

References

1. *Rukovodnyashchie tekhnicheskie materialy po tekhnologii kamernoy sushki drevesiny* [Guiding technical materials technology wood drying chamber]. Arkhangel'sk: TSNIIMOD, 2000. 125 p.
2. Kornilov V. *Spetsial'nye rezhimy sushki* [Special conditions of drying] Derevo.Ru № 4, 2006. pp 66–70.
3. Selyugin N.S. *Sushka drevesiny* [Wood drying] Goslestehtizdat, 1940. 548 p.
4. Rasev A.I., Kuryshov G.N., Lyashenko S.V., Pat. № 2027127 Rossiyskaya Federatsiya. *Sposob sushki pilomaterialov* [The method of drying lumber] Opubl. 20.01.1995.
5. Rasev A.I., Kuryshov G.N. *Opyt kamernoy sushki dubovykh pilomaterialov bez ispol'zovaniya vodyanogo para* [Experience oak lumber drying chamber without the use of steam] Wood processing industry. № 1, 1997 pp. 10–11.
6. Kosarin A.A. *Osobennosti sushki drevesiny ebenovogo dereva* [Features wood drying ebony] Scientific work MSFU. Vol. 326. 2005. pp. 20–25
7. Kosarin A.A., Kuryshov G.N. *Impul'snaya sushka zagotovok iz drevesiny makhagoni i merbau* [Impulse drying of wood mahogany and merbau] Scientific work MSFU. Vol. 349. 2010. pp. 46–49.
8. Kosarin A.A., *Tekhnologiya impul'snoy sushki pilomaterialov* [Technology impulse drying lumber]. Diss. kand. tekhn. nauk MSFU, [Diss. Ph.D(Tech)] Moscow: MSFU, 2012. 164 p.
9. Skuratov N.V. *Razrabotka ratsional'nykh rezhimov sushki pilomaterialov kamerakh periodicheskogo deystviya* [Development of rational modes of lumber drying chambers batch] diss. kand. tekhn. nauk [Diss. Ph.D(Tech)]. Moscow: MLTI, 1983. 257 p.
10. Ugolev B.N. *Drevesinovedenie s osnovami lesnogo tovarovedeniya: uchebnik dlya vuzov* [Wood from the forest-based merchandising: a textbook for high schools] Moscow: MSFU, 2007. 340 p.
11. Ugolev B.N., Lapshin Yu.G., Krotov E.V. *Kontrol' napryazheniy pri sushke drevesiny* [Voltage control when drying] Forest industry. 1977. 206 p.
12. Shubin G.S. *Sushka i teplovaya obrabotka drevesiny* [Drying and heat treatment of wood]. Forest industry. 1990. 336 p.
13. Petyaykina E.G., Kuryshov G.N., Kosarin A.A. *Impul'snaya sushka brusa khvoynykh porod drevesiny* [Impulse drying softwood lumber]. Scientific work MSFU. Vol. 370. 2014. pp. 61–66.

СТРУКТУРА ХВОЙНОЙ БЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Л.А. АЛЕШИНА, доц. каф. физики твердого тела ПетрГУ, канд. физ.-мат. наук,
А.А. МИХАЙЛИНА, магистрант каф. физики твердого тела ПетрГУ,
Л.А. ЛУГОВСКАЯ, доц. каф. физики твердого тела ПетрГУ, канд. физ.-мат. наук

liubov_l@mail.ru

Петрозаводский государственный университет, кафедра физики твердого тела
Россия, 185014, г. Петрозаводск, пр. Ленина 33.

Исследуются структурные особенности исходной сульфатной хвойной беленой целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы, полученной гидролизом исходного образца, мерсеризованной исходной целлюлозы и мерсеризованной целлюлозы, модифицированной бромистым этилом в среде бензола методами рентгенографического анализа и компьютерного моделирования. Для исходной, микрокристаллической и мерсеризованной целлюлозы рассчитаны и проанализированы характеристики надмолекулярной структуры: размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и степень кристалличности. Применение метода полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов к анализу рентгенограмм целлюлоз позволило определить характеристики атомной структуры: тип элементарной ячейки и характер взаимного расположения в ней целлюлозных остатков, уточнить значения периодов элементарной ячейки и угла моноклинности указанных объектов. В результате обработки хвойной сульфатной беленой мерсеризованной целлюлозы бромистым этилом в среде бензола образуется этилцеллюлоза. Рентгенографический эксперимент показал, что полученная таким способом этилцеллюлоза аморфна. Анализ структурного состояния этилцеллюлозы был выполнен методом Финбака-Уоррена: из рентгеновской дифракционной картины были рассчитаны кривые распределения парных функций, характеризующие распределение электронной плотности материала, из которых методом сингулярного разложения рассчитывались характеристики ближнего упорядочения (радиусы и размытия координационных сфер и координационные числа). Для установления пространственной конфигурации атомов в области ближнего упорядочения в программе HyperChem8 была построена модель молекулы этилцеллюлозы с содержанием этоксильных групп C_2H_5 , равным 14,5 %. С результатами рентгенографического эксперимента сравнивались рассчитанные для модели кривые распределения интерференционной функции, функции радиального распределения атомов, значения радиусов координационных сфер и координационные числа. Наилучшее согласие достигнуто для цепочки этилцеллюлозы, содержащей 70 глюкозных остатков.

