

МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ИЗМЕЛЬЧЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

С.В. ЛОГИНОВА, доц. ПетрГУ, канд. физ.-мат. наук⁽¹⁾,
А.А. ЛАТУГА, магистрант ПетрГУ⁽¹⁾

svlog@petrsu.ru

⁽¹⁾ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»,
185910, Россия, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33

Представлены результаты построения пространственных конфигураций атомов в области ближнего упорядочения аморфной целлюлозы, полученной путем механического измельчения микрокристаллической целлюлозы. Размол порошка микрокристаллической целлюлозы проводился в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette 7 premium line, использовалась агатовая размольная чаша объемом 20 мл и шары из агата диаметром 5 мм. Максимальное время размолла составляло шесть часов. Стартовые конфигурации формировались из различного числа пакетов слоев размером $1a \times 2b \times 2c$, где a , b , c – периоды элементарной ячейки целлюлозы $I\alpha$. Оптимизация геометрии путем минимизации энергии кластера осуществлялась с использованием алгоритма «крутого спуска». Рассчитанные для всех построенных моделей кривые распределения интенсивности рассеяния, кривые распределения s -взвешенной интерференционной функции, кривые распределения парных функций, кривые функций радиального распределения атомов, а также значения радиусов координационных сфер и координационные числа сравнивались с результатами рентгенографического эксперимента. Для количественной оценки степени совпадения кривых распределения интенсивности рассеяния рассчитывался профильный фактор недостоверности. Экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния были получены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6.0 на $\text{MoK}\alpha$ -излучении в симметричной геометрии на прохождение и на отражение. Расчет количественных характеристик областей ближнего упорядочения (радиусов координационных сфер и их размытий, координационных чисел) аморфной целлюлозы проводился с использованием метода Финбака–Уоррена. Показано, что структура областей ближнего упорядочения целлюлозы, измельченной в шаровой мельнице в течение шести часов, может быть описана на основе кластеров малого размера (с общим числом атомов равным 504), содержащих искаженные целлюлозные цепочки, длина которых не превышает 25 Е, при сохранении конформации «кресло» элементарного звена и tg -конформации гидроксиметильных групп.

Ключевые слова: целлюлоза, измельчение в шаровой мельнице, область ближнего упорядочения, метод Финбака–Уоррена, пространственные конфигурации атомов.

Большой интерес вызывают разработки в области создания новых химических датчиков, представляющих собой композиционные материалы на основе трехмерной пористой целлюлозной матрицы [4–6]. Доминирующим механизмом таких газовых сенсоров, в ряде случаев, является изменение электрического сопротивления при взаимодействии молекулы химического вещества с составляющими композита, в том числе и с целлюлозной матрицей [4–6]. В качестве 3D матрицы может быть использована аморфная целлюлоза, полученная, например, механическим измельчением в шаровой мельнице, т. к. в результате размолла повышается реакционная способность целлюлозной матрицы, вызванная разрывом или изменением длин связей в макромолекулах, искажением или разрывом водородных связей между макромолекулами [1]. Такой способ создания трехмерной реакционноспособной полимерной матрицы является экологически чистым, т. к. происходит без химического воздействия на

целлюлозу, относительно дешевым, энерго- и ресурсосберегающим.

Получение сведений о структуре ближнего упорядочения аморфной целлюлозы является важным для интерпретации специфических свойств данного материала.

Исходным сырьем для получения аморфной целлюлозы была химически чистая микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) с размером частиц менее 40 мкм, содержанием воды порядка 5 масс. %, рН (10 г / л, 25°C) составлял 5.5. Степень кристаллическости МКЦ, рассчитанная модифицированным методом Руланда, составила $75 \pm 5\%$ [7]. Области когерентного рассеяния, определенные в различных кристаллографических направлениях, анизотропны. Толщины и длины элементарных фибрилл составляли 53 ± 5 Е и 83 ± 5 Е соответственно. Методом Ритвельда [2] установлено, что МКЦ имеет структуру, характерную для целлюлозы $I\beta$ с антипараллельным расположением цепочек. Уточненные значения параметров элементарной ячей-

