2\theta) = \frac{1}{(\sin^2\theta\cos\theta)}.$$
 (18)

Фактор поляризации P(20) в схеме с монохроматизацией падающих лучей рассчитывается по формуле (4), фактор поглощения A(20) для модели бесконечно толстого образца в случае геометрии на отражение не зависит от угла рассеяния.

Фактор (или множитель) повторяемости p_{hkl}, равен числу атомных плоскостей в кристалле, принимающих участие в создании данного рефлекса на рентгенограмме, т.е. p_{hkl} равен числу семейств плоскостей, имеющих одинаковое межплоскостное расстояние и одинаковый структурный фактор.

Структурный фактор $|F_{hkl}|^2$ определяет зависимость интенсивности рассеяния от расположения атомов в элементарной ячейке и рассчитывается как квадрат модуля структурной амплитуды:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N_{at}} q_j f_j T_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)],$$
(19)

где q_j – заселенность соответствующей позиции в кристаллической решетке; T_j – тепловой множитель (фактор Дебая-Валлера); x_j,y_j,z_j – координаты атомов в долях периодов элементарной ячейки.

Влияние теплового движения атомов на интенсивность брэгговских отражений учитывается как изменение функции атомного рассеяния f_j: f_j·T_j – произведение функции атомного рассеяния f_i на тепловой множитель T_i:

$$T_{j} = \exp(-M_{j}), \qquad (20)$$

где

$$M_j = B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}.$$
 (21)

Для изотропных кристаллов $B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle$, где $\langle u_j^2 \rangle$ – средний квадрат тепловых смещений атома, занимающего j-ю позицию в элементарной ячейке. В случае целлюлозы, молекула которой состоит из легких элементов, величина B_j была принята равной двум для всех атомов.

По рассчитанным данным строится штрихдиаграмма – схематическое представление рентгенограммы в виде вертикальных линий (штрихов), высота которых равна относительной интенсивности отражений, а положения соответствуют брэгговским углам рассеяния 20_{hkl}.

Для получения профиля теоретической рентгенограммы, который можно было бы сравнивать с профилем экспериментальной, максимумы рассчитанной штрихдиаграммы размываются функцией, определяющей форму дифракционной линии и зависящей от угла рассеяния 20.

Для аппроксимации формы максимумов использовалась функция псевдо Войта pV(x), представляющая собой сумму функций Коши-Лоренца (L(x_i)) и Гаусса (G(x_i)) [81]:

$$pV(x_i) = \eta L(x_i) + (1 - \eta)G(x_i),$$
(22)

где η – величина, определяющая соотношение между функциями Лоренца и Гаусса и являющаяся уточняемым параметром. Параметр η может принимать значения от 0 до 1; х=2 θ_i – 2 θ_m , где 2 θ_i – текущий угол рассеяния на рентгенограмме; 2 θ_m – брэгговский угол, определяющий положение максимума (или центра тяжести) рентгеновской дифракционной линии с индексами hkl.

Общий вид функции Лоренца (Коши):

$$L_{\rm im} = \frac{1}{1 + 0.6366 \left(\frac{x_{\rm i}}{H_{\rm m}}\right)^2} \ . \tag{23}$$

Полуширина дифракционной линии H_m не является постоянной величиной, а зависит от брэгговских углов рассеяния, определяющих положения отражений на рентгенограмме. Квадрат полуширины рентгеновской дифракционной линии H_m^2 в случае аппроксимации ее контура функцией Лоренца определяется следующим выражением:

$$H_m^2 = Xtg\theta_m + \frac{Y}{\cos\theta_m},$$
 (24)

где Х, Ү – уточняемые параметры.

Функция Гаусса имеет вид:

$$G_{\rm im} = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_{\rm m}\sqrt{\pi}} \exp\left[-4\ln 2\frac{x_{\rm i}^2}{H_{\rm m}^2}\right].$$
(25)

В случае аппроксимации контура рентгеновской дифракционной линии функцией Гаусса квадрат ее полуширины H^2_m определяется выражением:

$$H_m^2 = Utg^2(2\theta_m) + Vtg(2\theta_m) + W,$$
(26)

где U, V, W – уточняемые параметры.

В каждой точке профиля теоретической рентгенограммы результирующая интенсивность вычисляется как сумма вкладов всех наблюдаемых на рентгенограмме линий и величины фона I^ф(i) в данной точке i [80-83]:

$$I^{T}(i) = sc \sum_{m=1}^{L} [I_{mp} p V_{im}(i) + I^{\phi}(i)], \qquad (27)$$

где I_m≡I_{hkl} – интенсивность m-го рефлекса рентгенограммы, имеющего индексы hkl, полученная при расчете штрихдиаграммы; sc – коэффициент приведения расчетной рентгенограммы к масштабу экспериментальной (масштабный фактор); pV_{im}(i) функция формы профиля рентгеновской линии.

Фон рентгенограммы, рассчитывается методом аппроксимации полиномом nn-ой степени (nn от 1 до 100) по формуле:

$$I^{T}(i) = \sum_{n=0}^{nn} a_{n} \left[\frac{2\theta_{i} - 2\theta_{bg}}{90} \right]^{nn}.$$
 (28)

Значения параметров полинома фона a_n уточняются в процессе работы программы. Угол $2\theta_{bg}$ соответствует началу координат для построения полинома фона.

Асимметрия рефлексов учитывается с помощью параметра асимметрии А_{hkl}, который определяется отношением левой половины полуширины пика к правой половине. В случае, когда пики симметричны, значение А_{hkl}=0.

Степень несовпадения экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм определяется с помощью факторов недостоверности (R-факторов), которые позволяют оценить, насколько уточненные данные соответствуют действительным значениям. В процессе уточнения рассчитываются четыре R – Профильный $(\mathbf{R}_{\mathbf{n}})$ И весовой профильный (R_{wn}) фактора. 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:

$$R_{p} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (I_{i}^{\vartheta} - I_{i}^{T})}{\sum_{i=1}^{N} I_{i}^{\vartheta}}; \quad R_{wp} = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_{i} (I_{i}^{\vartheta} - I_{i}^{T})^{2}}{\sum_{i=1}^{N} w_{i} (I_{i}^{\vartheta})^{2}}.$$
 (29)

Кроме того, рассчитывается ожидаемый R-фактор, который соответствует минимально возможному значению R в рамках достигнутой экспериментальной точности:

$$R_{e} = \left[\frac{N-P}{\sum_{i=1}^{N} w_{i}(I_{i}^{\beta})^{2}}\right]^{1/2},$$
(30)

а также критерий G ("goodness of fit") – характеризующий качество «подгонки»:

$$GofF = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i (I_i^{\beta} - I_i^{T})^2}{N - P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_e}\right)^2.$$
(31)

В формулах (29-31): w_i – вес точки, I^{\Im}_i – наблюдаемые интенсивности в каждой точке дифрактограммы, I^T_i – теоретические значения интенсивностей в каждой точке дифрактограммы (суммирование проводится по всем точкам

спектра), N – количество точек на дифрактограмме, Р – число уточняемых параметров.

В применении к целлюлозам теоретические рентгенограммы строятся по известным ИЗ литературы структурным параметрам для различных полиморфных модификаций, а максимально приблизить их профиль к экспериментальному удается путем последовательного уточнения коэффициента нормировки, коэффициентов полинома фона, периодов элементарной ячейки и параметров, описывающих ширину и форму отражений. Расчет контролируется значениям факторов недостоверности и повторяется до достижения ПО стабильного результата.

При расчетах профильных параметров рентгенограмм целлюлозы в силу большого размытия отражений необходимо подбирать стартовые значения параметров ширины линий методом проб и ошибок. Кроме того, учитывать вклад аморфной составляющей необходимо либо путем его вычитания в виде экспериментальной кривой, либо путем аппроксимации за счет подбора параметров полинома фона. Выбор модели строения целлюлозы осуществлялся, исходя из анализа значений простого (R_p) и весового (R_{wp}) профильных факторов недостоверности. Варианты результатов уточнения, для которых значения факторов недостоверности были наименьшими, считались соответствующими атомной структуре кристаллической составляющей реального целлюлозного объекта [78].

2.5. Расчет степени кристалличности по методу Руланда и расчет размеров областей когерентного рассеяния

Как уже неоднократно отмечалось [14], особенностью рентгенограмм целлюлоз различного происхождения является тот факт, что от кристаллической составляющей в эксперименте регистрируются только наиболее интенсивные отражения. Слабые рефлексы размываются и практически не выделяются на фоне диффузного рассеяния от аморфной компоненты. Те же отражения, которые регистрируются, очень сильно размыты.

58

Разработанные к настоящему моменту методики рентгеноструктурного анализа позволяют рассчитать и проанализировать структурные характеристики кристаллической составляющей: размеры и форму элементарных фибрилл (областей когерентного рассеяния, ОКР), периоды элементарной ячейки и угол моноклинности, а также оценить соответствие атомной структуры той или иной модели строения целлюлозы, а также степень кристалличности (СК) исследуемых объектов.

Степень кристалличности и размеры кристаллитов – это характеристики надмолекулярной структуры целлюлозы.

СК – это относительное содержание кристаллической компоненты в целлюлозе. Рассчитанная из рентгенографических данных СК характеризует долю регулярно упакованных молекул, совокупность которых обуславливает появление на дифракционной картине брэгтовских отражений, взятую по отношению к сумме регулярно упакованных и хаотически ориентированных молекул, рассеивающих излучение диффузно [81].

Необходимо отметить, что расчет СК методами рентгеновской дифракции задача нетривиальная. Причиной этого являются три момента:

Ограниченная величина углового интервала для расчета интегральных интенсивностей от кристаллической фазы.

Трудность выделения диффузного фона, соответствующего рассеянию аморфной составляющей целлюлозы, поскольку в этой же области наблюдаются брэгговские отражения от кристаллической составляющей.

В данной работе СК определялась модифицированным методом Руланда, позволяющим автоматизировать расчеты за счет использования ЭВМ и достаточно корректно выделить распределение интенсивности рассеяния аморфной составляющей. В работе [17] он описывается как метод определения фактической степени кристалличности.

Значения СК, определенные по модифицированному методу Руланда, считаются наиболее точными, поскольку, во-первых, в интенсивности рассеяния вводятся поправки на поляризацию и Лоренц-фактор, а использование ЭВМ позволяет корректно учитывать перекрывание соседних максимумов интенсивности.

При определении СК методом Руланда считается, что:

1) интегральная интенсивность диффузного рассеяния пропорциональна содержанию аморфной составляющей целлюлозы;

2) суммарная интегральная интенсивность отражений от кристаллической фазы, наблюдающихся в той же угловой области, пропорциональна содержанию кристаллической составляющей целлюлозы.

СК рассчитывалась по следующей формуле:

$$CK = \frac{I_{o 6 \text{ II}, -I_{a \text{ MOP}} \phi.}}{I_{o 6 \text{ II}, }} * 100\%,$$
(32)

где I_{общ.} – суммарная интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной компонентами: I_{общ.} = (I_{кр}.+I _{аморф.}); I_{аморф.} – интегральная интенсивность рассеяния аморфной составляющей. При расчете СК контуры отражений аппроксимировались функцией Гаусса.

Важной структурной характеристикой кристаллической фазы целлюлозных объектов являются размеры областей когерентного рассеяния. ОКР – это некая характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновские лучи когерентно и независимо от других таких же областей. Известно, что дифракционных линий ширина рентгеновских зависит OT размеров кристаллитов, чаще называемых 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.

ОКР является экспериментально измеримой величиной, соответствие её размеров размерам области кристалличности (блока, кристаллита) зависит от того, насколько близка модель к реальной ситуации [84]. В рамках кинематической теории рассеяния корректно из ширины отражений от кристаллической фазы определяются размеры ОКР меньшие 1000 Å.

Связь между шириной отражения β_{hkl} и размером ОКР D_{hkl} (hkl - индексы отражений на рентгенограмме, с точностью до постоянного множителя соответствующие миллеровским индексам отражающих плоскостей) определяется формулой Шеррера [67]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}},\tag{33}$$

здесь D_{hkl} – размер ОКР; k – константа, зависящая от формы ОКР, которая при неизвестной форме принимается равной единице; β_{hkl} – интегральная ширина линии; λ – длина волны рентгеновского излучения; θ_{hkl} – брэгговский угол. Индексы Миллера определяют положение системы отражающих плоскостей относительно начала координат элементарной ячейки кристалла. Интегральная ширина линии по величине близка к ширине на половине высоты, поэтому ее часто называют полушириной.

При расчете размеров ОКР рассматривались два приближения: контуры отражений аппроксимировались как функцией Гаусса: $I(x)=exp(-\alpha^2 x^2)$, так и функцией Коши $I(x) = \frac{1}{1-\gamma^2 x^2}$. Здесь $x = 2|\theta_i - \theta_{hkl}|$. В качестве эталонов использовались образцы отожженных металлов меди и алюминия. Полученные для эталонов зависимости ширины линий от отношения $\sin\theta/\lambda$ экстраполировались к малым углам скольжения.

2.6. Расчет дифракционной картины малыми кластерами (модель Дебая)

Согласно данной модели, объект исследований состоит из совокупности одинаковых конфигураций атомов, хаотически ориентированных друг относительно друга.

Кривые распределения интенсивности рассеяния для такой модели рассчитывались по модифицированной формуле Дебая:

$$I(s) = \frac{1}{N_f} \left[\sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{i=1}^{N_{max}} (f_{pi}^* f_{qi} + f_{pi} f_{qi}^*) N_{pqr_i} \frac{\sin(sr_i)}{sr_i} \exp(0.5\varepsilon_i^2 s^2) \right]$$
(34)

где первое слагаемое в квадратной скобке – распределение интенсивности рассеяния всеми атомами кластера, имеющее место в том случае, когда нет интерференционных соотношений (кривая независимого рассеяния); во втором

слагаемом суммируются интерференционные эффекты; f_{pi} , f_{qi} - функции атомного рассеяния пары атомов сорта р и q, находящихся на расстоянии r_i ; N_{max} – число различных межатомных расстояний r_i ; ϵ_i – дисперсия межатомных расстояний r_i ; N – число атомов в кластере; N_{pqr_i} - число атомных пар сортов р и q в кластере, находящихся на одном и том же среднем расстоянии r_i друг от друга.