Ключевые слова: целлюлоза сульфатная, этилцеллюлоза, рентгеноструктурный анализ, полнопрофильный анализ, метод Финбака-Уоррена, ближний порядок, моделирование, атомно-молекулярные конфигурации.

Целлюлоза является природной полимерной основой широкого спектра производимых и используемых в настоящее время материалов народнохозяйственного значения. Высокая практическая ценность

целлюлозы и ее производных определяет необходимость исследования структурных особенностей макромолекул в процессе их химической и физической модификации. На данный момент основной задачей научных

исследований является создание материалов, сохраняющих специфически ценные свойства целлюлозы, приобретаемые ею в процессе синтеза в природе, и обладающих новыми ценными свойствами, которых нет у обычной целлюлозы [1]. Изучение их структурного состояния и связи между структурой и свойствами позволит оптимизировать условия проведения процессов химической переработки целлюлозы и разработать технологии, позволяющие изменить в желаемом направлении физико-химические и механические свойства получаемых продуктов. Одной из возможностей прогнозирования влияния модификации целлюлоз на их структурное состояние и, следовательно, на ценные свойства является проведение исследований атомно-молекулярного строения целлюлозы методами рентгенографического анализа в сочетании с моделированием расположения атомов в области ближнего упорядочения некристаллической составляющей.

Целью данной работы было исследование структурных особенностей сульфатной хвойной беленой целлюлозы в различных состояниях, а также изучение влияния модификации бромистым этилом на структуру мерсеризованной целлюлозы методами рентгенографического анализа и компьютерного моделирования.

Объектами исследования являлись: исходная хвойная сульфатная беленая целлюлоза; микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), полученная гидролизом исходной; целлюлоза, полученная мерсеризацией исходной в 18 %-м растворе гидроксида натрия; модифицированная целлюлоза, полученная модификацией мерсеризованной бромистым этилом в среде бензола. В последнем случае полученный таким образом материал называется этилцеллюлозой (ЭЦ) и имеет состав $C_6O_5H_{10} + 14,5\%OC_2H_5$ -групп.

Образцы для исследований предоставлены Институтом химии Коми НЦ УрО РАН, лабораторией химии растительных полимеров.

Рентгенографические исследования проводились в двух геометриях – на просвет

и на отражение. Рентгенограммы получали на дифрактометре ДРОН-6.0 на Fe и MoK_{α} излучениях. Использовался автоматический метод регистрации распределения интенсивности рассеяния с постоянным шагом по углу рассеяния 2θ .

Надмолекулярную структуру природной целлюлозы рассматривают как двухфазную систему с кристаллическими и некристаллическими областями. Качественный фазовый анализ кристаллической составляющей проводили путем сравнения профилей рентгенограмм, полученных в эксперименте, с профилями рентгенограмм, теоретически рассчитанных по литературным данным об атомном строении целлюлоз [2, 3]. Для расчета теоретических рентгенограмм использовали программу Mercury [4].

Затем методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов было установлено, что для образцов исходной и микрокристаллической целлюлоз характерна модель целлюлозы Ib с антипараллельной упаковкой молекул. В процессе обработки целлюлозы Ib концентрированным водным раствором щелочи (процесс мерсеризации) происходит переход в кристаллическую фазу целлюлозы II с антипараллельным расположением молекул.

Для исходной, микрокристаллической и мерсеризованной беленых целлюлоз были рассчитаны и проанализированы характеристики надмолекулярной структуры: размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и степень кристалличности (СК).

Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовалась формула Шеррера [5]

$$D_{hkl} = k \lambda / \beta_{hkl} \cos \theta_{hkl},$$

где D_{hkl} – размер ОКР,

k – константа, зависящая от формы кристалла,

λ – длина волны рентгеновского излучения,

β_{hkl} – физическое (обусловленное мозаичной структурой) уширение линии,

θ_{hkl} – брэгговский угол.

Степень кристалличности рассчитывали по интегральной интенсивности рас-

сеяния как отношение суммарной площади под брэгговскими линиями (Sk) к общей площади под кривой рассеяния за вычетом фона

$$CK = Sk / (Sk + Sa)$$

где Sa – площадь, ограниченная кривой рассеяния аморфной составляющей образца [5].

