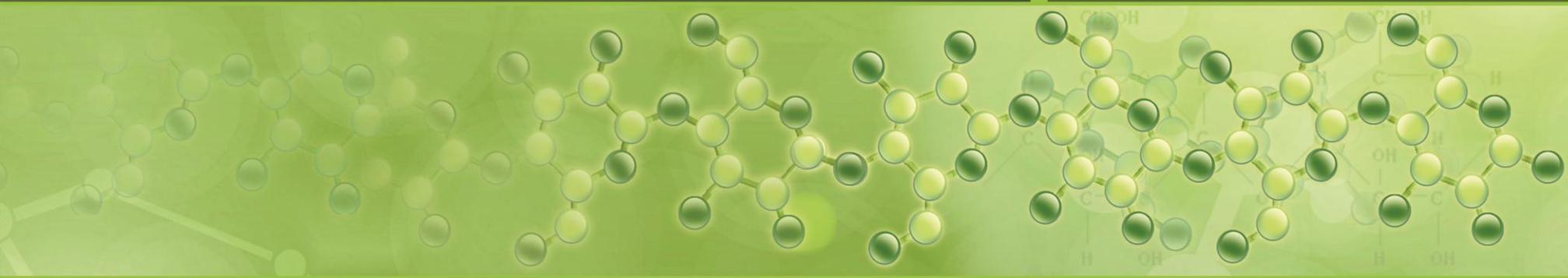
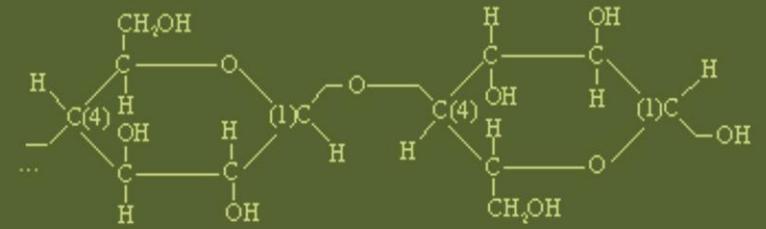




СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ  
И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

## СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ  
И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Петрозаводск  
Издательство ПетрГУ  
2014

УДК 53+54+66

ББК 2.24.7

С 873

**Рецензенты:**

*Аким Э. Л.*, профессор, доктор техн. наук (Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров);

*Васильев С. Б.*, профессор, доктор техн. наук (Петрозаводский государственный университет)

**Авторы:**

*Л. А. Алешина, Е. Н. Власова, Л. Ю. Грунин, Ю. Б. Грунин, В. А. Гуртов, К. А. Коновалова, Н. Е. Котельникова, Л. А. Кувишинова, В. К. Лаверентьев,*

*С. В. Логинова, Д. С. Масас, Л. Г. Махотина, А. М. Михаилиди, Е. А. Никольская, В. Б. Пикулев, А. И. Прусский, Н. Н. Сапрыкина,*

*В. И. Таланцев, С. В. Фролова, А. Л. Шахмин*

**С 873 Структура** и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе / под ред. Л. А. Алешинoй, В. А. Гуртова, Н. В. Мелех. – Петрозаводск : Изд-во ПетрГУ, 2014. – 240 с.

ISBN 978-5-8021-2157-3

Монография содержит сведения об атомно-молекулярной структуре и физико-химических свойствах целлюлоз и нанокompозитов на их основе.

Представленный в книге материал охватывает основные вопросы, касающиеся изучения природных целлюлоз (хлопок, лен), модифицированных мерсеризованной и микрокристаллической целлюлоз, порошковых целлюлоз, полученных с использованием кислот Льюиса, нанокompозитов «целлюлоза – кремний», нанокompозитов на основе гидратцеллюлозной пленки, нано- и микрочастиц никеля.

Монография предназначена для специалистов в области полимерных материалов, научных работников, интересующихся физикой, химией и технологией получения целлюлозы и ее производных, а также для аспирантов и магистрантов, занимающихся подготовкой диссертационных и выпускных квалификационных работ по данной тематике.

УДК 53+54+66

ББК 2.24.7

ISBN 978-5-8021-2157-3

© Петрозаводский государственный университет, 2014

## Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Перспективы развития производства бумаги и картона в мире и России (© <i>Махотина Л. Г.</i> ).....	6
Список литературы.....	11
Глава 2. Наноструктура и сорбционные свойства микрофибрилл хлопковой целлюлозы (© <i>Грунин Ю. Б., Грунин Л. Ю., Таланцев В. И., Никольская Е. А., Масас Д. С.</i> ).....	12
Список литературы.....	27
Глава 3. Кислотно-каталитическая трансформация полимеров растительного происхождения (© <i>Кувшинова Л. А., Фролова С. В.</i> ).....	30
Список литературы.....	83
Глава 4. Рентгенографические исследования целлюлозы хлопка и льна в различных состояниях (© <i>Прусский А. И., Алешина Л. А.</i> ).....	98
Список литературы.....	120
Глава 5. Ближний порядок в модифицированных эпихлоргидрином мерсеризованных целлюлозах (© <i>Алешина Л. А., Коновалова К. А.</i> ).....	123
Список литературы.....	152
Глава 6. Люминесцентные свойства композитного материала, образованного наночастицами кремния, внедренными в матрицу наноцеллюлозы (© <i>Пикулев В. Б., Логинова С. В., Гуртов В. А.</i> ).....	155
Список литературы.....	179
Глава 7. Рентгенографические исследования модифицированной микрокристаллической целлюлозы и нанокомпозитов на ее основе (© <i>Логинова С. В., Пикулев В. Б.</i> ).....	184
Список литературы.....	205
Глава 8. Исследование химической модификации и структурных особенностей нанокомпозитов на основе гидратцеллюлозной пленки и нано- и микрочастиц никеля (© <i>Михаилиди А. М., Котельникова Н. Е., Шахмин А. Л., Сапрыкина Н. Н., Лаврентьев В. К., Власова Е. Н.</i> ).....	208

8.1. Восстановление ионов никеля с помощью тетрагидробората натрия .....	212
8.2. Восстановление ионов никеля с помощью гипофосфита калия .....	212
8.3. Свойства, структура и морфология ГЦП .....	214
8.4. Восстановление ионов никеля в матрице ГЦП и получение нанокомпозитов ГЦП – Ni .....	225
Список литературы .....	230
Заключение .....	237
Сведения об авторах .....	238

## Введение

Целлюлоза – самый распространенный на земле природный полимер – представляет собой весьма важный объект исследований, поскольку область применения ее расширяется с каждым годом, а имеющиеся запасы при рациональном использовании могут быть неисчерпаемыми.

Физико-химические свойства целлюлозы обусловлены строением ее макромолекул, состоящих из остатков D-глюкозы, образующих линейную топологическую структуру; многочисленными водородными связями между гидроксильными группами макромолекул, степенью полимеризации.

В результате химических реакций (деструкции, реакции функциональных групп, сшивки цепей, внутримолекулярных перегруппировок) происходит модификация структуры биополимеров и приобретение ими новых ценных свойств, позволяющих найти неизвестные ранее области их использования.

В настоящее время целлюлозные материалы активно применяют для создания разнообразных наноструктур: нанокристаллов, нановолокон и нанокомпозитов. Нанокомпозиты могут быть полностью сформированы из целлюлозы (при этом матрицей служат более длинные волокна, а наполнителем – целлюлозные нанокристаллы), могут содержать наночастицы металлов и полупроводников, иметь органическую матрицу из бактериальной или химически модифицированной целлюлозы. В композиционных материалах целлюлозу также комбинируют с синтетическими полимерами.

В коллективной монографии изложены основные вопросы, касающиеся получения модифицированных целлюлоз и композиционных материалов на основе целлюлозы, изучения атомно-молекулярной структуры и физико-химических свойств природных и модифицированных целлюлозосодержащих объектов.

# ГЛАВА 1

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА БУМАГИ И КАРТОНА В МИРЕ И РОССИИ

Производство целлюлозно-бумажной продукции постоянно увеличивается, и в настоящее время в мире производится свыше 400 млн. т бумаги и картона. Согласно аналитическим обзорам [1], средний рост мирового потребления картонно-бумажной продукции в период до 2025 года составит 2,1 %, при этом производство возрастет до 494 млн. т.

Наиболее интенсивный рост производства и потребления бумаги, картона, целлюлозно-композиционных материалов наблюдается, в первую очередь, в Китае, Индии, Южной Америке, Восточной Европе, включая Россию [1, 2]. За последние 10 лет целлюлозно-бумажная промышленность Китая, обогнав США в 2008 году, вышла на первое место в мире. По данным Ассоциации бумажной промышленности Китая, потребление бумажной продукции в 2011 году по сравнению с 2010 годом выросло на 6,31 % до 97,52 млн. т, в 2012 году производство составило 100 млн. т в год [3]. При этом свыше 55 % оборудования – это бумаго-, картоноделательные машины, построенные в 2004–2010 годах и выпускающие продукцию по современным технологиям.

На сегодняшний день средний рост потребления бумаги и картона в мире составляет 2,2 % в год, при этом в Китае, Индии, Южной Америке, России он равен приблизительно 6 %. Однако уровень потребления бумаги и картона в год на человека остается значительно ниже, чем в Западной Европе и Северной Америке. По данным Всемирной организации «Pulp paper Products Council» [4], потребление бумаги и картона на человека в 2008 году составило: в Китае 55 кг, в Азии 32 кг, в Южной Америке 44 кг, в Восточной Европе 50 кг. В России по разным источникам, – 44–47 кг. Для сравнения: уровень потребления

бумаги и картона в Западной Европе составляет 250 кг на человека в год, в Северной Америке – 280 кг, в Японии – 250 кг.

Анализ рынка целлюлозно-бумажной продукции [5] показывает, что за последние 10–15 лет наиболее массовыми видами являются бумага для печати и тароупаковочные целлюлозно-композиционные материалы. Из 400 млн. т картонно-бумажной продукции около 41 % составляют тароупаковочные материалы, 42 % – бумага для печати (11 % – газетная, 31 % – белые виды) и 6 % – санитарно-гигиеническая бумага.

Наиболее быстрыми темпами растет потребление высококачественной чисто целлюлозной мелованной и немелованной бумаги, коробочного картона, гофрокартона [1]. Это связано с увеличением спроса на высококачественную печатную продукцию (журналы, реклама, книги, газеты); с увеличением спроса на высококачественную тару и упаковку; с использованием новых технологий печати и современного печатного полиграфического оборудования. Причем если за последние годы спрос на журналы, газеты и печатную рекламу падает в связи с активным внедрением электронных средств связи и информации, то спрос на высококачественную упаковку из бумаги и картона возрастает. Согласно исследованию фирмы Jaakko Pöyry consulting, доля рекламы в газетах и журналах за последние 10 лет уменьшилась с 60 до 46 % и к 2025 году предположительно составит 27 %. В свою очередь, в апреле 2012 года Агентство DISCOVERY Research Group завершило исследование рынка картонно-бумажной тары и упаковки в России, которое показало, что доля упаковки из высококачественных видов бумаги и картона выросла и в 2011 году составляла 47 %. Упаковочная продукция такого вида используется в пищевой, химической, парфюмерно-косметической и стекольной промышленности. Основным потребителем картонно-бумажной тары и упаковки в России является пищевая промышленность. На ее долю приходится 65 % от всего рынка. Одним из главных требований на рынке упаковки сегодня является «эко-тренд», а бумажная упаковка считается одним из самых экологических видов.

Производство бумаги и картона – это сложный многофункциональный процесс, который постоянно развивается и совершенствуется. Можно выделить несколько современных тенденций, характерных для технологии бумаги и картона [6]:

- использование в качестве волокнистых полуфабрикатов большого количества вторичного волокна;
- использование в композиции бумаги и картона большого количества механической (древесной) массы;
- производство бумаги и картона в нейтральной и слабощелочной средах;
- использование большого количества минеральных компонентов (наполнителей, пигментов);
- увеличение потребления карбоната кальция;
- высокие скорости производства;
- высокое качество материала при низкой себестоимости.

Основные волокнистые полуфабрикаты, которые используются в настоящее время при производстве бумаги и картона, – это целлюлоза (беленая и небеленая), получаемая в результате процесса сульфатной варки щепы древесины различных пород, механическая (древесная) масса и вторичное волокно.

К древесной массе относятся волокнистые полуфабрикаты высокого выхода (ВПВВ), получаемые путем механической обработки древесного сырья при достаточно высоком удельном расходе энергии. Механическая масса подразделяется на два основных типа. К первому типу относятся различные виды механической массы, получаемой без использования химических реагентов. Ко второму типу механической массы относятся виды химико-термомеханической массы, получаемой с применением химических реагентов. Вторичное волокно получают в результате процесса переработки макулатуры.

В Европе использование вторичного волокна (в процентном соотношении) превысило использование первичного волокна [7]. В отдельных видах бумаги и картона содержание вторичного волокна, получаемого из макулатуры, составляет 100 %. Этому способствовало создание технологических линий по переработке макулатуры с удалением печатной краски, позволившее

повысить качественные показатели макулатурной массы, в первую очередь белизну.

Значительно увеличилось содержание древесной (механической) массы как для бумаги, содержащей древесную массу, так и чисто целлюлозной. Это стало возможным благодаря появлению высококачественной беленой химико-термомеханической массы.

Кроме волокнистых полуфабрикатов современные виды бумаги и картона содержат наполнители, проклеивающие реагенты, химикаты для удержания мелкого волокна и наполнителя, оптические отбеливатели, красители и др.

Анализ рынка минеральных наполнителей и пигментов показывает, что за последние 10 лет резко увеличилось их использование при производстве бумаги и картона. Содержание наполнителя в газетной бумаге может достигать 15 %, в суперкаландрированной бумаге – 29–38 %, в офсетной и офисной бумаге – 18–28 %, а в бумаге с меловальным покрытием содержание минеральных компонентов доходит до 40–50 %. В качестве основного наполнителя и пигмента используют природный карбонат кальция (GCC), полученный из мрамора, или химически осажденный карбонат кальция (PCC).

Проклейку в массе осуществляют с целью придания бумаге гидрофобности, т. е. определенной впитывающей способности по отношению к воде, чернилам, типографской краске и другим жидкостям. В Европе 98 % бумаги проклеивают в щелочной среде. В США, где щелочную проклейку широко стали использовать позднее, чем в Европе, уже 85 % бумаги производится в щелочной среде.

Для улучшения оптических и печатных свойств, прочности поверхности бумагу подвергают поверхностной обработке (каландрированию, поверхностной проклейке, поверхностному наполнению, пигментированию, мелованию).

В России при производстве бумаги и картона также все больше стали использовать вторичное волокно, древесную массу и минеральные компоненты. Российский рынок бумаги и картона динамично развивается. Темпы роста объемов потребления целлюлозно-бумажной продукции на российском

рынке значительно превышают среднемировые и составляют около 6 % в год. По итогам 2011 года, согласно данным Росстата, на фоне замедляющихся мировых экономик (североамериканской, европейской) отечественная ЦБП по темпам роста среди крупных экономических систем находится на третьем месте, уступая только Китаю и Индии. Если ВВП стран Еврзоны вырос за год на 0,7 %, США – на 1,6 %, то в России этот показатель составил 4,9 % [8].

Однако начиная с 2001 года Россия имеет отрицательный торговый баланс по бумажной и картонной продукции в денежном выражении, и эта тенденция продолжает расти [9]. Превышение стоимости импорта бумаги и картона над стоимостью экспорта обусловлено главным образом тем, что Россия импортирует относительно дорогостоящую продукцию, такую как высококачественные материалы для тары и упаковки, мелованную бумагу, изделия санитарно-гигиенического назначения, тогда как экспортирует менее дорогостоящие продукты, товарную целлюлозу, газетную бумагу и крафтлайнер.

В связи с этим одной из актуальнейших задач для российской целлюлозно-бумажной промышленности является импортозамещение при одновременном увеличении глубины переработки исходного сырья и производства наукоемких видов бумаги и картона.

«Стратегия развития лесного комплекса РФ на период до 2020 года» предусматривает освоение и производство наукоемких видов бумаги и картона. Это делает весьма актуальными исследования, направленные на разработку научных основ создания высококачественных видов бумаги и картона, целлюлозных композиционных материалов. Развитие научного направления и создание наукоемкой технологии позволит осуществить импортозамещение при одновременном увеличении глубины переработки исходного сырья. В связи с этим работы, связанные с теоретическими и экспериментальными исследованиями структуры, свойств и методов получения целлюлозы, древесной массы, являются весьма актуальными.

Развитие научного направления и создание на основе

фундаментальных исследований в области структурной физико-химии целлюлозы современных технологий бумаги, картона и целлюлозных композиционных материалов обеспечит расширение экспортного потенциала, а также сохранение приоритета существующей отечественной научной школы в области структурной физико-химии целлюлозы, а также других растительных полимеров.

## Список литературы

1. *Jaakko P.* World paper markets up to 2020. Executive report 2005 / Jaakko Pöyry consulting, 2005. 241 p.

2. *Brunila A.* Future of pulp and paper competitiveness // Technology for lifecycle results. Metso Paper, 2006. P. 12–16.

3. *Аким Э. Л.* Прорывные технологии и инновации в Лесном секторе в России и мире: Доклад на международной научно-практической конференции. Казань, 2013.

4. URL: <http://www.pppc.org>

5. Ежегодный обзор рынка лесных товаров, 2011–2012. Рынки бумаги, картона и целлюлозы, 2011–2012 годы / М. Валуа, Э. Л. Аким, Б. Ломбар, Т. Парик. Женева: Изд-во ООН, 2012. 240, [19] с.; Библиогр.: с. 128. 500 экз. ISSN 1020-296X.

6. *Махотина Л. Г.* Современные тенденции в технологии бумаги для печати // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2008. № 3. С. 52–55.

7. CEPI Sustainability report / CEPI, 2005. 36 p.

8. URL: <http://www.bumprom.ru/>

9. Markets for paper, paperboard and woodpulp, 2003–2004 *P. J. Ince, E. Akim, B. Lombard, T. Parik* // Forest products annual market review 2003–2004 – Timber bulletin LVII (2004). United Nations, Geneva. 2004. № 3. С. 23–25.

## Глава 2

### Наноструктура и сорбционные свойства микрофибрилл хлопковой целлюлозы

Целлюлоза является одним из самых распространенных и ежегодно возобновляемых биополимеров на нашей планете.

В природе целлюлоза получается в результате биосинтеза, когда глюкозные единицы, проходящие через плазматическую мембрану, формируются в макромолекулярные цепочки, связанные между собой  $\beta$ -гликозидными и водородными связями (рис. 2.1). Важнейшую роль при этом играют структуры (рис. 2.2), позволяющие «штамповать» элементарные фибриллы, в которых внутри- и межмолекулярные связи обеспечиваются с помощью водородных связей [1, 2].

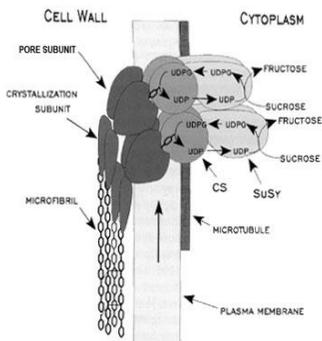


Рис. 2.1. Схема биосинтеза целлюлозы [1]

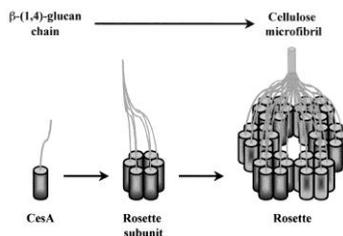


Рис. 2.2. Розеточные структуры [2]

На рис. 2.3 представлена фотография розеточной структуры, расположенной на плазматической мембране клеточной стенки, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [3].

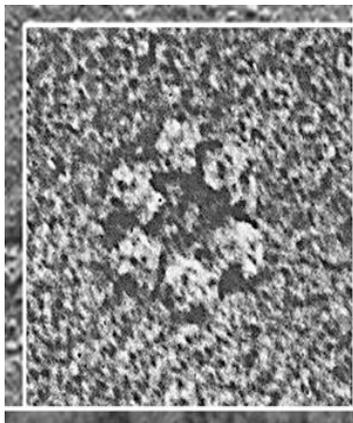


Рис. 2.3. СЭМ-фотография розеточной структуры [2]

Базируясь, прежде всего, на результатах, полученных с помощью электронной микроскопии и рентгеноструктурных исследований, еще в середине прошлого столетия большинство исследователей сошлись в едином мнении об аморфно-кристаллическом строении целлюлозы. В рамках этих представлений было предложено значительное количество оригинальных моделей и схем организации основного элемента надмолекулярной структуры целлюлозы – микрофибриллы. При этом, как показывает обзор публикаций на эту тему, авторы доминирующего числа современных работ (прежде всего иностранных) приходят к выводу о ее кристаллическом строении [4, 5].

Переломным моментом в изучении надмолекулярной структуры целлюлозы оказался 1984 год, когда Аталла и Вандерхарт [6] с помощью ЯМР-<sup>13</sup>С-спектроскопии, исследуя образцы целлюлозы, вращающиеся под магическим углом, обнаружили два кристаллических алломорфа, из которых состоят все известные виды целлюлозы. На рис. 2.4 представлена спектрограмма, в которой раздвоение сигналов от атомных ядер С (4) (86–91 и 79–86 м. д.) связывается с наличием целлюлозы Iα и Iβ.

Последовавшие вслед за этим многочисленные исследования, проведенные с помощью ИК-Фурье-спектроскопии, электронной просвечивающей и сканирующей микроскопии, Раман-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, компьютерного моделирования, подтвердили наличие указанных модификаций, при этом были рассчитаны параметры элементарных графических ячеек триклинного алломорфа Iα-целлюлозы и моноклинного Iβ-целлюлозы [4]. На рис. 2.5

представлены схемы этих элементарных ячеек и указаны их размеры.

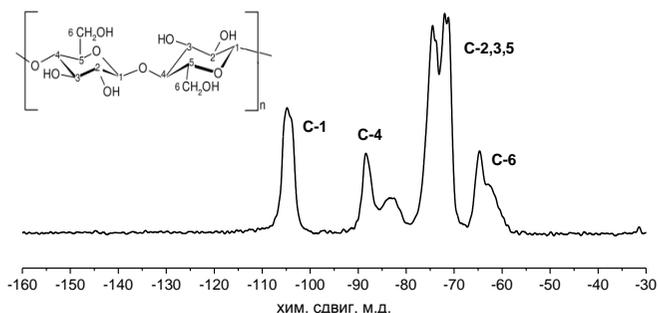
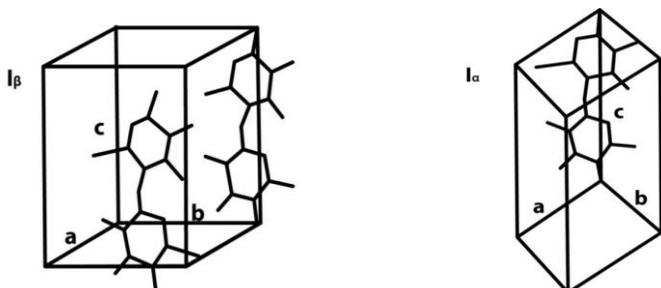


Рис. 2.4. Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР - целлюлозы [6]



$\beta$ -целлюлозы: моноклинная двух-  
цепочечная с осью симметрии 2-го  
порядка;  $a = 8,01\text{\AA}$ ,  $b = 8,17\text{\AA}$ ,  
 $c = 10,36\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  
 $\gamma = 97,3^\circ$

$\alpha$ -целлюлозы: триклинная одно-  
цепочечная с псевдовинтовой  
осью симметрии 2-го порядка;  
 $a = 6,74\text{\AA}$ ,  $b = 5,93\text{\AA}$ ,  $c = 10,36\text{\AA}$ ,  
 $\alpha = 117^\circ$ ,  $\beta = 113^\circ$ ,  $\gamma = 81^\circ$

Рис. 2.5. Модели элементарной кристаллической ячейки целлюлозы [4]

Убедительным доказательством существования кристаллического алломорфа целлюлозы  $\text{I}\alpha$  являются результаты исследований, проведенных Бейкером с сотр. [7] с помощью атомно-силового микроскопа с высоким разрешением. На рис. 2.6 представлено полученное указанными авторами АСМ-изображение поверхности  $\text{I}\alpha$ -целлюлозы водоросли

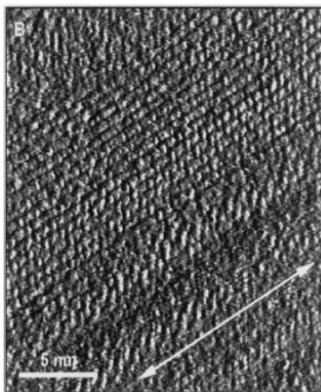


Рис. 2.6. АСМ-изображение поверхности целлюлозы I $\alpha$  [6]

Valonia, на которой просматриваются целлобиозные структурные единицы этой целлюлозы и зафиксированы положения ОН-группы при шестом углероде глюкопиранозного кольца в положении гош-транс-конформации.