Из кривых распределения I(s), рассчитанных по формуле (34), для сравнения с экспериментом по формулам (9,10) рассчитывались кривые распределения s-взвешенной интерференционной функции H(s) и парных функций D(r).

2.7. Визуализация структуры кристаллов (программа Mercury)

Для построения изображения пространственного расположения атомов использовалась программа Mercury [85]. Программа строит изображение групп базисных атомов. Данную группу можно размножить согласно законам симметрии пространственных групп. В построенной модели структуры можно измерить межатомные расстояния, углы связи и торсионные углы. Выделяя атом, можно выявить все контакты этого атома, тем самым достраивая структуру. Информация обо всех указанных выше величинах выводится в виде таблиц. Кроме того, можно построить дифракционную картину для различных длин волн падающего излучения и в различных диапазонах углов рассеяния.

2.8 Фурье-преобразование

Наличие ложных пиков на кривой распределения парных функций D(r) в области до первого максимума может быть связано с неточным положением образца при съемке или с микропоглощением в образце. Эффективным методом выявления и устранения ошибок эксперимента является метод обратного Фурье-преобразования. Он заключается в том, что из экспериментальной кривой D(r), ложные пики на которой устранены, рассчитывается кривая $H_F(s)$ по формуле:

$$H_{\rm F}(s) = \int_0^{r_{\rm max}} \left[D(r) - 2\pi^2 r \rho_{\rm el} \sum_{j=1}^m Z_j \right] \sin(sr) \, dr, \tag{35}$$

Сравнение $H_F(s)$ с H(s) экспериментальной позволяет проанализировать ошибки эксперимента. Следует отметить, что при расчете $H_F(s)$ по формуле (35) необходимо использовать D(r), рассчитанную из экспериментальной кривой до r_{max} не менее, чем до 20Å.

После анализа ошибок эксперимента из исправленных кривых распределения s-взвешенной интерференционной функции рассеяния H_F(s) рассчитывались кривые распределения парных функций D_F(r):

$$D_{F}(r) = 2\pi^{2} r \rho_{el} \sum_{j=1}^{m} Z_{j} + \int_{s_{min}}^{s_{max}} H_{F}(s) \sin(sr) \, ds,$$
(36)

Если ошибки в кривых H(s) обусловлены случайными ошибками эксперимента, значения характеристик ближнего порядка, рассчитанные из $D_F(r)$ и D(r) практически совпадают.

2.9 Методика построения компьютерных моделей

В работах [86, 87] исходные модели для построения атомной структуры мерсеризованных модифицированных двумя способами (эпихлоргидрином в среде бензола и бромистым этилом в среде бензола) образцов целлюлозы собой представляли одиночную целлюлозную цепочку ИЗ десяти целлобиозных остатков. Было установлено, что модель, построенная из одиночных цепочек целлюлозы, недостаточно корректно описывает структуру аморфной целлюлозы, полученной модификацией целлюлозы II. Поэтому в настоящей работе исходная модель представляла собой кластер, полученный трансляцией в направлениях координатных осей элементарной ячейки целлюлозы II, в состав которой входят два антипараллельно ориентированных целлобиозных остатка. Значения периодов ячейки: a = 8.01 Å, b = 9.04 Å, c = 10.36 Å и угол моноклинности $\gamma = 117.1^{\circ}$ [38]. Таким путем в области ближнего упорядочения на начальном этапе моделирования сохраняется взаимное расположение соседних цепочек, характерное для целлюлозы II.

Оптимизация и релаксация моделей проводилась с помощью программы НурегChem8. Для минимизации энергии кластера был выбран метод MM+, являющийся базовым в программе HyperChem8 [88-90]. Метод ММ+ силового поля является усовершенствованной версией ММ2, разработанный авторами [91-93] 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 [94] была доказана адекватность применения силовых полей группы ММ+ к построению компьютерных моделей целлобиозы. Как отмечается в [95], ММ+ сравнительно редко используется для конформационного анализа углеводородов, тем не менее, при его применении получен ряд положительных результатов.

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

Кроме полученных трансляцией элементарной ячейки моделей кластеров, были построены модели, в которых целлюлозные цепочки были деформированы путем закручивания их вокруг оси с. Каждая цепочка разбивалась на целое число фрагментов, в состав которых входило целое число глюкозных остатков. Поворот каждого участка производился таким образом, чтобы первый и последний участок цепочки составляли заданный угол. Угол разворота можно было варьировать от 30° до 360° с шагом 30°. Подобная модель структуры реализуется в тринитроцеллюлозе [96].

Второй возможный тип деформации цепочек [10], который также был реализован, при построении моделей, – это возможность изгиба их на следующие радиусы кривизны 15 Å, 20 Å, 25 Å, 30 Å, 40 Å, 200 Å.

При построении модели регенерированной целлюлозы учитывалась также возможность деформации кластеров при растворении целлюлозы II в ДМАА/LiCl: в полученный на предварительном этапе моделирования кластер размещались случайным образом молекулы ДМАА. После геометрической оптимизации системы молекулы ДМАА удалялись из нее.

Адекватность моделей контролировалась по совпадению рассчитанных для них модифицированным методом Дебая по формуле (34) кривых распределения

интенсивности рассеяния $I_{mod}(s)$, s-взвешенных интерференционных функций $H_{mod}(s)$ и функций радиального распределения $W_{mod}(r)$ с соответствующими функциями, рассчитанными из рентгенографического эксперимента.

По значениям интенсивностей рассеяния рассчитывался профильный фактор недостоверности:

$$R_{pm} = \frac{\sum_{k} |I_{exp}(s) - I_{mod}(s)|_{k}}{\sum_{i} I_{modk}(s)}$$
(37).

В формуле (37) суммирование по k – это суммирование интенсивностей рассеяния во всех точках кривых распределения.

Функции радиального распределения W(r), характеризующие вероятность распределения атомов по расстояниям, рассчитываются как W(r) = $\frac{D(r)}{D_0(r)}$ и W_{mod}(r) = $\frac{D_{mod}(r)}{D_{0mod}(r)}$ из эксперимента и для модели соответственно. Кривые распределения парных функций для моделей D_{mod}(r) рассчитывались по формуле (10) из H_{mod}(s).

Необходимость использования W(r) вместо D(r) при сравнении результатов эксперимента с расчетами для кластеров связана с тем, что экспериментальная кривая D(r) осциллирует около прямой линии D₀(r) = $2\pi^2 \rho_e r \sum_j Z_j$ (Рисунок 23а), наклон которой определяется постоянным значением средней электронной плотности. Кривая D_{mod}(r), рассчитанная для модели, осциллирует около параболической кривой (Рисунок 236), что обусловлено малыми размерами модельного кластера [56]. Вид кривой W(r) не зависит от различия D_{mod}(r) и D₀(r), рассчитанных для моделей и эксперимента соответственно.



Рисунок 23 – Кривые распределения парных функций D(r) (—) и $D_0(r)$ (—), рассчитанные из эксперимента (а) и для модели ограниченного объема (б)

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

3.1 Анализ рентгенограмм

На рисунке 24 представлены экспериментально полученные кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) образцами целлюлозы различного происхождения. На рентгенограммах исходной целлюлозы приведены теоретически рассчитанные рентгенограммы моноклинной фазы целлюлозы βI и указаны индексы основных отражений.

Как уже неоднократно отмечалось [38], особенностью рентгенограмм происхождения факт, целлюлозы различного является TOT что OT кристаллической составляющей в эксперименте регистрируются только наиболее интенсивные отражения. Слабые рефлексы размываются И практически не выделяются на фоне диффузного рассеяния от аморфной компоненты, а отражения, которые регистрируются, очень сильно размыты.

Как видно из картин рассеяния, представленных на рисунке 24, рентгенограммы образцов исходной и порошковой целлюлозы, полученной из различного сырья, подобны. На всех картинах рассеяния наблюдаются отражения, которые соответствуют наиболее интенсивным линиям фазы целлюлозы βI, что соответствует теоретическим моделям (Рисунок 12a) [53] и литературным данным (Рисунок 7) [7].

Разрешение отражений (110) и (110) наилучшее на рентгенограммах хлопка (Рисунок 24, Ів, ІІв), льна в исходном состоянии (Рисунок 24, Іб) и лиственной целлюлозы в порошковой форме (Рисунок 24, ІІд).

Рентгенограммы хвойной целлюлозы в исходной и порошковой форме практически совпадают (Рисунок 24, Іг), как и в работе [7] (Рисунок 7). Рентгенограмма лигноцеллюлозы отличается от всех остальных рентгенограмм, представленных на рисунке 24, наличием слабого диффузного отражения, максимум которого находится под углом рассеяния ~ 8° (Рисунок 24, ІІд).

Отражение (004) выражено наиболее четко на рентгенограммах хлопковой и хвойной целлюлозы.

Как известно, целлюлоза анизотропна [46], и ее рентгенограммы, отснятые на просвет (прохождение, Рисунок 25), резко отличаются от рентгенограмм, полученных на отражение (Рисунок 24).

На рентгенограммах образцов, отснятых в геометрии на прохождение, положения основных максимумов соответствуют положениям, характерным для целлюлозы βІ. Изменения в распределении интенсивностей выражаются в следующем: значительно возрастает интенсивность отражения (004), что согласуется с данными работы [13] (Рисунок 8). Следует отметить, что из ширины отражения (004) рассчитывается длина элементарной фибриллы целлюлозы. Кроме того, на линии (200) рентгенограммы, отснятой на просвет, наблюдается перегиб со стороны малых углов, что является результатом возрастания интенсивности отражения (102) целлюлозы βІ. Направление [102] составляет угол ~21° с направлением оси фибриллы.



Рисунок 24 – Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) исходной (I) и порошковой хлопковой целлюлозы (II) в геометрии на отражение: а) лиственная; б) льняная, в) хлопковая; г) хвойная и д) порошковая лигноцеллюлоза

68



Рисунок 25 – Рентгенограммы целлюлозы, отснятые в геометрии на прохождение: а) лиственной; б) льняной; в) лигноцеллюлозы; г) хвойной

Таким образом, рентгенограммы исследованных образцов исходной и порошковой целлюлозы, полученных из различных природных источников соответствуют рентгенограмме целлюлозы I. Различия в дифракционных картинах сводятся к различию в размытии дифракционных максимумов.

3.2 Результаты определения кристаллографических характеристик и моделей структуры методом Ритвельда

Из литературных данных известно, что целлюлоза I может кристаллизоваться в двух сингониях: αI триклинная и βI моноклинная [38]. В свою очередь, структура целлюлозы βI может быть описана тремя вариантами моделей, характеризующихся различным взаимным расположением углового и центрального целлобиозных фрагментов в элементарной ячейке [38]: антипараллельное, параллельное up и параллельное down, что определяет и взаимное расположение соседних молекул.

69

В таблице 10 приведены результаты расчета кристаллографических характеристик (периодов **a**, **b**, **c** и угла моноклинности γ элементарной ячейки) лиственной сульфатной целлюлозы (ЛС), целлюлозы природного льна (Л), исходного хлопка (Х), и синтезированных из них порошковых образцов, а также хвойной (ХВ) целлюлозы и порошковой лигноцеллюлозы (ЛГ), методом полнопрофильного анализа.

Таблица 10 – Кристаллографические характеристики образцов целлюлозы. V – объем элементарной ячейки. В скобках указана погрешность в последнем знаке.

ЛС исх.	ЛС пор.	Лисх.	Л пор.	Хисх.	Х пор.	XB	ЛГ			
βΙ										
7.983(5)	7.946(1)	7.857(1)	7.874(1)	7.922(2)	7.932(2)	7.887(2)	7.856(3)			
8.03(2)	8.01(3)	8.125(5)	8.137(4)	8.166(6)	8.177(6)	7.986(9)	8.130(1)			
10.35(1)	10.37(1)	10.39(1)	10.30(8)	10.37(1)	10.37(1)	10.35(2)	10.30(2)			
95.7(1)	95.4(3)	96.9(1)	96.7(9)	96.3(2)	96.1(1)	96.2(2)	95.8(3)			
661.(2)	659.(1)	661.(1)	656.(2)	667.(2)	669.(1)	648.(2)	655.(3)			
ле исх. ле пор. лисх. лиор. лисх. лиор. лисх. лиор. лисх. лиор. ли ли										
7.49	8.57	4.57	6.52	8.7	7.0	8.42	10.5			
5.33	5.88	3.60	5.35	8.6	6.0	6.12	7.7			
	ЛС исх. 7.983(5) 8.03(2) 10.35(1) 95.7(1) 661.(2) 7.49 5.33	ЛС исх. ЛС пор. 7.983(5) 7.946(1) 8.03(2) 8.01(3) 10.35(1) 10.37(1) 95.7(1) 95.4(3) 661.(2) 659.(1) 7.49 8.57 5.33 5.88	ЛС исх. ЛС пор. Л исх. 7.983(5) 7.946(1) 7.857(1) 8.03(2) 8.01(3) 8.125(5) 10.35(1) 10.37(1) 10.39(1) 95.7(1) 95.4(3) 96.9(1) 661.(2) 659.(1) 661.(1) Факторы 7.49 8.57 4.57 5.33 5.88 3.60	ЛС исх. ЛС пор. Л исх. Л пор. β 7.983(5) 7.946(1) 7.857(1) 7.874(1) 8.03(2) 8.01(3) 8.125(5) 8.137(4) 10.35(1) 10.37(1) 10.39(1) 10.30(8) 95.7(1) 95.4(3) 96.9(1) 96.7(9) 661.(2) 659.(1) 661.(1) 656.(2) Факторы недостор 7.49 8.57 4.57 6.52 5.33 5.88 3.60 5.35	ЛС исх. ЛС пор. Л исх. Л пор. Х исх. βI 7.983(5) 7.946(1) 7.857(1) 7.874(1) 7.922(2) 8.03(2) 8.01(3) 8.125(5) 8.137(4) 8.166(6) 10.35(1) 10.37(1) 10.39(1) 10.30(8) 10.37(1) 95.7(1) 95.4(3) 96.9(1) 96.7(9) 96.3(2) 661.(2) 659.(1) 661.(1) 656.(2) 667.(2) Факторы недостоверности 7.49 8.57 4.57 6.52 8.7 5.33 5.88 3.60 5.35 8.6		ЛС исх. ЛС пор. Л исх. Л пор. Х исх. Х пор. XB 7.983(5) 7.946(1) 7.857(1) 7.874(1) 7.922(2) 7.932(2) 7.887(2) 8.03(2) 8.01(3) 8.125(5) 8.137(4) 8.166(6) 8.177(6) 7.986(9) 10.35(1) 10.37(1) 10.39(1) 10.30(8) 10.37(1) 10.35(2) 95.7(1) 95.4(3) 96.9(1) 96.7(9) 96.3(2) 96.1(1) 96.2(2) 661.(2) 659.(1) 661.(1) 656.(2) 667.(2) 669.(1) 648.(2) Факторы недостоверности 7.49 8.57 4.57 6.52 8.7 7.0 8.42 5.33 5.88 3.60 5.35 8.6 6.0 6.12			

В одном и том же фазовом состоянии исследуемые образцы обладают различными по размеру вдоль осей **a** и **b** и величине угла моноклинности элементарными ячейками (Таблица 10): период **a** минимален для образцов целлюлозы льна, а период **b** – для лиственной сульфатной целлюлозы. Угол моноклинности минимален для образцов лиственной сульфатной целлюлозы.