Было получено, что степень кристалличности МКЦ (78 %) выше, чем у исходной хвойной целлюлозы (71 %). Расчет ОКР из ширины отражения (200) позволяет определить величину поперечного сечения элементарной фибриллы целлюлозы. Для образца исходной целлюлозы эта величина составляет 40–48 Å, что соответствует примерно четырем–пяти периодам элементарной ячейки. Для образца МКЦ соответствующая толщина элементарной фибриллы составляет 52–64 Å, что соответствует пяти–шести периодам a элементарной ячейки.

Размеры ОКР, рассчитанные из ширины отражения (004), определяют длину элементарной фибриллы в направлении оси волокна. Длина элементарной фибриллы образца исходной целлюлозы составляет 54–65 Å, что соответствует пяти–шести периодам элементарной ячейки. Для образца МКЦ длина элементарной фибриллы находится в пределах от 63 до 64 Å, что соответствует шести периодам c элементарной ячейки.

Для уточнения периодов кристаллической решетки немодифицированных целлюлоз и выбора модели атомного строения использовался метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов, реализованный в программе «Метод Ритвельда» программного комплекса PDWin – 4.0 НПО «Буревестник» [6].

Метод полнопрофильного анализа показал, что атомная структура как исходной хвойной целлюлозы, так и МКЦ, описывается антипараллельной моделью строения целлюлозы I β . Уточненные значения периодов элементарной ячейки a , b , c и угла моноклинности γ составили: $a = 8,17$ Å, $b = 7,91$ Å, $c = 10,34$ Å, $\gamma = 96,0^\circ$ для исходной целлюлозы и $a = 8,14$ Å; $b = 7,94$ Å; $c = 10,35$ Å; $\gamma = 95,8^\circ$ для МКЦ. Мерсеризованной целлюлозе соответствует модель целлюлозы II с уточненными периодами элементарной ячейки: $a = 8,11$ Å; $b = 9,19$ Å; $c = 10,34$ Å; $\gamma = 117,7^\circ$. Фазовый переход целлюлозы I β в целлюлозу II прошел полностью, что согласуется с литературными данными [2]. Возрастание угла моноклинности γ и периода b элементарной ячейки мерсеризованной целлюлозы связано с тем, что при фазовом переходе целлюлозы I β в целлюлозу II происходит изменение взаимной ориентации центральной и угловой цепочек относительно друг друга: одна цепочка относительно другой поворачивается вокруг оси c на угол порядка 22° .

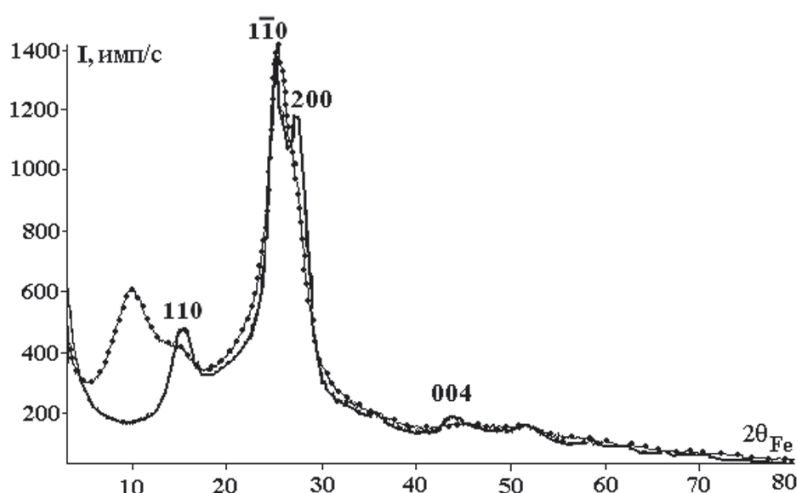


Рис. 1. Рентгенограммы мерсеризованных хвойных беленых целлюлоз: исходной (—) и модифицированной бромистым этилом в среде бензола (—•—•—).

Fig. 1. Radiographs of the mercerized softwood bleached pulps: original (—) and modified ethyl bromide in benzene (—•—•—)