При формировании надмолекулярных структур, влияющих на свойства целлюлозных волокон, как уже отмечалось, определяющую роль играют внутри и межмолекулярные водородные связи. Нишияма и сотр. [8] поставили своей целью установить характер распределения этих связей внутри цепочек и между ними, при этом очень эффективным оказался метод рассеяния нейтронов, который чувствует положение ядер водорода и особенно его изотопа – дейтерия. В результате проведенной серии экспериментов на дейтерированной целлюлозе было обнаружено, что доминирующей в организации внутримолекулярных связей является водородная связь донора водорода ОН-группы при третьем углероде пиранозного кольца целлюлозы с соседним кольцевым кислородом. Внутримолекулярная водородная связь, образованная донором водорода ОН-группы при втором углероде с кислородом в шестом положении, а также межмолекулярная водородная связь донора ОН-группы в шестом положении с кислородом во втором или третьем положениях оказались менее устойчивыми. Это обстоятельство позволило авторам обсуждаемой работы установить наличие двух схем образования указанных водородных связей А и В, которые представлены на рис. 2.7.

Схемы (Network) А и В характерны как для центральных, так и для угловых цепочек I $\beta$ -целлюлозы, а также и для цепочек I $\alpha$ -целлюлозы, так как у последней целлюлозные остатки в одноцепочечной модели не идентичны.

Авторами [8] было установлено также, что схема А характерна для цепочек, расположенных внутри кристаллита, что составляет

примерно 80 % от всех видов водородных связей. Схема В, составляющая соответственно в среднем 20 %, по мнению этих авторов, принадлежит поверхностным цепочкам. На рис. 2.8 представлены положения схем А и В в поверхностных и внутренних слоях кристаллита микрофибриллы.

Указанными авторами были рассчитаны длины водородных связей, а также валентные углы для обозначенных выше алломорфов целлюлозы [8]. Поскольку глюкопиранозное звено целлюлозы имеет конформацию кресла  ${}^4C_1$ , то принадлежащие ему гидроксильные группы лежат в экваториальной плоскости, в которой находится большинство атомов целлюлозной молекулы, поэтому все внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи цепочек лежат в одной квази-листовой плоскости. Это дает основание представить структурную организацию микрофибриллы в виде стопки таких листов.

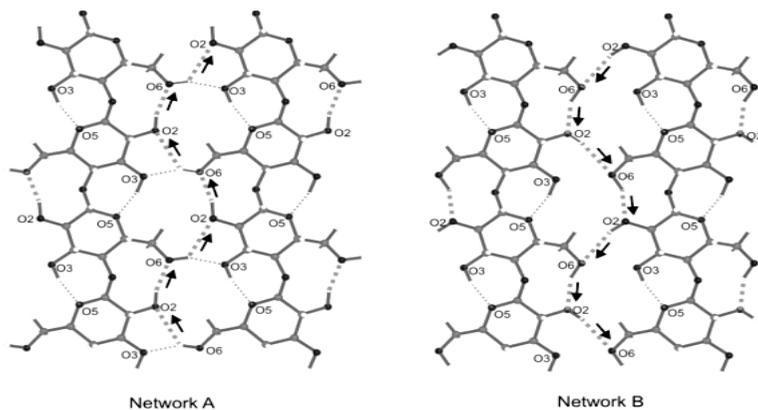


Рис. 2.7. Схема водородных связей [8]

В рамках моноклинной кристаллической ячейки  $\beta$ -целлюлозы все центральные цепочки объединяются между собой в квазиплоский лист, а угловые цепочки формируют соседний, параллельно ориентированный лист. Расстояние между центрами этих листов составляет около 4 Å.

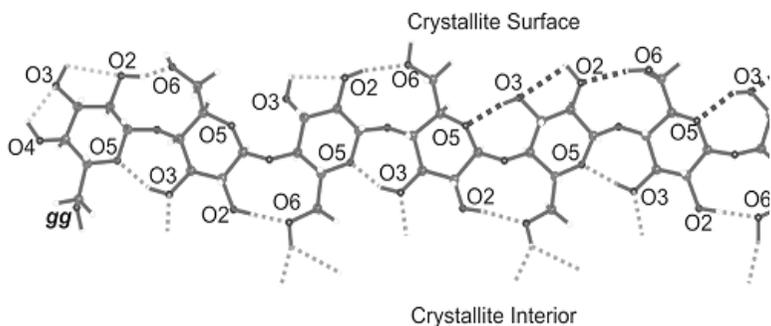


Рис. 2.8. Схема водородных связей на поверхности и внутри кристаллита целлюлозы [8]

Межлистовые взаимодействия осуществляются за счет более слабых водородных связей типа С-Н...О, число которых в целлюбиозном остатке достигает 14. Не последнюю роль в этом играют и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Рассматриваемая модель была подтверждена экспериментально Ли и Реннекаром [9]. Схема «листового» формирования микрофибриллы представлена на рис. 2.9 [10].

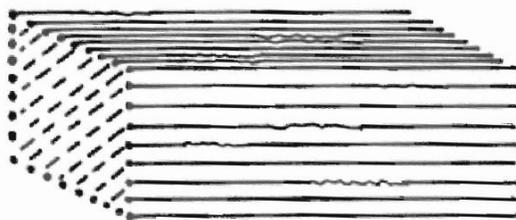


Рис. 2.9. Схема микрофибриллы целлюлозы [10]

Очевидно, что проникновение химических реагентов и воды наиболее легко осуществляется в межлистовые пространства, перпендикулярно оси *a* кристаллической ячейки. Поскольку внутрилистовая водородная связь существенно превышает межлистовые, создаются предпосылки для формирования

микропористой структуры, образующейся между листовыми наночастицами. Расчет показывает, что эти микропоры являются щелевидными и они могут занимать пространства между бинарными листами, образованными соответственно центральными и угловыми цепочками кристаллической ячейки  $\beta$ -целлюлозы.

Было установлено, что низкотемпературное воздействие до 15К [8] вызывает уплотнение целлюлозы с преимущественной деформацией кристаллической ячейки в направлении оси  $a$ , что согласуется с вышеописанной моделью. Следует отметить, что указанная деформация вызывает не только изменение структуры целлюлозы но и ее капиллярно-пористой системы. Это является существенной причиной малой эффективности низкотемпературной адсорбции паров азота (77 К) волокнами целлюлозы [11]. Анализ образцов целлюлозы в области криотемператур при измерении скорости спин-решеточной релаксации также зафиксировал уплотнение образцов с вероятным ростом степени кристалличности.

На рис. 2.10 показано, как уменьшается скорость релаксации в указанном диапазоне с уменьшением температуры для нативного (рис. 2.10, А) и дейтерированного (рис. 2.10, В) образцов целлюлозы [12]. Поскольку дейтерирование осуществляется в поверхностных областях целлюлозы, кривая В, полученная для дейтерированных образцов, фиксирует скорость релаксации от протонов внутренних областей полимера, т. е. величину, обратную времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Значение данных скоростей релаксации, как и следовало ожидать, существенно уменьшается.

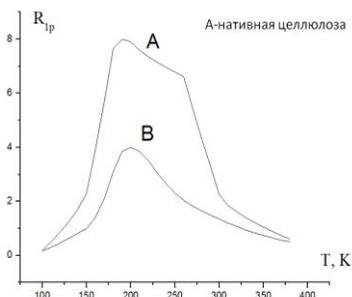


Рис. 2.10. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $R_{1p}$  протонов целлюлозы от температуры [10]

Структурная организация и сорбционные свойства микрофибрилл хлопковой целлюлозы исследовались с помощью методов ЯМР-1H-релаксации и Фурье-спектроскопии. Проведены измерения времен спин-решеточной релаксации T1, спин-спиновой релаксации T2, временного спада сигнала свободной индукции (ССИ) и его Фурье-образа от протонов сухой и увлажненной целлюлозы на ЯМР-релаксметре «Спин-трек». Рабочая частота релаксметра  $20 \cdot 10^6$  Гц, длительность  $90^\circ$ -импульса  $5 \cdot 10^{-6}$  с. Время парализации приемника  $2,5 \cdot 10^{-6}$  с. Для определения времени T1 использовался «нуль-метод» [13]. Также использовался адсорбционный метод изопиестических серий [14] для получения изотерм адсорбции воды хлопковой целлюлозой (ГОСТ 595-79).

На рис. 2.11 представлен спектр влажной целлюлозы, состоящий из трех компонент:

- широкой с амплитудой  $a_1$  и временем релаксации T21 (10–12 мкс), представленной протонами внутренних областей кристаллитов целлюлозы;
- средней с амплитудой  $a_2$  и временем релаксации T22 (20–25 мкс);
- третьей компоненты с амплитудой  $a_3$  и временем T23 порядка 100–180 мкс.

Форма сигнала хорошо аппроксимируется функцией (1):

$$FID(t) = a_1 \exp\left(-\left(\frac{t}{T_2^1}\right)^{b_1}\right) \cos \omega_1 t + a_2 \exp\left(-\left(\frac{t}{T_2^2}\right)^{b_2}\right) + a_3 \exp\left(-\left(\frac{t}{T_2^3}\right)^{b_3}\right), \quad (1)$$

где  $a_1, a_2, a_3, T_2^1, T_2^2, T_2^3$  – амплитуды компонент сигнала и их характеристические времена поперечной ЯМР-1H-релаксации соответственно;  $b_1, b_2, b_3$  – коэффициенты, учитывающие распределение времен корреляции.

Амплитуды  $a_1, a_2, a_3$  представляют собой протонные населенности внутренних областей кристаллитов, их поверхностей и молекул адсорбированной воды соответственно.

Первое слагаемое в уравнении (1) характеризует внутреннюю область кристаллических микрофибрилл целлюлозы (дублет Пейка), второе – внешнюю (поверхностную) область кристаллитов, третье – остаточную воду и, возможно, быстро

вращающиеся протонсодержащие группы, расположенные на поверхности микрофибрилл или их фрагментов.

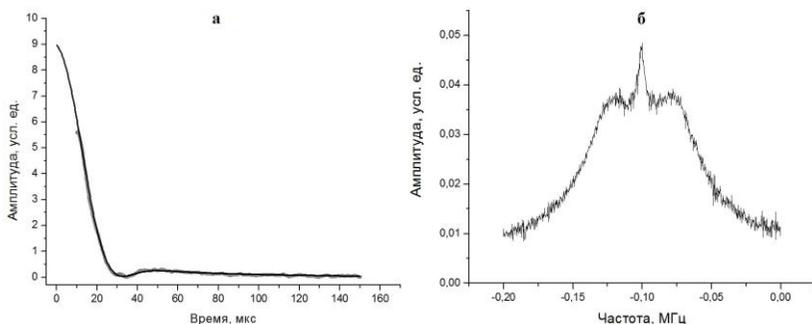


Рис. 2.11. Сигнал свободной ядерной индукции (ССИ) от протонов сухой хлопковой целлюлозы (а) и спектр ЯМР-1Н той же целлюлозы (б)

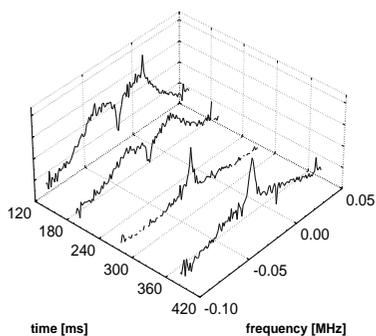


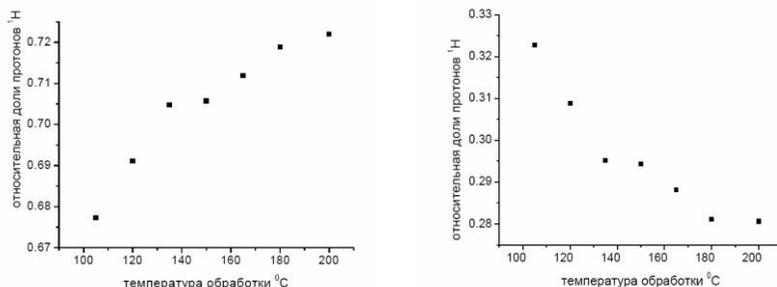
Рис. 2.12. Зависимость формы спектра хлопковой целлюлозы от времени  $t$  в последовательности  $180^\circ - \tau - 90^\circ$

Изучение ЯМР-спектров отдельных компонент ядерной намагниченности воздушно-сухого образца хлопковой целлюлозы в последовательности «инверсия – восстановление» [15, с. 551] позволило получить дополнительную информацию о взаимодействиях между отдельными областями образца на основании различий в их временах спин-решеточной релаксации  $T_1$  всех трех описанных выше компонент [5].

Эксперимент проводился на образце хлопковой целлюлозы, предварительно высушенной при температуре  $105^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. с последующей выдержкой в эксикаторе при 68 %-й относительной влажности воздуха до постоянной массы образца для равномерного распределения влагосодержания по его объему (рис. 2.12). В результате оказалось [11], что  $T_1$  поверхностных протонов примерно в два раза

короче, при том что времена их спин-спиновой релаксации в эксперименте ССИ вдвое длиннее соответствующих времен релаксации внутренних протонов кристаллита.

Наблюдаемый эффект объясняется большей вращательной подвижностью поверхностных протонсодержащих групп по сравнению с подвижностью протонов, находящихся внутри кристаллита, что в полной мере согласуется со схемой В образования водородных связей, упомянутой выше.



Короткая компонента

Средняя компонента

Рис. 2.13. Относительная доля короткой и средней компонент в сигнале ССИ образцов хлопковой целлюлозы, подвергнутых температурной обработке

Интерес представляет анализ температурной зависимости амплитуды средней и короткой компонент. На рис. 2.13 представлены соответствующие зависимости, из которых следует, что при нагревании до 200 °C с последующим охлаждением короткая компонента возрастает, в то время как средняя компонента соответствующим образом уменьшается. Это можно объяснить переходом части поверхностных протонов во внутренние при тепловой сокристаллизации фрагментов кристаллических микрофибрилл целлюлозы

Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  протонов средней компоненты при увлажнении целлюлозы ведет себя индифферентно до 8 % его абсолютного влагосодержания, после чего

начинает уменьшаться. Это можно объяснить проникновением диффундирующих в межлистовые поры микрофибриллы молекул воды, где под влиянием расклинивающего давления со стороны адсорбированной жидкости формируется дополнительная капиллярно-пористая система. При этом вращательная способность активных центров (ОН-групп) на поверхности этих пор носит заторможенный характер из-за стерических затруднений.

В работе [5] была подтверждена экспериментально гипотеза о доминирующем вкладе поверхностных молекул кристаллитов в формирование так называемых «аморфных» областей целлюлозы. Поскольку содержание протонов поверхностных и внутренних областей целлюлозы пропорционально амплитудам и, следовательно, протонной заселенности внутренних и поверхностных областей целлюлозы, это дает возможность определения степени кристалличности образцов по соотношению амплитуды короткой компоненты к сумме амплитуд средней и короткой компонент:

$$K = \frac{A_1}{A_1 + A_2} = \frac{1}{1 + \frac{A_2}{A_1}} \quad (2)$$

На рис. 2.14 показана соответствующая зависимость для степени кристалличности образцов при их увлажнении.

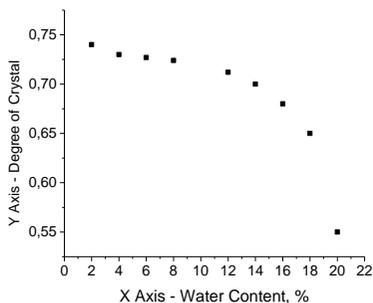


Рис. 2.14. Зависимость степени кристалличности целлюлозы от влагосодержания

Полученные данные однозначно свидетельствуют об уменьшении степени кристалличности с ростом влагосодержания, вызванным, вероятно, диспергированием кристаллитов микро-фибриллы на более мелкие образования.

Подтверждением вышесказанному является зависимость времени  $T_1$  от влагосодержания целлюлозы (рис. 2.15).

Левая ветвь представленной зависимости (см. рис. 2.15) подтверждает факт диспергирования кристаллитов при увлажнении, при этом сокращается диффузионный путь переноса ядерной намагниченности из центра кристаллитов к их периферии на поверхности в поперечном направлении, а также рост релаксационных центров, в качестве которых выступают вращающиеся поверхностные группы типа  $-OH$ ,  $-CH$ ,  $-COOH$ , а также адсорбированные молекулы воды.

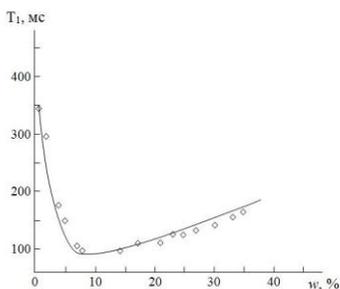


Рис. 2.15. Зависимость  $T_1$  от влагосодержания

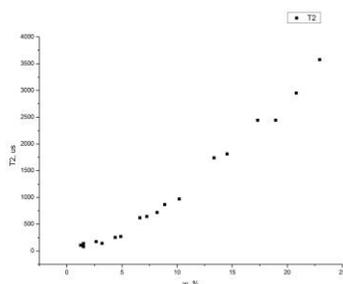


Рис. 2.16. Зависимость  $T_2$  от влагосодержания

Правая ветвь рассматриваемой зависимости (см. рис. 2.15) характеризует молекулярную подвижность сорбированной воды в мезопористых пространствах, существенно ограниченную влиянием стенок мезопор на измеряемое время  $T_1$ . Минимум данной зависимости фиксирует, по нашему мнению, эффект заполнения микропор водой. Как показывает расчет, поперечный размер пористых образований составляет  $15-18 \text{ \AA}$ , что является максимальным для микропор по классификации Дубинина [16].

Поведение правой ветви зависимости  $T_1$  от влагосодержания коррелирует с наблюдаемым ростом времен спин-спиновой релаксации  $T_2$  в указанном диапазоне влагосодержаний образцов целлюлозы (рис. 2.16). Этот рост, вероятно, обусловлен усилением флуктуаций локальных магнитных полей со стороны соседних молекул сорбированной воды, получающих большую свободу трансляционных и вращательных движений в сравнительно широких мезопорах, что усредняет вклад прямых спин-спиновых взаимодействий (дипольного гамильтониана) по сравнению с менее подвижными протонами воды в микропорах. На основе анализа полученных зависимостей времен  $T_1$  и  $T_2$  от содержания влаги в образце можно прийти к выводу что молекулярный обмен между адсорбатом микропор и мезопор относится, скорее всего, к категории промежуточного или медленного, поскольку условия быстрого обмена между ними в большинстве случаев не выполняются [15, 17, 18]. В этой связи целесообразно иметь в виду, что микропоры целлюлозы, как уже отмечалось выше, формируются между наноразмерными фрагментами микрофибрилл, а мезопоры находятся между микрофибриллами и их агрегатами [11, 18, 19, 20]. Таким образом, специфика взаимного расположения этих пор в целлюлозной структуре создает определенные препятствия для эффективного диффузионного молекулярного

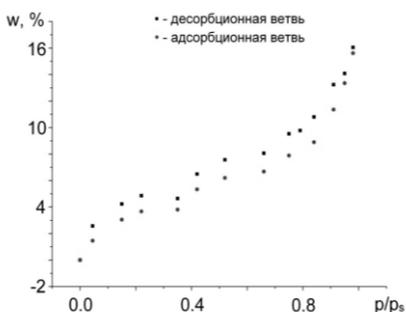


Рис. 2.17. Изотерма адсорбции паров воды хлопковой целлюлозой

обмена адсорбатом между ними. В то же время эксперимент показывает [20], что межслоевой автономный молекулярный обмен как внутри микропор, так и внутри мезопор явно относится к категории быстрого.

Анализ экспериментально наблюдаемого нами гистерезиса, представленного на рис. 2.17, позволил установить, что его причиной

является упомянутое выше формирование новой капиллярно-пористой системы при увлажнении целлюлозы в области 7–10 %. При этом образуются новые центры адсорбции, возрастает емкость монослоя, поры становятся более вместительными для воды, и все это приводит к сдвигу десорбционной ветви относительно адсорбционной в область более высоких влагосодержаний.

В работах [5, 11, 20] были предложены методики определений удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), степени кристалличности (СК), среднего поперечного размера кристаллита ( $d_k$ ), среднего поперечного размера пор ( $d_n$ ), разработанные на основе теории ЯМР-релаксации в мультифазных системах и теории адсорбционных процессов.

Результаты определения параметров надмолекулярной структуры целлюлозы при ее увлажнении, полученные с использованием указанных выше методик на основании экспериментальных измерений, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Зависимость параметров целлюлозы от влагосодержания

w, %	СК	*w <sub>m</sub> , г/г	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	d <sub>k</sub> , Å	d <sub>n</sub> , Å
2	0,74				
4	0,73	0,030	105	82	8
6	0,727	0,0303	106	81,4	12
8	0,724	0,031	108,5	80	15,5
12	0,712	0,032	112	76,8	22,5
14	0,70	0,033	116	75	25,5
16	0,68	0,055	124	66	27
18	0,65	0,039	136	60	28

Примечание: \*w<sub>m</sub> – емкость монослоя (воды).

Данные таблицы 2.1 свидетельствуют об уменьшении степени кристалличности, росте удельной поверхности, уменьшении среднего поперечного размера кристаллитов и увеличении среднего поперечного размера пор увлажняющейся целлюлозы. Эти результаты подтверждают высказанные выше положения об особенностях изменения надмолекулярной структуры и сорбционных свойств целлюлозы при ее увлажнении. Кроме того, они позволяют предложить следующую схему структурной организации микрофибрилл целлюлозы (рис. 2.18).

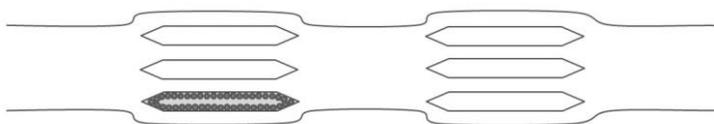


Рис. 2.18. Схема строения микрофибрилл целлюлозы

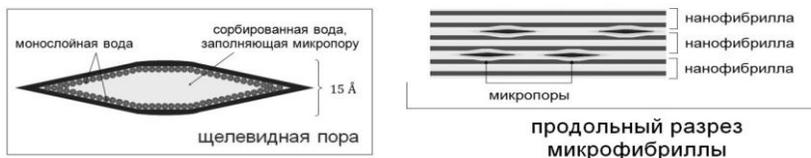


Рис. 2.19. Щелевидная пора микрофибриллы

На рис. 2.18 видно, что микрофибрилла состоит из совокупности слоевых наноразмерных фрагментов (наночастиц), между бинарными ячейками которых просматриваются микропоры (рис. 2.19), о происхождении которых упоминалось выше. Эти микропоры могут иметь сквозную, тупиковую, клиновидную, щелевидные формы, они были обнаружены на поверхности микрофибрилл с помощью сканирующей электронной микроскопии [21].

Из схемы (см. рис. 2.18) видно, что щелевидные микропоры перемежаются с монокристаллическими областями микрофибрилл. Эти области переходят друг в друга с сохранением общего количества молекулярных цепей целлюлозы. Листовые наночастицы разделены, как уже отмечалось, щелевидными микропорами, на внутренней поверхности которых располагаются активные центры (группы OH, CH и COOH), создающие электрические поля, поэтому противоположные и одноименно заряженные стенки пор удерживаются на некотором расстоянии за счет кулоновского отталкивания. Так как наиболее выраженные реакционные свойства целлюлозы принадлежат ее поверхностным молекулам, то можно прийти к выводу, что доминирующая роль в химических, биологических и физико-химических взаимодействиях целлюлозы с реагентами

принадлежит нанофибрилярным участкам, обладающим наиболее развитой активной удельной поверхностью.

Микропоры могут иметь сквозную, тупиковую, клинообразную щелевидные формы (см. рис. 2.11), что в полной мере согласуется с данными, изложенными ранее. Предлагаемая схема строения микрофибриллы целлюлозы объединяет, на наш взгляд, достоинства известных классических моделей строения целлюлозы и удовлетворяет результатам значительного большинства современных экспериментальных работ по изучению надмолекулярной структуры и физико-химических свойств целлюлозы и ее производных [5].

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено диспергирование кристаллитов микрофибрилл целлюлозы уже на начальных стадиях ее увлажнения.

Завершение заполнения водой микропор целлюлозы происходит при 7–10 % ее абсолютного влагосодержания с последующей сорбцией в мезопорах при более высоких влагосодержаниях полимера.

С использованием методов ЯМР-релаксации и сорбционных измерений установлена возможность определения степени кристалличности целлюлозы на различных стадиях ее увлажнения.

Показано, что между молекулами воды, принадлежащими мезо- и макропорам, отсутствует быстрый обмен, что обусловлено спецификой расположения этих пор.

Для микрофибрилл целлюлозы характерно наличие щелевидных микропор, образованных между наноразмерными листовыми кристаллитными образованиями.

## Список литературы

1. *Delmer D. P., Amor Y.* Cellulose biosynthesis // *The Plant Cell*. 1995. Vol. 7. P. 987–1000.
2. *Doblin M. S., Kurek I., Jacob-Wilk D., Delmer D. P.* Cellulose Biosynthesis in Plants: from Genes to Rosettes // *Plant Cell Physiol*. 2002. Vol. 43. № 12. P. 1407–1420.

3. *Carpita N. C.* Update on Mechanisms of Plant Cell Wall Biosynthesis: How Plants Make Cellulose and Other (1→4)-β-d-Glycans // *Plant Physiology*. 2011. Vol. 155. № 1. P. 171–184.