Сравнение характеристик ближнего порядка аморфной целлюлозы с соответствующими данными для целлюлозы I β с антипараллельным расположением цепочек

Comparing the characteristics of short-range order of the amorphous cellulose with the corresponding data for I β antiparallel arrangement of cellulose chains

Пары атомов	Эксперимент			Целлюлоза I β		
	r_{ij} , Е	N_{ij} , ат	σ_{ij} , Е	r_{ij} , Е	N_{ij} , ат	σ_{ij} , Е
С-О(1)	1,37	1,28 $\pm$ 0,03	0,22	1,35	1,40	0,01
С-С(1)	1,57	1,67 $\pm$ 0,04	0,27	1,52	1,74	0,01
О-О(1)	2,16	0,77 $\pm$ 0,02	0,15	2,13	1,52	0,03
С-О(2)	2,38	2,18 $\pm$ 0,05	0,43	2,39	1,90	0,02
С-С(2)	2,59	7,62 $\pm$ 0,18	0,001	2,53	4,27	0,01

$$\Delta r_{ij} = \pm 0,05 \text{ Е}, \Delta \sigma_{ij} = \pm 0,05 \text{ Е}, \Delta N_{ij} = \pm 0,1 \text{ ат}$$

ки равны: $a = 7,87 \text{ Е}$, $b = 8,15 \text{ Е}$, $c = 10,34 \text{ Е}$, угол моноклинности составляет $96,3^\circ$.

Размол целлюлозы проводился в планетарной микромельнице Pulverisette 7 premium line в течение 6 часов. Была использована агатовая размольная чаша размером 20 мл и мелющие шары из агата 5 мм. Рентгенографирование образцов проводилось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6.0 на МоК α -излучении в симметричной геометрии на прохождение и на отражение.

Уже после трех часов размола МКЦ дифракционная картина представляет собой аморфное гало. Последующий размол вплоть до шести часов не дает каких-либо изменений на кривой распределения интенсивности рассеяния. На рис. 1 приведены кривые s-взвешенных интерференционных функций $H(s)$ исходной МКЦ и МКЦ после 6-часового размола.

Из кривой $H(s)$ была рассчитана кривая распределения парных функций $D(r)$, из которой, в свою очередь, методом Финбака–Уоррена [8] были определены характеристики ближнего порядка (радиусы координационных сфер r_{ij} , их размытия σ_{ij} и координационные числа N_{ij}) аморфной целлюлозы, представленные в табл. 1.

Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что в процессе измельчения удлиняются С-С связи, что, вероятно, вызвано деформацией цепочек. При этом рассчитанное из эксперимента число атомов на первой С-С сфере согласуется с данными для моделей.

Различия в значениях координационных чисел первой О-О сферы могут быть связаны с изменением длин связей и их разрывом, происходящими при деформации. О

значительной деформации молекул целлюлозы свидетельствуют также большие значения дисперсий радиусов координационных сфер.

Кроме того, можно утверждать, что в результате размола происходит разориентация цепочек и изменение длин и разрыв водородных связей между молекулами, о чем свидетельствует размытый по сравнению с исходным пик на кривой $H(s)$ размола при значении $s = 1,60 \text{ Е}^{-1}$. Этот пик по положению соответствует межплоскостному расстоянию $d = 3,923 \text{ Е}$. На данном расстоянии находятся усредненные плоскости колец соседних цепочек в элементарной ячейке целлюлозы.

Построение моделей структуры аморфной целлюлозы в области ближнего упорядочения проводилась следующим образом. Стартовые конфигурации формировались из пакетов слоев размером $1a \times 2b \times 2c$, где a ,

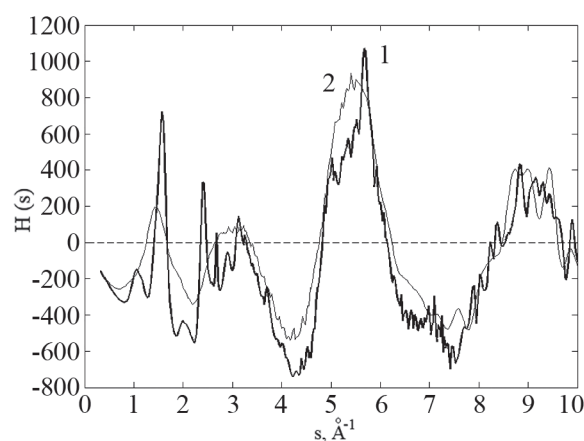


Рис. 1. Кривые интерференционных функций $H(s)$ исходной МКЦ (кривая 1) и МКЦ после размола (кривая 2)