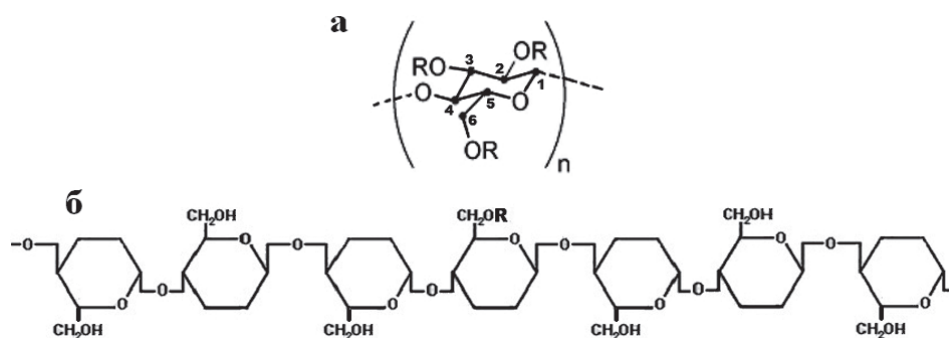


Рис. 2. а) Структурная формула ЭЦ, где $R = C_2H_5$ или $R = H$ [9], б) структурная формула ЭЦ в случае 14,5 % OC_2H_5 -групп. Где $R = C_2H_5$
 Fig. 2. а) ЭЦ structural formula wherein $R = C_2H_5$ and $R = H$ [9], б) the structural formula in the case of ЭЦ = 14,5% OC_2H_5 groups. Where $R = C_2H_5$

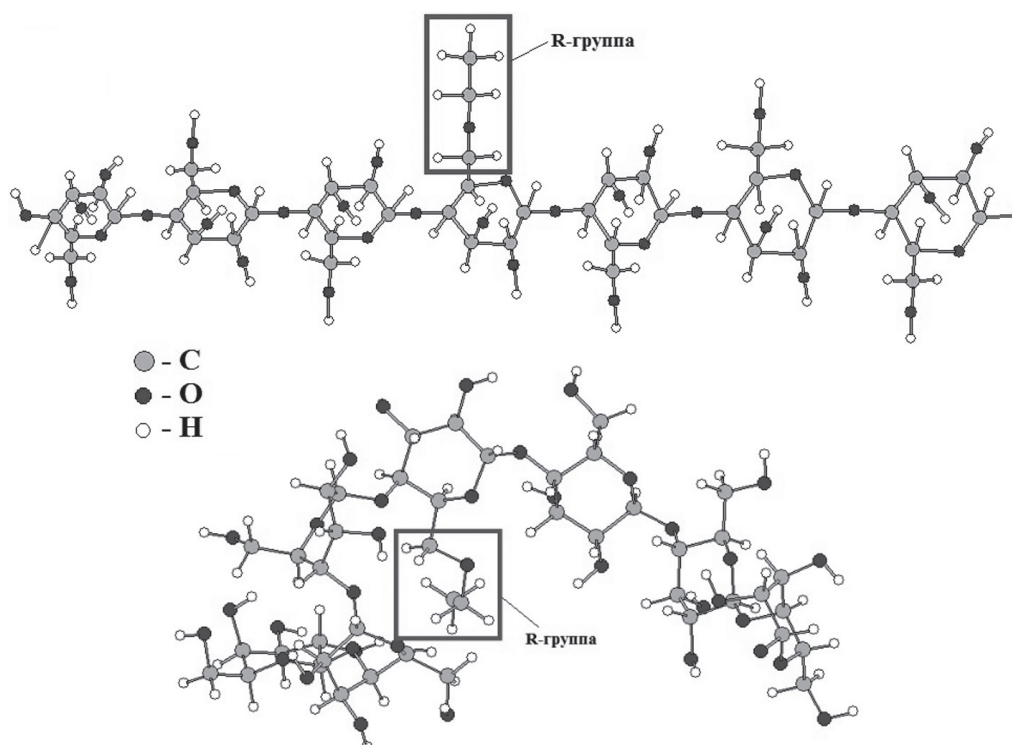


Рис. 3. Модель молекулы ЭЦ (содержащей 14,5 % этоксильных групп) до и после минимизации энергии
 Fig. 3. Model of EC molecule (containing 14,5% of ethoxyl) before and after energy minimization

В процессе модификации мерсеризованной целлюлозы этилбромидом в макромолекуле целлюлозы II гидроксильные группы замещаются на этоксильные OC_2H_5 -группы. В зависимости от условий реакций замещаться могут от одной OH-группы, чаще при C_6 -атоме целлюлозы, до трех OH-групп (дополнительно при C_2 и C_3).

На рис. 1 представлены рентгенограммы исходной и модифицированной хвойной беленой мерсеризованной целлюлозы. После модификации бромистым этилом в среде бензола рентгенограмма изменяется: на мес-

те максимумов (110) и (020) остаются только перегибы, но появляется диффузный максимум при $2\theta_{Fe} \sim 10^\circ$. Таким образом, модификация хвойной мерсеризованной целлюлозы бромистым этилом в среде бензола приводит к образованию нового аморфного продукта.