Период **a** лиственной целлюлозы уменьшается при переходе в порошковую форму, а значения периодов **a** и **b** у льна и хлопка при переходе в порошковую форму возрастают, при этом угол моноклинности γ изменятся в пределах погрешности. Объемы элементарных ячеек хлопка и сульфатной целлюлозы изменяются в пределах погрешности. Минимальный объем элементарной ячейки наблюдается у образца порошкового льна.

Для всех исследуемых образцов минимальные значения факторов недостоверности имели место для использования в качестве входных данных координат атомов в элементарной ячейке фазы целлюлозы βI с антипараллельным расположением молекул.

Рассчитанные из эксперимента для исследуемых образцов лиственной целлюлозы значения периодов **a** и **b** и объем элементарной ячейки меньше, чем соответствующие данные, полученные в работе [46]. Это может быть связано различными лиственными породами, как С ИЗ которых синтезировались целлюлозы, так И деталями технологии с синтеза. Кристаллографические характеристики, рассчитанные для образцов хлопка и льна, согласуются с теоретическими значениями для фазы целлюлозы I с антипараллельным расположением молекул и с литературными данными, приведенными в таблице 7.

3.3 Степень кристалличности и размеры областей когерентного рассеяния

В таблице 11 представлены результаты расчета размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и степени кристалличности (СК) из рентгенограмм, отснятых на излучении FeK α в геометрии на отражение. СК были рассчитаны модифицированным методом Руланда (ф-ла 32). В первом столбце Таблицы 11 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}.

Таблица 11 – Характеристики надмолекулярной структуры сульфатной лиственной целлюлозы, природного льна и хлопковой целлюлозы.

Поликоноро		ЛС	исх.	ЛС пор.		Ли	ICX.	Л пор.		X	ICX.	Х пор.	
целл	олоза	Целлюлоза ВІ											
C	K	72%		74%		75%		70%		83%		86%	
Разме	р ОКР	D,Å		D,Å		D,Å		D,Å		D,Å		D,Å	
[hkl]	(hkl)	g	k	g	k	g	k	g	k	g	k	g	k
110	$1\overline{1}0$	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
010	020												
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
$\Delta CK = \pm 5\%; \qquad \Delta D_{hkl} = \pm 5 \text{\AA}$													

СК как исходных, так и порошковых образцов лиственной и льняной целлюлозы лежит в области 70÷75%. СК хлопковой целлюлозы на 10% выше

(Таблица 11). Величина степени кристалличности хлопковой целлюлозы, согласуется с литературными данными [1] и [7], представленными в таблице 4.

Согласно [84], размер ОКР, который рассчитывается из ширины брэгговского отражения, – это размер, измеряемый в направлении нормали [hkl] к отражающим плоскостям с соответствующими индексами (hkl).

Соответствующие направления показаны на рисунке 26.



Рисунок 26 – Элементарная ячейка моноклинной целлюлозы βI и кристаллографические направления, в которых рассчитывались размеры ОКР

Расчет размеров ОКР (D_{hkl},Å) производился в двух предельных приближениях: Гаусса (g) и Коши (k) (Таблица 11). Как известно, истинное значение размера ОКР лежит между значениями, рассчитанными в рамках данных приближений. Считается, что для сравнительного анализа следует использовать средние значения.

На рисунке 27 представлены схемы поперечных сечений лиственной, льняной и хлопковой целлюлозы, построенных по значениям (D_g + D_k) /2.



Рисунок 27 – Схемы, характеризующие форму поперечного сечения элементарных фибрилл лиственной (а), льняной (б) и хлопковой (в) целлюлозы: (—) в исходном состоянии; (—)в порошковом состоянии
Поперечные сечения элементарных фибрилл лиственной и хлопковой целлюлозы, показанные на рисунках 27 а и в, сжаты в направлении $[1\overline{1}0]$. Форма поперечного сечения элементарной фибриллы льняной целлюлозы наиболее близка к правильной, а его площадь наибольшая. При переходе в порошковое состояние размеры и формы поперечных сечений элементарных фибрилл лиственной и льняной целлюлозы практически не изменяются (Таблица 11, рисунок 27а, б). У хлопковой целлюлозы наблюдается заметное (на 36%) возрастание размера поперечного сечения элементарной фибриллы в направлении [110] (Таблица 11, рисунок 27 в).

При переходе исходной хлопковой целлюлозы в порошковую форму длина элементарных фибрилл увеличивается в направлении [102], составляющем угол ~ 21° с осью фибриллы.

Как было показано в [14] для получения полной информации об исследуемом образце необходимо иметь расчеты, полученные как в геометрии на отражение, так и на прохождение.

В таблице 12 сравниваются значения СК и размеров ОКР, рассчитанные из рентгенограмм лиственной и льняной целлюлозы, полученных в геометриях на отражение и просвет. В геометрии на просвет (прохождение) регистрируются отражения от плоскостей, перпендикулярных поверхности образца, а в геометрии на отражение – от плоскостей, параллельных поверхности образца.

Из таблицы 12 следует, что степени кристалличности, рассчитанные из рентгенограмм, полученных в геометриях на отражение и просвет, одинаковы.

Таблица	12 –	Характеристики	надмолекулярной	структуры	сульфатной
лиственн	ой целлн	олозы и целлюлоз	вы льна в порошков	ой форме, ра	ассчитанные
из рентге	нограмм	, отснятых в геом	етрии на отражение	е и просвет.	

Целл	ілюлоза ЛС		пор. ЛО		ЛС пор.		Л пор.		Л пор.	
геом	геометрия		отражение		просвет		кение	просвет		
C	K	72%		69	69%		%	70%		
Разме	р ОКР	D	Å,	D	Å,	D,Å		D	Å,	
[hkl]	(hkl)	g	k	g	k	g	k	g	k	
$1\overline{1}0$	110	30	34	27	28	30	34	31	33	
110	110	36	40	56	64	36	40	56	63	
102	102	54	62	74	95	56	74	73	86	
100	200	43	50	43	48	31	33	31	33	
001	004	38	43	76 90		38	44	76	90	
$\Delta CK = \pm 5\%; \qquad \Delta D_{hkl} = \pm 5 \text{\AA}$										

Размеры ОКР обоих объектов для направлений [110] и [100] (более длинной диагонали базисной плоскости элементарной ячейки и направления оси **x** соответственно) не зависят от ориентации образца относительно падающих лучей. Вдоль направления более короткой диагонали базисной плоскости элементарной ячейки [110] размер ОКР, рассчитанный из рентгенограмм лиственной и льняной целлюлозы, отснятых в геометрии на прохождение, выше ~ на 50%. Размеры ОКР, рассчитанные из рентгенограмм как лиственной, так и льняной целлюлозы, отснятых в геометрии на прохождение, в направлении [001] выше в два раза. Длина элементарных фибрилл лиственной и льняной порошковой целлюлозы одинакова (Таблица 12).

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

Как было сказано выше, второй наиболее распространенной формой целлюлозы является целлюлоза II [38,46]. Она синтезируется двумя способами: мерсеризацией и регенерацией [46].

В данном разделе приведены результаты исследования структурного состояния модифицированных образцов целлюлозы (лиственной, льняной и лигноцеллюлозы) регенерированных в растворе диметилацетамида/LiCl (ДМАА/LiCl); сульфатной хвойной беленой целлюлозы, мерсеризованной в 18% растворе гидроксида натрия и затем модифицированной бромистым этилом в среде бензола и мерсеризованной целлюлозы хлопка.

Рентгенограммы всех исследованных образцов мерсеризованной целлюлозы резко отличаются от рентгенограмм исходной целлюлозы ВІ (Рисунок 24), соответствуя теоретической рентгенограмме целлюлозы II (Рисунок 28 а - в) и кривым рассеяния, приведенным в работе [53] и на рисунке 12b. Тем не менее, характер распределения интенсивности рассеяния на рентгенограммах целлюлозы, полученной мерсеризацией целлюлозы различных природных источников, свидетельствует 0 TOM, что надмолекулярная структура целлюлозы II в них различна.

После процесса регенерации лиственной и льняной целлюлозы в растворе LiCl и диметилацетомида кривая распределения интенсивности рассеяния (Рисунок 28г) становится диффузной. На рентгенограмме регенерированной лиственной целлюлозы наблюдается один асимметричный диффузный максимум при s \approx 1.9Å⁻¹. Следовательно, регенерация лиственной целлюлозы приводит к ее аморфизации. На рентгенограмме регенерированной целлюлозы льна диффузный максимум наблюдается в той же области углов рассеяния, что и на рентгенограмме регенерированной лиственной целлюлозы (Рисунок 28г), но он гораздо менее интенсивный, и на его фоне видны слабые отражения от кристаллических включений. Вид кривых распределения интенсивности рассеяния образцами регенерированной целлюлозы подобен

таковым, приведенным в работе [54] для образцов регенерированной растительной и бактериальной целлюлозы.

Особенностью рентгенограмм регенерированной целлюлозы, приведенных как на рисунке 28, так и в работе [54], является сдвиг диффузного максимума в сторону больших углов рассеяния по сравнению с рентгенограммами мерсеризованной целлюлозы (см. рисунок 15 А, В). Одной из причин такого смещения может быть присутствие в структуре образцов целлюлозы воды: картины рассеяния образцов хлопковой целлюлозы и бисульфитной целлюлозы до и после набухания образцов в воде приведены в работе [104]. Как и для исследуемых регенерированных образцов (Рисунок 28г), так и для образцов целлюлозы, набухших в воде [104], характерна картина рассеяния с резко возрастающим диффузным фоном (по сравнению с картинами рассеяния исходными образцами) И уменьшенными интенсивностями брэгговских отражений: сохраняются только следы от основных отражений.



Рисунок 28 – Рентгенограммы образцов целлюлозы: а) мерсеризованной хлопковой: (—) исходной; (—) порошковой; б) мерсеризованной хвойной; в) лиственной: (—) мерсеризованной; (—) регенерированной; г) регенерированной: (—) лиственной; (—) льняной. На рисунках а, в, г приведена рассчитанная теоретически рентгенограмма целлюлозы II

Таким образом, рентгенограммы мерсеризованной целлюлозы соответствуют фазе целлюлозы II, а рентгенограммы регенерированной целлюлозы диффузны. Регенерация льняной целлюлозы приводит к образованию аморфной фазы со следами нанокристаллов целлюлозы II. Расчеты размеров нанокристаллов из ширины слабых отражений (110), (020) показали, что они составляют 70 ÷ 90Å и 80 ÷ 105Å соответственно.

Фазовый переход целлюлозы I в целлюлозу II происходит за счет изменения взаимной ориентации цепочек целлюлозы относительно друг друга: происходит поворот одной цепочки относительно другой вокруг оси с на угол порядка 22 градусов. Это приводит к возрастанию угла моноклинности γ и периода **b** элементарной ячейки целлюлозы βI. Значения **a**, **b**, **c** и γ указаны в таблице 13.

Таблица 13 – Кристаллографические характеристики мерсеризованных образцов целлюлозы.

Крист. хар-ки	Хлопок исх.	Хлопок пор.	Хвойная беленная целлюлоза						
		Целлюлоза II							
a,Å	8.159	8.066	8.11						
b ,Å	9.228	9.086	9.19						
c,Å	10.37	10.31	10.34						
γ, °	118.4	117.6	117.7						
(Факторы недостоверности								
Rwp(%)	7.8	7.1	4.8						
Rp(%)	5.25	5.0	3.7						

Результаты расчета характеристик надмолекулярной структуры мерсеризованных образцов хлопка, исходных и порошковых, приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Степень кристалличности (СК) и размеры кристаллитов, рассчитанные из рентгенограмм мерсеризованных исходных (МХ) и порошковых (МХ пор) образцов хлопка, отснятых в геометрии на отражение

Целлі	юлоза	Μ	Х	MX	пор.		
		П	Целлюлоза II				
C	K	55	%	80%			
Разме	D	Å,	D,Å				
[hkl]	(hkl)	g	k	g	k		
110	110	43	47	53	60		
110	110	54	61	72	85		
010	010 020		39	43	48		

СК хлопковой целлюлозы возрастает от 55 до 80% при переходе в порошковую форму.

В порошковой форме мерсеризованного хлопка, размеры ОКР в направлениях [110], [110] и [010], характеризующие поперечное сечение элементарной фибриллы, возрастают (Таблица 14, Рисунок 29). При этом форма поперечного сечения элементарных фибрилл практически не изменяется.