Fig. 1. The curves of the interference function $H(s)$ of the original MCC (curve 1) and after milling MCC (curve 2)

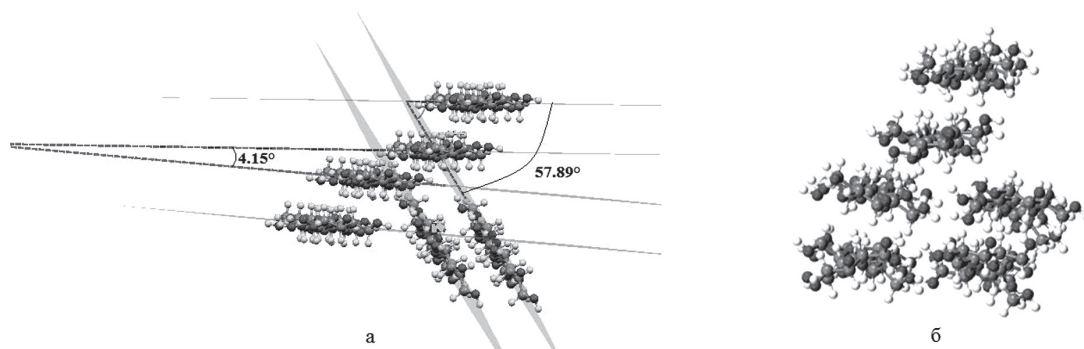


Рис. 2. Модель целлюлозы из трех пакетов слоев до (а) и после (б) геометрической оптимизации
Fig. 2. Model cellulose layers of three packages before (a) and after (b) optimizing the geometric

b , c – периоды элементарной ячейки целлюлозы $I\alpha$ [9]. Положение цепочек и расстояние между атомами в каждом пакете соответствовали структуре целлюлозы $I\alpha$. Форма $I\alpha$ была выбрана в связи с тем, что на элементарную ячейку данной модификации приходится одна целлюлозная цепочка. Варьировалось число слоев, расстояния между слоями и углы разориентации слоев друг относительно друга. На рис. 2 показана одна из стартовых конфигураций со следующими геометрическими параметрами: расстояние между ближайшими цепочками первого и второго слоя составляет 3,09 Е, а угол между ними 4,15°; угол между первым и третьим слоем равен 57,89°. Второй слой смещен относительно первого на 5,2 Е.

Затем проводилась оптимизация конфигурации путем минимизации ее энергии с использованием потенциала ММ+ [3]. Алгоритм «крутого спуска» приводил к искажению целлюлозных цепочек. Для всех полученных пространственных конфигураций атомов проводился расчет кривых распределения интенсивности рассеяния, s -взвешенных интерференционных функций, кривых распределения парных функций $D(r)$ и функций радиального распределения атомов $W(r)$, которые затем сравнивались с соответствующими экспериментальными кривыми. Для количественной оценки степени совпадения кривых распределения интенсивности рассеяния рассчитывался профильный фактор недовостовности.

На рис. 3 (а, б) показано сравнение экспериментальных и теоретических кривых $I(s)$ и $H(s)$ образца и модели, представленной на рис. 2, после поиска минимума ее энергии. Общее число атомов в кластере равно 504 (рис. 2 б). Разме-

ры кластера в трех взаимно перпендикулярных направлениях составляют 23,4, 26,4 и 21,9 Е.

Наблюдается (рис. 3, а) хорошее совпадение рассчитанной кривой $I(s)$ с экспериментальной. Профильный фактор недовостовности составляет 11,77 %.

На рис. 3 в, г приведены кривые распределения парных функций $D(r)$ и функции радиального распределения атомов $W(r)$ для исследуемого образца целлюлозы после помола и модели после геометрической оптимизации. Из сравнения кривых $D(r)$ и $W(r)$ можно сделать вывод, что структура модели более упорядочена.