Методом Финбака–Уоррена для модифицированной целлюлозы из кривых рассеяния, снятых на MoK_α -излучении в геометрии на прохождение, были рассчитаны кривые распределения s – взвешенной интерференционной функции $H(s)$ и парных функций $D(r)$ [7]. Из функций $D(r)$ определили

радиусы координационных сфер и методом наименьших квадратов (МНК) рассчитали координационные числа и получили одномерную информацию о структуре этилцеллюлозы.

Для установления пространственного расположения атомов в области ближнего упорядочения в программе HyperChem-8 [8] были построены модели молекулы модифицированной целлюлозы. Согласно структурной формуле этилцеллюлозы [9] (рис. 2а), на первом этапе моделирования была построена цепочка из семи глюкозных остатков ($C_6O_5H_{10}$), к которой в соответствии с процентным содержанием (14,5%) были пристроены R -группы, где $R = C_2H_5$ (рис 2б).

На рис. 3 представлена модель молекулы ЭЦ, построенная в программе HyperChem до минимизации и после минимизации энергии методом сопряженных градиентов (метод Полака-Рибьера). После минимизации энер-

гии глюкозный остаток принимает характерную для целлюлозы конформацию «кресло».

Построенная модель цепочки ЭЦ была последовательно увеличена в 2, 4, 8 и 10 раз.

Для сравнения с экспериментом для полученных моделей находились функции $H(s)$ и $D(r)$. Однако в силу ограниченного объема модели значение средней электронной плотности $\rho_{эл}$ модели ниже, чем реального объекта. Кроме того, экспериментальная кривая $D(r)$ осциллирует около прямой $D_0(r) = 2\pi^2 \rho_{эл} r \sum_{j=1}^M Z_j$, а $D^{мод}(r)$, рассчитанная для модели, осциллирует около параболической функции $D^{мод}_0(r)$. Это следствие зависимости $\rho_{эл}$ модели от расстояния r : $\rho_{эл}$ модели уменьшается от центра к границе модели. Исключить влияние размера модели на положения максимумов, определяющих значения радиусов координационных сфер и их высоту, можно, анализируя вместо $D(r)$ функции радиального распределения атомов $W(r)$ для модели

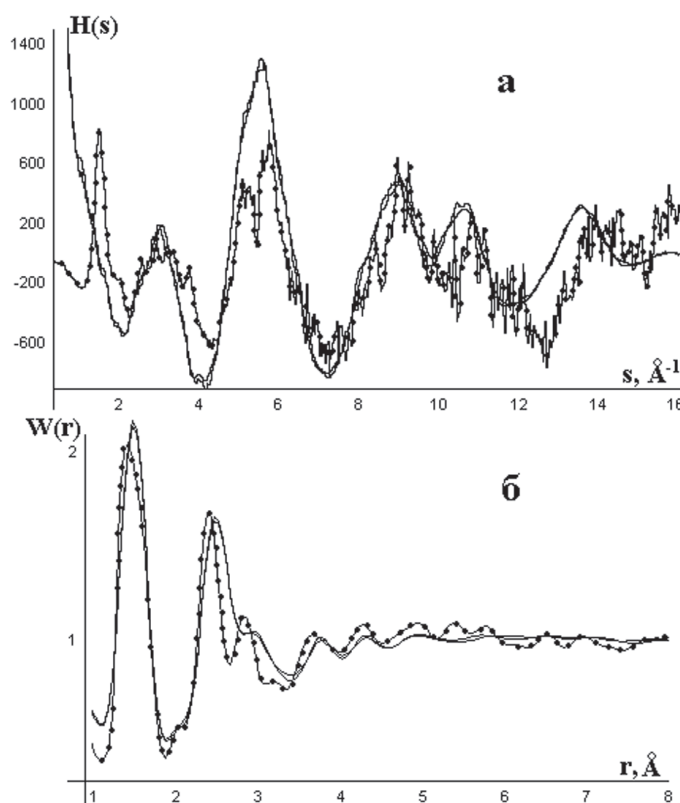


Рис. 4. Рассчитанные для исследованного образца ЭЦ (—•—•—), для начальной модели из 7 глюкозных остатков и модели увеличенной в 10 раз (из 70 глюкозных остатков) (—) : а) интерференционные функции $H(s)$; б) кривые радиального распределения атомов $W(r)$

Fig. 4. ЭЦ calculated for the sample studied (—•—•—), for the initial model of 7 glucose units and models increased by 10 times (out of 70 glucose units) (—): а) interference functions $H(s)$; б) curves of atomic radial distribution $W(r)$

Радиусы координационных сфер и координационные числа для целлюлозы II и рассчитанные для модифицированной целлюлозы (сравнение эксперимента и моделей)
The radii of the coordination spheres and coordination numbers for cellulose II and calculated for the modified cellulose (comparison of the experiment and models)