Рисунок 29 – Схемы, характеризующие форму поперечного сечения элементарных фибрилл мерсеризованного хлопка: 1– в исходном состоянии; 2 – в порошковом состоянии

Полученную мерсеризацией целлюлозу II используют для синтеза на ее основе модифицированной целлюлозы. Соответствующие рентгенограммы приведены на рисунке 30 а.



Рисунок 30 – Рентгенограммы целлюлозы: а) мерсеризованная беленая хвойная целлюлоза: исходная (—) и модифицированная бромистым этилом в среде бензола (—); б) высушенный в лабораторных условиях (—) и набухший (—) гидрогель на основе лиственной целлюлозы; в) лиофильно высушенный гидрогель на основе лиственной целлюлозы в сравнении с рассчитанной теоретически рентгенограммой целлюлозы II

Положения максимумов на рентгенограмме мерсеризованной хвойной (Рисунок соответствует теоретической целлюлозы 30a) таковым на После модификации рентгенограмме целлюлозы II. мерсеризованной хвойной беленой бромистым бензола целлюлозы этилом В среде рентгенограмма изменяется (Рисунок 30а): на месте первого и третьего максимумов остаются только перегибы, но появляется максимум при 20 ге ~ 10°. Таким образом, после модификации хвойной мерсеризованной целлюлозы бромистым этилом в среде бензола образуется аморфный продукт с сохраняющимися остатками целлюлозы II.

Исходными для получения гидрогелей являются образцы лиственной небелёной целлюлозы (1), с содержание лигнина 1.1%, и

79

лигниноцеллюлозного порошка (2), полученного из целлюлозы льна, с содержанием лигнина 0.3%.

Рентгенограммы данных образцов представляют собой типичные картины рассеяния, характерные для образцов целлюлозы β1, полученной из различного исходного сырья (Рисунки 24, 25).

В таблице 15 приведены значения СК и размеры кристаллитов, рассчитанные для образцов лиственной небелёной целлюлозы (1), с содержание лигнина 1.1%, и лигниноцеллюлозного порошка на основе целлюлозы льна (2) с содержанием лигнина 0.3%. Видно, что СК льняной целлюлозы выше в среднем на 10%, чем СК лиственной.

Длина элементарных фибрилл кристаллитов, у которых ось с перпендикулярна поверхности образца (геометрия на просвет), для льняной целлюлозы почти втрое больше, чем для лиственной. Длина элементарных фибрилл кристаллитов, у которых ось с параллельна поверхности образца (геометрия на просвет), у льняной целлюлозы больше, чем у лиственной, в 1.7 раза.

Таблица 15 Степень кристалличности (СК) и размеры кристаллитов, рассчитанные из рентгенограмм образцов 1 и 2, отснятых в геометрии на отражение и просвет

<u>№</u> об	разца		1			2			
геоме	геометрия (отражение		просвет		жение	просвет	
C	K	74	74%		79%		6%	87%	
Разме	р ОКР	D,	Å,	D	,Å	Ľ) ,Å	D,Å	
[hkl]	(hkl)	g	k	g	k	g	k	g	k
110	110	30	34	31	34	54	66	43	51
110	110	55	67	55	67	54	66	54	67
102	102	44	52	55	67	56	70	55	68
100	200	44	51	44	51	74	98	55	67
001	004	33	33 37 78		103	79	104	123	188
	ΔD_h	$kl = \pm 2$	5Å						

На рисунке 31 представлена схема поперечного сечения лигноцеллюлозы на основе лиственного (Рисунок 31а) и льняного сырья (Рисунок 31б).



Рисунок 31 – Схемы, характеризующие форму поперечного сечения элементарных фибрилл лиственной (а) и льняной (б) лигноцеллюлозы

Форма поперечного сечения элементарных фибрилл лиственной лигноцеллюлозы (Рисунок 31а) похожа на форму поперечного сечения элементарных фибрилл лиственной сульфатной целлюлозы (Рисунок 27а). У обоих образцов значения D_{hkl} в направлениях (200) и (110) заметно больше, чем в направлении (110). Степень кристалличности лиственной целлюлозы и лиственной лигноцеллюлозы совпадают в пределах погрешности (Таблицы 11 и 15 соответственно).

Форма поперечного сечения элементарных фибрилл лигноцеллюлозы на основе льняной целлюлозы (Рисунок 31б), как и форма поперечного сечения элементарных фибрилл льна (Рисунок 27б), не вытянута вдоль направления (110). Следует отметить, что значение площади поперечного сечения элементарной фибриллы для данного образца максимально по сравнению с аналогичными данными для всех остальных рассмотренных в работе образцов целлюлозы βІ.

Таким образом, из проанализированных в главах 3, 4 результатов исследования надмолекулясрной структуры образцов целлюлозы βI, полученной из различного сырья, наибольшее значение СК имеют хлопковая целлюлоза и лигноцеллюлоза на основе льна ~ 86%.

81

Заметное возрастание СК и площади поперечного сечения элементарных фибрилл при переходе из исходного состояния в порошковое наблюдается только у мерсеризованной хлопковой целлюлозы.

Значения СК, рассчитанные из рентгенограмм, отснятых в геометрии на просвет и отражение, для всех исследованных образцов совпадают в пределах погрешности.

Особенностью, характерной практически для всех исследованных ранее (как следует из литературных данных) и в настоящей работе образцов целлюлозы βI, является тот факт, что интенсивное и узкое отражение (004) наблюдается именно на рентгенограммах, отснятых в геометрии на прохождение. Следовательно, максимальную длину элементарной фибриллы вдоль направления [001], совпадающего с направлением оси фибриллы, можно оценить только из рентгенограмм, полученных в геометрии на прохождение. Как для сульфатной лиственной, так и для целлюлозы льна в порошковом состоянии длины элементарных фибрилл, рассчитанные вдоль направления оси [001] лежат в диапазоне от 75 до 90Å.

Набухшие и высушенные обоими способами (в лабораторных условиях и лиофильно) гидрогели дают диффузную дифракционную картину (Рисунки 30б, в), характерную для аморфных материалов. Картина рассеяния набухших гидрогелей смещена в сторону бо́льших углов рассеяния по сравнению с таковой для сухого гидрогеля (Рисунок 30б). Поскольку гидрогели являются супернабухшими системами, такие изменения дифракционной картины обусловлены наличием значительного количества воды в образцах.

Глава 5. Ближний порядок в регенерированной лиственной целлюлозе.

Рентгенограммы регенерированных образцов, отснятых в геометрии на просвет и отражение, совпадают после введения поправки на поглощение, т.е. образцы изотропны. Следовательно, можно применять метод Финбака – Уоррена к исследованию структуры данных материалов.

На рисунке 32 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния I(s) (в электронных единицах), рассчитанные из них s-взвешеннные интерференционные функции H(s) и функции радиального распределения W(r).



Рисунок 32 – Кривые распределения: интенсивности I(s), интерференционная функция H(s) и функция радиального распределения W(r) для образцов регенерированной сульфатной лиственной целлюлозы

Для сглаживания кривой H(s) в области s > 6Å⁻¹ и анализа влияния ошибок эксперимента, применялся метод обратного Фурье преобразования, в ходе которого рассчитывались кривые $H_F(s)$ и $D_F(r)$.

На рисунке 33 представлены кривые распределения s-взвешенной интерференционной функции H(s), рассчитанной для образцов регенерированной лиственной целлюлозы, и H_F(s) - s-взвешенной интерференционной функции, сглаженные обратным Фурье-преобразованием.



Рисунок 33 – s-взвешенные интерференционные функции регенерированной лиственной целлюлозы: (—) H(s); (—) H_F(s)

В таблице 16 приведены результаты расчета характеристик ближнего порядка: радиусы координационных сфер r_{ij}, и координационные числа N_{ij} регенерированной сульфатной лиственной целлюлозы и теоретически рассчитанные значения для целлюлозы II.

Таблица 16 – Радиусы и размытия координационных сфер, координационные числа регенерированной лиственной целлюлозы в сравнении с теоретически рассчитанными значениями для кристаллической целлюлозы II.

тип сферы	r _{ij} ,Å	r _{ij} (теор.),Å	N _{ij} , ат.	N _{ij} (теор.), ат.	σ _{ij} ,Å			
CO1	1.42	1.41	1.0	1.1	0.20			
CC1	1.55	1.54	1.5	1.6	0.05			
CO2	2.40	2.41	3.1	3.9	0.18			
001	2.86	2.86	4.6	4.2	0.15			
002	3.28	3.29	6.1	0.9	0.20			
CO3	3.63	3.66	3.3	4.7	0.14			
CC2	3.79	3.85	1.4	1.0	0.10			
CO4	3.96	3.96	4.7	1.9	0.15			
$\Delta r_{ii} = \pm 0.01 \text{ Å}, \ \Delta N_{ij} = \pm 0.1 \text{ at.}$								

При близких значениях радиусов совпадение в координационных числах, рассчитанных из D(r) для регенерированных образцов, с данными для кристаллов целлюлозы II отсутствует (Таблица 16).

На рисунке 34 представлены экспериментальные и подбираемые, то есть рассчитанные из значений радиусов r_{ij} и размытий координационных сфер и координационных чисел N_{ij}, найденных МНК, кривые D(r). Степень соответствия данных кривых составляет 21%. Одна из причин такого

расхождения состоит в том, что в аморфном состоянии происходит изменение взаимной ориентации и длины цепочек целлюлозы.



Рисунок 34 – Кривая распределения парных функций регенерированной лиственной целлюлозы: экспериментальная кривая (—); подобранная (—)

Из рисунка 34 следует, что основное различие между подбираемой и экспериментальной кривыми D(r) наблюдается в области значений r_{ij} ~ 1.9Å. Теоретический расчет показывает, что в структуре целлюлозы II нет пар атомов с межатомными расстояниями, близкими к 1.9Å. В работе [97] было высказано предположение, что в ходе процесса растворения целлюлозы, атомы водорода в гидроксильных группах замещаются атомами растворителя.

Кроме того, как указывалось выше, заметное смещение диффузного максимума регенерированной в ДМАА/LiCl целлюлозы в сторону больших углов рассеяния (Рисунок 28 а, б) позволяет предположить наличие в ней либо воды, либо искажений, вызванных молекулами растворителя.

Так как рентгеновский эксперимент дает одномерную информацию о структуре аморфных материалов: радиусы и размытия координационных сфер координационные числа, то конкретное И расположение атомов в пространстве можно установить только результате построения В компьютерных моделей. В частности, в работе [98] было показано, что хорошим способом для исследования организации целлюлозных цепочек в материале является молекулярное моделирование. Рассмотренная в работе [98] аморфная целлюлоза была сгенерирована и изучена с использованием метода молекулярной динамики, смоделированные микроструктуры оказались механически стабильны.

В данной работе исходная модель представляла собой кластер целлюлозы II, полученный пятикратной трансляцией элементарной ячейки (две цепочки) со значениями периодов [38]: $\mathbf{a} = 8.01$ Å, $\mathbf{b} = 9.04$ Å, $\mathbf{c} = 10.36$ Å и угол моноклинности $\gamma = 117.1$ (Рисунок 35).



Рисунок 35 – Исходная модель на основе целлюлозы II

На рисунке 36 сравниваются интерференционные функции H(s), рассчитанные из эксперимента для исследуемого образца и модели, представленной на рисунке 35.



Рисунок 36 – s-взвешенные интерференционные функции H(s), рассчитанные из эксперимента для образца регенерированной целлюлозы (—) и методом Дебая для представленной на рисунке 35 модели целлюлозы II (—)

Качественно кривые распределения H(s) для исследуемого образца и теоретической модели целлюлозы II подобны, но осцилляции на теоретической кривой до 10Å⁻¹ более узкие и, как следствие, более интенсивные по высоте. Уменьшения остроты осцилляций можно достичь, вводя искажения в исходную модель [78].

В работе [100] с помощью атомного силового микроскопа была изучена структура микрофибрилл целлюлозы, полученных из зеленых водорослей. Было показано [100], что у исследуемого образца есть участки, в которых наблюдаемые волокна скручены. Как правило, такие области встречались с интервалом приблизительно 700 нм вдоль оси микрофибриллы, и во всех случаях были скручены по часовой стрелке. Поэтому в данной работе была принята попытка деформировать волокна модели целлюлозы путем скручивания.

Серия моделей была получена путем «закручивания» вокруг оси с цепочек в интервале углов от 30° до 360° с шагом 30° по методике, изложенной в разделе 2.9. Каждая «закрученная» цепочка была изогнута на следующие радиусы кривизны 15, 20, 25, 30, 40, 200 Å.

Расчет оптимальной структуры всей системы, при которой полная энергия и ее градиент минимальны, проводился методом Полака-Рибьера, релаксация проводилась с помощью метода молекулярной динамики.

Наименьшее значение Rp (0.25) имело место для модели «закрученной» на 120° и изогнутой по радиусу 15Å.





Соответствующие кривые H(s), W(r) и модель структуры представлены на рисунке 38.



Рисунок 38– Кривые распределения: интерференционных функций H(s) (а) и функций W(r) (б) для образцов регенерированной целлюлозы (—) в сравнении с таковыми для представленной на рисунке модели (—)

На кривых W(r) (Рисунок 38б), рассчитанных для модели и эксперимента, наблюдается соответствие в положении и интенсивности основного максимума и в положении последующих трех пиков. Совпадение H(s) с экспериментом по-прежнему является неудовлетворительным.

В работе [97] исследовался процесс регенерации бактериальной и нативной целлюлоз в смеси ДМАА/LiCl. Анализируя результаты эксперимента, авторы предположили, что атомы лития могут замещать атомы водорода в ОН связях.

Исходя из этого предположения, нами были построены модели, содержащие различную концентрацию атомов Li. Модель, содержащая четыре атома Li на формульную единицу целлюлозы, представлена на рисунке 39.

88



Рисунок 39 – Модель с пятью трансляциями целлюлозы II и атомами Li, замещающими водород в ОН группах (C₆O₅H₆Li₄)

На рисунке 40 сравниваются результаты расчета для модели, представленной на рисунке 39, в сравнении с экспериментальными данными для образца регенерированной целлюлозы.