Исходя из данных о пространственном расположении атомов модели, для которой удалось достичь минимального значения фактора недовостовности, путем анализа атомного окружения выполнялись расчеты средневесовых значений радиусов объединенных координационных сфер и суммарных координационных чисел (табл. 2) путем объединения сфер по значениям их радиусов. Расчеты выполнялись как для всего кластера, так и для центральной его части радиусом 10 Е, для того, чтобы исключить влияние границ кластера. В том случае, когда расчеты велись для центральной части кластера, в расчетах участвовали 365 атомов из 504 атомов кластера. За пределами выбранной области находилось 34 атома углерода, 34 атома кислорода и 71 атом водорода.

Сравнение значений, рассчитанных для модели 2 после поиска минимума ее энергии, с соответствующими данными для исследуемого образца, представленными в табл. 2, показывает хорошее совпадение рассчитанных значений с экспериментальными.

Средневесовые значения радиусов объединенных координационных сфер и суммарные координационные числа, вычисленные для центральной части кластера радиусом 10Е, в сравнении с экспериментальными данными для измельченной целлюлозы

Hourly average values of the radii of coordination spheres and the combined total coordination number calculated for the central part of the cluster radius of 10 E, as compared with the experimental data for fluff pulp

№	Тип сфер	Центральная часть радиусом 10 Е					Эксперимент	
		r_{ij} , Е	N_{ij} , ат.	Объединенная сфера	$\langle r_{ij} \rangle$, Е	$\langle N_{ij} \rangle$, ат	r_{ij} , Е	N_{ij} , ат
1	О-Н	0,977	0,57	С-О	1,37	1,38	1,37	1,28±0,03
2	С-Н	1,092	1,16					
3	С-О	1,433	1,15					
4	С-С	1,555	1,66	С-С	1,56	1,66	1,57	1,67±0,04
5	Н-Н	1,774	0,20	О-О	2,18	1,37	2,16	0,77±0,02
6	О-Н	2,087	1,58					
7	С-Н	2,131	2,33					
8	Н-Н	2,305	1,42					
9	О-О	2,336	0,40	С-О	2,44	2,04	2,38	2,18±0,05
10	С-С	2,409	0,63					
11	С-О	2,441	1,81					