Пары атомов	Эксперимент (МоК α -излучение, просвет)		Целлюлоза II		Модель из 7 глюкозных остатков		Модель из 70 глюкозных остатков	
	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат	$\langle r_{i-j} \rangle$, Å	N_{ij} , ат	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат
C–C(1) C–O(1)	1,48	3,22	1,48	3,22	1,55	1,49	1,49	1,67
O–O(1) C–O(2) C–C(2)	2,30	0,72	2,41	3,92	2,43	0,87	2,40	1,01
O–O(2) C–C(3)	2,61	3,77	2,86	6,16	2,46	1,75	2,48	1,92
C–O(3)	3,05	1,39	2,96	1,41	3,05	1,62	3,01	1,25

и эксперимента. Функции $W(r)$ для модели и эксперимента рассчитывались как отношение $D(r)$ к $D_0(r)$.

На рис. 4 сравниваются кривые $H(s)$ и $W(r)$, рассчитанные из эксперимента, и таковые для начальной модели и модели, увеличенной в 10 раз. В области от 2 до 12 Å⁻¹ максимумы кривой $H(s)$, рассчитанной для модели, совпадают по положениям с соответствующими максимумами на экспериментальной кривой $H(s)$. Увеличение длины цепочки в 10 раз приводит к улучшению совпадения $H(s)$ образца и модели всего на несколько процентов. В области первого максимума, наблюдающегося на экспериментальной кривой $H(s)$, на кривой $H(s)$, рассчитанной для модели, имеется перегиб, увеличивающийся с возрастанием длины и зигзагообразности цепочки, но незначительно.

Максимумы на кривых радиального распределения атомов $W(r)$ для модели ЭЦ сдвинуты в сторону больших углов по сравнению с таковыми на экспериментальной кривой $W(r)$ (рис. 4). Положение первого максимума на $W(r)$ для образца ЭЦ близко к значению, рассчитанному для целлюлозы II.

Для моделей ЭЦ были рассчитаны радиусы координационных сфер и координационные числа. Результаты расчета и аналогичные данные, полученные из эксперимента, представлены в таблице в сравнении с соответствующими расчетами, выполненными для кристаллической целлюлозы II.

В таблице в столбце «пары атомов» первым стоит атом, находящийся в центре координационной сферы, вторым – атомы, находящиеся на координационной сфере.

В многокомпонентных материалах зачастую одни и те же по величине межатомные расстояния могут быть между атомами разных сортов. В этих случаях МНК не позволяет рассчитать из экспериментальных кривых $D(r)$ координационные числа отдельно для каждой сферы, то есть считается суммарное координационное число для выбранного сорта пар атомов.

При сравнении экспериментальных данных с соответствующими величинами для кристаллов в этой ситуации приходится для последних рассчитывать значения радиусов координационных сфер и координационных чисел, объединяя сферы разного сорта. В случае, когда объединяются сферы, состоящие из пар атомов разного сорта ($i, j; i1, j1$), координационные числа для кристаллов необходимо пересчитывать согласно соотношению

$$N'_{ij} = N_{i1j1} \cdot \frac{Z_{i1}Z_{j1}}{Z_iZ_j},$$

вытекающему из равенства площадей под максимумами кривых распределения парных функций [10]. Рассмотрим конкретный пример – 1-я сфера в таблице. В кристалле целлюлозы II близкие расстояния имеют два сорта пар атомов C–C(1) – 1,54 Å и C–O(1) – 1,41 Å. Это означает, что площадь под соответствующим максимумом кривой $D(r)$ ($S_{\text{гэсп}}$)

равна сумме вкладов пар атомов C-O(1) и пар атомов C-C(1): $S_{\text{гэксп}} = \pi(N_{\text{C-O}}Z_{\text{C}}Z_{\text{O}} + N_{\text{C-C}}Z_{\text{C}}Z_{\text{C}})$. Здесь $N_{\text{C-O}}$ и $N_{\text{C-C}}$ – значения чисел атомов кислорода и углерода на сферах с межатомными расстояниями C-O(1) и C-C(1) соответственно. Z – атомные номера соответствующих элементов. Пусть при нахождении МНК координационных чисел из $D(r)$, рассчитанного из эксперимента, задается только одно значение радиуса координационной сферы, причем для конкретного (в данном случае C-C) типа пар атомов. В этом случае второе слагаемое выражения для $S_{\text{гэксп}}$ необходимо записать в виде $N'_{\text{C-C}}Z_{\text{C}}Z_{\text{C}}$ и найти $N'_{\text{C-C}}$ из условия, что $N'_{\text{C-O}}Z_{\text{C}}Z_{\text{O}} = N'_{\text{C-C}}Z_{\text{C}}Z_{\text{C}}$.

Тогда для кристаллов к координационному числу сферы C-C(1) ($N_{\text{C-C}}=1,67$) добавляется еще одно слагаемое $N'_{\text{C-C}}$.