4. *Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А., Подойникова М. В., Фофанов А. Д., Силина Е. В.* Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2001. № 1. С. 5–36.

5. *Грунин Ю. Б., Грунин Л. Ю., Никольская Е. А., Таланцев В. И.* Микроструктура целлюлозы и ее изучение методом релаксации ЯМР // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. 2012. Т. 54. № 3. С. 397–405.

6. *VanderHart D. L., Atalla R. H.* Studies of Microstructure in Native Celluloses Using Solid-state <sup>13</sup>C NMR // *Macromolecules*. 1984. Vol. 17. P. 1465–1472.

7. *Baker A. A., Helbert W., Sugiyama J., Miles M. J.* New insight into cellulose structure by atomic force microscopy shows the Ia crystal phase at near-atomic resolution // *Biophysical Journal*. 2000. Vol. 79. P. 1139–1145.

8. *Nishiyama Y., Johnson G. P., French A. D., Forsyth V. T., Langan P.* Neutron Crystallography, Molecular Dynamics, and Quantum Mechanics Studies of the Nature of Hydrogen Bonding in Cellulose Iβ // *Biomacromolecules*. 2008. Vol. 9. № 11. P. 3133–3140.

9. *Li Q., Renneckar S.* Supramolecular Structure Characterization of Molecularly Thin Cellulose I Nanoparticles // *Biomacromolecules*. 2011. Vol. 12. № 3. P. 650–659.

10. *Brown R. M.* Cellulose Structure and Biosynthesis: What is in Store for the 21-st Century? // *Journal of Polymer Science. Part A Polymer Chemistry*. 2004. Vol. 42. P. 487–495.

11. *Грунин Ю. Б., Грунин Л. Ю., Никольская Е. А., Таланцев В. И., Гогелашвили Г. Ш.* Особенности процессов сорбции паров воды и азота на целлюлозе // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 1. С. 84–88.

12. *Tang H. R., Bellton P. S.* Molecular Dynamics of Polycrystalline Cellobiose Studied by Solid-State NMR. Solid State Magnetic Resonance // 2002. Vol. 21. P. 117–133.

13. Грунин Ю. Б., Грунин Л. Ю., Никольская Е. А. Импульсный метод ЯМР для определения термодинамических характеристик адсорбционных процессов в биополимерах // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1324–1328.

14. Николаев В. П., Агеев А. А., Фролов Ю. Г. Изопиестический метод анализа // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1978. Вып. 101. С. 84–101.

15. Абрагам А. А. Ядерный магнетизм. Москва: Наука, 1963.

16. Дубинин М. М. Новое в области физической адсорбции паров микропорами адсорбентов // Журнал физической химии. 1987. № 5. С. 1301–1305.

17. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация. Санкт-Петербург, 2004. 385 с.

18. Манк В. В., Лебовка Н. И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наукова думка, 1988. 204 с.

19. Роговин З. А. Химия целлюлозы. Москва: Химия, 1972. 519 с.

20. Грунин Ю. Б. Анализ системы целлюлоза – вода модифицированными методами протонного магнитного резонанса: Дис. д-ра физ.-мат. наук. Рига, 1989.

21. Yamashiki T., Matsui T., Saitoh M., Matsuda Y., Okajima K., Kamide K., Sawada T. Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 3. Effect of crystal forms (cellulose I, II and III) of original cellulose on changes in morphology, degree of polymerization, solubility and supermolecular structure by steam explosion // British Polymer J. 1990. Vol. 22. № 3. P. 201–212.

## Глава 3

# Кислотно-каталитическая трансформация полимеров растительного происхождения

На протяжении нескольких десятилетий неуклонно возрастает интерес к возобновляемым ресурсам, к числу которых относится растительное сырье. Еще с прошлого столетия перед специалистами, работающими в области химии природных соединений, неоднократно поднимался вопрос о возможности комплексной переработки всей органической массы растений, представляющей альтернативу невозобновляемым ресурсам (нефти, газу) [1–4]. Эта задача актуальна и в настоящее время, поскольку растительная биомасса в недалеком будущем может стать единственным источником органических веществ [5, 6].

В растениях органические соединения представлены доминирующим количеством биополимерных компонентов, к которым относятся полисахаридная – целлюлоза, гемицеллюлоза, пектиновые вещества и др., а также непалисахаридная (лигнин) составляющие [7, 8]. Указанные соединения, образующие в совокупности единый биополимерный комплекс, отличаются между собой индивидуальной структурой, разветвленностью макромолекул, функциональными группами, молекулярно-массовым распределением и другими характерными особенностями. На основе биополимерного комплекса или отдельных его компонентов получают целевые продукты, востребованные в различных областях жизнедеятельности человека. Их применяют в медицинской, косметической, пищевой, строительной, оборонной промышленности, а также в технике, сельском хозяйстве и др. Возможность получения на основе биополимеров продуктов, обладающих перспективой многогранного использования, напрямую зависит от применяемого способа каталитической трансформации растительных компонентов.

Современные способы трансформации многокомпонентного состава растений направлены на придание получаемым продуктам заранее заданных свойств (водорастворимых, пленкообразующих, термо- и светоустойчивых, биологически активных и др. [9]) посредством воздействий совокупности факторов: физических, химических, биологических. При этом реакции, осуществляемые под действием химических реагентов, зачастую проводят в присутствии соответствующих катализаторов. В результате таких воздействий происходит структурно-химическая модификация биополимеров и приобретение ими не характерных ранее свойств. Это возможно осуществить путем реакций этерификации (получение простых и сложных эфиров), введения в элементарные звенья новых функциональных групп, реакций сшивания цепей, а также реакций, направленных на синтез привитых сополимеров и др. [9].

Структурно-химическая модификация биополимеров может произойти и в результате их деструкции. Однако, как правило, ее проводят для частичного (или максимально возможного) снижения степени полимеризации (СП) биополимеров, что позволяет увеличить их удельную поверхность и тем самым облегчить дальнейшую переработку для получения целевых продуктов.

Получение коротковолокнистых или порошковых материалов на основе биополимерного комплекса, в основном, зависит от степени разрушения макромолекул целлюлозы. Благодаря строению именно целлюлозных волокон растения приобретают механическую прочность [10]. Гликозидные связи в этом линейном жесткоцепном полимере, состоящем из  $\beta$ -D-глюкопираноз, более устойчивы к воздействию воды, нежели в гемицеллюлозах, и подвергаются расщеплению в присутствии кислотно-каталитических систем. Для гемицеллюлоз характерна более высокая скорость деструкции. При этом образуются частично водорастворимые низкомолекулярные фрагменты, содержание которых в получаемых продуктах может существенно снижаться в зависимости от способа их промывки. Что касается неполисахаридной

составляющей биополимерного комплекса, представленной лигнином, то данный аморфный полимер чувствителен даже к сравнительно мягким видам химических обработок. В результате этого он претерпевает ряд изменений и при механическом воздействии приобретает вид порошка.

На сегодняшний день из множества известных способов воздействия на растительные полимеры, приводящих к их деструкции [6, 11–17], предпочтение отдано тем, в которых применяют каталитические реагенты кислотного типа (минеральные, органические кислоты, а также гетерополи-кислоты, кислоты Льюиса и др.) в водных и неводных средах.

Гидролитический способ деструкции в водных растворах минеральных кислот получил наибольшее распространение. Его часто применяют для направленного получения моносахаридов (например, в гидролизном производстве). Для полисахаридов это типичная реакция. Наиболее чувствительными к гидролизу являются гликозидные связи, находящиеся в наименее прочных аморфных и аморфно-кристаллических областях целлюлозы. На основании данных, полученных с использованием модельных соединений с мечеными атомами, механизм реакции кислотного гидролиза имеет следующий вид [18]:

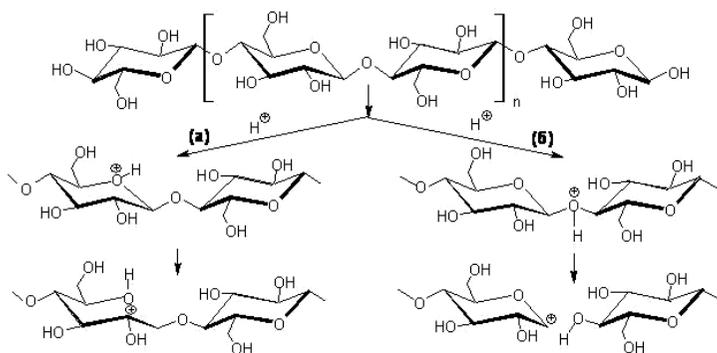


Рис. 3.1. Механизм гидролитического распада связей в макромолекуле целлюлозы [18]

Согласно приведенной реакции (рис. 3.1) в присутствии кислоты, являющейся катализатором, происходит протонирование кислорода, находящегося между моносахаридными звеньями макромолекулы целлюлозы, либо – в пиранозном цикле, с образованием сопряженной кислоты. После чего следует медленное расщепление связи С–О с возникновением промежуточных карбокатионов – нециклического (а) или циклического (б), в зависимости от местоположения протонированного кислорода соответственно. Дальнейшее присоединение молекул воды к химически нестойким карбокатионам будет приводить к получению стабильных (неизменяющихся в естественных условиях) продуктов с высвобождением протонов водорода [18].

Данный вид обработки целлюлозы приводит к частичной или полной потере ее волокнистой структуры, в результате чего механическая прочность получаемых продуктов снижается (они сравнительно легко могут быть растерты в порошок). При этом возрастает их растворимость в 8–10%-х растворах гидроксида натрия, что обусловлено снижением величины СП, нарушением морфологической структуры и уменьшением степени ориентации целлюлозного волокна (поверхности и ультраструктуры стенки) [19]. Во многих случаях, в результате удаления из целлюлозы значительной части аморфной фракции, получается высококристаллический продукт, например микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). «Классическими» условиями для ее получения считают обработку, выполненную в 2,5 н. водном растворе соляной кислоты при кипячении (105 °С) в течение 2 ч. Впервые МКЦ была получена из хлопковой целлюлозы [20]. Как правило, продукт гидролитической обработки из этого вида сырья имеет величину средней степени полимеризации ( $СП_{cp}$ ) 150–250, степень кристалличности 78–80 % и размер частиц 1–500 мкм [21, 22]. Величина предельной СП целлюлозы зависит от ее происхождения и свойств, размеров микрокристаллитов, а также воздействий, оказанных на нее предварительно [18, 19, 21, 22]. Согласно литературным данным, величина предельной СП для хлопка и рами составляет 200–350, для древесной целлюлозы –

150–300, мерсеризация (обработка 18%-м раствором гидроксида натрия) позволяет снизить эту величину до 60, регенерирование – до 55 [18, 19]. Выявленные особенности структуры и свойств МКЦ открыли перспективы ее использования и послужили в 1962 году основанием для организации ее промышленного производства [22]. Подробная информация о множестве областей применения порошковых продуктов, полученных в основном из хлопковой целлюлозы, приведена в работе [23].

Наряду с разбавленными растворами минеральных кислот применяют и более концентрированные (такие как серная, соляная, фтористоводородная, хлористоводородная, фосфорная и др. кислоты), приводящие к деструкции целлюлозы и других полисахаридов в гомогенной среде. Конечными продуктами в результате такого воздействия являются этерифицированные соединения полисахаридов, отличающиеся способностью впоследствии легко гидролизоваться до моносахаридов под действием растворов уже более разбавленных кислот [24].

На скорость разрыва гликозидных связей в полисахаридах оказывает влияние тип растворителя. Неводные растворители, смешивающиеся с водой, могут либо принимать участие в реакции (этанол), либо не участвовать в ней (диоксан). Наличие сольволитических эффектов способствует увеличению скорости реакции деструкции, что может быть связано с более высокой энергией активации в системе [18].

Разрушающее действие на макромолекулы целлюлозы (вплоть до образования водорастворимых низкомолекулярных продуктов) оказывают и безводные галоидоводороды. Так, безводный фтористый водород растворяет целлюлозу за несколько секунд с выходом водорастворимых олигосахаридов 85–95 % [25–28]; получается бесцветная прозрачная жидкость, из которой с добавлением эфира (при тщательном предохранении от влаги) удастся выделить глюкозилфторид. В присутствии даже незначительных количеств воды получают продукты с несколько большей молекулярной массой, превращающиеся в глюкозу лишь после обработки разбавленными растворами кислот при кипении [25, 27, 28]. Недостатком использования фтористого водорода для гидролиза

целлюлозы являются его токсичность и высокие эксплуатационные расходы на осуществление этого процесса [28, 29], несмотря на то, что низкая температура кипения самого реагента (19,5 °С) способствует его практически полному извлечению из системы [26].

Существуют и другие многообещающие способы гидролиза целлюлозы (активно изучаемые как российскими, так и зарубежными исследователями): в ионных жидкостях, суб- и сверхкритической воде, а также в присутствии различных химических соединений, используемых в качестве среды для проведения реакций, основанных на принципах «зеленой» химии. Например, ионные жидкости, представляющие собой соли с температурой плавления ниже 100 °С, обладают потенциально привлекательными свойствами для их использования, к которым относятся высокая электропроводность, низкая воспламеняемость, сравнительно низкое давление насыщенного пара, что исключает его попадание в атмосферу, возможность рециклизации, а также способность растворять биополимеры [28, 30, 31]. Ионные жидкости другими словами называют «designer solvents», поскольку их физико-химическими свойствами можно управлять, подобрав необходимую комбинацию (таковых, согласно литературным данным, около  $10^{18}$ ) из составляющих их ионов [28, 32].

Как правило, ионные жидкости состоят из больших катионов, таких как четвертичные аммоний, фосфоний, имидазолий или пиридиний. Анионами могут быть галогениды, ацетаты, бораты, фосфаты или фосфонаты. На рис. 3.2 изображены основные ионы, которые могут входить в состав ионных жидкостей [28]. Для сольватационного растворения целлюлозы, в основном, применяют соединения, состоящие из катиона имидазолия и сильных анионов, обладающих акцепторными свойствами по отношению к водородным связям, таковыми являются ацетат, хлорид, фосфонат [28, 33, 34].

Растворение целлюлозы в ионной жидкости позволяет проводить кислотный гидролиз при температуре ниже 100 °С. [35, 36]. Цепная кислотнo-катализируемая реакция деструкции целлюлозы представлена на рис. 3.3, согласно которой сначала

происходит гидролиз до 1,4-β-глюкана или глюкозы, преобразующиеся в результате последующей реакции дегидратации в 5-оксиметилфурфуrol, и далее – в муравьиную, левулиновую кислоты и другие соединения, образующие гуминовые вещества [28, 37, 38].

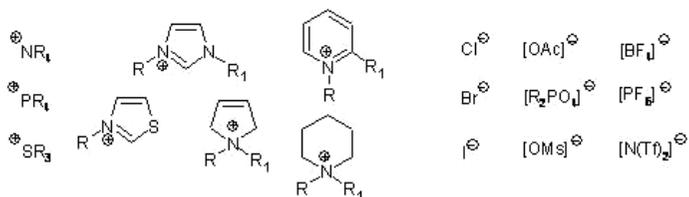


Рис. 3.2. Основные катионы и анионы ионных жидкостей [28]

Следует отметить, что на практике растворение целлюлозы зависит не только от температуры и времени перемешивания, но также от размера макромолекул целлюлозы. Лучшие результаты получают, если целлюлозу ранее фракционируют через сито, для того, чтобы отделить крупные частицы, а затем небольшими порциями добавляют в ионную жидкость при энергичном перемешивании [28].

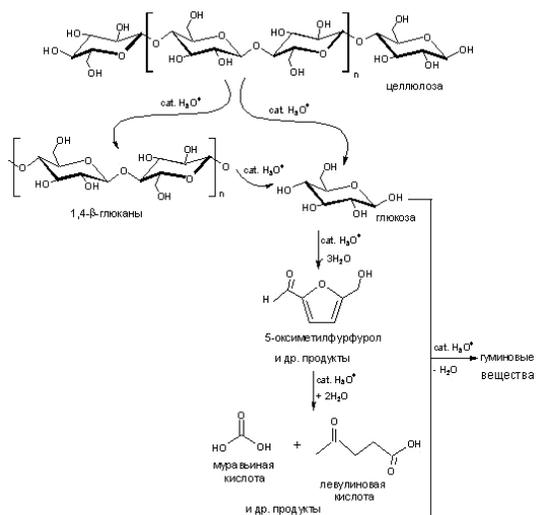


Рис. 3.3. Деструкция целлюлозы в ионных жидкостях [28]

Несмотря на то что некоторые ионные жидкости проявляют хорошо выраженные кислотные свойства [31], применение этих соединений для многотоннажного производства продуктов деструкции биополимерного комплекса пока ограничено их высокой стоимостью.

Невостребованность суб- и (или) сверхкритической воды для подобных целей связана с некоторыми технологическими трудностями, которые сводятся к поддержанию жестких условий обработки: температура (200–400) °С и давление (15–100) МПа [13, 39]. При таких условиях вода за счет высокой концентрации ионов  $[H_3O^+]$  и  $[OH^-]$  проявляет свойства кислотно-основного катализатора, что способствует реакции гидролиза без добавления неорганических кислот и щелочей [40], вблизи критической точки (374° С, 22,1 МПа) вода ведет себя как слабополярный растворитель [6]. Установлено, что суб- и сверхкритическая вода обладает уникальными свойствами, подходящими для конверсии растительной биомассы. Эти свойства могут быть использованы для регулирования скорости реакций путем варьирования условий их проведения [41]. Кроме того, высокая молекулярная диффузия и низкая вязкость способствуют эффективному тепло- и массообмену в системе [42]. В таких условиях биополимеры подвергаются деструкции в широком диапазоне температур: гемицеллюлозы при 180–290 °С, целлюлоза при 240–350 °С, лигнин при 280–500 °С [43]. Например, при температуре около 200 °С гемицеллюлозы разрушаются до ксилозы [43, 44], и далее – до образования фурфурола и др. соединений. Лигнин и целлюлоза переходят в раствор при более высокой температуре и давлении (сверхкритические условия), дополнительное добавление гидроксида кальция в систему способствует дальнейшей экстракции лигнина [45]. Этапы разложения полисахаридов в суб- и сверхкритической воде можно расположить в следующем порядке: гидролиз, дегидратация и фрагментация [39, 46, 47]. Использование подобных превращений биополимеров, например для получения биотоплива, на сегодняшний день все же является энергозатратным процессом в силу высокой себестоимости

сверхкритической воды, несмотря на приоритетность развития исследований в данном направлении.

В последнее время возрождается интерес к деструкции биополимеров в присутствии гетерополикислот, хотя систематические исследования по их применению в качестве гомо- или гетерогенных катализаторов окислительных реакций и реакций кислотного типа [48, 49] начались более полувека назад. Из многообразных их представителей наибольшее значение для катализа имеют кислоты и соли со структурой Кеггина (рис. 3.4), относящиеся к 12-му ряду, чьи свойства изучены более детально. Это соединения, имеющие размер порядка 0,9–30 нм, включают 10–12 структурных элементов металла переходной валентности ( $W^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ), расположенных кластером вокруг основного элемента ( $P^{5+}$ ,  $Si^{4+}$  или  $Al^{3+}$ ). Согласно публикациям [13, 49], они обладают минимальной токсичностью, относительно дешевы и легко синтезируются.

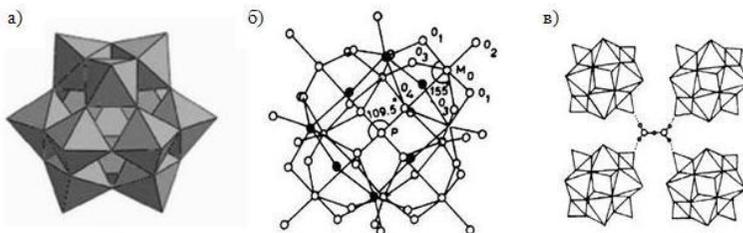


Рис. 3.4. Структура Кеггина молибденфосфатного комплексного аниона [50–52]: а – расположение отдельных октаэдров  $YO_6$ , б – расположение атомов в анионе  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ , в – вторичная структура

В концентрированных растворах гетерополикислот вышеуказанная структура Кеггина сохраняется, но в случае разбавления возможна их диссоциация с отщеплением лигандов.

Каталитическая активность гетерополикислот  $H_5PW_{11}YO_{40}$  (где Y – это  $Zr^{4+}$  или  $Ti^{4+}$ ) и  $H_6P_2W_{21}O_{71}(H_2O)_3$  в гомогенных реакциях зачастую связана с побочным действием гетерополианиона. В растворах карбоновых кислот эта характеристика

коррелирует с величинами констант кислотной диссоциации, в полярных органических средах (ацетон, ацетонитрил, спирты и др.) – с кислотностью растворов. Во всех органических растворителях гетерополикислоты по силе значительно превосходят сильные минеральные кислоты, такие как  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ . Присутствие одновременно бренстедовских и льюисовских кислотных центров в таких гетерополикислотах, как  $\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{ZrO}_{40}$ , вероятно, и обуславливает их высокую активность [53, 54]. Поскольку поведение гетерополикислот в различных растворителях зависит от многих факторов (от кислотности и состава среды, концентрации раствора и природы растворителя) [6, 48], то при их использовании в каждом конкретном случае необходимо учитывать детали, в первую очередь связанные с выбором условий проведения реакции.

Несмотря на то что некоторые гетерополикислоты являются хорошо растворимыми и устойчивыми в воде и кислородсодержащих органических растворителях, а также обладают в твердом состоянии высокой термической стабильностью [48, 49], их применение для деструкции целлюлозных макромолекул требует поддержания сравнительно более жестких условий реакции, чем при обработке в водных растворах минеральных кислот. Например, гетерополикислоты, такие как  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , а также их соли (полиоксометаллаты), по отношению к полисахаридам являются селективными катализаторами в реакции деструкции. Применение соединения  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  при повышенных температуре и давлении позволяет получать глюкозу с высоким выходом [6, 13]. Смягчение условий обработки (в частности, использование атмосферного давления и пониженной температуры) приводит к существенному увеличению продолжительности процесса. Следует отметить, что результат деструкции во многом будет зависеть от кислотности среды, т. е. чем ниже  $\text{pH}$ , тем выше степень деструкции. Также известно, что гетерополикислоты при определенных условиях могут быть сорбированы поверхностью биополимеров посредством сочетания взаимодействий различного характера (кулоновских, гидрофобных) [55].

Полиоксометаллаты положительно зарекомендовали себя в качестве катализаторов делигнификации лигноцеллюлозных материалов. Так, в присутствии соединения  $\text{Na}_5[\text{SiVMoW}_{10}\text{O}_{40}]$  проводимое окисление модельных нефенольных лигнинных веществ и углеводной модели (метил- $\beta$ -D-глюкопиранозы) показало, что последнее соединение не подвергается окислению, в отличие от моделей лигнина [49, 56]. В зависимости от заданных условий и типа применяемых гетерополикислот в результате окислительного процесса лигнина происходит его деполимеризация с возможным разрывом  $\beta$ -O-4-эфирных,  $\beta$ - $\beta$ -и  $\beta$ -5-связей [49, 57].

Если в присутствии минеральных кислот происходит деструкция макромолекул целлюлозы на более мелкие фрагменты, то в присутствии таких сложных реагентов, как гетерополикислоты, наряду с деструкцией могут образовываться различные целлюлозные производные [58]. Образование эфирных групп в целлюлозе, как уже было указано выше, зависит от наличия низших карбоновых кислот (муравьиной, уксусной), используемых в данной реакции в качестве среды.

Таким образом, согласно литературным данным, можно отметить, что в области химии биополимеров диапазон действия гетерополикислот гораздо шире, чем у традиционно используемых минеральных кислот Бренстеда [59]. Это заключение справедливо и в отношении кислот Льюиса, речь о которых пойдет ниже.

Активные исследования кислот Льюиса, направленные на изучение их потенциала использования в препаративной химии сахаров, позволили установить, что их воздействие на целлюлозу неоднозначно. В зависимости от условий обработки может происходить как деструкция целлюлозных цепей, так и макромолекулярная «сшивка» [60, 61]. В результате сравнительного анализа деструкции хлопковой целлюлозы кислотами Льюиса (хлориды элементов переменной валентности) и Бренстеда (соляная кислота) были выявлены определенные различия в ее поведении, на основании чего авторами [62, 63] сделан вывод: химизм действия кислот Льюиса не может быть сведен к протонному катализу. Согласно

литературным данным [17, 59, 60, 64–70], реакция кислоты Льюиса ( $\text{MX}_n$ ) с макромолекулами целлюлозы может быть представлена в виде следующей схемы (рис. 3.5).