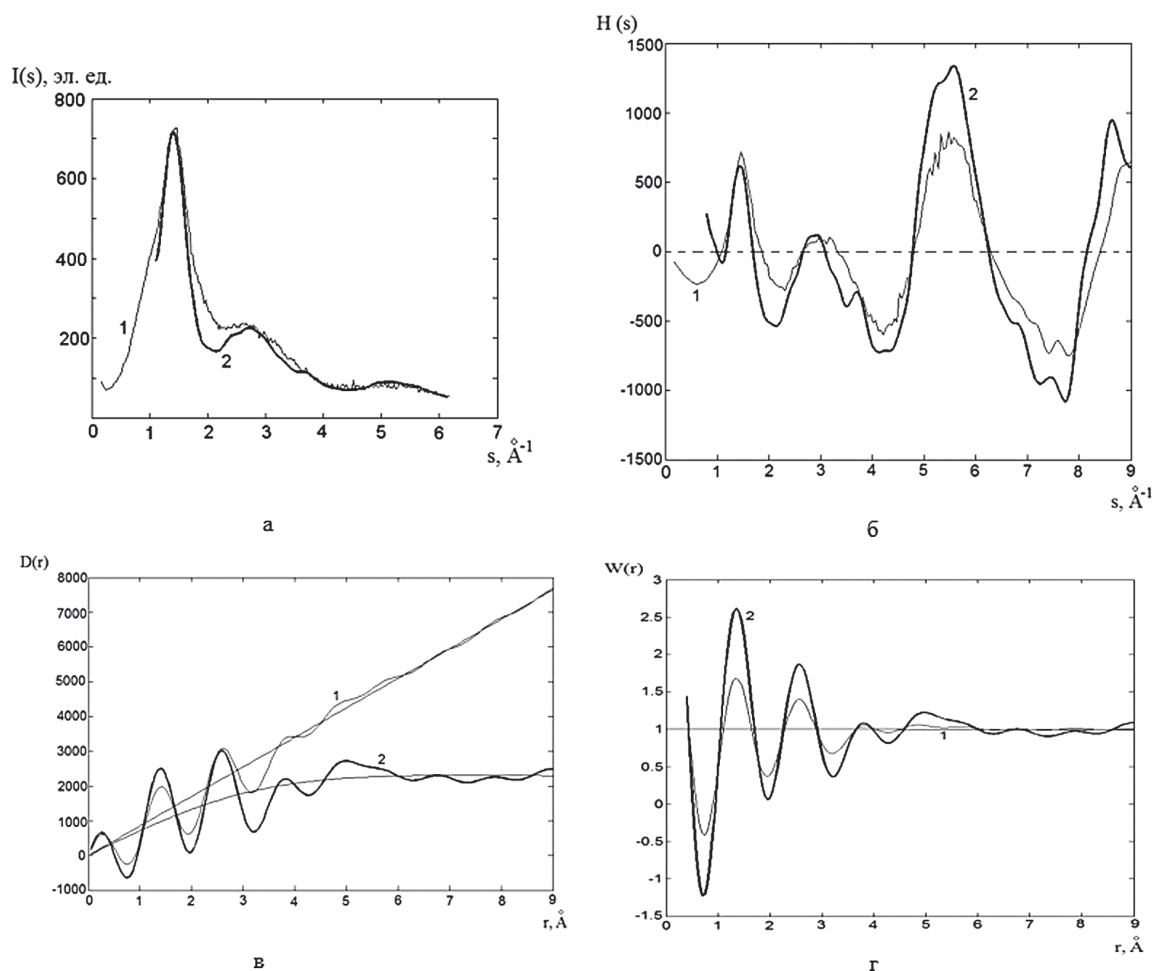


Рис. 3. Сравнение кривых а) распределения интенсивности рассеяния, б) s -взвешенных интерференционных функций, в) распределения парных функций и г) функций радиального распределения атомов для исследуемого образца (кривая 1) и модели после геометрической оптимизации (кривая 2)

Fig. 3. Comparison of curves а) scattering intensity distribution, б) s -weighted interference functions, в) the distribution of paired functions, and г) atomic radial distribution function for the test sample (curve 1) and after the geometric model optimization (curve 2)

Анализ расстояний и углов в конечной конфигурации атомов (рис. 2, б) позволяет сказать, что конформация «кресло» сохраняется. В элементарных звеньях целлюлозных цепочек различия в средних значениях межатомных расстояний C-C не превышают 0,03 Å, расстояний C-O – 0,01 Å, в средних значениях углов C-C-C – 1°, углов C-O-C – 2°, по сравнению со значениями для глюкопиранозных звеньев в исходном кластере. Среднее расстояние C-O для гликозидной связи изменяется на ±0,02 Å, среднее значение угла C-O-C – на ±1° по сравнению с данными для кристаллической модификации.

Средние значения торсионных углов, дающих представление о пространственном расположении глюкозных остатков друг относительно друга [10], попадают в интервал значений углов, характерных для исходного кластера. Максимальные отклонения от среднего в значениях этих углов достигают 20°.

Среднее значение торсионного угла, определяющего ориентацию в пространстве гидроксиметильной группы CH₂OH, вычисленное для кластера после оптимизации энергии равно 168,4°, следовательно, транс-гош (tg-) конформация гидроксиметильных групп сохраняется.

Таким образом, механическая деструкция микрокристаллической целлюлозы в шаровой мельнице продолжительностью более трех часов приводит к образованию аморфной целлюлозы. Области ближнего упорядочения измельченной целлюлозы образованы искаженными целлюлозными цепочками, для которых сохраняется конформация «кресло»

элементарного звена и tg-конформация гидроксиметильных групп. Размеры кластеров не превышают 25 Е.