Значение радиуса соответствующей сферы C-C(1) рассчитывается как средневесовое: $\langle r_{\text{C-C}} \rangle = (N'_{\text{C-C}}r_{\text{co}} + N'_{\text{C-C}}r_{\text{cc}} + \dots) / (N_{\text{C-C}}^{\text{сум}})$. Суммарное координационное число $N_{ij}^{\text{сум}}$ и средневесовое значение радиуса соответствующей сферы становятся равными значениям, указанным в таблице для пар атомов, выделенных жирным шрифтом.

Из результатов, представленных в таблице для образца и модели ЭЦ, видно, что значения расстояний C-O(2) и C-O(3), рассчитанные из эксперимента, ниже, чем для целлюлозы II и обеих моделей. Разница со значениями, рассчитанными для целлюлозы II, составляет 0,09 и 0,06 Å для первой и второй сфер соответственно. Кратчайшее расстояние C-C(1) для образца ЭЦ практически совпадает со значениями, рассчитанными для целлюлозы II и модели, состоящей из 70 глюкозных остатков. Расстояние C-C(3) выше соответствующих значений, рассчитанных для целлюлозы II и моделей на 0,14; 0,15 и 0,13 Å соответственно.

Суммарное координационное число для первых координационных сфер C-C(1) и C-O(1) модели занижено по сравнению с экспериментом, а результат эксперимента совпадает с данными для целлюлозы II. Суммарные координационные числа для координационных сфер C-O(2), C-C(2) и O-O(1) модели и эксперимента находятся в хорошем согласии,

но занижены в несколько раз по сравнению с данными для целлюлозы II. Суммарное координационное число для сфер C-C(3) и O-O(2), рассчитанное из эксперимента, примерно вдвое ниже соответствующего значения для целлюлозы II и вдвое выше соответствующих данных для модели. Координационное число для сферы C-O(3) достаточно хорошо согласуется с данными для целлюлозы II и моделей.

Таким образом, показано, что для образцов исходной и микрокристаллической хвойной беленой сульфатной целлюлозы характерна модель целлюлозы Iβ с антипараллельной упаковкой молекул. Переход в МКЦ состояние сопровождается возрастанием СК и увеличением длины и толщины элементарных фибрилл. В процессе мерсеризации происходит переход целлюлозы из кристаллической фазы, соответствующей целлюлозе I в кристаллическую фазу целлюлозы II с антипараллельным расположением молекул. Обработка хвойной сульфатной беленой мерсеризованной целлюлозы бромистым этилом в среде бензола приводит к образованию аморфного продукта. В программе HyperChem-8 построена модель этилцеллюлозы с содержанием R-групп, равным 14,5 % и показано, что значения кратчайших межатомных расстояний, рассчитанные для модели, совпадают с экспериментальными значениями, но наблюдается заметное различие в координационных числах. Установлено, что в дальнейшем для построения варианта модели, при котором на $H(s)$ будет выявляться первый максимум, целесообразнее увеличить ее объем, не увеличивая длину цепочек.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012 – 2016 годы.

Библиографический список

1. Роговин, З.А. Химия целлюлозы : научное издание / З.А. Роговин. – Москва: Химия, 1972. – 519 с.
2. Алешина, Л.А. Современные представления о строении целлюлоз: обзор / Л.А. Алешина, С.В. Глазкова, Л.А. Луговская, М.В. Подойникова, Е.В. Силина // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 5–36.
3. French, A. D. Comparisons of structures proposed for cellulose / A. D. French, P.S. Howley // Cellulose and Wood.

- Chemistry and Technology. – New York: Interscience, 1989. – P. 159 – 167.
- Macrae, C. F. CSD 2.0 – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures / C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood // J. Appl. Cryst. – 2008. – V. 41. – P. 466 – 470.
 - Петрова, В.В. Рентгенография целлюлоз: научное издание / В.В. Петрова – Петрозаводск: ПетрГУ, 1994. – 40 с.
 - Программа «Метод Ритвелда» № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin – 4.0. НПО «Буревестник». СПб. – 2004. – 24 с.
 - Рентгенографические исследования беленых целлюлоз различного происхождения / А.А. Михайлина // Материалы 19-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых : тез. докл. / АСФ России. – Архангельск, 2013. – С. 123–124.
 - Резников, А.А.. Математическое моделирование структуры соединений с помощью пакета программ HyperChem 7.5 : учеб.-методич. пособие. / А.А. Резников, В.А. Шапошников. – Воронеж: ВГУ, 2006. – 43 с.
 - Гальбрайт, Л. С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 47–53.
 - Мелех, Н.В. Рентгенографические исследования структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07/ Н.В. Мелех. – Петрозаводск, 2008. – 166 с.