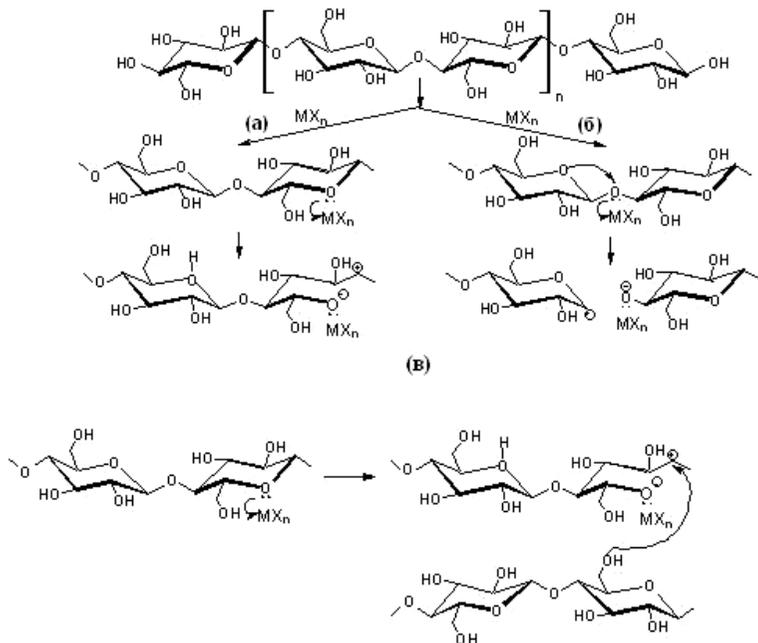


Рис. 3.5. Механизм реакции кислоты Льюиса с макромолекулами целлюлозы: а – взаимодействие с атомом кислорода в пиранозном цикле, б – с гликозидным атомом кислорода, в – образование «сшивки» между соседними макромолекулами целлюлозы

Центральный атом кислоты (М), выполняющий функции акцептора электронных пар, вступает в донорно-акцепторные взаимодействия с неподеленными электронами кислорода в целлюлозе. Вследствие перераспределения электронной плотности в макромолекуле последней происходит ослабление и далее разрыв связей С–О с образованием реакционно-способных карбокатионов, вступающих в реакции с присутствующими в системе нуклеофильными соединениями [64, 71].

В зависимости от занимаемого местоположения кислоты Льюиса в целлюлозной макромолекуле (в соответствии с рис. 5) возможны следующие варианты протекания реакции: раскрытие пиранозного цикла (а), разрыв гликозидных связей (как и в случае гидролитической обработки) (б), образование «сшивок» между соседними макромолекулами (в) и образование новых функциональных групп. Выбор реагентов и условий для обработки целлюлозы оказывает значительное влияние на получение продуктов по тому или иному вышеуказанному механизму реакции.

К настоящему времени более полная подтвержденная информация о механизме реакции кислот Льюиса с целлюлозой не известна. Некоторые авторы отмечают [72, 73], что наряду с разрывом гликозидных связей и пиранозного цикла происходит реакция замещения в гидроксильных группах целлюлозы на группу  $\text{MX}_{n-1}$  с образованием ковалентной связи  $\text{C}-\text{O}-\text{MX}_{n-1}$ . Так, в работах [73, 74] косвенно подтверждено, что между полисахаридной составляющей и кислотой Льюиса в результате реакции деструкции образуются комплексы; например, молекулы  $\text{ZnCl}_2$  присоединяются к соседним  $\text{OH}$ -группам D-глюкопиранозидов в положениях  $\text{C}_2$ - и  $\text{C}_3$ - или  $\text{C}_2$ - и  $\text{C}_4$ - глюкопиранозных звеньев макромолекулы целлюлозы. А при комплексообразовании с  $\text{TiCl}_4$  может принимать участие кислород, находящийся в любом местоположении элементарного звена целлюлозы [73].

Сведений о каталитической активности кислот Льюиса в реакциях расщепления O-гликозидных связей сравнительно немного. Многочисленные попытки систематизировать соединения типа  $\text{MX}_n$  (где  $X$  – галоген,  $M$  – центральный атом, выполняющий функции акцептора электронных пар) по их кислотным и каталитическим функциям не привели к разработке универсальной шкалы кислотности [59]. Авторы работы [75] при оценке кислотности учитывают совокупность таких факторов, как электронная структура центрального атома  $M$  и пространственная конфигурация комплексов кислоты Льюиса с основанием [59]. Ученые Киргизской АН, учитывая, что в органических растворителях молекулы кислоты Льюиса

находятся в сольватированном виде, предприняли попытку оценить действие растворов одной и той же кислоты (на примере тетрахлорида титана –  $TiCl_4$ ) в различных растворителях на изменение величины СП хлопковой целлюлозы (табл. 3.1). Полученные ими данные были сопоставлены с величиной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) соответствующего растворителя и установлено, что интенсивность деструктирующего действия кислот почти на 25 % [64] зависит от указанной величины  $\epsilon$ . Следует отметить, что электростатическое взаимодействие между присутствующими в реакционной системе компонентами также оказывает существенное влияние на ожидаемый результат деструкции.

Таблица 3.1

Влияние применяемых растворителей для  $TiCl_4$   
на величину  $СП_{ср}$  целлюлозы [64]

№	Растворитель	$\epsilon$	* $СП_{ср}$
1	Гексан	1,88	130
2	Диоксан	2,21	1340
3	Тетрахлорметан	2,23	120
4	Бензол	2,29	280
5	Диэтиловый эфир	4,22	640
6	Хлорбензол	5,62	830
7	Пиридин	12,30	2800
8	Этанол	27,80	180
9	Нитробензол	34,82	2400
10	Этиленгликоль	37,67	1000
11	Диметилсульфоксид	46,60	1800

*Примечание:* \* $СП_{ср}$  представляет собой усредненную величину степени полимеризации макромолекул целлюлозы в полидисперсных образцах. Величина  $СП_{ср}$  хлопковой целлюлозы в исходном состоянии составляла около 3100 единиц. Обработку проводили в течение 60 мин. при массовой концентрации  $TiCl_4$  в 1%-х растворах.

Кинетическими исследованиями установлено сильно деструктирующее действие хлоридов алюминия (III), титана (IV), олова (IV) в неполярных растворителях по отношению к ацетальным связям целлюлозы [59].

В результате анализа литературных источников по данной тематике, а также полученных нами экспериментальных данных было выявлено, что хорошей каталитической активностью обладают растворы  $TiCl_4$  в гексане.

В зависимости от условий обработки целлюлозы растворами вышеуказанных хлоридов можно получить на ее основе тонкодисперсные порошки, у которых поверхность модифицирована соединениями, образовавшимися в результате трансформации кислоты Льюиса [76, 77]. Введение дополнительной стадии промывки целлюлозных порошков позволяет существенно изменить их физико-химические свойства. В зависимости от выбора растворителя, применяемого на данном этапе, поверхность модифицированных целлюлозных частиц можно освободить от большей части адсорбированных на ней соединений, тем самым свойства полученных порошков будут приближаться к свойствам порошковой целлюлозы (ПЦ), получаемой в соответствии с «классической» [20, 78] гидролитической обработкой в водных растворах минеральных кислот.

Подавляющее большинство исследований, посвященных изучению влияния кислот Льюиса на целлюлозу и получаемых продуктов на ее основе, проводили на «чистой» хлопковой целлюлозе [64, 79]. Сегодня в России это сырье является импортируемым из стран ближнего и дальнего зарубежья: Казахстана, Кыргызстана, Таджикистана, Узбекистана, Туркменистана, а также стран Средней Азии и др. [80, 81], поскольку из-за неблагоприятных климатических условий выращивание хлопка на территории РФ затруднено. Авторами настоящей работы были предприняты попытки заменить хлопковую целлюлозу на более дешевые целлюлозосодержащие материалы, источниками которых являются травянистые и древесные растения, произрастающие на территории РФ. Природная композиция полимеров растительного происхождения, отличающаяся богатым функциональным составом входящих в него компонентов (лигнина, гемицеллюлозы, целлюлозы), была впервые использована нашей

группой в качестве основы для получения порошковых материалов с использованием кислот Льюиса.

Результаты исследования физико-химических свойств продуктов, полученных в результате модификации полимеров растительного происхождения, нашли отражение в следующей части настоящей главы.

На примере сульфатной лиственной беленой целлюлозы в табл. 3.2 [60] представлены результаты влияния вида кислоты Льюиса и применяемых концентраций ее растворов на изменение величины  $СП_{ср}$  целлюлозы, определенной по вязкости в кадоксене. Как видно из табл. 3.2, растворы хлоридов алюминия и титана сравнительно низких концентраций (0,01–0,1 % масс.) по отношению к концентрациям водных растворов минеральных кислот (см. рис. 3.6) проявляют высокое деструктурирующее действие на макромолекулы целлюлозы. Величины  $СП_{ср}$  у полученных ПЦ из древесной целлюлозы лиственных пород либо сравнимы с литературными данными (140–250), соответствующими для микрокристаллической целлюлозы («классический» способ получения ПЦ) [20, 78, 82, 83], либо ниже таковых (80–140).

Таблица 3.2

Влияние растворов хлоридов алюминия и титана на  $СП_{ср}$  целлюлозы

Кислота Льюиса – растворитель	СП <sub>ср</sub> при концентрации кислоты Льюиса, % масс. (числитель) и весовом соотношении «МХ <sub>п</sub> : целлюлоза» (знаменатель)					
	<u>1,0</u> 1:2,5	<u>0,1</u> 1:25	<u>0,05</u> 1:50	<u>0,025</u> 1:100	<u>0,010</u> 1:250	<u>0,005</u> 1:500
AlCl <sub>3</sub> – CCl <sub>4</sub>	-	140	180	190	280	310
TiCl <sub>4</sub> – C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	80	130	140	190	350	370
TiCl <sub>4</sub> – CCl <sub>4</sub>	130	170	220	350	360	380
AlCl <sub>3</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	240	300	330	380	420	-
TiCl <sub>4</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	260	340	360	-	-	-

*Примечание:* Температуры кипения растворителей: тетрахлолметан  $T_{кип.} = 76,7$  °C; этанол  $T_{кип.} = 78,3$  °C; гексан  $T_{кип.} = 68,8$  °C.

Кинетические кривые деструкции вышеуказанной целлюлозы ( $СП_{ср} = 580$ ) в растворах кислот Льюиса с массовой концентрацией 0,1 % представлены на рис. 3.6. Растворы хлоридов алюминия и титана в таких неполярных растворителях, как  $CCl_4$  и  $C_6H_{14}$ , в первые 15 мин. воздействия на макромолекулы целлюлозы приводят к ее разрушению в наиболее «уязвимых» участках цепи. Вследствие чего происходит распад целлюлозных волокон на агрегаты, состоящие из более упорядоченных, «кристаллических» участков [17]. При этом наблюдается быстрое падение величины  $СП_{ср}$  целлюлозы (кривые 1–3 на рис. 3.6). Увеличение продолжительности обработки до 60 мин. приводит к дальнейшему незначительному снижению этого показателя. Кривая 4 (рис. 3.6), построенная по результатам гидролитической обработки целлюлозы в водном растворе соляной кислоты с концентрацией 3,65 % масс., приведена для сравнения. Несмотря на существенное (примерно в 36 раз) превышение концентрации используемого раствора минеральной кислоты для обработки целлюлозы, величина  $СП_{ср}$  последней изменяется менее интенсивно, чем в результате воздействия растворов кислот Льюиса.

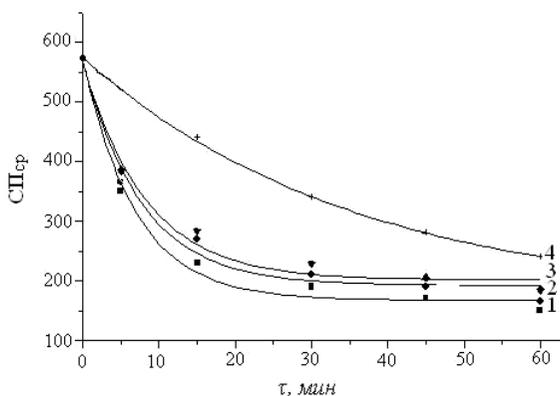


Рис. 3.6. Снижение  $СП_{ср}$  целлюлозы в процессе обработки [60].  
 Обозначения: 1 –  $AlCl_3$  в  $CCl_4$  (0,1 % масс.,  $T_{кин.} = 76,7$  °C); 2 –  $TiCl_4$  в  $C_6H_{14}$  (0,1 % масс.,  $T_{кин.} = 68,8$  °C); 3 –  $TiCl_4$  в  $CCl_4$  (0,1 % масс.,  $T_{кин.} = 76,7$  °C); 4 –  $HCl$  в  $H_2O$  (3,65 % масс.,  $T = 78,3$  °C)

Растворы кислот Льюиса не только разрушают целлюлозные цепочки на более короткие фрагменты, но и, как уже ранее было отмечено, приводят к существенному изменению физико-химических свойств продуктов деструкции (по сравнению со свойствами исходного целлюлозного волокна), в частности, оказывают влияние на такую техническую характеристику, как белизна. На рис. 3.7 приведены кривые, свидетельствующие о снижении этого показателя в зависимости от продолжительности обработки листовенной белой целлюлозы растворами  $TiCl_4$  в  $CCl_4$ . Диапазон концентраций рабочих растворов составил 0,001–0,30 % масс. Согласно рис. 3.7, на всех приведенных кривых отмечена тенденция снижения белизны, при этом образец (крайняя точка нижней кривой), полученный в наиболее жестких условиях обработки, по сравнению с другими имеет минимальную белизну 53%.

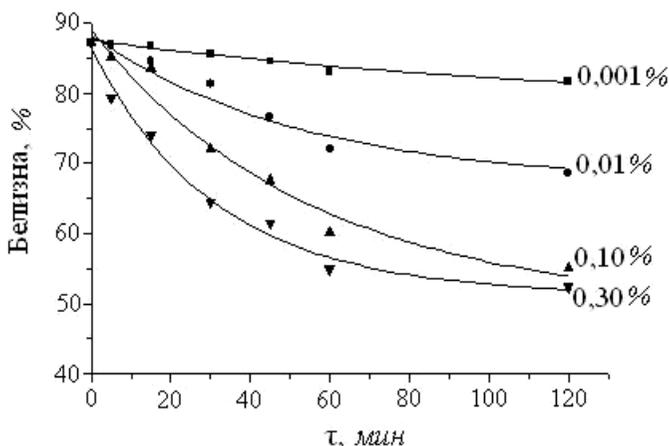


Рис. 3.7. Зависимость белизны продуктов деструкции целлюлозы от продолжительности ее обработки растворами  $TiCl_4$  в  $CCl_4$  различных концентраций [60]. Обработку проводили при температуре 76,7 °С; концентрации растворов приведены в массовых долях  $TiCl_4$  по отношению к общей массе раствора, выраженных в процентах

Изменение белизны целлюлозы в процессе обработки, скорее всего, обусловлено модифицированием поверхности волокна в растворе кислоты Льюиса, которая, согласно работам [60, 84], может внедряться в целлюлозные кристаллиты, образуя прочные координационные связи с кислородным атомом углеводной цепи. Установлено, что применение на заключительном этапе (стадия промывки продуктов деструкции) инклюдирования более токсичных растворителей ( $\text{CCl}_4$  или  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) этанолом способствует незначительному повышению белизны, а в некоторых случаях и восстановлению ее исходных значений. Такой результат действия полярного растворителя можно объяснить наличием более доступной электронной пары в его спиртовой группе для центрального атома кислоты Льюиса. Вступая в реакцию с этанолом в процессе инклюдирования, происходит частичное вымывание соединений трансформированной кислоты Льюиса, закрепившейся ранее на целлюлозе, вследствие чего белизна продуктов повышается.

Результаты определения зольности продуктов деструкции лиственной беленой целлюлозы показали, что обработка в растворах кислот Льюиса приводит к повышению этого показателя по сравнению с таковым для ПЦ, полученной в водных растворах минеральных кислот (его величина не превышает 0,05 %). Установлено, что содержание золы в образцах находится в прямой зависимости от концентрации раствора применяемой кислоты Льюиса. Так, воздействие растворов  $\text{MX}_n$  концентрацией 0,1% масс. приводит к зольности 0,12–0,16 %, при увеличении концентрации до 1,0 % масс. этот показатель повышается до 0,2 % [60, 85] в случае применения этапа инклюдирования на конечной стадии получения ПЦ. Отсутствие этапа инклюдирования позволяет значительно повысить зольность ПЦ до 5,5 % при использовании раствора кислоты Льюиса с концентрацией 2,0 % масс.

После анализа некоторых технических характеристик продуктов деструкции лиственной целлюлозы ( $\text{СП}_{\text{ср}}$ , белизна, зольность) нами были установлены оптимальные условия обработки, применимые впоследствии и к другим видам растительного сырья. Получение на их основе порошковых

продуктов, изначально отличающихся морфологией и количественным составом, представляет интерес для исследований в области изучения порошковых целлюлоз, поскольку выявление информации о физико-химических свойствах этих продуктов способствует раскрытию перспектив дальнейшего их использования. Поэтому внимание было сосредоточено на определении характеристик образцов с модифицированной поверхностью и установлении взаимосвязей, вызванных изменением этих характеристик под влиянием условий обработки. Для более точной оценки влияния кислоты Льюиса, закрепившейся в процессе получения продуктов деструкции, на изменение их физико-химических свойств при расчетах использовали молярные концентрации растворов  $TiCl_4$  в гексане.

Основная часть исследований выполнена на хвойной небеленой целлюлозе. Кроме того, в качестве объектов исследования были использованы следующие виды растительного сырья: травянистого происхождения – хлопковая целлюлоза (медицинская вата ГОСТ 5556-81, производство ЗАО «Гигровата-Санкт-Петербург») и солома ржи (место произрастания – Республика Коми, окрестности г. Сыктывкара), древесного происхождения (производство ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК») – хвойная и лиственная сульфатные целлюлозы, продукты частичной переработки древесины: древесные опилки, термомеханическая и химико-термомеханическая массы (ТММ и ХТММ). Перед применением солому ржи и древесные опилки подвергали обессмоливанию спирто-толуольной смесью. Перечисленные объекты обрабатывали раствором  $TiCl_4$  в гексане в равных условиях, промывали чистым растворителем – гексаном и после высушивания подвергали просеиванию через сито с диаметром отверстий 100 мкм. Вид некоторого целлюлозосодержащего сырья до и после обработки показан на рис. 3.8.

Характеристика полученных образцов представлена в табл. 3.3 [86].

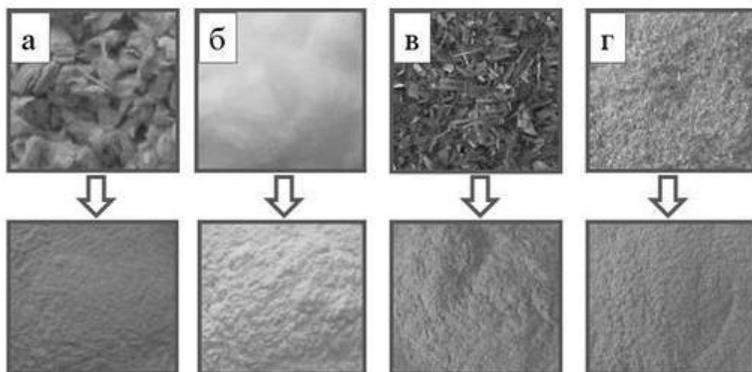


Рис. 3.8. Вид целлюлозосодержащего сырья до (вверху) и после (внизу) обработки раствором  $TiCl_4$  в  $C_6H_{14}$ : а – хвойная небеленая целлюлоза; б – хлопковая целлюлоза; в – солома ржи; г – опилки древесные

Таблица 3.3

Характеристика образцов из различного целлюлозосодержащего сырья после обработки раствором кислоты Льюиса

№ п/п	Целлюлозосодержащее сырье	Характеристика образцов			
		Увеличение массы <sup>(а)</sup> , на %	f <sup>(б)</sup> ,	Содержание Ti(IV), ммоль/г	$\rho_{нас}$ , г/см <sup>3</sup>
1	Лиственная беленая целлюлоза	7,9	100,0	0,60	0,124
2	Хвойная беленая целлюлоза	8,2	99,9	0,58	0,156
3	Хвойная небеленая целлюлоза	9,3	99,9	0,58	0,162
4	Хлопковая целлюлоза	7,8	100,0	0,59	0,232
5	Солома ржи	6,8	56,7	0,59	0,199
6	Опилки	5,9	68,7	0,58	0,195
7	ТММ	8,0	99,9	0,60	–
8	ХТММ	8,1	99,9	0,61	–

Примечание: <sup>а</sup> – увеличение массы вычислено по разнице масс целлюлозосодержащего сырья до и после обработки; <sup>б</sup> – фракция (f) частиц с диаметром не более 100 мкм (ситовой анализ). Обработку проводили 30 мин. при температуре кипения раствора  $TiCl_4$  в  $C_6H_{14}$  с концентрацией 33,3 ммоль/дм<sup>3</sup>. Количество  $TiCl_4$ , приходящееся на 1 г целлюлозосодержащего сырья, соответствовало  $0,62 \pm 0,01$  ммоль.

Как видно из табл. 3.3, указанная обработка приводит к увеличению массы продуктов на 5,9–9,3 %. Образцы отличаются от исходного сырья наличием в их составе соединений титана. Последний определяли количественно в виде окрашенного комплекса с пероксидом водорода в кислой среде фотоколориметрическим методом [87]. В результате этого анализа выявлено, что содержание  $Ti(IV)$  в полученных образцах варьируется от 0,58 до 0,61 ммоль/г, что составляет более 93 % от его исходного количества в растворе  $TiCl_4$  (до обработки). У образцов из соломы ржи и древесных опилок (5 и 6, табл. 3.3) в результате ситового анализа были выявлены фракции с диаметром частиц, превышающим 100 мкм, что может быть связано с наличием более крупных и плотных участков в исходном сырье, препятствующих проникновению реагента внутрь. Диапазон насыпной плотности образцов составил 0,124–0,232 г/см<sup>3</sup>.

Различие в характеристиках, представленных в табл. 3.3, обусловлено многообразием факторов, оказывающих влияние на свойства продуктов, получаемых в процессе обработки. Наиболее распространенными факторами являются доступность поверхности целлюлозосодержащего сырья (морфологические особенности, содержание и доступность функциональных групп), способ выделения и предварительная подготовка. Несмотря на это диаметр большинства частиц у полученных порошковых материалов не превышает 100 мкм, за исключением входящей в их состав так называемой «сорности», занимающей не более 0,1 % от общей массы [86].

В некоторых из представленных видов целлюлозо-содержащего сырья (табл. 3.3) определяли содержание лигнина по Комарову [24] до и после обработки раствором  $TiCl_4$ . Полученные результаты, представленные на рис. 3.9, свидетельствуют о снижении содержания лигнина в исследованных образцах. Согласно справочным данным,  $TiCl_4$  может вступать в реакцию с эфирами, ароматическими и другими соединениями, способными стать донорами неподеленной пары электронов для образования донорно-акцепторной связи. К таким соединениям относится лигнин, который в результате обработки

претерпевает изменения, частично распадаясь на более мелкие фрагменты, в основном по месту разрыва эфирных связей. Вследствие чего в обработанных  $TiCl_4$  образцах содержание лигнина оказалось меньше, чем до обработки [86, 88].

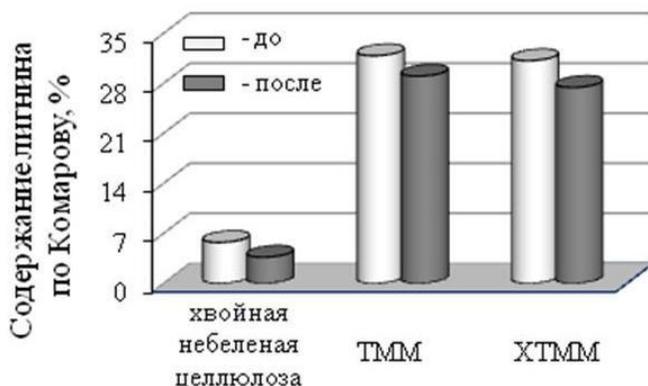


Рис. 3.9. Изменение содержания лигнина в целлюлозосодержащем сырье до и после обработки раствором кислоты Льюиса

Согласно рис. 3.8 (изображения а и б), целлюлозосодержащее сырье до обработки в растворе кислоты Льюиса может иметь как волокнистое состояние, так и в зависимости от способа его подготовки (изображения в и г) представлять собой неоднородную по размеру фракцию твердых частиц (не более 350 мкм), состоящих из прочного комплекса биополимеров. Воздействие раствора кислоты Льюиса приводит к разрушению волокон и частиц до значительно меньшего размера по сравнению с исходным [89], в результате чего получаемые продукты приобретают порошковый вид. На рис. 3.10 представлены электронные фотографии (видимое поле изображения составляет 200 мкм) фрагментов исходного и разрушенного волокна хвойной небеленой целлюлозы, выполненные на энергетическом спектрометре Jeol JSM-6400. Соотношение размеров присутствующих частиц на изображении а и б, согласно визуальной оценке, отличается, как минимум,

в 3–4 раза. При этом величина  $СП_{ср}$  деструктурированного образца, определенная по вязкости его раствора в кадоксене, ниже, чем у исходного волокна, более чем в 5 раз.