Библиографический список / References

1. Роговин, З.А. Химия целлюлозы : научное издание / З.А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 519 с.
Rogovin Z.A. *Khimiya tsellyulozy* [Chemistry of cellulose]. Moscow: Khimiya Publ., 1972, 519 p.
2. Программа «Метод Ритвелда» № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin-4.0. НПО «Буревестник». СПб., 2004. – 24 с.
Programma «Metod Ritvel'da» № 2006610292 ot 27.03.2006 [Rietveld method programm] Programmnyy kompleks PDWin-4.0. NPO «Burevestnik». SPb, 2004, 24 p.
3. Дегтяренко, Н.Н. Описание программных пакетов для квантовых расчетов наносистем: учебное пособие. / Н.Н. Дегтяренко – М.: МИФИ, 2008. – 180 с.
Dektyarenko N.N. Opisaniye programnih paketov dlya kvantovih raschetov nanosistem [Description of program packages for quantum calculations nanosystems]. Moscow: MIFI Publ., 2008, 180 p.
4. Haisong Qi., Jianwen Liu, Pionteck Jьrgen, Pьtschke Petra, Mьder Edith. Carbon nanotube–cellulose composite aerogels for vapour sensing. *Sensors and Actuators. Chemical*. 2015. V. 213. pp. 20-26.
5. Pikulev V., Loginova S., Gurtov V. Luminescence properties of silicon-cellulose nanocomposite. *Nanoscale Research Letters*. 2012. Vol. 7. 426 p.
6. Pikulev V.B., Loginova S.V., Prokopovich P.F., Gurtov V.A. Structure, optical and electrical features of material composed by nanocellulose and silicon nanoparticles. *Book of abstracts E-MRS Spring Meeting*. Lille, France, 2014. pp. 1-26.
7. Terinte N., Ibbett R., Schuster K.C. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structures studies by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*. 2011. Vol. 89. pp. 118-131.
8. Aleshina L.A. Short range order in powder of amorphous anodic yttrium oxide. *Crystallography Reports*. 2003. Vol. 48. № 4. pp. 531-535.
9. Aabloo A., French A. Preliminary potential energy calculations of cellulose Ia crystal structure. *Macromolecular Chemistry, Theory and Simulating*. 1994. Vol. 2. pp. 119-125.
10. Zugenmaier, P. *Crystalline Cellulose and Derivatives. Characterization and Structures*. Springer. 2008. 285 p.

STRUCTURE MODEL OF BALL-MILLED CELLULOSE

Loginova S.V., Assoc. Prof. PetrSU, Ph.D (Phys. and Math.)⁽¹⁾, Latuga A.A., pg. PetrSU⁽¹⁾

svlog@petsu.ru

Petrozavodsk State University, 33, Lenin Av., 185910, Petrozavodsk, Russia

We carried out the 3D models of short-range order in amorphous cellulose. The amorphous cellulose was obtained by ball milling of microcrystalline cellulose. The powder of microcrystalline cellulose was introduced into a 20 ml agate bowl and the milling was performed with zirconium balls (5 mm diameter) from planetary Pulverisette 7 premium line. 6 h was the maximum time of milling. Initial configuration formed from different packet of layers with 1a×2b×2c size, where a, b, c – the unit cell parameters of cellulose Ia. Geometry optimization by minimizing the energy of the cluster was carried out using the algorithm «steep descent». The X-Ray diffraction patterns, the curves of s-weighted interference function, pair distribution function, radial distribution functions of the atoms, and the radii of coordination spheres and coordination numbers were calculated for all 3D models and compared with experimental curves and experimental data. The profile R-factor was calculated for the quantitative analysis of the degree of discrepancy between experimental and calculated X-Ray diffraction patterns. The experimental scattering intensity distribution curves were obtained on diffractometer DRON-6.0 on MoKα-radiation in a symmetric geometry. Calculation of the quantitative characteristics of the short-range order (radii of coordination spheres and their dispersions, coordination numbers) of amorphous cellulose was carried out by using the Finbak-Warren method. It is shown that the structure of the short range order of ball-milled cellulose can be described on the basis of small clusters (about 504 atoms) containing distorted cellulose chains with length does not exceed 25 Е, with conformation «chair» of elementary unit and tg- conformation of hydroxymethyl groups.

Keywords: cellulose, ball-milling, short range order, Finback-Warren method, 3D structure models.