STRUCTURE OF THE CONIFEROUS BLEACHED CELLULOSE IN THE DIFFERENT STATES

Aleshina L.A., Assoc. Prof. PetrSU, Ph.D (Phys. and Math.); Mikhailina A.A., Undergraduate PetrSU; Lugovskaya L.A., Assoc. Prof. PetrSU, Ph.D (Phys. and Math.)

liubov_l@mail.ru

Petrozavodsk State University, 33, Lenin Str., 185910, Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russia
Petrozavodsk State University, Russia, 185014, Petrozavodsk, pr. Lenina, 33

The structural features of the initial sulphatic coniferous bleached cellulose, the microcrystalline cellulose obtained by hydrolysis of the initial sample, mercerized initial cellulose and mercerized cellulose modified by bromic ethyl in benzol medium by X-ray diffraction and computer simulation methods have been studied. The characteristics of the supramolecular structure (crystallite sizes (coherent scattering regions) and crystallinity degree) have been calculated and analysed for initial, microcrystalline and mercerized celluloses. The implementation of the Rietveld method to the analysis of cellulose x-ray patterns has allowed to define the atomic structure characteristics (the unit cell type and cellobiose residues packing) and to specify values of the unit cell periods and monoclinic angle for these objects. Ethylcellulose is formed as a result of the processing of the coniferous sulphatic bleached mercerized cellulose by bromic ethyl in the benzol medium. The X-ray diffraction studies have shown that this ethylcellulose is amorphous. The analysis of a structural condition of the ethylcellulose has been carried out by the Finback-Warren method. The atomic pair distribution functions have been calculated based on the x-ray diffraction patterns. The characteristics of a short-range order (radii and dispersions of coordination spheres and coordination numbers) are calculated based on these functions by a singular value decomposition method. The ethylcellulose molecule model is constructed by the HyperChem8 program in order to establish the spatial arrangement of atoms in the short-range order. The content of ethoxyl C_2H_5 groups in the model was equal to 14.5 %. The atomic pair distribution functions, the radii of coordination spheres and coordination numbers calculated for models have been compared to the X-ray study results. The best agreement has been achieved for the model of an ethyl cellulose chain which contains 70 glucose residues.

Key words: sulphatic cellulose, ethylcellulose, Rietveld method, Finback-Warren method, short-range order, computer simulation, molecular configurations.

References

- Rogovin Z.A. *Khimiya tsellyulozy* [Chemistry of cellulose]. Moscow: Khimiya Publ., 1972, 519 p.
- Aleshina L.A., Glazkova S.V., Lugovskaya L.A., Podoynikova M.V., Silina E.V. *Sovremennye predstavleniya o stroenii tsellyuloz* [Modern representations about cellulose structure]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. [Chemistry of plant raw material], 2001, no.1, pp. 5-36.
- French A. D., Howley P.S. Comparisons of structures proposed for cellulose// Cellulose and Wood. Chemistry and Technology. New York: Interscience, 1989, pp. 159-167.
- Macrae C. F., Bruno I. J., Chisholm J. A., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., J. van de Streek, Wood P. A. CSD 2.0. New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. J. Appl. Cryst., 2008, v. 41, pp. 466-470.
- Petrova V.V. *Rentgenografiya tsellyuloz* [X-ray diffraction study of cellulose], Petrozavodsk: PetrGU Publ., 1994, 40 p.
- Programma «Metod Ritvel'da» № 2006610292 ot 27.03.2006 [Rietveld method program] Programmnny kompleks PDWin – 4.0. NPO «Burevestnik». SPb, 2004, 24 p.
- Mikhailina A.A. *Rentgenograficheskie issledovaniya belenykh tsellyuloz razlichnogo proiskhozhdeniya* [X-ray diffraction study of bleached cellulose of various origin]. *Materialy 19-y Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii studentov-fizikov i molodykh uchennykh* [Proc. 19th All-Russian scientific conference of students-physicists and young scientists]. Arkhangelsk, 2013, pp. 123-124.
- Reznikov A.A., Shaposhnikov V.A. *Matematicheskoe modelirovanie struktury soedineniy s pomoshch'yu paketa programm HyperChem 7.5* [Mathematical simulation of compound structures using HyperChem-7.5 software package]. Voronezh: VGU Publ., 2006, 43 p.
- Gal'braykh L. S. *Tsellyuloza i ee proizvodnye* [Cellulose and its derivatives]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal* [Soros educational journal], 1996, no.11, pp. 47-53.
- Melekh N.V. *Rentgenograficheskie issledovaniya struktury tsellyuloz i ligninov razlichnogo proiskhozhdeniya*. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [X-ray diffraction studies of structure of cellulose and lignines of various origin. Ph.D. thesis]. Petrozavodsk, 2008. 166 p.