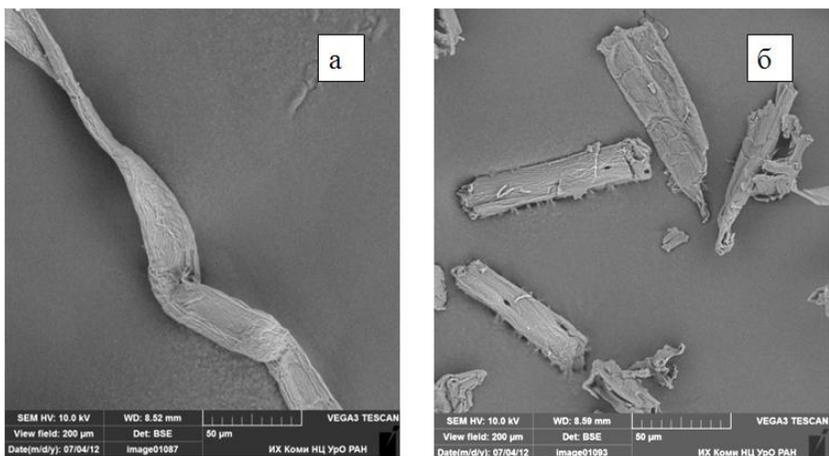


Рис. 3.10. Микрофотографии волокна хвойной небеленой целлюлозы до (а) и после (б) обработки в растворе  $TiCl_4$

Для выявления закономерностей физического изменения волокон технической целлюлозы, происходящего при получении тонкодисперсной ПЦ указанным способом, было изучено фракционное распределение частиц по размеру на примере хвойной небеленой целлюлозы. Сведения такого характера представляют значимость для оценки параметров как длиноволокнистой целлюлозы, так и коротковолокнистой или ПЦ, используемых в дальнейшем для переработки, поскольку размеры и форма целлюлозных волокон оказывают существенное влияние на свойства и качество получаемых на их основе продуктов [89, 90].

С помощью оптической сканирующей системы прибора L & W Fiber Tester были получены двумерные изображения волокон и более мелких частиц исследуемых образцов, по которым рассчитаны их средняя длина и средняя ширина (диаметр). На основании результатов расчета, полученных программным обеспечением прибора, были построены кривые

распределения по длине целлюлозных волокон до (1) и после (2) воздействия раствора  $\text{TiCl}_4$  сравнительно небольшой концентрации –  $3,8 \text{ ммоль/дм}^3$ , представленные на рис. 3.11.

Известно, что волокна целлюлозы, выделенной из растений, состоят из смеси макромолекул с широким распределением длин цепей [7]. Хвойная целлюлоза до обработки кислотой Льюиса также отличается значительной полидисперсностью по длине волокон, кривая распределения которых носит бимодальный характер. Применение раствора  $\text{TiCl}_4$  концентрации  $3,8 \text{ ммоль/дм}^3$  приводит к смещению одного из пиков исходной целлюлозы, соответствующего диапазону длин волокон  $2,5\text{--}3,0 \text{ мм}$ , в сторону с более низкими значениями длины ( $0,5\text{--}1,0 \text{ мм}$ ), при этом происходит увеличение доли этой фракции в 2,6 раза [89].

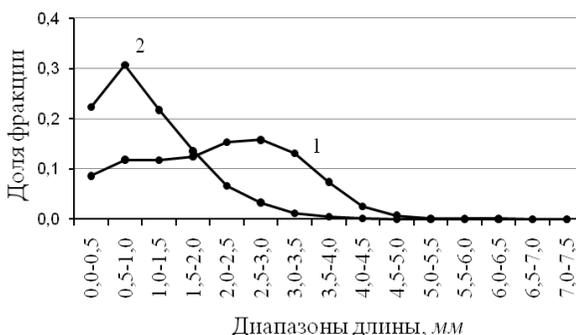


Рис. 3.11. Фракционное распределение длины волокон хвойной целлюлозы до (1) и после (2) воздействия раствора  $\text{TiCl}_4$  с концентрацией  $3,8 \text{ ммоль/дм}^3$  [89]

Обработка вышеуказанной целлюлозы растворами  $\text{TiCl}_4$  более высоких концентраций приводит к унимодальному распределению целлюлозных частиц по длине. С увеличением концентрации растворов кислоты Льюиса от  $3,8$  до  $204,1 \text{ ммоль/дм}^3$  происходит снижение величины  $\text{СП}_{\text{ср}}$  целлюлозы в образцах от 520 до 140 единиц. Образцы, полученные обработкой в растворах, концентрация которых выше  $3,8 \text{ ммоль/дм}^3$ , характеризуются повышенной долей

фракции с длиной целлюлозных частиц 0,12–0,15 мм. Наблюдаемая тенденция показана на рис. 12 в виде гистограммы.

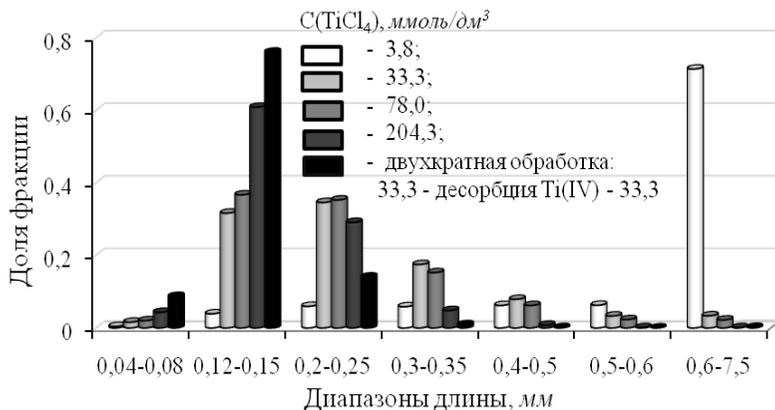


Рис. 3.12. Фракционное распределение образцов по длине целлюлозных частиц, полученных в результате обработки растворами  $\text{TiCl}_4$  различных концентраций [89]

Для сравнения на рис. 3.12 приведены данные для образца, полученного в условиях последовательной двукратной (разделенной процессом десорбции  $\text{Ti(IV)}$ ) обработки целлюлозы растворами  $\text{TiCl}_4$  одинаковой концентрации. Указанный образец характеризуется наименьшей величиной  $\text{СП}_{\text{ср}}$ , равной 130 единицам, и наиболее узким распределением целлюлозных частиц по длине с преобладанием фракции с длиной частиц 0,12–0,15 мм [89].

Согласно результатам, которые описаны в вышеупомянутом литературном источнике, выявлено, что  $\text{СП}_{\text{ср}}$  целлюлозы в образцах и средняя длина частиц находятся в линейной взаимосвязи. При этом средняя длина частиц исходной целлюлозы в результате деструкции ее волокон уменьшается примерно до 14 раз (с 2,20 до 0,16 мм), что отражено на рис. 3.13.

В процессе обработки целлюлозы в растворах  $\text{TiCl}_4$  на поверхности целлюлозных волокон происходит адсорбция титаносодержащих групп (см. табл. 3.3), по мере увеличения их содержания диаметр волокна также претерпевает изменения.

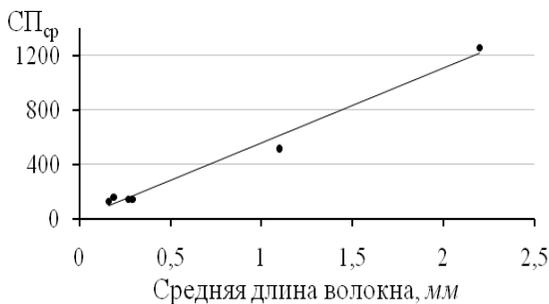


Рис. 3.13. Взаимосвязь величины СП<sub>ср</sub> целлюлозы и средней длины целлюлозных частиц в образцах [89]

На рис. 3.14 видно, что средний диаметр волокна целлюлозы (равный до обработки 28,8 мкм) увеличивается прямо пропорционально содержанию Ti(IV) на поверхности волокна, максимальная величина этого показателя составляет 33,6 мкм при 1,49 ммоль Ti(IV) в 1 г образца.

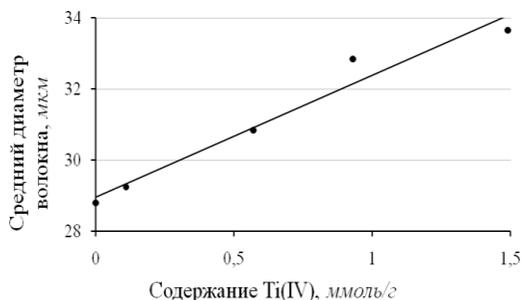


Рис. 3.14. Взаимосвязь среднего диаметра волокна и содержания Ti(IV) в образцах [89]

Таким образом, можно отметить, что концентрация растворов TiCl<sub>4</sub> оказывает влияние на морфологические особенности частиц ПЦ, полученных в результате деструкции целлюлозосодержащего сырья.

Макромолекулы целлюлозы, а также лигнина отличаются высокоразвитой поверхностью и наличием ионогенных групп, способных проявлять адсорбционные свойства по отношению

к ионам металлов и других элементов переменной валентности. Исследования адсорбционной активности этих биополимеров, особенно в комплексе, наиболее часто проводят в водной среде. В органической среде адсорбция соединений Ti(IV) на поверхности различного целлюлозосодержащего сырья в процессе его обработки также имеет место (согласно работам [76, 77, 86, 89]).

Для изучения в динамических условиях адсорбции титансодержащих соединений на поверхности хвойной небеленой целлюлозы проводили ее обработку растворами TiCl<sub>4</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> двух концентраций (17,4 и 21,8 ммоль/дм<sup>3</sup>) при температурах 22 и 30 °С, продувая реакцию систему аргоном. По изменению содержания Ti(IV) в растворах кислоты Льюиса в процессе обработки объекта исследования судили о количестве адсорбированных титансодержащих соединений. Результаты представлены в виде графиков на рис. 3.15.

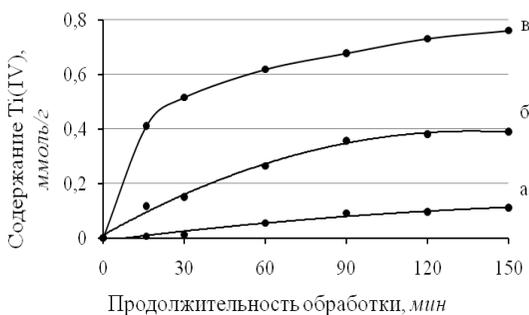


Рис. 3.15. Динамика адсорбции Ti(IV) хвойной небеленой целлюлозой из растворов с содержанием TiCl<sub>4</sub>: а – 17,5 (22°С); б – 21,8 (22°С); в – 21,8 (30°С), ммоль/дм<sup>3</sup> [86]

Повышение температуры обработки и концентрации раствора кислоты Льюиса способствует ускорению процесса адсорбции Ti(IV) на поверхности частиц образцов. Об этом свидетельствует и рис. 3.16, на котором показано количественное распределение титансодержащих частиц, находящихся в системе «хвойная небеленая целлюлоза – раствор кислоты Льюиса», спустя одинаковый промежуток времени от начала реакции (условия обработки приведены ранее для рис. 3.15).

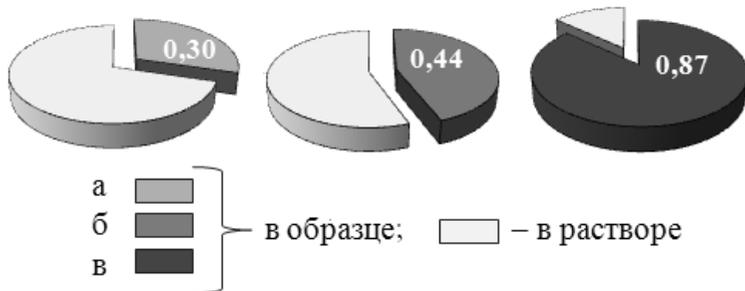


Рис. 3.16. Доля Ti(IV) в образцах спустя 150 мин. обработки [86]:  
 а, б, в – соответствуют крайним точкам кривых,  
 представленных на рис. 3.15

Адсорбция Ti(IV) в образцах происходит по большей части за счет ионного обмена водорода гидроксильных групп исследуемого объекта на титансодержащую группу кислоты Льюиса с выделением HCl. При этом, согласно литературным данным [73, 77, 91, 92], возможна межмолекулярная конденсация титансодержащих групп с присутствующими в системе каталитическими количествами воды.

Выделенное в процессе обработки целлюлозосодержащего сырья количество HCl достаточно, чтобы частично разрушить связи в макромолекуле целлюлозы. В зависимости от условий реакции распад целлюлозных волокон может происходить до предельной величины  $СП_{ср}$ , с образованием продуктов порошковой формы. При этом сама реакция деструкции протекает по более сложному механизму, состоящему из нескольких стадий. К таковым относятся: процесс адсорбции кислоты Льюиса на поверхности биополимеров, вызывающий ослабление связей в их макромолекулах, и дальнейшая гидролитическая деструкция макромолекул в результате воздействия HCl (образование которого в системе происходит за счет указанного выше ионного обмена, а также в присутствии незначительных количеств воды). Последняя реакция подобна известной [18, 93] реакции кислотного гидролиза целлюлозы.

Микроструктуру поверхности образцов изучали с помощью энергетического спектрометра Jeol JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой для микрозондового анализа Link ISIS-200. Применение сканирующей электронной микроскопии позволило получить изображения (рис. 3.17) поверхности хвойной небеленой целлюлозы после обработки в растворе кислоты Льюиса в различных условиях (а, б) и отдельных титансодержащих частиц (в). Микрофотографии поверхности (а, б) свидетельствуют о достигнутом результате ее целенаправленного модифицирования адсорбированными агломератами, состоящими из мельчайших сферических титансодержащих частиц (в), образующих скопления. Размер некоторых агломератов достигает 2 мкм, а у одиночных титансодержащих частиц таковой составляет от 5 нм и более.

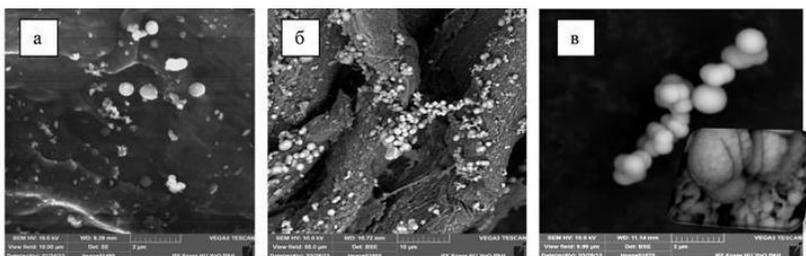


Рис. 3.17. Микрофотографии поверхности хвойной небеленой целлюлозы, обработанной в растворе  $TiCl_4$  при различных условиях (а, б), и титансодержащих частиц (в) [86]: а – обработка в течение 30 мин. в растворе кислоты Льюиса при температуре кипения, соотношение «целлюлоза :  $TiCl_4$ » соответствует «1г : 0,62 ммоль»; б – обработка при 22 °С в течение 30 мин., соотношение «целлюлоза :  $TiCl_4$ » соответствует «1г : 1,00 моль»

Согласно результатам, представленным на рис. 3.18, установлено, что в составе адсорбированных агломератов присутствуют элементы – титан и хлор. Данные микрозондового анализа свидетельствуют о преобладании в агломератах количества титана над хлором. Так, например, для образца, поверхность которого представлена на рис. 3.17а, мольное отношение титана к хлору в агломератах составляло в среднем

1 : 0,4 соответственно. Для титансодержащих образцов, полученных при других условиях обработки, количество хлора варьировалось от 0,2 до 0,5 моль на 1 моль титана. Таким образом, результаты элементного анализа, осуществленного по  $K_{\alpha}$ -серии характеристического рентгеновского излучения атомов, подтверждают, что растворы  $TiCl_4$  оказывают модифицирующее действие на хвойную небеленую целлюлозу.

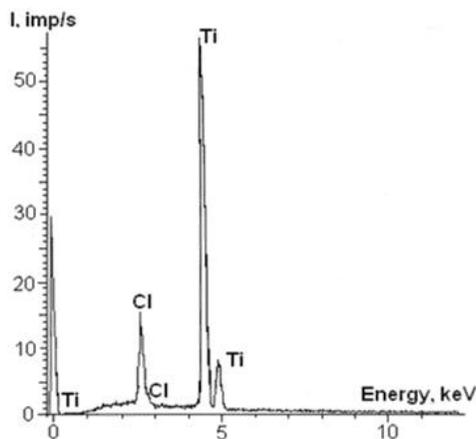


Рис. 3.18. Энергодисперсионный рентгеновский спектр титансодержащих частиц на поверхности образца, обработанного в растворе  $TiCl_4$

Согласно полученным, а также приведенным в работах [60, 76, 86] данным о содержании  $Ti(IV)$  в образцах из различного сырья, можно утверждать, что закономерность модифицирования биополимеров в комплексе (несмотря на разное соотношение присутствующих в нем компонентов) соблюдается. Об этом косвенно свидетельствуют повышенная масса образцов, получаемых в растворах не только  $TiCl_4$ , но и других кислот Льюиса [64, 65]. На рис. 3.19 представлена линейная зависимость увеличения массы образцов хвойной небеленой целлюлозы от содержания  $Ti(IV)$ .

График, приведенный на рис. 3.20, иллюстрирует влияние растворов тетрахлорида кремния в концентрационном интервале 0–100 ммоль/дм<sup>3</sup> на изменение массы получаемых образцов.

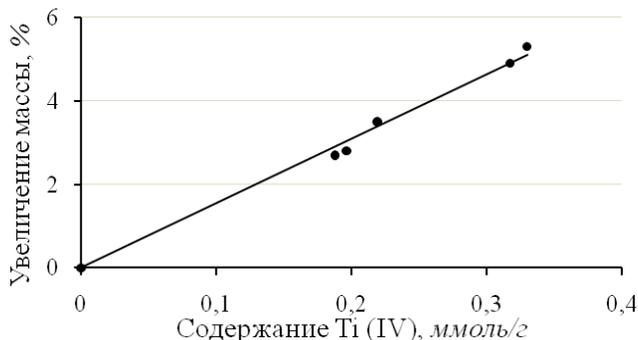


Рис. 3.19. Взаимосвязь увеличения массы образцов и содержания в них Ti(IV) [77]

На примере представленной зависимости показано, что применение концентрации  $\text{SiCl}_4$  свыше 65 ммоль/дм<sup>3</sup> не приводит к существенному повышению массы образцов, максимальное увеличение этого показателя достигает около 7,5 %. На основании этого результата можно косвенно судить о наличии на поверхности целлюлозы соединений кремния, адсорбированных аналогичным образом, что и при обработке  $\text{TiCl}_4$ . Это предположение было подтверждено с помощью сканирующей электронной микроскопии и результатов микрозондового анализа, которые в данной работе не приведены.

Таким образом, на основании описанного выше можно отметить, что в зависимости от условий обработки биополимерного комплекса (выделенного из растительного сырья древесного или травянистого происхождения) можно модифицировать его поверхность в той или иной степени. Выбор степени модифицирования зависит от дальнейшего применения получаемых порошковых продуктов. Для их направленного использования и оценки практической

значимости с точки зрения влияния физических, химических и биологических факторов необходима информация о поведении таких продуктов в различных условиях.

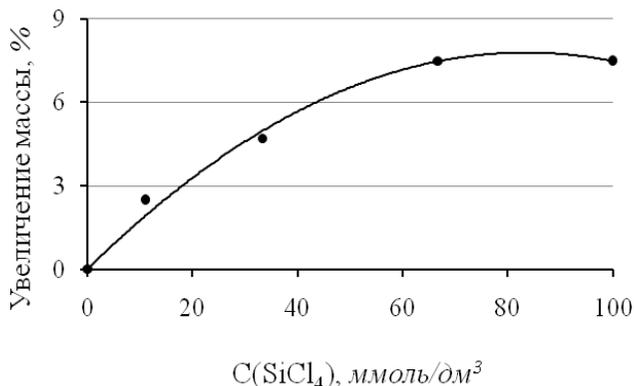


Рис. 3.20. Взаимосвязь увеличения массы образцов из хвойной небеленой целлюлозы и концентрации растворов тетрагидроксида кремния

Так, для оценки температурных воздействий был применен метод термического анализа, который позволяет выявить тонкие отличия, наблюдающиеся в химическом строении одного и того же вещества до и после воздействий различного характера, по изменению поведения при нагревании [94]. Объектами исследования являлись лиственная беленая, хвойная беленая и небеленая целлюлозы до и после обработки в растворе  $\text{TiCl}_4$ . Изучение термических свойств различных целлюлоз проводили на дериватографе Q-1500-D марки «Paulik-Paulik-Erdey» на воздухе при скорости нагрева 5 °C/мин. в алундовом тигле. Измерения характеристик выполняли в накаливающей печи с Pt-PtRh термопарой в интервале температур 23–600 °C.

Поведение целлюлозы при нагревании вне зависимости от вида сырья имеет сходство [95] и характеризуется снижением массы, которое протекает в три ступени (рис. 3.21). Как правило, первая ступень соответствует процессу десорбции физически

связанной воды; вторая – процессу дегидратации; третья – термодеструкции целлюлозы.

Обработка исследуемых целлюлоз раствором  $TiCl_4$  приводит к изменению их поведения при нагревании, о чем свидетельствуют кривые ДТА, ДТГ и ТГ (рис. 3.22). В табл. 3.4 более полно отражены термические характеристики всех исследуемых образцов, согласно данным их дериватограмм, приведенных на рис. 3.21 и 3.22.

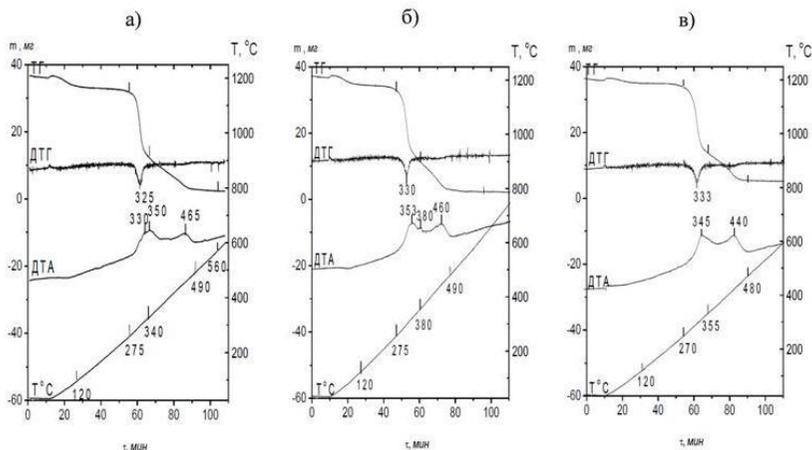


Рис. 3.21. Дериватограммы термической деструкции волокнистой целлюлозы: а – лиственной блененой; б – хвойной блененой; в – хвойной неблененой

Можно отметить, что первая ступень кривой ТГ на дериватограммах для всех образцов целлюлозы (до и после обработки) находится в интервале температур 23–120 °С. Увеличение температуры нагрева свыше 120 °С приводит к образованию второй ступени на кривой ТГ, которая позволяет выявить отличительные особенности процесса дегидратации целлюлоз после их модифицирования (порошковые образцы), связанные с расширением интервала температур указанной ступени на 20–30 °С (см. рис. 3.22 и табл. 3.4). Это обусловлено сравнительно большим содержанием низкомолекулярных фракций в модифицированных

порошковых образцах, из которых выведение химически связанной воды происходит значительно быстрее, чем из исходных целлюлоз до обработки (волокнистые образцы).

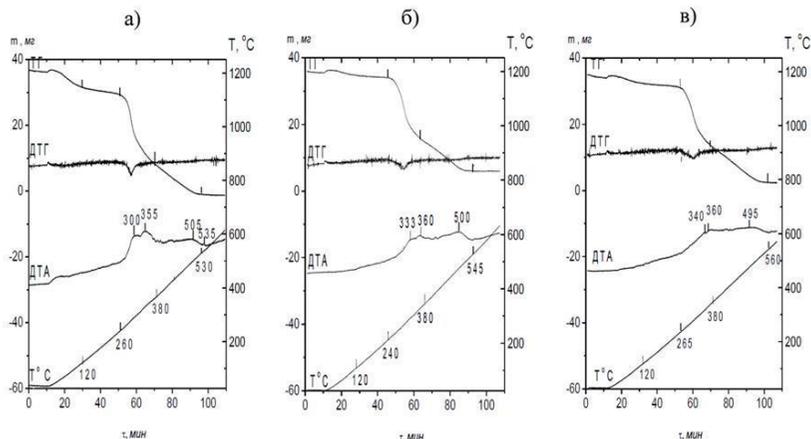


Рис. 3.22. Дериватограммы термического разложения модифицированных порошковых образцов из трех видов целлюлоз: а – лиственной беленой; б – хвойной беленой; в – хвойной небеленой

Анализ дериватограмм исходных волокнистых целлюлоз показал, что повышение содержания в них лигнина (см. табл. 3.4) оказывает влияние на значение верхней границы температурного интервала (соответствующего процессу дегидратации), снижая его на 5 °С. Согласно литературным данным, наличие лигнинной составляющей в целлюлозных образцах приводит к замедлению процесса термического разложения и, соответственно, повышению их термостабильности [18].