Рисунок 40 – s-взвешенные интерференционные функции H(s) для образцов регенерированной целлюлозы (—) в сравнении с таковыми для модели, представленной на рисунке 39 (—)

Далее модель, представленная на рисунке 39, была «деформирована» и наименьше значение фактора Rp оказалось для модели «закрученной» на 120° вокруг оси с и «изогнутой» по радиусу 15Å (Рисунок 41). Оно составляло значение 0.18.



Рисунок 41 – Кривые распределения: интерференционных функций H(s) (а) и функций радиального распределения W(r) (б) для образцов регенерированной целлюлозы (—) в сравнении с таковыми для модели, представленной на данном рисунке (—)

Из рисунка 41 видно, что, как и в предыдущем случае, кривые H(s) и W(r) подобны, но есть ряд отличий. Максимумы на кривой H(s), рассчитанной для модели (Рисунок 41a), начиная с 6Å^{-1} приблизились к значениям, наблюдаемым на экспериментальной кривой, но увеличилось расхождение кривых до 5Å^{-1} .

Исходя из условий получения регенерированной целлюлозы, было предложено внести в модель с пятью трансляциями целлюлозы II (Рисунок 39) молекул ДМАА $(C_4H_9NO).$ Структурная формула ДМАА двенадцать работе [97], 42 приведена на рисунке представлена В молекула диметилацетамида, построенная с помощью программы HyperChem8.

90



Рисунок 42- Молекула диметилацетамида

На рисунке 43 представлена модель, в которой элементарная ячейка целлюлозы II транслирована вдоль оси с 5 раз, а 4 атома водорода замещены на атомы лития (C₆O₅H₆Li₄), и 12-ю молекулами ДМАА (C₄H₉NO).



Рисунок 43 – Модель с пятью трансляциями целлюлозы II и 12-ю молекулами ДМАА

На рисунке 44 сравниваются кривые H(s) рассчитанные для исследуемого образца и модели целлюлозы II, представленной на рисунке 43.



Рисунок 44 – S-взвешенные интерференционные функции H(s) для образцов, регенерированной целлюлозы (—) в сравнении с таковыми, рассчитанными для модели (Рисунок 43) (—)

Далее модель, представленная на рисунке 43, была деформирована: угол «закручивания» 120°, радиус «изгиба» 200Å (Рисунок 46в). Расхождение H(s), рассчитанной для данной модели, с экспериментальной привело к значению Rp = 0.27.

На рисунке 45 сравниваются соответствующие результаты расчета для модели целлюлозы, представленной на рисунке.



Рисунок 45 – s-взвешенные интерференционные функции H(s) (a) и функции W(r) (б) для образцов, регенерированной целлюлозы (—) в сравнении с таковыми для модели, представленной на данном рисунке, (в) (—)

Из рисунка 45 видно, что добавление в систему молекул ДМАА приводит к смещению максимумов на кривой H(s) в области s от 2 до 7Å⁻¹. При моделировании системы целлюлозы и ДМАА, было обнаружено, что при попадании молекул ДМАА внутрь цепочки, происходит разбухание цепочки в данной области. Разбухание приводит к результатам расчета, которые лучше согласуются с экспериментом.

Таким образом, на данном этапе построения модели было установлено, что деформация целлюлозных цепочек приводит к тому, что рассчитанные для моделей H(s) и W(r) лучше согласуются с экспериментом. Установлено также, что при малых радиусах окружности, по которой изогнута ось целлюлозных цепочек, наблюдается лучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных для моделей кривых H(s).

С учетом этого, была построена следующая модель:

Элементарная ячейка целлюлозы II была транслирована вдоль оси с пять раз. Полученная модель была «закручена» на 120° и «изогнута» по радиусу 10Å. Из полученной модели была создана система, показанная на рисунке 46.



Рисунок 46– Модель с цепочками, «закрученными» на 120° и «изогнутыми» на 10Å

Цепочки целлюлозы II (Рисунок 39), были деформированы молекулами ДМАА, как показано на рисунке 47.



Рисунок 47– Модель сдвоенных цепочек, искаженных за счет внедрения молекул ДМАА

Затем деформированные цепочки (Рисунок 46, 47) были помещены в один кластер (Рисунок 48) с добавлением молекул воды и отрелаксированы с помощью метода молекулярной динамики.



Рисунок 48- Итоговый кластер для образца регенерированной целлюлозы



Рисунок 49 – Кривые распределения: интерференционных функций H(s) (a), функций радиального распределения W(r) (б) и парных функций D(r) (в) для образцов, регенерированной целлюлозы (—) в сравнении с таковыми, рассчитанными для модели целлюлозы, показанной на рисунке 48 (—)

Соответствующие кривые I(s) представлены на рисунке 50. Профильный фактор недостоверности составляет значение 0.08, что является наименьшим значением для проанализированных моделей. Рассчитанная для модели кривая H(s) (Рисунок 49a) наилучшим образом повторяет экспериментальную кривую.



Рисунок 50 – Кривая распределения I(s) для образцов регенерированной целлюлозы (—) в сравнении с I(s), рассчитанной для модели, представленной на рисунке 48 (—)

Формульная единица кластера, представленного на рисунке 48, $C_6O_{6.68}H_{11.93}Li_{1.52}$. Так как этот состав отличается от состава $C_6O_5H_{10}$, на

95

который экспериментальная кривая рассеяния была нормирована до построения модели, то была выполнена нормировка на новый состав, и вновь были рассчитаны характеристики ближнего порядка.

В таблице 17 приведены результаты расчета характеристик ближнего порядка: радиусы r_{ij}, координационные числа N_{ij} регенерированной лиственной целлюлозы из экспериментальной D(r), построенной с учетом новой формульной единицы, в сравнении с соответствующими данными, полученными путем анализа расположения атомов в модельном кластере.

Таблица 17. Радиусы r_{ij} и размытия σ_{ij} координационных сфер, координационные числа N_{ij}, рассчитанные из нормированных на новый состав экспериментальных интенсивностей для регенерированной сульфатной целлюлозы, в сравнении с ответствующими данными для модели, приведенной на рисунке 49

тип сферы	ЭК	спериме	НТ	расчет для модели				
тип сферы	r _{ij} , Å N _{ij} , ат.		σ_{ij} , Å	r _{ij} (кр), Å	N _{ij} (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			
$\Delta r_{ij} = \pm 0.01 \text{ Å}, \Delta N_{ij} = \pm 0.1 \text{ at.}$								

Расположение атомов в пределах целлобиозного кольца сохраняется. В последующих сферах наблюдаются завышенные значения N_{ij} для модели (Рисунок 48), что свидетельствует о вкладе неучтенных дальнейших расстояний до атомов Li.



Рисунок 51 – Фрагмент кластера, представленного на рисунке 48, с указанными межатомными расстояниями в Å

На рисунке 52 представлены экспериментальные и подбираемые кривые D(r). Степень подгонки данных кривых составляет значение 0.007.



Рисунок 52 – Кривые распределения парных функций регенерированной сульфатной лиственной целлюлозы: экспериментальная (—); подобранная (—)

97

Из рисунка 52, видно, что подбираемая кривая D(r) практически совпадает с экспериментальной, нормированной на формульную единицу $C_6O_{6.68}H_{11.93}Li_{1.52}$, а сфера OLi (при r = 1.94Å) и есть та сфера, которая не наблюдалась при расчете, выполненном без учета наличия лития в регенерированной целлюлозе (Рисунок 34).

Таким образом, атомно-молекулярная структура аморфной целлюлозы, полученной регенерацией из раствора ДМАА/LiCl, описывается кластером (Рисунок 48), состоящим из четырех двойных деформированных цепочек целлюлозы II. В деформированных моделях атомы в целлобиозном кольце сохраняют свои положение, в последующих координационных сферах проявляются связи с атомами Li и влияние деформации цепочек.

Глава 6. Ближний порядок в этилцеллюлозе

В данном разделе изучалось структурное состояние сульфатной хвойной беленой целлюлозы, мерсеризованной в 18% растворе гидроксида натрия и затем модифицированной бромистым этилом в среде бензола (ЭЦ). Мерсеризованная целлюлоза представляет собой целлюлозу II. Из сравнения рентгенограмм, приведенных на рисунке 53, видно, что происходит резкое изменение дифракционной картины, полученной от модифицированной целлюлозы II.



исходная мерсеризованная (—), модифицированная бромистым этилом в среде бензола (—), теоретически рассчитанная рентгенограмма целлюлозы II (—)

После модификации мерсеризованной хвойной беленой целлюлозы бромистым этилом в среде бензола рентгенограмма изменяется: на месте первого и третьего максимумов остаются только перегибы, но появляется максимум при $2\theta_{\rm Fe} \sim 10^{\circ}$, которого нет на теоретической рентгенограмме. Положение этого отражения отвечает запрещенному в структуре целлюлозы II отражению (010).

Известно [101, 102], что структура этилцеллюлозы отличается от структуры целлюлозы II тем, что некоторые гидроксильные группы заменены этоксильными группами (OC₂H₅) (Рисунок 54).



Рисунок 54 – Модель молекулярного фрагмента этилцеллюлозы, где $R = C_2 H_5$

Сравнение рентгенограммы этилцеллюлозы с содержанием этоксильных групп 14.5%, приведенной на рисунке 53, с рентгенограммой, представленной в работе [102] для этилцеллюлозы с содержанием этоксильных групп 48%, показывает, что в последнем случае интенсивность максимума при $2\theta_{Fe} \sim 10^{\circ}$ резко возрастает по сравнению интенсивностью максимума, положение которого совпадает с линией (010), запрещенной для целлюлозы II. Кроме того, отсутствуют перегибы в области линий (110) и (020) на рентгенограмме целлюлозы II.

Результаты расчета характеристик ближнего порядка: радиусов и размытий координационных сфер (КС) и координационных чисел, приведены в таблице 18 в сопоставлении с соответствующими данными для целлюлозы II. На рисунке 55 представлены экспериментальная и рассчитанная по МНК значениям координационных чисел и подобранным значениям радиусов и размытий координационных сфер кривые D(r) и D(r)_{МНК}.



Рисунок 55 – Экспериментальная D(r) (—) и рассчитанная D(r)_{МНК} (—) кривые распределения парных функций этилцеллюлозы

Таблица	18.	Радиусы	r _{ij} ,	размы	ТИЯ	σ_{ij}	КС	И	координацио	нные	числа	Ni
этилцелл	юлоз	зы (экспеј	рим	ент) в	cpa	внен	нии	c	теоретически	рассч	итаннь	ІМИ
данными	для	кристалл	ичес	ской це	ллю	лозн	ыII.					

Палта	Pac	счет дл	ія Цел	ілюло	зы II		Экс	пери	мент
пары	r _{ij} кр	N _{ij} кр	N′кр	r' _{ij} кр	N _{ij} сум	Тип	r _{ij} ,	N _{ij} ,	σ _{ij} ,
alomob	Å	ат	ат	Å	ат	КС	Å	ат.	Å
C-01	1.41	1.17		1.41	1.17	C-01	1.41	0.9	0.10
C-C1	1.54	1.67		1.54	1.67	C-C1	1.55	1.3	0.20
0-01	2.33	0.40	0.53						
C-O2	2.40	1.83		2.42	3.86	C-O2	2.41	2.6	0.15
C-C2	2.46	2.00	1.5						
O-O2	2.69	1.40							
0-03	2.90	1.60		206	1 10	0.01	206	26	0.00
C-O3	2.98	0.83	0.62	2.80	4.18	0-01	2.80	2.0	0.00
C-C3	3.00	1.00	0.56						
0-0 i	3.20	0.40							
C-04	3.28	0.25	0.19	2 24	1 0	000	2 20	\mathbf{r}	0.10
0-0 i	3.42	0.40		3.34	1.2	0-02	3.29	2.2	0.10
C-O5	3.46	.33	0.25						
		Δr_{ij}	$=\pm 0.0$	1Å, Δ	$\overline{N_{ij}} = \pm 0$).1 ат.			

Степень несоответствия приведенных на рисунке 55 кривых составляет 7%.

Следует напомнить, что в силу особенностей атомного строения целлюлозы и ее производных близкие значения радиусов могут иметь сферы разного типа (например, в таблице 18 расстояния С-О2 и С-С2 практически равны). При расчетах характеристик структуры из экспериментальных D(r) МНК столь близкие значения радиусов различить невозможно. В результате для корректного сравнения значений r_{ii}кр и N_{ii}кр для кристаллических фаз с соответствующими рассчитанными эксперимента данными, ИЗ лля сферы" этилцеллюлозы, необходимо было "объединить близкими с значениями радиусов. При этом, исходя из равенства площадей под соответствующими парными функциями, рассчитывались средневесовые значения радиусов координационных сфер (r'_{ii}кр), пересчитанные на другую пару атомов координационные числа (N'кр) и суммарные координационные числа (N_{ii}сум). Соответствующие данные приведены в таблице 18.

Полученные значения радиусов объединенных координационных сфер для целлюлозы II достаточно хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными для этилцеллюлозы. Различие в координационных числах отражает структурное и химическое различие объектов и может быть интерпретировано только на основе построения пространственных моделей.

Дальнейший поиск структурного мотива расположения молекулярных фрагментов в этилцеллюлозе проводился путем построения компьютерных моделей.

На первом этапе ряд кластеров был получен трансляцией элементарной ячейки целлюлозы II в направлении оси **с**. Значения периода трансляции **с** = 10.36Å.

Затем, согласно модели элементарного звена ЭЦ (Рисунок 54), 14,5 % гидроксильных групп были заменены на этоксильные группы (OC₂H₅). Полученная модель и рассчитанные для нее кривые распределения интенсивности рассеяния I(s) и s-взвешенной интерференционной функции H(s) в сравнении с соответствующими экспериментальными кривыми для ЭЦ представлены на рисунке 56.

Вид кривых распределения I(s) и H(s) на рисунке 56 подобен, но положения максимумов на рассчитанных для модели кривых I(s) и H(s) сдвинуты в сторону меньших углов рассеяния. Профильный фактор недостоверности Rp, рассчитанный для кривых I(s) по формуле (37), приведенной в [103] составил 23%.