Наибольшие отличия в поведении целлюлоз до и после модифицирования отмечены на третьей ступени термодеструкции, сопровождающейся максимальной потерей массы: для волокнистых образцов это 59,0–62,0 %, для порошковых – 56,0–67,0 % (см. табл. 3.4). При этом как для хвойных, так и для лиственной целлюлоз температурные области ДТГ-минимума (рис. 3.21 и 3.22) примерно одинаковы –  $330 \pm 5$  °С.

Таблица 3.4

Дериватографические параметры термодеструкции образцов  
из различных целлюлоз до и после модифицирования

Вид образца	СП <sub>ср</sub>	II степень – дегидратация	III степень – термодеструкция целлюлозы		
		Интервал температур, °С	Потеря массы, %	Тепловой эффект термодеструкции, °С	
				Интервал температур	T <sub>max</sub> экзоэффекта
Лиственная беленая целлюлоза (содержание лигнина по Комарову 0,6 %)					
Волокнистая	620	120–275	59,0 ± 0,3	300–490	330
Порошковая	120	120–260	67,0 ± 0,3	260–530	300
Хвойная беленая целлюлоза (содержание лигнина по Комарову 0,9%)					
Волокнистая	860	120–275	61,0 ± 0,3	275–490	350
Порошковая	180	120–240	59,0 ± 0,3	250–560	330
Хвойная небеленая целлюлоза (содержание лигнина по Комарову 3,3 %)					
Волокнистая	1300	120–270	62,0 ± 0,3	270–480	345
Порошковая	260	120–265	56,0 ± 0,3	250–520	340

Гистограмма, представленная на рис. 3.23, иллюстрирует влияние вида целлюлозы на потерю ее массы в результате термической деструкции (в интервале температур 23–600 °С). Показано, что на снижение этого показателя влияют модифицирование образцов и наличие в них лигнинной составляющей. График, представленный на рис. 3.24, иллюстрирует взаимосвязь потери массы образцов волокнистой целлюлозы и содержания в них лигнина.

На кривых ДТА исходных волокнистых целлюлоз (рис. 3.21) в области 270–490 °С зафиксированы экзотермические эффекты с выраженными температурными максимумами (T<sub>max</sub>). Интенсивные экзотермические пики на кривых ДТА этих образцов между 330 и 350 °С свидетельствуют об образовании и улетучивании газообразных продуктов деструкции

биополимеров (входящих в состав образцов), в том числе левоглюкозана [18, 96–100]. Модифицирование целлюлоз в растворе  $TiCl_4$  приводит к менее выраженным экзотермическим эффектам, по сравнению с таковыми у исходных волокнистых целлюлоз. При этом происходит смещение  $T_{max}$  в область более низких температур, однако интервал интенсивного разложения модифицированных порошковых образцов значительно увеличивается за счет частичного наложения тепловых эффектов образующихся продуктов их деструкции (см. табл. 3.4). Глубокие изменения в составе биополимеров с образованием летучих продуктов начинаются у порошковых образцов при более низкой температуре, чем у исходных волокнистых. Вероятно, это связано с появлением в макромолекуле целлюлозы новых ацетальных связей, отличных от  $\beta$ -1-4, по образующимся в ходе деструкции карбокатионам [85], так как известно, что характер термодеструкции полимера, прежде всего, определяется типом связи между мономерными единицами [18, 94, 96].

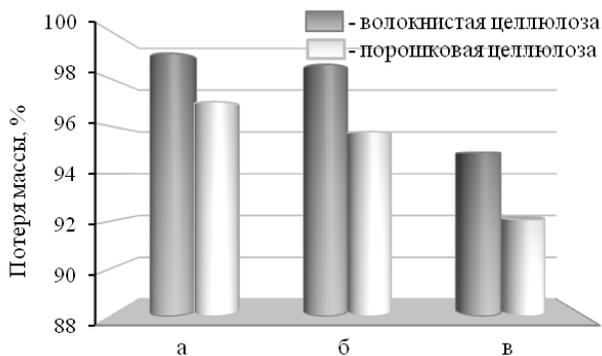


Рис. 3.23. Влияние термической обработки на потерю массы образцов из различных видов целлюлозы: а – лиственной беленой; б – хвойной беленой; в – хвойной небеленой

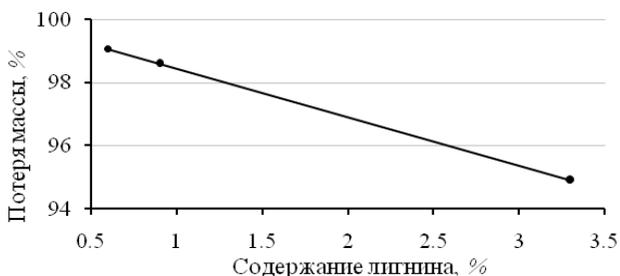


Рис. 3.24. Зависимость потери массы образцов из различных видов волокнистой целлюлозы от содержания в них лигнина

Таким образом, в исследованном интервале температур порошковые целлюлозосодержащие образцы, полученные из различных технических целлюлоз в результате их модифицирования в растворах  $TiCl_4$ , являются более устойчивыми к термодеструкции по сравнению с соответствующими видами волокнистых целлюлоз до обработки. Поэтому, благодаря своей термической устойчивости, они могут быть предложены для применения в качестве добавки, например, в такой перспективной области промышленности, как получение пластмасс пониженной горючести и малогорючих лаков.

Образование высокоразвитой поверхности и обогащение функционального состава порошковых материалов, полученных на основе биополимеров в процессе их деструкции и модифицирования кислотами Льюиса, предполагает изменение кислотно-основных свойств этих объектов. Такое изменение может быть связано со снижением молекулярной массы биополимеров, образованием карбокатионов, а также с происходящим допированием соединениями титана, кремния или других элементов (в зависимости от состава применяемой кислоты Льюиса).

Так, например, известно, что целенаправленное допирование ПЦ ионами металлов или введение последних в состав твердофазных композиций является причиной изменения кислотно-основных свойств функциональных групп

и электрохимических характеристик активных центров на поверхности частиц и материалов. При этом заряженность поверхности, сорбционные и каталитические свойства в таких материалах взаимосвязаны [101], а их отрицательный электрический потенциал увеличивается (по абсолютной величине) с ростом содержания таких допированных диоксидов в ряду, как  $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$ .

Для изучения способности функциональных групп модифицированных порошков к диссоциации в водных растворах по кислотному и основному механизмам применим метод потенциометрического титрования [102]. Компьютерная обработка кривых потенциометрического титрования, представляющая собой математический анализ экспериментальных данных, позволяет определить значения рК и содержание различных функциональных групп, входящих в состав исследуемого объекта. Таким образом, рК-спектр, представленный в виде гистограммы, может считаться полной и наглядной характеристикой кислотно-основных свойств поверхности исследуемого объекта. Теоретические основы этого метода изложены в публикациях [103–106]. Это перспективный метод исследования равновесий в сложных природных системах, для которых отсутствуют достоверные данные о функциональном составе, а классические методы анализа трудноприменимы и не всегда дают адекватную информацию о поверхности сложных объектов, он значительно проще и не требует дорогостоящих реагентов [106, 107]. В настоящее время рК-спектроскопию успешно применяют для изучения различных гомогенных и гетерогенных систем: кислотно-основных катализаторов и ионнообменных смол [108, 109], зелей и суспензий минералов [104, 110–112], суспензий почв [113–115], водных растворов смесей органических кислот [116], эмульсионного экстракта пихты [117]. Для изучения суспензий многокомпонентных образцов, состоящих из биополимеров, данный метод нами был использован впервые.

Основной задачей при изучении кислотно-основных свойств поверхностных групп объекта является не столько изобретение тех или иных моделей, позволяющих оценить соответствующие

величины их констант диссоциации, а определение хотя бы числа различных поверхностных групп, ответственных за кислотно-основные свойства изучаемого материала [108].

На основе хвойной небеленой целлюлозы с использованием двух различных способов химической деструкции был получен ряд образцов с различной  $СП_{ср}$ . В табл. 3.5 представлены физико-химические характеристики исходной (волокнистой) целлюлозы и некоторых образцов, деструктированных в соответствии с этими способами. Согласно первому способу, исходное сырье подвергали воздействию растворов кислоты Льюиса при температуре 22 °С. Диапазон рабочих концентраций в гексане составлял 3,1–78,0 ммоль/дм<sup>3</sup>. На рис. 3.25 приведен график зависимости  $СП_{ср}$  образцов от концентрации растворов  $TiCl_4$ .

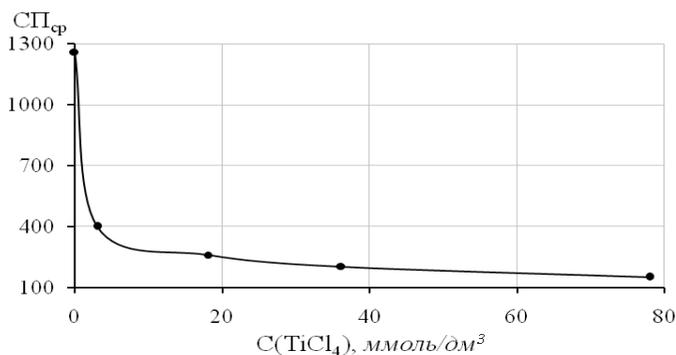


Рис. 3.25. Влияние концентрации растворов  $TiCl_4$  на  $СП_{ср}$  образцов

Второй способ заключался в гидролитической обработке, выполненной в «классических» условиях – воздействием 2,5 н. водным раствором соляной кислоты при температуре кипения (образец 2, табл. 3.5). Полученный образец использовали в качестве эталона сравнения физико-химических свойств со свойствами образцов, модифицированных в растворах  $TiCl_4$  (образцы 3 и 4, табл. 3.5).

Таблица 3.5

## Физико-химические свойства образцов целлюлозы

№	Вид образца целлюлозы	Вид обработки	Ti(IV), ммоль/г	СП <sub>ср</sub>	Содержание лигнина, %	Растворимая фракция* (рН = 11), %	$\rho_{\text{нас}}^3$ , г/см <sup>3</sup>
1	Волокнистая	–	–	1260	5,74	0,69	–
2	Порошковая	HCl-H <sub>2</sub> O	–	170	5,61	0,73	0,146
3	Коротковолокнистая	TiCl <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,16	400	3,81	4,24	0,043
4	Порошковая	TiCl <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1,05	150	3,69	21,15	0,163

*Примечание:* \* Изучение растворимости образцов определяли по изменению их массы в точке окончания потенциометрического титрования (рН = 11), в водно-щелочной среде.

Согласно данным табл. 3.5, наибольшей деструкции удалось добиться в образцах 2 и 4 (значения СП<sub>ср</sub> 170 и 150 соответственно). При этом в образце 2, полученном в растворе соляной кислоты, содержание лигниновой составляющей практически не изменяется. Напротив, воздействие растворов TiCl<sub>4</sub> приводит к снижению этого показателя (образцы 3 и 4). На содержание растворимой фракции образцов влияет растворитель, используемый при их получении: ее количество превалирует в образцах 3 и 4, полученных в результате обработки исходного волокна растворами TiCl<sub>4</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. На значение насыпной плотности образцов влияют величина СП<sub>ср</sub> целлюлозы, а также содержание в них Ti(IV) [77].

Хвойную небеленую целлюлозу до и после деструкции двумя способами заливали раствором хлорида натрия, подкисленным соляной кислотой, и в виде суспензий оттитровывали с помощью рН-метра-милливольтметра рН-410 («НПКФ Аквилон»). В качестве титранта использовали раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>. На основании полученных данных анализировали способность образцов к ионному обмену [106, 107, 118, 119]. Для этого рассчитывали

количество адсорбированных ионов водорода – Гиббсову адсорбцию ( $\Gamma_H$ ) – на границе раздела фаз «целлюлоза – водный раствор» по формуле

$$\Gamma_H = [(C_{HCl}V_0 - C_{NaOH}V) - [H^+](V_0 + V)] / m, \text{ ммоль/г,}$$

где  $C_{HCl}$  – концентрация сильной одноосновной кислоты (HCl), добавленной перед титрованием в суспензию целлюлозы (ммоль/см<sup>3</sup>);

$V_0$  – объем аликвоты, взятой для титрования (см<sup>3</sup>);

$C_{NaOH}$  – концентрация титранта (ммоль/см<sup>3</sup>);

$V$  – объем NaOH, добавленный в данной точке кривой титрования (см<sup>3</sup>);

$m$  – масса целлюлозы в аликвоте (г).

Гиббсова адсорбция ( $\Gamma_H$ ) ионов водорода с точностью до постоянного слагаемого  $\Gamma_0$  равна полной адсорбции всех ионов водорода раствора на поверхности частиц целлюлозы. Величина  $\Gamma_0$  – количество адсорбированных ионов водорода на пограничном слое изучаемой поверхности, которое не зависит от pH раствора и включает как ионы водорода, соответствующие точке нулевого заряда поверхности изучаемого образца, так и ионы водорода, которые не могут быть оттитрованы в условиях проведения эксперимента (например, ионы водорода, присутствующие в OH<sup>-</sup>-группах гидроксокомплексов, характеризующихся сильноосновными свойствами). Величины  $\Gamma_H$  и  $\Gamma_0$  могут быть как положительными, так и отрицательными, в зависимости от положения разделяющей поверхности образца в растворе.

На основании результатов расчета  $\Gamma_H$  для каждого из образцов 1–4 построена зависимость этой величины от значений pH (рис. 3.26). Нумерация кривых соответствует порядковому номеру образцов, представленных в табл. 3.5.

Согласно рис. 3.26, точка нулевого заряда поверхности образцов 3 и 4 сильно смещена в сторону более низких значений pH, что, скорее всего, обусловлено специфическим взаимодействием поверхности частиц целлюлозы с присутствующими на ней соединениями титана (IV), вследствие чего величина  $\Gamma_H$  становится отрицательной величиной [120, 121].

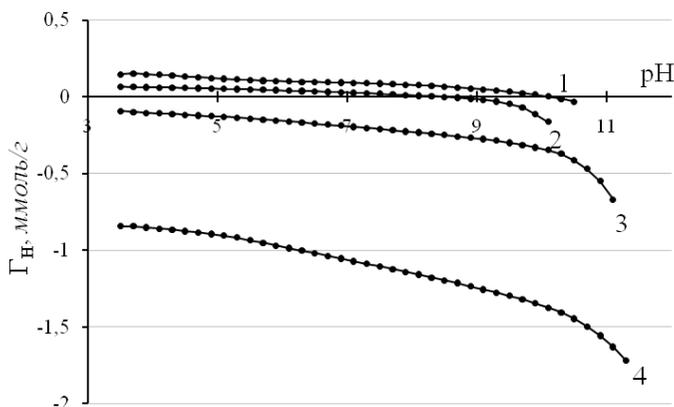


Рис. 3.26. Зависимость Гиббсовой адсорбции ( $\Gamma_H$ ) суспензий: волокнистой целлюлозы (1) и продуктов ее деструкции (2–4) от pH

Полная адсорбция ионов водорода на изучаемой поверхности может быть записана в следующем виде [106]:

$$\Gamma_H + \Gamma_0 = \sum_i \Gamma_i \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_i}},$$

где  $\Gamma_i$  – обменная емкость  $i$ -й кислотно-основной группы;  $\text{pK}_i$  – показатель константы диссоциации, характеризующий эту группу;  $\sum_i \Gamma_i$  – полная обменная емкость образца целлюлозы относительно ионов водорода.

Суммирование в этом уравнении выполняется по всем кислотно-основным группам, обратимым к ионам водорода на поверхности изучаемой суспензии, предполагая, что все кислотно-основные группы являются одноосновными.

Методом компьютерной обработки результатов потенциометрического титрования по специально разработанной программе были получены рК-спектры хвойной небеленой целлюлозы и продуктов ее деструкции. На рис. 3.27 они представлены в виде гистограмм 1–4, нумерация которых также соответствует порядковому номеру образцов, представленных в табл. 3.5. Величины  $q_i$  равны относительным мольным долям

кислотно-основных групп, присутствующих (в виде полос) на рК-спектре того или иного исследуемого объекта.

Различие в количестве пиков на представленных рК-спектрах хвойной небеленой целлюлозы до (1) и после (2–4) обработки свидетельствует об образовании разного количества ионогенных групп в зависимости от способа деструкции. Гидролитическая деструкция в водном растворе соляной кислоты приводит к снижению количества ионогенных групп в получаемом продукте [122, 123] (на гистограмме рК-спектра образца 2 присутствуют только три пика) по сравнению с исходной хвойной небеленой целлюлозой, рК-спектр которой представлен пятью пиками.

Обработка в растворе кислоты Льюиса сравнительно малой концентрации не приводит к изменению количества пиков на рК-спектре образца 3 (см. рис. 3.27). Однако в результате такой обработки происходит количественное изменение относительных мольных долей кислотно-основных групп со смещением большинства пиков в сторону более низких значений рК, что, возможно, связано с наличием на поверхности образца 3 незначительных количеств титансодержащих соединений, способствующих ослаблению связей ионов водорода с соответствующими кислотно-основными группами [121].

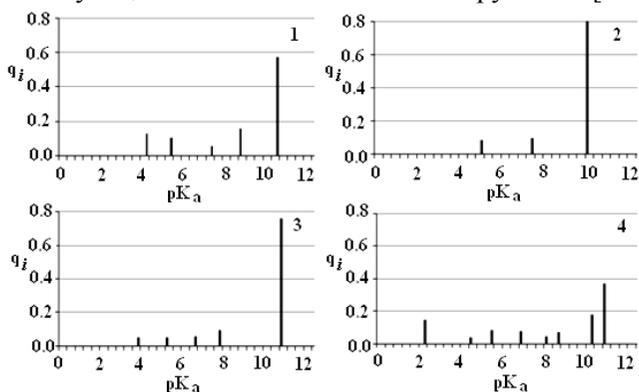


Рис. 3.27. рК-спектры волокнистой целлюлозы (1) и продуктов ее деструкции (2–4)

Увеличение концентрации раствора кислоты Льюиса до 78,0 ммоль/дм<sup>3</sup> позволяет получить образец, на рК-спектре которого присутствует наибольшее количество пиков (4, рис. 3.27), что свидетельствует об образовании новых ионогенных групп в заданных условиях обработки. Наблюдаемый эффект может быть связан с разрывом макромолекул биополимеров [77, 88, 118] и, соответственно, уменьшением их СП. Так, величина СП<sub>ср</sub> макромолекул целлюлозы в образце 3 снизилась примерно в 3 раза, в образце 4 – более чем в 8 раз. Наличие в хвойной небеленой целлюлозе лигнинной составляющей, которая также подвергается деструкции под действием растворов TiCl<sub>4</sub> с образованием новых функциональных групп, характеризующихся соответствующей константой диссоциации, приводит к появлению дополнительных полос в рК-спектре образца 4. Следует отметить, что применение органического (полярного или неполярного) растворителя в качестве среды, используемой при гетерогенном получении продуктов деструкции на основе растительных полимеров, играет существенную роль в сохранении повышенного содержания в них ионогенных групп, количество которых коррелирует с химической активностью порошковых продуктов [76, 121, 124, 125].

Концентрация растворов TiCl<sub>4</sub>, применяемых для деструкции хвойной небеленой целлюлозы, влияет на содержание Ti(IV) в образцах. Для каждого из полученных образцов (в диапазоне концентраций кислоты Льюиса 3,1–78,0 ммоль/дм<sup>3</sup>, см. рис. 3.25) с помощью компьютерной обработки результатов их потенциометрического титрования была определена величина  $\Gamma_0$ , которая представлена на рис. 3.28 в виде линейной зависимости от содержания Ti(IV). Прямая описывается уравнением:  $\Gamma_0 = 2,008 \cdot C(\text{Ti}_{\text{IV}}) + 0,145$ .

Угловым коэффициентом полученной линейной зависимости, равный 2 (с хорошей точностью), свидетельствует о том, что часть валентности Ti(IV) расходуется на образование связей с двумя ОН-группами, а оставшаяся часть, по-видимому, компенсируется в результате специфического взаимодействия с поверхностью частиц суспензии.

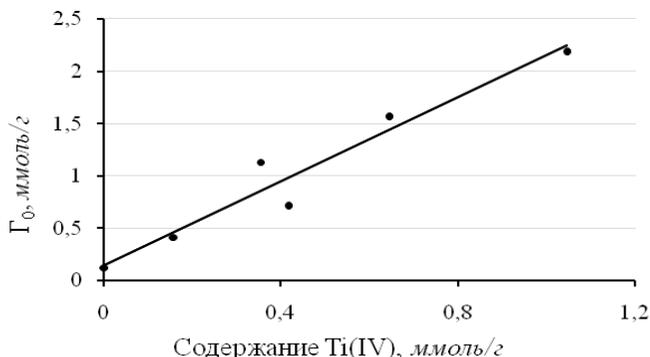


Рис. 3.28. Зависимость величины  $\Gamma_0$  от содержания Ti(IV) в образцах

Изучение ионообменных свойств растительных биополимеров, а также механизма сорбции ими различных соединений в водной среде, как правило, направлено на получение высокоселективных ионитов. С их помощью можно было бы решать проблемы, заключающиеся, например, в глубокой очистке промышленных и сточных вод путем избирательного извлечения загрязняющих и, возможно, технически важных веществ [74, 77, 126–130]. Направленное модифицирование поверхности природных ионитов путем их допирования необходимыми соединениями позволяет улучшить ионообменные свойства получаемых продуктов и тем самым повысить эффективность их действия. Для этого необходимо, чтобы мелкодисперсное сорбционно-активное вещество находилось на поверхности относительно крупнодисперсного носителя [131]. Применение способа обработки растительных биополимеров растворами  $TiCl_4$  позволяет получать продукты, удовлетворяющие вышеописанному требованию.

Для изучения полной обменной емкости хвойной небеленой целлюлозы и продуктов ее деструкции относительно ионов водорода использовали метод расчета по специально разработанной компьютерной программе [103–105], позволяющей учитывать пограничный слой адсорбции  $\Gamma_0$ , образованный на поверхности изучаемых образцов в результате

их потенциометрического титрования. На рис. 3.29 в виде гистограммы представлены рассчитанные значения полной обменной емкости ( $\Gamma$ , моль/г) образцов 1–4 с соблюдением их нумерации в табл. 3.5.

Согласно полученным результатам, образец 4 характеризуется максимальным значением полной обменной емкости, которое превышает таковые показатели других образцов до 5,5 раз. Воздействие на хвойную небеленую целлюлозу раствора  $\text{TiCl}_4$  даже сравнительно низкой концентрации способствует увеличению ее полной обменной емкости на 32 %, что на 7 % выше значения, получаемого в результате гидролитической деструкции той же целлюлозы в водном растворе соляной кислоты.

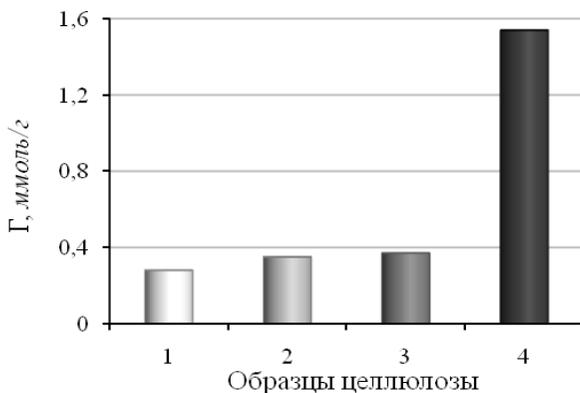


Рис. 3.29. Полная обменная емкость образцов относительно ионов водорода

Таким образом, на примере хвойной небеленой целлюлозы установлено, что использование направленного модифицирования поверхности природных биополимерных композиций в растворах  $\text{TiCl}_4$  позволяет улучшить их ионообменные свойства [106, 107, 118, 119] и тем самым повысить эффективность их применения в других областях, например в области химической технологии.

Ранее было отмечено, что направленная, в том числе химическая, трансформация биополимеров позволяет не только изменить их физико-химические свойства, но и дает возможность регулирования этих свойств в широких пределах. Несмотря на то что природная целлюлоза имеет высокие механические показатели, способна поглощать влагу, подвергаться переработке в текстильное волокно и т. д., все же существует ряд характерных для нее свойств, которые ограничивают ее применение, к таковым относятся: горючесть, низкая устойчивость к действию микроорганизмов, сравнительно низкие светостойкость, теплостойкость и устойчивость к истиранию [132]. Введение новых функциональных групп в макромолекулу целлюлозы, в том числе в результате реакции этерификации, позволяет существенно расширить спектр ее применения за счет придания полученным продуктам морозостойкости, легкой воспламеняемости или пониженной горючести, повышенных гидрофильных или гидрофобных свойств, а также пленкообразующих, термопластичных [133, 134] и др.

К числу востребованных водорастворимых этерифицированных биополимеров относят сульфатированные производные с различной степенью замещения. Например, частично замещенные сульфаты целлюлозы имеют практическую значимость в области техники, применяемые в качестве сорбентов, ионообменных материалов, загустителей буровых растворов [122, 135], и проявляют водорастворимые свойства, имея сравнительно низкую степень замещения. Сульфатированные полисахариды, обладающие доказанной фармакологической активностью (антиатеросклеротической, антитромботической, антикоагулянтной, противовирусной, противопаразитарной, антипролиферативной и др.) [136–138], перспективно использовать в биохимии и медицине [85].

Известно, что получение эфиров на основе целлюлозных материалов в большинстве случаев происходит в гетерогенной среде, и морфология волокон растительных полимеров с точки зрения их реакционной способности (доступности для реагентов) оказывает значительное влияние на распределение

замещающих групп по реакционной поверхности материала [122]. В связи с этим ПЦ, характеризующиеся сравнительно высокой удельной поверхностью, уже зарекомендовали себя в качестве основы для получения разнообразных производных, представляющих интерес для научных и коммерческих целей [20, 23, 78, 82, 83]. Также применение ПЦ позволяет повысить эффективность реакции этерификации, сократить расход энергии и используемых реагентов [139].

Для придания гидрофильных свойств и изучения реакционной способности ПЦ, полученных деструкцией лиственной белой целлюлозы в растворах кислот двух типов – Льюиса ( $TiCl_4$ ) и Бренстеда ( $H_2SO_4$ ), проводили реакцию их сульфатирования. Изменение характеристик исходной целлюлозы под действием 0,1%-х масс. растворов  $TiCl_4$  и 10%-го масс. раствора  $H_2SO_4$  при температурах кипения (с использованием на заключительном этапе инклюдирования) приведено в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Характеристики исходной целлюлозы и продуктов  
ее деструкции

Образец	Условия обработки		СП <sub>ср</sub>	Содержание карбоксильных групп, %	Содержание карбоксильных групп, %
	Используемые реагенты	Продолжительность, мин.			
Исходная целлюлоза	–	0	580	0,02	0,22
1	$TiCl_4$ в $C_6H_{14}$	5	350	0,10	0,28
2	$TiCl_4$ в $C_6H_{14}$ $TiCl_4$ в $CCl_4$	15	280	0,13	0,44
3		60	130	0,18	0,82
4		5	320	0,21	–
5	$TiCl_4$ в $CCl_4$ $H_2SO_4$ в $H_2O$	15	220	0,29	–
6		60	145	0,25	–
7		120	240	0,05	0,15

Более кратковременное воздействие на целлюлозу 0,1%-х масс. растворов  $TiCl_4$  по сравнению с таковым в водном растворе  $H_2SO_4$  (120 мин.) позволяет получить продукты

деструкции с меньшей величиной  $СП_{cp}$  и повышенным содержанием функциональных групп.

Полученные образцы 1–7 (табл. 3.6) подвергали сульфатированию при температуре 90 °С в течение 3 ч. [60, 85, 125]. В качестве реагента использовали образованный из хлорсульфоновой кислоты в абсолютном пиридине комплекс «SO<sub>3</sub> – пиридин» [140] (рис. 3.30). Согласно публикациям [141, 142], указанный комплекс способствует «мягкому» сульфатированию полисахаридов. В макромолекуле целлюлозы эта реакция может протекать по месту расположения как первичных, так и вторичных гидроксильных групп ее элементарного звена (рис. 3.31 отражает типичную реакцию сульфатирования целлюлозы) [143], а в условиях полного отсутствия воды – с образованием высокозамещенных целлюлозных продуктов [144], вплоть до трисульфата целлюлозы [145].

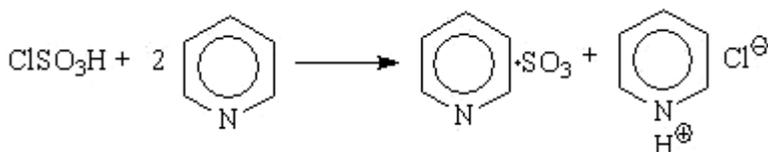
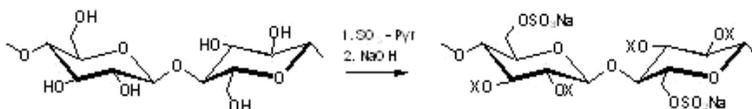


Рис. 3.30. Образование комплекса «SO<sub>3</sub> – пиридин»,  
где X = H, SO<sub>3</sub>Na



где X = H, SO<sub>3</sub>Na

Рис. 3.31. Сульфатирование целлюлозы в присутствии  
комплекса «SO<sub>3</sub> – пиридин»

После выделения и очистки полученных продуктов сульфатирования, представляющих собой белые или

светло-бежевые порошки [125], изучали их физико-химические свойства (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Характеристика сульфат-производных на основе ПЦ

№	Степень замещения	Выход, %	Растворимость* Na-СЦ( $\times 10^3$ ), г/100г <sub>H2O</sub>
1	1,53	71	2,4
2	1,57	78	Не раств.
3	1,49	82	Не раств.
4	1,56	75	2,3
5	1,76	83	Не раств.
6	1,42	88	Не раств.
7	0,95	87	4,9

*Примечание:* \* Условия обработки исходной целлюлозы при получении ПЦ представлены в табл. 3.6, нумерация образцов ПЦ (табл. 3.6) и полученных из них сульфат-производных (табл. 3.7) совпадает; для определения растворимости продуктов сульфатирования их переводили в натриевую соль (Na – СЦ), используя 4 %-й раствор щелочи.

Натриевые соли сульфатированных ПЦ отличаются по растворимости в воде. На основе ПЦ (образцы 1 и 4 в табл. 3.6) с малой глубиной деструкции, полученных в результате кратковременного воздействия на листовную целлюлозу 0,1 %-ми растворами  $TiCl_4$  в гексане и в тетрахлометане, синтезированы растворимые в воде производные с высокой степенью замещения по сульфатным группам (образцы 1 и 4 в табл. 3.7) [125, 146]. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки целлюлозы в тех же условиях (образцы 2, 3, 5, 6 в табл. 3.6) приводит к снижению растворимости продуктов сульфатирования, которые в воде подвергались лишь ограниченному набуханию (образцы 2, 3, 5, 6 в табл. 3.7).

Сульфатирование образца 7 (продукт гидролитической обработки, табл. 3.6) позволяет получить сульфат-производное, обладающее более высокой растворимостью в воде (4,9 г в 100 г  $H_2O$ , раствор вязкий, прозрачный), но характеризующееся меньшей степенью замещения по сульфатным группам в 1,5–1,8 раза. Различная активность образцов 7 и 1–6 в реакции сульфатирования, скорее всего, обусловлена структурными

изменениями целлюлозы, происходящими в процессе ее деструкции в различных каталитических системах.

Структуру образцов ПЦ до и после реакции сульфатирования исследовали методом ИК-спектроскопии, снимая спектры пропускания образцов в виде таблеток с бромидом калия на спектрометре MIR-8000 фирмы «ORIEL». Присутствие полосы поглощения в области  $800\text{--}812\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{SO}}$ ) и  $1237\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{SO}_2}$ ) на ИК-спектрах натриевых солей сульфатированных ПЦ (рис. 3.32б) подтверждает введение сульфатной группы в целлюлозную структуру.

Таким образом, продукты сульфатирования на основе ПЦ, полученной с применением растворов кислоты Льюиса, отличаются повышенной степенью замещения по сульфатным группам, что свидетельствует об их большей реакционной способности в реакции этерификации комплексом « $\text{SO}_3$  – пиридин». Кратковременное воздействие растворов кислоты Льюиса на целлюлозу позволяет на основе продуктов ее деструкции в дальнейшем получать водорастворимые сульфат-производные.

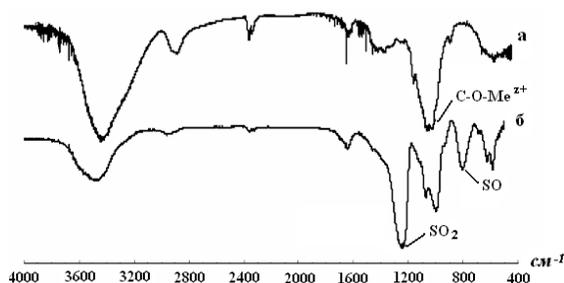


Рис. 3.32. ИК-спектры образца 3 до (а) и после (б) реакции сульфатирования

Среди описанных способов кислотно-каталитической трансформации биополимеров применение растворов кислот Льюиса для этих целей позволяет в широком диапазоне условий получать на основе различных видов растительного сырья новые продукты. Степень трансформации биополимеров под действи-

ем растворов кислот Льюиса зависит как от происхождения растительного сырья, так и от количественного соотношения «биополимер : кислота Льюиса».

Все исследованные растворы кислот Льюиса в диапазоне концентраций (до 200 ммоль/дм<sup>3</sup>) оказывают деструктурирующее воздействие на макромолекулы биополимеров, в результате чего степень полимеризации биополимеров, в частности целлюлозы, снижается в 2–9 раз, и ее волокна либо существенно укорачиваются, либо превращаются в порошок. В зависимости от условий обработки биополимерного комплекса наряду с деструкцией происходит в той или иной степени модифицирование его поверхности соединениями трансформированной кислоты Льюиса.

Анализ физико-химических изменений, происходящих в биополимерах в результате их кислотно-каталитической трансформации, позволяет утверждать, что механизм действия кислот Льюиса не идентичен механизму действия минеральных кислот Бренстеда. Наиболее убедительно об этом свидетельствуют отличительные особенности в характеристиках продуктов каталитической деструкции, которые рассмотрены при изучении их кислотно-основных, ионообменных, термических свойств, а также при исследовании минерального состава, морфологии частиц и их поверхности.

Изучение нераскрытого к настоящему времени потенциала растворов кислот Льюиса в качестве каталитических реагентов в реакции деструкции биополимеров позволяет выявить особенности управления этим процессом, регулировать степень модифицирования, и, таким образом, на начальном этапе задавать необходимые конечному продукту свойства.

### **Благодарности**

Авторы выражают искреннюю благодарность чл.-корр. РАН, проф. *А. В. Кучину* за идейное вдохновение и поддержку исследований по данной теме; доктору хим. наук, проф. *В. А. Демину* за ценную научную критику на стадии становления данной работы; особую благодарность доктору хим. наук, проф. *М. А. Рязанову* за научное наследие и неоценимый вклад при изучении кислотно-основных свойств целлюлозных образцов;

кандидату хим. наук *А. Ю. Бугаевой* за проведение термогравиметрических исследований, кандидату хим. наук *Е. И. Истоминой* за съемку микрофотографий поверхности; кандидату хим. наук *М. А. Торлопову* за исследование реакционной способности образцов в реакции сульфатирования. Также авторы выражают глубокую признательность сотруднику Института геологии Коми НЦ УрО РАН *В. Н. Филиппову* за творческий подход при подготовке образцов к исследованию методом СЭМ и выполнение микронзондового анализа; аспирантке Северного (Арктического) федерального университета *Т. Н. Манаховой* за исследование образцов на автоматическом анализаторе волокна L & W Fiber Tester.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» (Проект 12-П-3-1024).*

## **Список литературы**

1. *Роговин З. А.* Современные методы модификации целлюлозы // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья / Отв. ред. В. П. Карливана: Сб. мат. Института химии древесины АН ЛатвССР. Рига: Зинатне, 1982. С. 88–96.
2. *Карманов А. П., Кочева Л. С.* Целлюлоза и лигнин – свойства и применение // Под ред. К. Г. Боголицына / Коми науч. центр УрО РАН. Сыктывкар, 2006. 248 с.
3. *Лунин В. В., Локтева Е. С.* «Зеленая» химия в России // Зеленая химия в России / Под ред. В. В. Лунина. П. Тундо, Е. С. Локтевой: Сб. ст. Москва: Изд-во МГУ, 2004. 231 с.
4. *Синицын А. П., Гусаков А. В., Черноглазов В. М.* Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. Москва: Изд-во МГУ, 1995. 224 с.
5. *Гелес И. С.* Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации / Карельский науч. центр РАН. Петрозаводск, 2007. 499 с.

6. Zhou C. H., Xia X., Lin C. X., Tong D. S., Beltramini J. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 5588–5617.

7. Ouajai S. Biopolymer composite based on natural and derived hemp cellulose fibres. Melbourne: RMIT university. 2005. 169 p.

8. Эриньи П. П. Структура и свойства древесины как многокомпонентной полимерной композиции // Химия древесины. 1977. № 1. С. 8–25.

9. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1978. 368 с.

10. Гальбрайт Л. С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11. С. 47–53.

11. Zehui Zhang, Zongbao K. Zhao. Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquid // Carbohydrate Research. 2009. Vol. 344. P. 2069–2072.

12. Shawn D. Mansfield, Roger Meder. Cellulose hydrolysis – the role of monocomponent cellulases in crystalline cellulose degradation // Cellulose. 2003. Vol. 10. P. 159–169.

13. Juan Tian, Jianghua Wang, Shun Zhao, Caiyun Jiang, Xia Zhang, Xiaohong Wang. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> // Cellulose. 2010. Vol. 17. P. 587–594.

14. Удоратина Е. В., Торлопов М. А. Частичная деструкция целлюлозы в воде и уксусной кислоте, катализируемая гетерополикидлотами // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 6. С. 69–75.

15. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров / СПбЛТА. Санкт-Петербург, 1999. 628 с.

16. Алашкевич Ю. Д., Воронин И. А., Ковалев В. И., Решетова Н. С. Размол волокнистых полуфабрикатов нетрадиционным способом // Химия растительного сырья. 2009. № 2. С. 165–168.

17. Афанасьев В. А. Механизмы активации молекул углеводов в условиях кислотно-основного катализа. Фрунзе: Илим, 1971. 138 с.

18. *Фенгел Д., Вегенер Г.* Древесина (Химия, ультраструктура, реакции): Пер. с англ. / Под ред. А. А. Леоновича. Москва: Лесн. пром-сть, 1988. 512 с.

19. Методы исследования целлюлозы / Под ред. В. П. Карливанна. Рига, 1981. 259 с.

20. *Battista O. A., Smith P. A.* Microcrystalline cellulose // *Industrial and engineering chemistry*. 1962. Vol. 54. № 9. P. 20–24.

21. *Сарымсаков А. А., Балтаева М. М., Набиев Д. С., Рашидова С. Ш., Югай С. М.* Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе // *Химия растительного сырья*. 2004. № 2. С. 11–16.

22. *Аутлов С. А., Базарнова Н. Г., Кушнир Е. Ю.* Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2013. № 3. С. 33–41.

23. *Сарыбаева Р. И., Василькова Т. В., Султанкулова А. С., Трушкина Н. И.* Целлюлоза в форме порошка. Получение, свойства, применение: Аннотированный указатель литературы за 1951–1984 г. г. Фрунзе: Илим, 1987. 337 с.

24. *Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Москва: Экология, 1991. 320 с.

25. *Ковернинский И. Н.* Основы технологии химической переработки древесины: Учеб. пособие для вузов. Москва: Лесн. пром-сть, 1984. 184 с.

26. *Rorrer G. L., Ashour S. A., Hawley M. C., Lamport D. T. A.* Solvolysis of wood and pure cellulose by anhydrous hydrogen fluoride vapor // *Biomass*. 1987. Vol. 12. P. 227–246.

27. *Franz R., Fritsche-Lang W., Deger H. M., Erckel R., Schlingmann M.* The behavior and derivatizations of carbohydrates in hydrogen fluoride // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. Vol. 33. P. 1291–1306.

28. *Meine J. N.* Novel routes for the catalytic depolymerization of cellulose: Diss. ... Doctor of natural sciences. Duisburg, Ruhr-University Bochum. 2012. 193 p.

29. *Parisi F.* Advances in lignocellulosics hydrolysis and in the utilization of the hydrolysates // *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 1989. Vol. 38. P. 53–87.

30. *Шелдон Л. А.* Каталитические превращения в воде и сверхкритическом диоксиде углерода с позиции концепции устойчивого развития // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 74–83.

31. *Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонтов В. А.* Ионные жидкости как каталитические среды // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 13–35.

32. *Katritzky A. R., Jain R., Lomaka A., Petrukhin R., Karelson M., Visser A. E., Rogers R. D.* Correlation of the Melting Points of Potential Ionic Liquids (Imidazolium Bromides and Ben-zimidazolium Bromides) Using the CODESSA Program // *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* 2002. Vol. 42. P. 225–231.

33. *Zavrel M., Bross D., Funke M., Buchs J., Spiess A. C.* High-throughput screening for ionic liquids dissolving(lingo-) cellulose // *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100. P. 2580–2587.

34. *Kahlen J., Masuch K., Leonhard K.* Modelling cellulose sol-ubilities in ionic liquids using COSMO-RS // *Green Chem.* 2010. Vol. 12. P. 2172–2181.

35. *Rinaldi R., Palkovits R., Schüth F.* Depolymerization of cel-lulose by solid catalysts in ionic liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 8047–8050.

36. *Li C. Z., Zhao Z. K. B.* Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid // *Adv. Synth. Catal.* 2007. Vol. 349. P. 1847–1850.

37. *Sievers C., Musin I., Marzioletti T., Olarte M. B. V., Agrawal P. K., Jones C. W.* Acid-catalyzed conversion of sugars and furfurals in an ionic-liquid phase // *ChemSusChem.* 2009. Vol. 2. P. 665–671.

38. *Dee S. J., Bell A. T.* A study of the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids and the factors influencing the dehydration of glucose and the formation of humans // *ChemSus-Chem.* 2011. Vol. 4. P. 1166–1173.

39. *Yoshida K., Saka S.* Organic acid production from japanese beech by supercritical water treatment // *The 2nd Joint International*

Conference on «Sustainable Energy and Environment (SEE 2006)». Thailand, Bangkok, 1–23 November 2006. P. 1–6.

40. Худошин А. Г., Лунин В. В., Богдан В. И. Превращения вератрола и лигносульфоната натрия в суб- и сверхкритической воде // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2011. Т. 6. № 1. С. 1–12.

41. Demirbas A. Biofuels from algae for sustainable development // Applied Energy. 2011. Vol. 88. P. 3473–3480.

42. Savage P. E. Organic chemical reactions in supercritical water // Chemical reviews. 1999. Vol. 99. P. 603–621.

43. Peterson A. A., Vogel F., Lachance R. P., Froling M., Tester J. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies // Energy Environ. Sci. 2008. Vol. 1. P. 32–65.

44. Elliot D. C., Beckman D., Bridgwater A. V., Diebold J. P., Gevert S. B., Solantausta Y. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990 // Energy & Fuels. 1991. Vol. 5. P. 399–410.

45. Durot N., Gaudard F., Chabbert B. The unmasking of lignin structures in wheat straw by alkali // Phytochemistry. 2003. Vol. 63. P. 617–623.

46. Sasaki M., Furukawa M., Minami K., Adschiri T., Arai K. Kinetics and mechanism of cellobiose hydrolysis and retro-aldol condensation in subcritical and supercritical water // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. P. 6642–6649.

47. Antal M. J., Mok W. S. L., Richards G. N. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose // Carbohydrate Res. 1990. Vol. 199. P. 91–109.

48. Кожевников И. В., Матвеев К. И. Гетерополикислоты в катализе // Успехи химии. 1982. Т. LI. Вып. 11. С. 1875–1896.

49. Попова Н. Р., Боголицын К. Г., Поварницына Т. В. Каталитические окисления лигнинных веществ с использованием в качестве катализаторов полиоксометаллатов // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 5–14.

50. Верещагина Т. А. Микросферические сорбенты на основе ценосфер для иммобилизации жидких радиоактивных отходов

в минералоподобной форме: Дис. ... д-ра хим. наук. Красноярск, 2013. 375 с.

51. *Казанский Л. П., Торченкова Е. А., Спицын В. И.* Структурные принципы в химии гетерополисоединений // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1138–1159.

52. *Nikiforova A., L. Kinova, C. Peneva et al.* Preliminary results from uranium/americium affinity studies under experimental conditions for cesium removal from NPP – Kozloduy simulated wastes solutions // Proc. Int. Conf. Nuclear Energy for New Europe 2005, Bled, Slovenia, September 5–8, 2005. 10 p. [Электронный ресурс]. URL: [www.nss.si/proc/bled2005/htm/pdf/00033.pdf](http://www.nss.si/proc/bled2005/htm/pdf/00033.pdf)

53. *Тимофеева М. Н.* Кислотность и каталитические свойства гомогенных и гетерогенных систем на основе гетерополисоединений: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 2010. 35 с.

54. *Матросова М. М.* Кислотные и каталитические свойства вольфрамовых гетерополикислот пяти структурных типов – Кеггина ( $\text{HnPW}_{11}\text{XO}_{40}$ , где  $\text{X} = \text{W(VI)}, \text{Ti(IV)}$  и  $\text{Zr(IV)}$ ), Доусона ( $\alpha\text{-H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ),  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{H}_6\text{As}_2\text{W}_{21}\text{O}_{69}(\text{H}_2\text{O})$  и  $\text{H}_2\text{1B}_3\text{W}_3\text{9O}_{132}$ : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2009. 16 с.

55. *Зуй О. В., Зайцев В. Н., Алексеев С. А., Трачевский В. В.* Сорбция гетерополикислот на целлюлозных сорбентах // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2012. Т. 3. № 1. С. 66–73.

56. *Yokoyama T., Chang H., Weinstock I. A., Reiner R. S., Kadla J. F.* Kinetic Analysis of Polyoxometalate (POM) Oxidation of non-phenolic lignin model compound // Proceedings of 12th ISWPC. Wisconsin. 2003. Vol. II. P. 43–46.

57. *Gaspar A., Evtuguin D.V., Pascoal Neto C.* Study on reactions in oxygen delignification catalyzed by Mn (II) assisted polyoxometalates // Proceedings of 12th ISWPC. Wisconsin. 2003. Vol. II. P. 83–86.

58. *Удортина Е. В., Торлопов М. А.* Формиаты целлюлозы и их сульфатированные производные // Химия и технология растительных веществ: Тез. докл. VIII всерос. науч. конф. Сыктывкар; Калининград, 2013. С. 217.

59. *Сарыбаева Р. И., Афанасьев В. А., Заиков Г. Е., Щелохова Л. С.* Применение кислот Льюиса в химии углеводов // Успехи химии. 1977. Т. XLVI. Вып. 8. С. 1395–1410.

60. *Фролова С. В.* Структура и физико-химические свойства целлюлозы, деструктированной кислотами Льюиса: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2009. 150 с.

61. *Афанасьев В. А., Сарыбаева Р. И., Иванов В. И.* Способ получения модифицированной целлюлозы. А. С. 437772 СССР: М. Кл. С 08b 1/00. Опубл. 30.07.74., бюл. № 28.

62. *Сарыбаева Р. И.* Сравнительное исследование кинетики и механизма деструкции целлюлозы под действием хлористого водорода и хлористого алюминия: Дис. ... канд. хим. наук. Фрунзе, 1969. 118 с.

63. *Сарыбаева Р. И., Василькова Т. В., Султанкулова А. С.* Сравнительные исследования деструктивного распада макромолекул целлюлозы в присутствии хлористого водорода и кислот Льюиса // Изв. АН Кирг. ССР. 1981. № 1. С. 55–58.

64. *Сарыбаева Р. И., Василькова Т. В., Афанасьев В. А.* Реакции целлюлозы в присутствии кислот Льюиса. Реакция деструкции // Изв. АН Киргизской ССР. 1979. № 2. С. 42–48.

65. *Afanasev V. A., Sarybaeva P. I., Sultankulova A. S., Vasilkova T. V.* Cellulose sorbents by the action of Lewis acids // Pure and Appl. Chem. 1989. Vol. 61. № 11. P. 1993–1996.

66. *Sarybaeva P. I., Sultankulova A. S., Vasilkova T. V., Afanasev V. A.* Degradation of cellulose in the presence of Lewis acids // Cellulose chemistry and technology. 1991. № 25. P. 199–210.

67. *Mulinari D. R., Cruz T. G., Cioffi M. O. H., Voorwald H. J. C., Da Silva M. L. C. P., Rocha G. J. M.* Image analysis of modified cellulose fibers from sugarcane bagasse by zirconium oxychloride // Carbohydrate Research. 2010. Vol. 345. P. 1865–1871.

68. *Pereira P. H. F., Voorwald H. J. C., Cioffi M. O. H., Da Silva M. L. C. P.* Novel cellulose/NbOPO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O hybrid material from sugarcane bagasse // BioResources. 2011. № 6(1). P. 867–878.

69. *Martins G. A., Pereira P. H. F., Mulinari D. R.* Chemical modification of palm fibres surface with zirconium oxychloride // BioResources. 2013. № 8(4). P. 6373–6382.

70. *Mulinari D. R., Voorwald H. J. C., Cioffi M. O. H., Rocha G. J. M., Da Silva M. L. C. P.* Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites // *Bio-Resources*. 2010. № 5(2). P. 661–671.

71. *Ола Г. А.* Карбокатионы и электрофильные реакции // *Успехи химии*. 1975. Т. 44. № 5. С. 793–867.

72. *Rodriguez D. M. P.* Aminosilane-functionalized cellulosic polymers for increased carbon dioxide sorption. Georgia Institute of Technology. 2010. 191 p.

73. *Hider S., Marchessault R. H.* Studies on alcohol-modified transition metal polymerization catalysts. II. Interaction of  $TiCl_4$  with cellulose and model compounds // *J. Polymer Sci.* 1965. № 11. P. 97–105.

74. *Никифорова Т. Е., Багровская Н. А., Козлов В. А., Лилин С. А.* Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов // *Химия растительного сырья*. 2009. № 1. С. 5–14.