Аналогично процедуре построения модели регенерированной целлюлозы был построен ряд моделей с разной длиной цепочек, разной концентрацией R-групп и с разными углами закручивания и радиусами изгиба цепочек.



Рисунок 56 – Кривые распределения: интенсивности рассеяния I(s) (a), интерференционной функции H(s) (b) для образцов, этилцеллюлозы (—) в сравнении с таковыми, рассчитанными для модели кластера этилцеллюлозы, представленного на данном рисунке (—)

На первом этапе были деформированы модели этилцеллюлозы с 14,5 % гидроксильными группами, с числом трансляций вдоль оси с, равным семи. Лучшие результаты моделирования представлены в таблице 19. Затем кластеры были релаксированы методами Полака-Рибьера и молекулярной динамики.



Таблица 19. Кластеры ЭЦ с 14,5 % этоксильных групп. Указаны углы «закручивания» и радиусы кривизны. Длина цепочек порядка 73Å.

Для кластеров ЭЦ, представленных в таблице 19, были построены кривые рассеяния и интерференционные функции рассеяния (Рисунок 61).



Рисунок 61 – Кривые распределения: интенсивности рассеяния I(s) (а, д, в, ж), интерференционной функции H(s) (б, е, г, з) для образцов, этилцеллюлозы (—) в сравнении с таковыми для моделей кластеров целлюлозы (—), представленных для (а, б) – на рисунке 57; (в, г) – на рисунке 58; (д, е) – на рисунке 59; (ж, з) – на рисунке 60

Далее модели этилцеллюлозы с 14,5 % гидроксильными группами, транслированные вдоль оси с четырнадцать раз, были деформированы. Лучшие результаты согласования рассчитанных для моделей H(s) с экспериментом представлены в таблице 20. Затем был выполнен молекулярнодинамический эксперимент и релаксация кластера методом Полака-Рибьера.

Таблица 20. Кластеры ЭЦ с 14,5 % гидроксильных групп, с указаными углами «закручивания» и радиусами кривизны с длиной цепочек порядка 146Å.

	Угол «закручивания», °	Радиус кривизны,Å
	30	75
Рисунок 62– Кластер ЭЦ №5	Rp =25	%
2: 此人必须学并和特殊教教教教教教教	Угол	Радиус
	«закручивания», °	кривизны, Å
	270	200
Рисунок 63 – Кластер ЭЦ №6	Rp =28	%



Для кластеров ЭЦ, представленных в таблице 20, были построены кривые рассеяния и интерференционные функции рассеяния (Рисунок 64).

Рисунок 64– Кривые распределения: интенсивности рассеяния I(s) (a, б), интерференционной функции H(s) (в, г) для образцов, этилцеллюлозы (—) в сравнении с таковыми для моделей кластеров целлюлозы (—). Для (a, в) – модель представлена на рисунке 62; для (б, г) – на рисунке 63

Модель с наименьшим значением критерия несоответствия Rp для одного из промежуточных кластеров была следующая: 2 сдвоенных цепочки целлюлозы II с 14.4% этоксильных групп, полученные путем трансляции вдоль оси с семь раз, были закручена на 180° и изогнуты по окружности радиусом 25Å (Рисунок 65а). Деформированный таким образом кластер был оптимизирован методом Полака-Рибьера и релаксирован методом молекулярной динамики (Рисунок 65б).



Рисунок 65 – Деформированные путем закручивания на 180° и изгиба на 25Å модели ЭЦ до (а) и после релаксации (б)

Для релаксированной модели (Рисунок 65б) были рассчитаны кривые распределения интенсивности и интерференционный функции (Рисунок 66).



Рисунок 66 – Кривые распределения: интенсивности рассеяния I(s) (a), интерференционной функции H(s) (б) для образцов этилцеллюлозы (—) в сравнении с таковыми для модели кластера, представленного на рисунке 65 (—)

Профильный фактор недостоверности Rp составил для данной модели 18%. Хотя кривые I(s) и H(s) в области s > 2Å^{-1} и приблизились к соответствующим экспериментальным кривым, первый максимум на кривой распределения интенсивности рассеяния, наблюдающийся при s~1,5Å⁻¹, смещен в сторону меньших значений s, как и у всех кривых I(s), представленных на рисунках 61 и 64.

На следующем этапе моделирования подбиралось количество этоксильных групп в модели. На рисунке 67 демонстрируется кластер ЭЦ, в котором в каждом целлюлозном кольце есть этоксильная группа.



Рисунок 67 – Кластер ЭЦ с формульной единицей С_{7.9}О₅Н_{14.1}

Для кластера с формульной единицей C_{7.9}O₅H_{14.1} (Рисунок 67) были рассчитаны кривые распределения интенсивности и интерференционный функции (Рисунок 68).



Рисунок 68 – Кривые распределения: интенсивности рассеяния I(s) (a), интерференционной функции H(s) (б) для образцов этилцеллюлозы (—) в сравнении с таковыми для модели кластера целлюлозы, представленного на рисунке 67 (—)

Также как и у кривых «деформированных» кластеров, у данного кластера (Рисунок 67) на кривых I(s) (Рисунок 68а) наблюдается смещение максимума при s $\sim 1,5$ Å⁻¹ в сторону меньших углов, но в данном случае этот максимум лучше выявляется и имеет бо́льшую ширину. Тем не менее, рассчитанная для данной модели кривая H(s) (Рисунок 68б)
неудовлетворительно согласуется с экспериментальной кривой: максимумы при s ~ 5Å⁻¹ завышены, остальные максимумы смещены в сторону меньших углов рассеяния. Процент несоответствия для данной модели равен 24.

Дальнейший эксперимент проводился следующим образом: изменялись длины и количество цепочек.

На рисунке 69 представлены картины рассеяния I(s), рассчитанные для не отрелаксированных кластеров с различным числом цепочек в направлениях осей х, у элементарной ячейки целлюлозы II и различной длиной в направлении оси фибрилл целлюлозы II, в сравнении с экспериментальной кривой распределения интенсивности I(s).



Рисунок 69 – Сравнение картин рассеяния кластерами различных размеров: экспериментальная кривая (—); кривые, рассчитанные для кластеров с числами трансляций: 1,1,50(—); 2,2,5 (—), 3,3,10 (—)

Из рисунка 69 следует, что положение максимума при 1,5Å⁻¹ на теоретической кривой I(s) можно подобрать путем подбора числа трансляций. Методом проб и ошибок было установлено, что оптимальное число трансляций вдоль оси **с** равно 8.

Подбор числа трансляций вдоль осей **a** и **b** показал, что наилучшие результаты были при числе трансляций вдоль **a** и **b**, равном двум и трем. Сначала был построен кластер с числом трансляций вдоль осей **a** и **b**, равным двум (Рисунок **70**). После оптимизации и релаксации кластера методом Дебая

для него были рассчитаны кривые распределения интенсивности рассеяния и H(s), представленные на рисунке 71.



Рисунок 70– Кластер ЭЦ с числом трансляций вдоль осей **a** и **b** , равным 2-м, а вдоль оси **c** – 8-ми.



Рисунок 71 – Кривые распределения: интенсивности рассеяния I(s) (a), интерференционной функции H(s) (б) для образцов этилцеллюлозы (—) в сравнении с таковыми для модели кластера (Рисунок **70**) (—)

Хотя визуально согласие модельных и экспериментальных кривых улучшилось, профильный фактор недостоверности Rp возрос до 21%, по сравнению с данными для деформированного кластера, представленного на рисунке 65.

Увеличение для данного кластера числа трансляций вдоль осей а и b до 3-х (Рисунок 73), привело к тому, что первый максимум кривой I(s),

рассчитанной для данного кластера (Рисунки **72**, 73а) совпадал по положению с соответствующим максимумом на экспериментальной кривой. Максимумы на рассчитанной для данной модели кривой H(s) (Рисунок 73б) также совпадают по положениям с максимумами, наблюдающимися на экспериментальной H(s), однако их интенсивности завышены. Кроме того, имеется расхождение при s ~ 2Å⁻¹.



Рисунок 72 – Кластер ЭЦ с числом трансляций вдоль осей **a** и **b**, равным 3-м, число трансляций вдоль **c** равно 8-ми.



Рисунок 73– Кривые распределения: интенсивности рассеяния I(s) (a), интерференционной функции H(s) (б) для образцов этилцеллюлозы (—) в сравнении с таковыми для модели кластера (Рисунок 72) (—)

Поскольку на рентгенограмме исследованного образца этилцеллюлозы наблюдались перегибы в области отражений целлюлозы II, в рассмотренной

выше модели из 8 цепочек с длиной ~70Å удалили часть этоксильных групп. В результате в полученном кластере пары цепочек 1 и 4 не содержат этоксильных групп, а пары 2 и 3 содержат 14,5 % R-групп (Рисунок 74).



Рисунок 74 – Кривые распределения: интенсивности рассеяния I(s) (a), интерференционной функции H(s) (б), функции радиального распределения атомов W(r) (в) для образцов, этилцеллюлозы (—) в сравнении с таковыми для модели кластера целлюлозы, представленного на данном рисунке в проекциях: (г) - параллельно оси молекул, (д) – перпендикулярно оси молекул (—)

Профильный фактор недостоверности Rp для кривых I(s), приведенных на Рисунке 74а равен 16%, что является наименьшим значением для моделей, построенных в данной работе. Максимумы на рассчитанных для данной

модели и экспериментальных кривых I(s) H(s) и W(r), соответствуют друг другу (Рисунок 74).

Рассчитанные для данной модели значения радиусов координационных сфер и координационные числа достаточно хорошо согласуются (Таблица 21) с таковыми, рассчитанными из эксперимента.

Таблица 21. Радиусы сфер, r_{ii} И размытия σ_{ii} координационных координационные числа N_{ii}, рассчитанные ИЗ эксперимента ДЛЯ этилцеллюлозы, радиусы и координационные числа (r*_{ii},N*_{ii}), рассчитанные для итогового кластера (Рисунок 74)

тип сферы	Экс	перимент	с для	Расчет для кластера			
	ЭТИ	пцеллюл	озы	(Рисунок 74)			
	r _{ij} ,Å	N _{ij} , ат.	σ_{ij} ,Å	r* _{ij} ,Å	N* _{ij} , ат.		
C-O(1)	1.41	0.9	0.10	1.43	1.1		
C-C(1)	1.55 1.4		0.20	1.55	1.5		
C-O(2)	2.41	2.6	0.15	2.45	1.8		
O-O (1)	2.86	2.6	0.01	2.86	3.0		
$\Delta \mathbf{r}_{ij} = \pm 0.01$ Å, $\overline{\Delta N}_{ij} = \pm 0.1$ at.							
Степень подгонки 0.08							

Таким образом, расположение атомов в области ближнего порядка аморфной этилцеллюлозы удовлетворительно описывается кластером, структура которого представлена на Рисунке 74. Кластер состоит из 8 цепочек с длиной ~ 70Å. Одна пара цепочек (1 и 4) не содержит этоксильных групп, а другая – (2 и 3) содержит по 14,5 % R-групп в каждой цепочке. Следует отметить, что в каждой из рассматриваемых пар цепочки целлюлозы антипараллельны и их взаимное расположение соответствует модели целлюлозы II.

Глава 7. Ближний порядок в гидрогеле на основе модифицированной лигноцеллюлозы

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

Дифракционные картины были зарегистрированы на излучении МоКα, что увеличивает область обратного пространства, в которой получается кривая рассеяния и улучшает разрешение кривой распределения электронной плотности материала. Соответствующие нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния I(s) и рассчитанные из них кривые распределения s-взвешенной интерференционной функции H(s) и парных функций D(r) приведены на рисунке 75.



Рисунок 75 – Кривые распределения интенсивности рассеяния I(s) (a), sвзвешенной интерференционной функции H(s) (б), парных функций D(r) (в) для лиофильно высушенного гидрогеля на основе лиственной лигноцеллюлозы

В таблице 22 приведены результаты расчета характеристик ближнего сфер порядка: радиусов размытий σ_{ii} , координационных rii И И координационных чисел N_{ii} для лиофильно высушенных гидрогелей в сравнении с теоретически рассчитанными значениями для целлюлозы II. Фактор q характеризует степень совпадения экспериментальных кривых распределения парных функций D(r) и кривых D(r), рассчитанных из подобранных при расчете радиусов r_{ii} и размытий σ_{ii} координационных сфер и найденных методом наименьших квадратов координационных чисел N_{ii}.

Таблица	22.	Характеристики	ближнего	порядка	гидрогеля	на	основе
лиственно	ой це.	плюлозы в сравнен	нии с аналог	гичными	данными для	целл	пюлозы
Ш (ЦП).							

тип сферы	r _{ij} ,Å	r _{ij} (ЦП),Å	N _{ij} , ат.	N _{ij} (ЦП.), ат.	σ _{ij} ,Å	
CO	1.45	1.42	1.1	1.2	0.10	
CC	1.51	1.51	1.1	1.7	0.08	
CO	2.37	2.37	2.2	2.3	0.30	
CC	2.49	2.47	3.9	2	0.10	
00	2.86	2.86	2.6	3.2	0.12	
CO	3.08	3.02	1.2	2.5	0.005	
CC	3.62	3.61	13.3	2.4	0.30	
00	3.65	3.72	1.3	3.5	0.10	
СО	4.10	4.02	4.9	3.3	0.200	
Δr_{ij} =±0.01Å, ΔN_{ij} =±0.1 at.						

На рисунке 76 представлены экспериментальная D(r) и $D(r)_{под.}$, рассчитанная из указанных в таблице 22 значений r_{ij} , N_{ij} и σ_{ij} . Степень несовпадения q приведенных на рисунке 16 кривых составляет 5 %.



Рисунок 76 – Кривые распределения парных функций D(r) лиофильно высушенного гидрогеля на основе лиственной целлюлозы: экспериментальная кривая (—); подобранная(—)

Из рисунка 76 следует, что рассчитанные кривые D(r) и D(r)_{под.} хорошо согласуются между собой. Значения радиусов координационных сфер и координационные числа, представленные в таблице 22, близки к соответствующим данным, рассчитанным для целлюлозы II. Расхождения в значениях координационных может быть обусловлено как нарушением

дальнего порядка, так и присутствием небольшого количества воды в образцах (до 1% по данным заказчика) лиофильно высушенных гидрогелей.

На основании результатов моделирования регенерированной целлюлозы в качестве исходной модели был взят кластер целлюлозы II, полученный пятикратной трансляцией элементарной ячейки в направлении оси с (Рисунок 35). Затем была выполнена релаксация данной модели (Рисунок 35) методами Полака-Рибьера и молекулярной динамики.

На рисунке 77 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния и интерференционные функции, рассчитанные из эксперимента для исследуемого образца и модели кластера с числом трансляций 1**a**,1**b**,5**c** после проведения молекулярной динамики и геометрической оптимизации.



Рисунок 77 – Кривые распределения интенсивности рассеяния (а) и интерференционные функции (б) для исследуемого образца гидрогеля (—) и представленной на рисунке 35 модели целлюлозы II (—) после молекулярной динамики и геометрической оптимизации

Из рисунка 77 видно, что при s ~ 1.9Å⁻¹ интенсивность первого максимума на кривой I(s), рассчитанной для модели кластера целлюлозы II выше, а его положение сдвинуто относительно максимума экспериментальной кривой в сторону меньших углов. Фактор недостоверности для данной модели составил 0.15.

Как следует из результатов, представленных в главах 5, 6, в данной работе было использовано два подхода к поиску и построению моделей кластеров, основанных на характере распределения интенсивности рассеяния по сравнению с данными целлюлозы II, литературных данных и сведений о

способе синтеза исследованных объектов. В случае регенерированной лиственной целлюлозы основную роль в построении итогового кластера сыграла деформация цепочек целлюлозы, а в случае этилцеллюлозы – подбор числа трансляций элементарной ячейки целлюлозы II и комбинация цепочек целлюлозы с наличием и отсутствием этоксильных групп.

При построении модели структуры лиофильно высушенного гидрогеля были использованы оба этих подхода, но наилучший результат был получен методом подбора числа трансляций элементарной ячейки целлюлозы II.

Были построены кластеры с различным числом трансляций вдоль осей **a**, **b** и **c**. Далее будут продемонстрированы модели, которые имели наименьший процент несоответствия Rp

На рисунке 78 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния и интерференционные функции, рассчитанные из эксперимента для исследуемого образца и для модели кластера с числом трансляций элементарной ячейки целлюлозы II 3a,3b,5c после разупорядочения модели методом молекулярной динамики и последующей геометрической оптимизации. Соответствующий кластер приведен на рисунке 70.



Рисунок 78 – Кривые распределения интенсивности рассеяния (а) и интерференционные функции (б) исследуемого образца гидрогеля (—) и представленной на рисунке модели, построенной на основе трансляции элементарной ячейки целлюлозы II (—)

После проведения геометрической оптимизации фактор недостоверности составил 0.21, и полученные для конечной модели кривые I(s) и H(s) недостаточно хорошо согласовались с экспериментальными кривыми: положения максимумов на кривых I(s) и H(s) совпадали, а интенсивности максимумов I(s) и H(s) при s ~ 1.9Å⁻¹ и H(s) при s ~ 0.3 - 4Å⁻¹ модели были значительно выше интенсивностей максимумов на экспериментальной кривой. Это означало, что размер кластера слишком велик.

На рисунке 79 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния и интерференционные функции, рассчитанные из эксперимента для исследуемого образца и для модели кластера с размерами 1**a**,3**b**,5**c**.

118



Рисунок 79 – Кривые распределения интенсивности рассеяния (а) и sвзвешенные интерференционные функции (б), рассчитанные из эксперимента для исследуемого образца гидрогеля (—) и для представленной на данном рисунке модели целлюлозы II с числом трансляций 1а,3b,5c (—)

Однако уменьшение размера модели вдоль направления оси а привело к тому, что максимум при $s = 1.9 \text{Å}^{-1}$ на кривой распределения I(s), рассчитанной для модели кластера целлюлозы II с размерами 1a,3b,5c, стал двойным, кривой H(s) интенсивности максимумов a на завышены образца. относительно экспериментальной кривой для Фактор недостоверности составил 0.24. Следующим шагом было уменьшение размера модели 3a, 3b, 5c за счет уменьшения числа трансляций вдоль оси b.

На рисунке 80 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния и интерференционные функции, рассчитанные из эксперимента для исследуемого образца и для модели кластера с числом трансляций 3**a**,1**b**,5**c**.

119



Рисунок 80 – Кривые распределения интенсивности рассеяния (а) и sвзвешенные интерференционные функции (б), рассчитанные из эксперимента для исследуемого образца гидрогеля (—) и для представленной на данном рисунке модели целлюлозы II (3**a**,1**b**,5**c**)

Максимум, имеющий место при $s = 1.9 \text{\AA}^{-1}$ на кривой распределения I(s), рассчитанной для приведенной на рисунке 81 модели кластера, завышен и смещен в сторону меньших углов относительно соответствующего максимума на экспериментальной кривой для исследуемого образца. Кроме того, видно, что максимум при $s = 7,5 Å^{-1}$, наблюдающийся на кривой распределения H(s), рассчитанной для данной модели, завышен относительно также соответствующего максимума экспериментальной кривой H(s). Фактор недостоверности составляет 0.23.

Дальнейшее построение кластера проводилось путем уменьшения числа трансляций вдоль оси **с** и, затем изменения числа трансляций вдоль осей **а** и **b**.

В итоге наилучшего согласования рассчитанных для кластера кривых рассеяния и H(s) с экспериментальными данными удалось достигнуть для

120

кластера с размерами 2**a**, 2**b**, 5**c** после проведения молекулярной динамики и релаксации (Рисунок 81).



Рисунок 81 – Итоговый кластер для образца лиофильно высушенного геля в проекциях: параллельно оси молекул (а) и перпендикулярно оси молекул (б)

На рисунке 82 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния и интерференционные функции, рассчитанные из эксперимента для исследуемого образца и модели кластера с числом трансляций 2**a**, 2**b**, 5**c** после проведения молекулярной динамики и геометрической оптимизации.



Рисунок 82 – Интерференционные функции H(s) (a) и функции радиального распределения W(r) (б), рассчитанные из эксперимента для исследуемого образца гидрогеля (—) и для представленного на рисунке 81 кластера (—)

Кривые H(s) (Рисунок 82) модели и эксперимента хорошо согласуются. Фактор недостоверности равен 0.07. На экспериментальных кривых W(r) и W(r), рассчитанных для модели, наблюдается соответствие в положениях и интенсивностях максимумов.

Далее для итогового кластера были рассчитаны характеристики ближнего порядка, которые в сравнении с экспериментальными данными представлены в таблице 23.

Таблица 23. Радиусы r_{ij} и размытия σ_{ij} координационных сфер и координационные числа N_{ij}, рассчитанные из экспериментальных D(r) для лиофильно высушенного гидрогеля и из анализа построенной модели, в сравнении с соответствующими данными для целлюлозы II.

Тип сферы	r _{ij эксп.}	r _{ij мод.}	r _{ij} (Ц II)	N _{іј эксп.}	N _{іј мод.}	N _{ij} (Ц II)	σ_{ij}
C-O1	1,45	1,44	1,41	1,05	1,15	1,2	0,1
C-C1	1,51	1,55	1,54	1,06	1,67	1,7	0,08
C-O2	2,37	2,47	2,41	2,18	1,77	2.3	0,3
C-C2	2,49	2,52	2,47	3,96	1,97	2	0,1
0-01	2,86	2,82	2,86	2,61	2,6	3.2	0,12
$\Delta r_{ii} = \pm 0.01 \text{ Å}, \Delta N_{ii} = \pm 0.1 \text{ at}.$							

Из таблицы 23 видно, что радиусы координационных сфер модели и эксперимента согласуются. Значения координационных чисел для модели ближе к данным для целлюлозы II, что, может быть связано с не учётом на данном этапе построения модели присутствия в лиофильно высушенных гелях воды (1.1%, по данным заказчика).

Таким образом, наименьшее значение фактора недостоверности и лучшее согласование экспериментальных и модельных кривых распределения интенсивности рассеяния и интерференционных функций имело место для кластера с числом трансляций 2a2b5c после проведения молекулярной динамики и последующей геометрической оптимизации.

Выводы:

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 порошковую форму заметного изменения В нет надмолекулярных характеристик.

2. Процесс мерсеризации приводит к переходу целлюлозы ИЗ кристаллической фазы, соответствующей целлюлозе I, в кристаллическую II: фазу целлюлозы порошковая форма мерсеризованной хлопковой целлюлозы по сравнению с исходной характеризуется ~ на 25% более высокой степенью кристалличности и большей площадью поперечного сечения элементарной фибриллы ~ 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 области ближнего атомов В порядка аморфной полученной регенерацией раствора ДМАА–LiCl, целлюлозы, ИЗ удовлетворительно описывается конечным кластером, представляющим собой: две элементарные ячейки целлюлозы II (четыре целлюлозных цепочки), транслированные вдоль оси c 5 раз, закрученные вокруг оси c на угол 120° и изогнутые с радиусом кривизны 10 Å и две элементарные ячейки целлюлозы II (четыре целлюлозных цепочки), транслированные вдоль оси с 5 раз, с 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 ~73Å (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:

- 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.
- 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.
- 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 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. 117-122.
- 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 Интернетконференции с международным участием «Структура и физикохимические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе (6-7 октября, 2016, Карелия, Россия). – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2016. – С. 122-124.

- Mari Granström Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications/ Academic dissertation. Faculty of Science of the University of Helsinki. –2009. – 120 p.
- Алешина Л.А., Мелех Н.В., Логинов Д.В. Некоторые перспективные материалы Северо-Запада Российской Федерации на основе целлюлозы, углерода и силикатов: Учеб. пособие – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2012. – 212 с.
- Madsen B. and Lilholt H. 2003. Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites – an evaluation of the influence of porosity // Compos. Sci. Technol. –2003. –V.63(9). – P. 1265–1272.
- Nishiyama Y., Langan P. and Chanzy H. Crystal structure and hydrogenbonding system in cellulose Ib from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction // J. Am. Chem. Society. – 2002. –V.124(31). – P. 9074–9082.
- Cotton Fiber: Physics, Chemistry and Biology Cotton Fiber Bioscience Research UnitUSDA-ARS, Southern Regional Research CenterNew OrleansUSA /ed. David D. Fang. 2018. – 226p.
- Paavo Penttil Structural characterization of cellulosic materials using x-ray and neutron scattering / Academic dissertation Division of Materials Physics Department of Physics Faculty of Science University of Helsinki, Helsinki, Finland, 2013. – 49p.
- 12. Amit Saxena Nanocomposites based on nanocellulose whiskers / A Dissertation Presented to The Academic Faculty In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy in the School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology, 2013. – 182p.
- Anders T., Oddershede J., Lilholt H. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres // Cellulose. – 2005. – V.12. – P. 563–576.
- Ioelovich M. Cellulose: Nanostructured Natural Polymer // Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, Germany. – 2014. – V. 3(4). – P. 1403-1418

- Patrik Ahvenainen, Inkeri Kontro, Kirsi Svedstrom Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials // Cellulose. – 2016. – V. 23. – P. 1073–1086.
- Иоелович М. Я. Модели надмолекулярной структуры и свойства целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2016. –Т. 58. – № 6. – С. 604–624.
- Ioelovich M., Veveris G.P. Determination of cellulose crystallinity by X-ray diffraction methods // J. Wood Chemistry. 1987. –V. 5. P. 72-80.
- Бакиева Д.Р., Грунин Ю.Б., Смирнова Л.Г., Завёркина М.А. Сорбционные и структурные характеристики модифицированных льняных волокон // Структура и динамика молекулярных систем. – 2002. – С. 47-50.
- Doan Minh Khai1, Phan Duc Nhan, Trinh Dac Hoanh An investigation of the structural characteristics of modified cellulose from acacia pulp // Vietnam Journal of Science and Technology. 2017. V. 55(4). P. 452-460.
- Mikhail A. Torlopov, Vasiliy I. Mikhaylov, Elena V. Udoratina, Lyudmila A. Aleshina, Andrey I. Prusskii, Nikolay V. Tsvetkov, Pavel V. Krivoshapkin 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. P. 1031–1046.
- 21. O' Sullivan A. C. Cellulose: the structure slowly unravels // Cellulose. 1997.
 V. 4. P. 173 207.
- Carlos Driemeier, Lucas H. Francisco X-ray diffraction from faulted cellulose I constructed with mixed Ia–Ib stacking // Cellulose. – 2014. – P. 3161–3169.
- Van der Hart D.L., Atalla R.H. Studies of microstructure in native celluloses using solid-state 13C NMR // Macromolecules. – 1984. – V. 17. – P. 1465-1472.
- 24. Shi-You Ding, Shuai Zhao, Yining Zeng Size, shape, and arrangement of native cellulose fibrils in maize cell walls // Cellulose. 2014. V. 21(2). P. 863–871.

- Horii F., Hirai A., Kitamura R. CP/MAS 13C NMR spectra of the crystalline components of native celluloses // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2117-2120.
- 26. Yamamoto H., Horii F. CP/MAS 13C NMR analysis of the crystal transformation induced for Valonia cellulose by annealing at high temperatures // Macromolecules. – 1993. – V. 26. – P. 1313-1317.
- 27. Yamamoto H., Horii F. 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 // Cellulose. – 1994. – V. 1. – P. 57-66.
- Sugyiama J., Okano T., Yamamoto H., Horii F. Transformation of Valonia cellulose crystals by an alkaline hydrothermal treatment // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 3196-3198.
- Sugyiama J., Persson J., Chanzy H. Combined IR and electron diffraction study of the polymorphism of native cellulose.// Macromolecules. – 1991. – V. 24. – P. 2461-2466.
- Sugyiama J., Vuong R., Chanzy H. Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. // Macromolecules. – 1991. – V. 24. – P. 4168-4175.
- Pertsin A.J., Kitaigorodsky A.I., Marchenko G.N., // Polymer. 1986. –V.
 27. P. 597
- 32. Adolfo B. Poma, Mateusz Chwastyk, Marek Cieplak Coarse-grained model of the native cellulose Ia and the transformation pathways to the Ib allomorph // Cellulose. – 2016. –P. 1573–1591.
- Carlos Driemeier, Lucas H. Francisco X-ray diffraction from faulted cellulose I constructed with mixed Ia–Ib stacking // Cellulose. – 2014. –V. 21. – P. 3161–3169.
- 34. Aabloo, A., French A.D., Mikelsaar R.H., Pertsin A.J. Studies of crystalline native cellulose using potential-energy calculations // Cellulose. 1994. –V.1. P.161-168.

- 35. Mikelsaar R.H., Aabloo A. Antiparallel molecular models of crystalline cellulose // Biosynthesis. Structure and organisation. 1993. P. 58-60.
- Aabloo A., French A.D. Preliminary potential energy calculations of cellulose Iα crystal structure // Macromolekular Chem., Theory and Simulating . – 1994. – V.3. – P. 185-191.
- French A.D., Miller d.P., Aabloo A. Miniature models of cellulose polymorphs and other carbohydrates // Int. J. Biol. Macromol. 1993. V. 15. P. 30-36.
- Алешина Л. А., Глазкова С. В., Подойникова М. В., Фофанов А. Д., Силина Е. В. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. – 2001. – Т. 1. – С. 5–36.
- French A.D. The crystal structure of native ramie cellulose // Carbohydrate Research. – 1978. – V. 61. – P. 67-80.
- 40. Sarko A., Muggli R. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides.
 III. Valonia cellulose and cellulose II // Macromolecules. –1974. V. 7. P. 486-494.
- 41. Woodcock, Sarko A. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides.
 III. Molecular and crystall structure of native cellulose ramie // Macromolecules. –1980. V. 13. – P. 1183-1187.
- 42. Gardner K.H., Blackwell J. The structure of native cellulose // Biopolymers.
 1974. V. 13. 1975-2001.
- 43. French A.D., Howley P.S. Comparisons of structures proposed for cellulose // Cellulose. – 1989. – P. 159-167.
- Lee J.H., Brown R.M.Jr., Kuga S., Shoda S.-I., Kobayashi, S. Assembly of synthetic cellulose I.// Proc. Nati Acad. Sci. USA. – 1994. – V. 91. – P. 7425-7429.
- Li, Y., Lin, M., and Davenport, J. W., Ab Initio Studies of Cellulose I: Crystal Structure, Intermolecular Forces, and Interactions with Water // J. Phys. Chem. 2011. – V.115. – P. 11533-11539.

- 46. Алешина Л. А. Рентгенография целлюлоз // Структура и физикохимические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе: Материалы Второй Всероссийской научно-практической Интернетконференции с международным участием (6-7 октября, 2016, Карелия, Россия). – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2016. – 164 с. – 14с
- 47. Christopher M. Lee, Kabindra Kafle, David W. Belias, Yong Bum Park, Richard E. Glick, Candace H. Haigler, Seong H. Kim Comprehensive analysis of cellulose content, crystallinity, and lateral packing in Gossypium hirsutum and Gossypium barbadense cotton fibers using sum frequency generation, infrared and Raman spectroscopy, and X-ray diffraction // Cellulose. – 2015. – V. (2). – P. 971–989.
- 48. Samir O. M., Madhu S. Somashekar R. X-ray diffracton analysis of Yemeni Cotton fibers // Fibers and Polymers. 2010. V. 11. №3. P. 413-421.
- 49. Samir O. M, Somashekar R. Ntrmsic strain effect on crystal molecular structure of (dch32) cotton fiber Powder Diffraction. 2007. V. №1. –P. 20-26.
- 50. Oraji R. The effect of plasma treatment on flax fibres // M. Sc. thesis University of Saskatchewan. 2008. 138 c.
- Izgorodin A. K., Konoplev Yu. V., Zakharov A. G., Prusov. Voronova M.I., Volkova I. Study of the possible use of intermediate Flax as raw material for production of cellulose // Fibre chemistry. – 2003. – V. 36. – P. 343-347.
- 52. Мелех Н.В., Алешина Л.А. Структура порошковой целлюлозы II // Химия растительного сырья. – 2010. –Т. 3. – С. 191-192.
- French A.D., Michael Santiago Cintro'n. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index//Cellulose. 2013. V. 20. P. 583–588.
- 54. G. de Marco Lima, Sierakowski M.R., Faria-Tischer P.C.S., Tischer C.A Characterization of the bacterial cellulose dissolved on

dimethylacetamide/lithium chloride // Materials Science and Engineering, Ser. C. -2011. - V. 31(2) - P. 190.

- 55. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов. Новосибирск. 2008. С. 92.
- Алешина Л.А., Фофанов А.Д. Рентгеновский анализ аморфных материалов. – Петрозаводск. –1987. – 84с.
- 57. Diana ciolacu, florin ciolacu, valentin i. Popa Amorphous cellulose structure and characterization // Cellulose chemistry and technology. 2011.
 -V. 45. P. 13-21.
- Olsson C., Westman G. Cellulose Fundamental Aspects / ed. By Theo van de Ven, L. Godbout. InTech, 2013.
- 59. Kagakubinran Kisohen II / 3rd ed, The Chemical Society of Japan, 1984. –
 90p.
- Matsunaga and Y. Ikada, in «Modification of Polymers», C. E. Carraher, Jr. and M. Tsuda / ed., ACS Symposium Series, 1980. N. 121. P. 391–406.
- 61. Yamane C. Two Different Surface Properties of Regenerated Cellulose due to Structural Anisotropy // The Society of Polymer Journal. 2006. V. 38. N. 8. P. 819–826.
- 62. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров, 1999. Санкт-Петербург. С. 571-573.
- 63. Gurvinder Singh Rekhi, Sunil S. Jambheka. Ethylcellulose A Polymer Review // Drug Development and Industrial Pharmacy. 1995. V. 21 (1). P. 61-71.
- 64. Роговина С. З., Ломакин С. М., Алексанян К. В., Прут Э. В. Структура, свойства и термическая деструкция биоразлагаемых смесей на основе целлюлозы и этилцеллюлозы с синтетическими полимерами // Химическая физика. – 2012. – Т.31(6). – С. 54–62.
- 65. Murtaza G. Ethylcellulose microparticles: a review // Department of Pharmaceutics, COMSATS Institute of Information Technology, Abbottabad,

Pakistan.ActaPoloniaePharmaceuticainDrugResearch.- 2012.- V. 69 (1).- P. 11-22.

- 66. Роговина С. З., Ломакин С. М., Алексанян К. В, Прут Э. В. Структура, свойства и термическая деструкция биоразлагаемых смесей на основе целлюлозы и этилцеллюлозы с синтетическими полимерами // Химическая физика. Москва: Изд-во: Федеральное государственное унитарное предприятие "Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр "Наука", 2012. Т. 31. № 6. С. 54–62.
- Polymer Gels Synthesis and Characterization Editors: Thakur, Vijay Kumar, Thakur, Manju Kumari (Eds.) // Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2018. – 412p.
- Okamoto T, Avinash J., Patil T., Mann S. Self-Assembly of Colloidal Nanocomposite Hydrogels Using 1D Cellulose Nanocrystals and 2D Exfoliated Organoclay Layers // Gels. – 3(1). – 2017. – V.11. – P. 1-8.
- Kako N., Zakaria S., Razali N. F., Chia Ch. H., Znang L., Jani S. V. Properties of Cellulose Hydrogel from Kenaf Core Prepared via Pre-cooled Dissolving Method // Sains Malaysiana. – 2014. – V. 43(8). – P. 1221-1229.
- 70. Sun N., Wang T., Yanb X. Synthesis and investigation of a self-assembled hydrogel based on hydroxyethyl cellulose and its in vitro ibuprofen drug release characteristics //RSC Adv.- 2017.- V. 7.- P. 9500-9511.
- 71. Ishii D., Tatsumi D., Matsumoto T., Murata K., Hayashi H., Yoshitani H. Investigation of the Structure of Cellulose in LiCl/DMAc Solution and Its Gelation Behavior by Small-Angle X-Ray Scattering Measurements // Macromol. Biosci. – 2006. – V. 6. – P. 293-300.
- 72. Иоелович М.Я. Модели надмолекулярной структуры и свойства целлюлозы // Высокомолекулярные соединения, Сер. А. 2016. –Т. 58 (6). С. 604–624.
- He Jing,Liu Zhu, Li Hua-yang, Wang Guo-hua, Pu Jun-wen // Forestry Studies in China. 2007. V. 9. № 3. P. 217.

- 74. Chao Zhang, Hongliang Kang, Ruigang Liu, Yong Huang // J. Phys. Chem.,
 Ser. B. 2014. V. 118. № 31. P. 9507.
- 75. Gross A. S., Bell A. T., Chu J. W. // J. Phys. Chem., Ser. B. 2013. V. 117.
 № 12. P. 3280.
- 76. Алёшина Л. А., Никитина Е. А., Луговская Л. А., Подойникова М. В. Определение характеристик структуры некристаллических материалов, методические указания, – Петрозаводск: ПетрГУ, – 2000. – С. 28
- 77. Бородина И.А. Влияние природных силикатов на отверждение ненасыщенных полиэфирных смол / Бородина И.А., Козик В.В., Борило Л.П. // Известия Томского политехнического университета. 2005, Т. 308. №3. С. 118-122.
- 78. 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. 166с.
- Carlos Driemeier Two-dimensional Rietveld analysis of celluloses from higher plants Cellulose. – 2014. –V. 21(2). – P. 1065–1073.
- 80. Программа "Метод Ритвельда" № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin 4.0. НПО "Буревестник". Санкт-Петрербург, 2004. 24 с.
- 81. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A. B., Stahl K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres// Cellulose.
 2005. № 12. P. 563 576.
- Товбис А. Б. Программа уточнения параметров структур по дифракционным данным порошкового эксперимента (метод Ритвельда) / Институт кристаллографии РАН. – М:, 1994.
- 83. Учебно-методический комплекс дисциплин: рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов // Екатеринбург, 2007. 104 с.

- Алешина Л.А., Шиврин О.Н. Рентгеновский анализ кристаллов. Теория и результаты дифракционных исследований. Германия: Palmarium Academic Publishing. 2012. 412с.
- Macrae C. F., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Shields G. P., Taylor R., Towler M.and van de Streek J.// J. Appl. Cryst. – 2006. – V. 39. – P. 453– 457.
- 86. Алёшина Л.А., Коновалова К. А. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе / под ред. Л.А. Алешиной, В.А. Гуртова, Н.В. Мелех. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. –123 с.
- 87. Михайлина А.А. Рентгенографические исследования беленых целлюлоз различного происхождения / 19 – я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Материалы конференции. Издательство АСФ России. Архангельск, 2013. – С. 123 – 124.
- Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово – химических расчетах: Учебное пособие. Оренбург: ГОУ ОГУ. 2004. – 146 с.
- Stan Tsai C. An Introduction to Computational Biochemistry / ed. Frank Jensen Department of Chemistry, University of Southern Denmark, Odense, Denmark, New York: Wiley-Liss. 2007. – 620 p.
- 90. Компьютерная химия / Соловьев М. Е., Соловьев М. М.: СОЛОН-Пресс.
 2005. 536 с.
- 91. Norman L., Allinger. J. Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing VI and V2 torsional terms. // J.Amer.Chem.Soc . 1977.
 V. 99. № 25. P. 8127-8134.
- 92. Sprague J.T., Tai J.C, Yuh Y., Allinger N.L. // J. Comput. Chem. 1987. V.
 8. P. 581.
- 93. Allinger N. L., Kok R. A., Imam M. R. // J. Comput. Chem. 1988. V. 9. –
 P. 591.

- 94. Stortz C.A, Johnson G.P, French A.D, Csonka G.I. // Carbohydrate Research.
 2009. V. 344. P. 2217
- 95. Гербст А. Г., Грачев А. А., Шашков А. С., Нифантьев Н. Э. // Биоорганическая химия. – 2007. – Т. 33. – №1. – С. 28
- Meader D., Atkins E. D. T., Happey F. Cellulose trinitrate: molecular conformation and packing considerations // Polimer. 1978. V. 19. P. 1371-1374.
- 97. Gláucia de Marco Lima, Maria Rita Sierakowski, Paula C. S. Faria-Tischer, Cesar. A. Tischer Characterization of the bacterial cellulose dissolved on dimethylacetamide/lithium // Congresso brasileiro de polimeros. – 2009. – P. 1-6.
- 98. K. Mazeau, L. Heux Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structures of cellulose // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107 (10). – P. 2394–2403.
- 99. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе / под ред. Л.А. Алешиной, В.А. Гуртова, Н.В. Мелех.— Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. — 240с.
- 100. Hanley, S.J. Atomic force microscopy and transmission electron microscopy of cellulose from Micrasterias denticulata; evidence for a chiral helical microfibril twist / S.J. Hanley, J.-F. Revol, L. Godbout, D.G. Grey // J. Cellulose. – 1997. – V.4. – P.209
- 101. Murtaza G. Ethylcellulose microparticles: a review // Department of Pharmaceutics, COMSATS Institute of Information Technology, Abbottabad, Pakistan. Acta Poloniae Pharmaceutica in Drug Research, 2012. – V. 69 (1). – P. 11-22.
- 102. Manca R., Piegang G.B.N., Detellier Ch. Kaolinite aggregation in book-like structures from non-aqueous media // Clays and Clay Minerals. – 2017. – V. 65(3). –P. 193–205.

- 103. Frank Jensen. Introduction to Computational Chemistry (Second Edition) / Department of Chemistry, University of Southern Denmark, Odense, Denmark, 2007. – P. 451-454.
- 104. Люханова И.В., Алешина Л.А. Рентгенографические исследования процесса набухания целлюлозы в воде. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции. 21–23 апреля 2009 г. : в 2 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2009. – 46с.