75. *Литинский А. О., Краснянский М. Е., Шифрович Е. И.* Жесткость Льюисовских кислот олова IV и энергии нижних свободных МО // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1974. Т. 10. № 4. С. 536–538.

76. *Фролова С. В., Кувишинова Л. А., Кучин А. В.* Патент РФ № 2493169. Способ получения титансодержащих целлюлозных материалов. Публ. 20.09.2013.

77. *Кувишинова Л. А., Фролова С. В., Демин В. А.* Физико-химические свойства хвойной небеленой целлюлозы с модифицированной тетрахлоридом титана поверхностью // *Химия растительного сырья*. В ред. от 06.06.2013.

78. *Батиста О. А.* Микрокристаллическая целлюлоза // *Целлюлоза и ее производные: Пер. с англ. / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала*. М.: Лесн. пром-сть, 1974. Т. 2. С. 412–423.

79. *Ubirajara P. Rodrigues Filho, Yoshitaka Gushikem, Fred Y. Fujiwara, Sandra C. de Castro, Iris C. L. Torriani, Leide Passos Cavalcanti.* Zirconium dioxide supported on  $\alpha$ -cellulose: synthesis and characterization // *American Chemical Society*. 1994. Vol. 10. № 11. P. 4357–4360.

80. Россия сократила импорт хлопка из дальнего зарубежья [сайт]. 2013. [Электронный ресурс]. URL: <http://dider.ucoz.net/news> (дата обращения 14.01.2014).

81. *Чичкин А.* Пряжа в цене. Импорт хлопковых изделий рентабельнее их производства // Российская бизнес-газета. № 819 (37): [сайт]. 2011. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rg.ru/2011/10/18/hlopok.html> (дата обращения 14.01.2014).

82. *Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е.* Микрокристаллическая целлюлоза (обзор) // Химия древесины. 1979. № 6. С. 3–21.

83. *Plonka A. M.* Characteristics of microcrystalline and microfibrillar cellulose // Cellulose chem. and technol. 1982. № 16. P. 20–24.

84. *Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е., Погодина Т. Е.* Свойства целлюлозы с деструктурированной формой волокон (порошкообразной целлюлозы) // Химия древесины. 1983. № 6. С. 78–82.

85. *Фролова С. В.* Структура и физико-химические свойства целлюлозы, деструктурированной кислотами Люиса: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2009. 19 с.

86. *Кувшинова Л. А., Фролова С. В.* Особенности структуры и свойств новых тонкодисперсных материалов на основе биополимеров растительного происхождения // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 35. № 7. С. 109–118.

87. *Фадеева В. И., Шеховцова Т. Н., Иванов В. И. и др.* Основы аналитической химии. Москва: Высшая школа, 2001. 463 с.

88. *Кувшинова Л. А., Демин В. А.* Деструкция хвойной небеленой целлюлозы тетрахлоридом титана // Химия и технология растительных веществ: Сб. тр. № 176 / Институт химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2005. С. 24–31.

89. *Кувшинова Л. А., Манахова Т. Н.* Изменение морфологических особенностей целлюлозы под воздействием тетрахлорида титана // Химия растительного сырья. В ред. от 29.07.2013.

90. *Вишкова И. А., Пен Р. З., Каретникова Н. В.* Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 3. Размерные характеристики волокон из пшеничной соломы // Химия растительного сырья. 2013. № 2. С. 37–41.

91. *Суворов А. Л., Спасский С. С.* Органические соединения титана // *Успехи химии*. 1959. Т. XXVIII. Вып. 11. С.1267–1309.

92. *Костин А. С., Кольцова Э. М.* Математическое моделирование и экспериментальное исследование золь-гель-процесса получения наночастиц диоксида титана // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 9. С. 381–387.

93. *Роговин З. А.* Химия целлюлозы. Москва: Химия, 1972. 519 с.

94. *Лукс Р. В., Домбург Г. Э., Веверис Г. П.* Термический анализ структурных модификаций целлюлозы // *Химия древесины*. 1989. № 3. С. 20–23.

95. *Фролова С. В., Кувшинова Л. А., Бугаева А. Ю., Кучин А. В.* Термический анализ порошковых целлюлоз, полученных деструкцией сульфатной целлюлозы тетрахлоридом титана // *Химия растительного сырья*. 2011. № 1. С. 43–46.

96. *Килзер Ф.* Термическая деструкция // *Целлюлоза и ее производные* / Под ред. Н. Байкльза, Л. Сегала; Пер. с англ. Москва, 1974. Т. 2. С. 324–360.

97. *Павлова С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И.* Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии). Москва: Химия, 1983. 120 с.

98. *Кочетков Н. К., Бочков А. Ф., Дмитриев Б. А., Усов А. И., Чижов О. С., Шibaев В. Н.* Химия углеводов. Москва: Химия, 1967. 350 с.

99. *Кислицын А. Н.* Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. Москва: Лесн. пром-сть, 1990. 312 с.

100. *Сюткин В. Н., Николаев А. Г., Сажин С. А., Попов В. М., Заморянский А. А.* Азотсодержащие производные диальдегидцеллюлозы. 1. Диальдегидцеллюлоза высокой степени окисления // *Химия растительного сырья*. 1999. № 2. С. 91–102.

101. *Паришина Е. В.* Твердофазные композиции на основе порошковой целлюлозы и оксидов элементов IV группы: их кислотно-основные, комплексообразующие и каталитические свойства: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Челябинск, 2011. 21 с.

102. *Пухов И. Г., Смирнова Д. Н., Ильин А. П., Смирнов Н. Н.* Исследование кислотно-основных свойств поверхности угле-

родных адсорбентов методом потенциометрического титрования // Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 117–122.

103. *Рязанов М. А., Рязанов А. М., Злобин Д. А.* Использование рК-спектроскопии при определении констант диссоциации слабых кислот в практикуме по физической химии // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 150–153.

104. *Рязанов М. А., Дудкин Б. Н.* Изучение кислотно-основных свойств  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом рК-спектроскопии // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 6. С. 831–836.

105. *Рязанов М. А.* Математическое обоснование метода рК-спектроскопии // Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции: Сб. науч. тр. Иваново: Плес, 2010. С. 57–60.

106. *Фролова С. В., Кувшинова Л. А., Рязанов М. А., Кучин А. В.* Влияние тетрахлорида титана, применяемого для получения порошковой целлюлозы, на кислотно-основные свойства ее суспензий // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 2. С. 243–247. (*Frolova S. V., Kuvshinova L. A., Ryzanov M. A., Kuchin A. V.* Effect of titanium tetrachloride used for obtaining powdered cellulose on the acid-base properties of its suspensions // Chemistry for sustainable development. 2012. Vol. 20. № 2. P. 205–209).

107. *Кувшинова Л. А., Фролова С. В., Рязанов М. А.* Изучение кислотно-основных свойств суспензий хвойной целлюлозы методом рК-спектроскопии // Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2012. С. 76–80.

108. *Рязанов М. А., Ненев Н. А., Савина О. И., Дудкин Б. Н.* Применение рК-спектроскопии при изучении кислотно-основных характеристик поверхностей сорбентов // Тез. докл. IV Всерос. конф. «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства» / Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2002. С. 196–203.

109. *Филиппов Д. В., Кравченко А. В., Улитин М. В., Рязанов М. А.* Кислотно-основные свойства активных центров поверхности скелетного никеля и промотированного скелетного никелевого катализатора // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 3. С. 460–464.

110. *Рязанов М. А., Дудкин Б. Н.* Использование рК-спектроскопии для изучения кислотно-основных свойств золь гидратированного оксида алюминия // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 6. С. 807–810.

111. *Ryazanov M. A., Dudkin B. N.* Acid-base properties of the surface of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspension // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2009. Vol. 83. № 13. P. 2318–2321.

112. *Рязанов М. А., Дудкин Б. Н., Лоухина И. В., Турова О. В.* Изменение кислотно-основных свойств каолинита в результате механообработки // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 6. С. 825–828.

113. *Рязанов М. А., Лодыгин Е. Д., Безносиков В. А., Злобин Д. А.* Использование метода рК-спектроскопии для оценки кислотно-основных свойств фульвокислот // Почвоведение. 2001. № 8. С. 934–941.

114. *Shamrikova E. V., Ryazanov M. A., Vanchikova E. V.* Acid-base properties of watersoluble organic matter of forest soils, studied by the рК-spectroscopy method // Chemosphere. 2006. Vol. 65. P. 1426–1431.

115. *Шамрикова Е. В., Ванчикова Е. В., Рязанов М. А.* Исследование кислотно-основных свойств минеральных горизонтов почв методом рК-спектроскопии // Почвоведение. 2007. № 11. С. 1309–1315.

116. *Рязанов М. А.* Кислотно-основные свойства красного вина // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 109–112.

117. *Белый В. А., Чукичева И. Ю., Хуришайнен Т. В., Садыков Р. А., Рязанов М. А., Салтысова Е. Б.* // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25. № 4. С. 54–60.

118. *Frolova S. V., Kuvshinova L. A., Ryazanov M. A.* Study of acid-base properties of ionizable biopolymeric compositions by рК-spectroscopy // ASPES. 2014.

119. *Фролова С. В., Кувшинова Л. А., Рязанов М. А.* Кислотно-основные свойства суспензий целлюлозы, модифицированной тетрахлоридом титана // Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции: Сб. науч. тр. Иваново: Плес, 2012. С. 64–70.

120. Жуков А. Н. Зависимости точки нулевого заряда и изоэлектрической точки амфотерных поверхностей от концентрации фонового электролита // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58. № 2. С. 145–147.

121. Рязанов М. А. Кислотно-основные свойства поверхности оксидных материалов // Изв. Коми НЦ УрО РАН. 2011. Вып. 2. № 6. С. 25–29.

122. Петропавловский Г. И. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Ленинград: Наука, 1988. 298 с.

123. Шарков В. В., Луканина Т. Л. Изучение структуры порошковых целлюлоз и композиционных материалов, полученных в лабораторных и промышленных условиях: Отчет по НИР / ВНПОБумпром. Ленинград, 1985. 52 с.

124. Фролова С. В., Дёмин В. А. Деструкция древесной целлюлозы кислотами Льюиса с целью получения порошковой целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 1. С. 152–156.

125. Торлопов М. А., Фролова С. В. Получение порошковых материалов деструкцией целлюлозы кислотами Льюиса и их модификация. Сульфатирование порошковых материалов, полученных деструкцией целлюлозы кислотами Льюиса // Химия растительного сырья. 2007. № 3. С. 63–67.

126. Матерова Е. А., Белинская Ф. А., Милицина Э. Е., Скабичевский П. А. Неорганические ионообменники // Ионный обмен: Сб. ст. / Под. ред. В. А. Поздышевой. Ленинград, 1965. С. 3–42.

127. Сионихина А. Н., Никифорова Т. Е. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозосодержащим сорбентом, модифицированным поливинилпирролидоном // Успехи современного естествознания. 2011. № 12. С. 773–776.

128. Красильникова С. В. Структурно-сорбционные свойства ионообменной целлюлозы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Йошкар-Ола, 2000. 19 с.

129. Бакиева Д. Р. Структурно-сорбционные свойства льняных целлюлозных материалов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Йошкар-Ола, 2003. 16 с.

130. *Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Модина Е. А.* Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 23–30.

131. *Родинков О. В., Москвин Л. Н.* Поверхностно-слоиные композиционные сорбенты для экспрессного концентрирования летучих органических веществ из водных и газовых сред // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 908–916.

132. *Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П.* Химия древесины и целлюлозы. Москва: Лесн. пром-сть, 1978. 368 с.

133. *Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В.* Химия древесины и синтетических полимеров / СПбЛТА. Санкт-Петербург, 1999. 628 с.

134. *Роговин З. А.* Химия целлюлозы. Москва: Химия, 1972. 520 с.

135. *Groth T., Wagenknecht W.* Anticoagulant potential of regioselective derivatized cellulose // Biomaterials. 2001. Vol. 22. P. 2719–2729.

136. *Местечкина Н. М., Щербухин В. Д.* Сульфаты полисахаридов и их антикоагулянтная активность (Обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2010. Т. 46. № 3. С. 291–298.

137. *Дрозд Н. Н., Банникова Г. Е., Макаров В. А., Варламов В. П.* Антикоагулянтная активность сульфатированных полисахаридов // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2006. Т. 69. № 6. С. 51–60.

138. *Alban S., Schauerte A., Franz G.* Anticoagulant sulfated polysaccharides: Part I. Synthesis and structure–activity relationships of new pullulan sulfates // Carbohydr. Polym. 2002. Vol. 47. P. 267–276.

139. *Дхариял Ч. Д., Жигач К. Ф., Малинина А. И., Подлегаев И. П., Тимохин И. М., Филькентейн М. З.* Получение карбоксиметилловых эфиров целлюлозы моноаппаратным методом из порошкообразной целлюлозы // ЖПХ. 1963. Т. 30. С. 1599–1606.

140. *Кочетков Н. К., Бочков А. Ф., Дмитриев Б. А., Усов А. И., Чижов О. С., Шibaев В. Н.* Химия углеводов. Москва: Химия, 1967. 350 с.

141. *Gohes M., Mischnick P.* Determination of the substitution pattern in the polymer chain of cellulose sulfates // *Carbohydrate Research*. 1998. Vol. 309. № 1. P. 109–115.

142. *Groth T., Wagenknecht W.* Anticoagulant potential of regioselective derivatized cellulose // *Biomaterials*. 2001. Vol. 22. №. 20. P. 2719–2729.

143. *Matsui M. S., Muizzudin N., Arad S., Marenus K.* Sulfated polysaccharides from red microalgae have anti-inflammatory properties in vitro and in vivo // *Applied biochemistry and biotechnology*. 2003. Vol. 104. P. 13–21.

144. *Nishimura S. I., Kai H., Shinada K., Yoshida T., Tokura S., Kurita K., Nakashima H., Yamamoto N., Uryu T.* Regioselective syntheses of sulfated polysaccharides: specific anti-HIV-1 activity of novel sulfate. // *Carbohydrate Research*. 1998. Vol. 306. № 3. P. 427–433.

145. *Роговин З. А., Шорыгина З. Н.* Химия целлюлозы и ее спутников. Москва, Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1953. 680 с.

146. *Торлопов М. А., Фролова С. В., Демин В. А.* Сульфатирование порошковых материалов, полученных деструкцией целлюлозы тетрахлоридом титана // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2007. Т. 15. № 4. С. 491–496.

## Глава 4

### Рентгенографические исследования целлюлозы хлопка и льна в различных состояниях

Как известно, в наиболее чистом виде растительная целлюлоза содержится в волокнах хлопка (до 99,5 %) и льна (до 90 %). Методом рентгеноструктурного анализа исследовались образцы хлопковой белой целлюлозы в исходном, мерсеризованном и порошковом состояниях; лиственной сульфатной целлюлозы и природного льна в исходном и порошковом состояниях и после регенерации в растворе LiCl в диметилацетамиде (ДМАА). Мерсеризация образцов хлопковой целлюлозы проводилась путем обработки 18 %-м раствором NaOH. Порошковый хлопок получали обработкой исходных и мерсеризованных образцов 10 %-м раствором  $H_2SO_4$ , время обработки 120 мин. при температуре кипения. Порошковые образцы льна были получены путем деструкции исходных кислотами Льюиса.

Рентгенограммы были получены на дифрактометре типа ДРОН в автоматическом режиме на излучении  $FeK_{\alpha}$ . Регистрация рентгенограмм велась в двух геометриях: на отражение и на прохождение (просвет). Интенсивности рассеяния регистрировались с шагом  $0,2^{\circ}$  в области от  $2$  до  $70^{\circ}$  и с шагом  $0,5^{\circ}$  в области от  $70$  до  $145^{\circ}$ .

Как уже неоднократно отмечалось [1–4], 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 размывы.

Тем не менее разработанные к настоящему моменту методики рентгеноструктурного анализа позволяют рассчитать и проанализировать структурные характеристики кристаллической составляющей: степень кристалличности (СК), 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.

Степень кристалличности и размеры кристаллитов являются характеристиками надмолекулярной структуры целлюлозы.

СК – это относительное содержание кристаллической компоненты в целлюлозе [5]. Найденная из рентгенографических исследований СК характеризует долю регулярно упакованных молекул, совокупность которых обуславливает появление на дифракционной картине брэгговских отражений, взятую по отношению к сумме регулярно упакованных и хаотически ориентированных молекул, рассеивающих излучение диффузно.

Необходимо отметить, что расчет СК методами рентгеновской дифракции сопряжен с некоторыми трудностями:

- ограничение углового интервала для расчета интегральных интенсивностей;
- трудность выделения диффузного фона, соответствующего рассеянию аморфной составляющей целлюлозы, который точно для изучаемого объекта не известен;
- преимущественная ориентация молекул целлюлозы вдоль оси фибриллы.

В данной работе СК определялась модифицированным методом Руланда, позволяющим автоматизировать расчеты за счет использования ЭВМ и корректно выделить распределение интенсивности рассеяния аморфной составляющей. Схема разделения рассеяния аморфной и кристаллической компонентами целлюлозы приведена на рис. 4.1.

Учитывались поправки на рассеяние воздухом, поглощение в образце и поляризацию излучения. Введение указанных поправок проводилось в процессе перевода интенсивностей рассеяния в электронные единицы, в результате которого получались распределения интенсивности, не зависящие

ни от толщины образца, ни от геометрии исследований (регистрация на отражение или на прохождение).

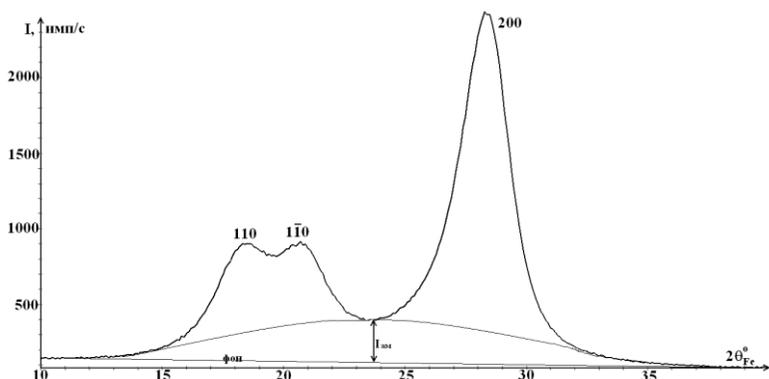


Рис. 4.1. Выделение рассеяния аморфной составляющей на рентгенограмме образца целлюлозы льна

Значения СК, определенные по методу Руланда, считаются наиболее точными, поскольку данный метод позволяет учитывать перекрывание различных максимумов интенсивности и получить непротиворечивые результаты.

При определении СК считается, что:

- 1) интегральная интенсивность диффузного рассеяния пропорциональна содержанию аморфной составляющей материала;
- 2) суммарная интегральная интенсивность отражений от кристаллической фазы, измеренная в той же угловой области, пропорциональна содержанию кристаллической составляющей.

СК рассчитывалась по следующей формуле:

$$СК = \frac{I_{\text{общ}} - I_{\text{аморфн.}}}{I_{\text{общ}}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $I_{\text{общ}}$  – суммарная интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной компонентами  $I_{\text{общ}} = (I_{\text{кр}} + I_{\text{а}})$ ;  $I_{\text{аморф}}$  – интегральная интенсивность рассеяния аморфной составляющей.

щей (рис. 4.1). При расчете СК контуры отражений аппроксимировались функцией Гаусса.

Важной структурной характеристикой кристаллической фазы целлюлозных объектов являются размеры областей когерентного рассеяния. Известно, что ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от 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 – это некая характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновские лучи независимо от других таких же областей. ОКР является экспериментально измеримой величиной, соответствие ее размеров размерам области кристалличности (блока, кристаллита) зависит от того, насколько близка модель к реальной ситуации [7]. В рамках кинематической теории рассеяния корректно из ширины отражений от кристаллической фазы определяются размеры ОКР, меньшие 1000 Å.

Связь между шириной отражения  $\beta_{hkl}$  и размером ОКР  $D_{hkl}$  ( $hkl$  – индексы отражений на рентгенограмме, с точностью до постоянного множителя соответствующие миллеровским индексам отражающих плоскостей) определяется формулой Шеррера [8]:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}}, \quad (2)$$

где  $D_{hkl}$  – размер ОКР;  $k$  – константа, зависящая от формы ОКР, которая при неизвестной форме принимается равной единице;  $\beta_{hkl}$  – интегральная ширина линии;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\theta_{hkl}$  – 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  $x = 2|\theta_i - \theta_{\text{нр}}|$ . В качестве эталонов использовались образцы отожженных металлов меди и алюминия. По полученным для эталонов данным строились зависимости ширины линий эталона от отношения  $\sin\theta/\lambda$  и экстраполировались к малым углам скольжения.

На рис. 4.2 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния листовенной сульфатной целлюлозой и целлюлозой льна в геометриях на отражение и прохождение (просвет). Положения отражений на данных рентгенограммах соответствуют отражениям на рентгенограмме целлюлозы  $\beta I$ , штрихдиаграмма которой приведена на рис. 4.2а. Указаны индексы основных отражений.

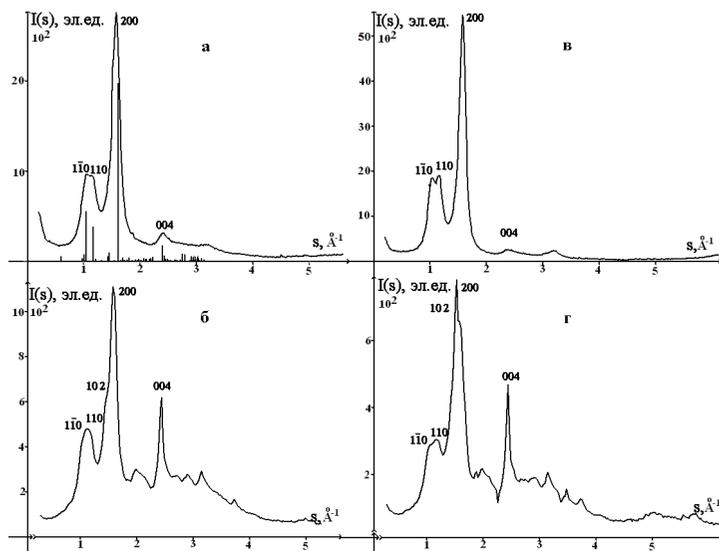


Рис. 4.2. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) порошковой сульфатной листовенной целлюлозы (а, б) и природного льна (в, г) в геометрии: а, в – на отражение; б, г – на прохождение

На рис. 4.3, 4.4 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния образцами лиственной сульфатной целлюлозы, целлюлозы льна и хлопковой целлюлозы в исходном состоянии (рис. 4.3) и в порошковой форме (рис. 4.4). Образцы сняты в геометрии на отражение. На рентгенограммах указаны индексы основных отражений целлюлозы  $\beta I$ .

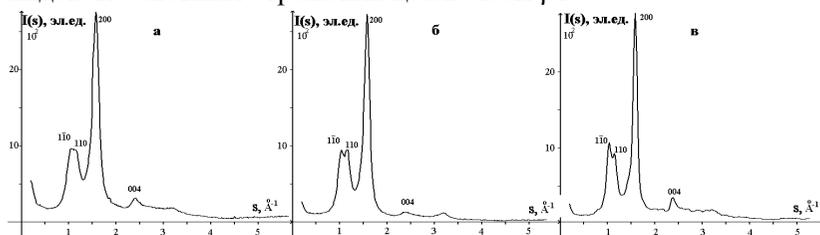


Рис. 4.3. Кривые распределения интенсивности целлюлозы в исходных состояниях в электронных единицах: а – сульфатная лиственная целлюлоза; б – природный лен; в – хлопковая целлюлоза

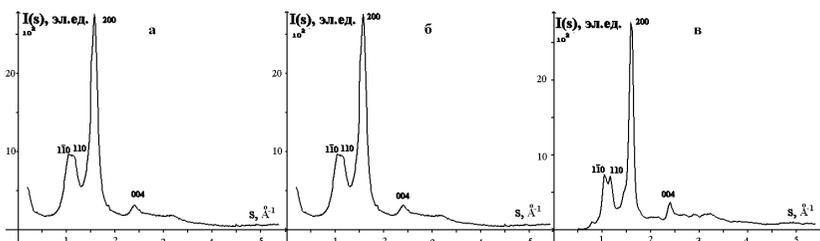


Рис. 4.4. Кривые распределения интенсивности рассеяния целлюлозы в порошковых состояниях в электронных единицах: а – сульфатная лиственная целлюлоза; б – природный лен; в – хлопковая целлюлоза

Видно, что картины рассеяния образцами целлюлоз различного происхождения подобны, но различаются деталями распределения интенсивности.

Различие в кривых распределения, снятых в геометриях на отражение и прохождение (см. рис. 4.3), свидетельствует об анизотропии структуры указанных образцов. Характерно, что на рентгенограммах образцов, снятых в геометрии на прохождение, резко уменьшается ширина и возрастает

интенсивность отражения (004) целлюлозы  $\beta I$  от плоскостей, перпендикулярных оси фибрилл целлюлозы.

На рис. 4.5 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния исходной и порошковой хлопковой целлюлозой до и после мерсеризации, полученные в геометрии на отражение. Видно, что рентгенограммы исходных и порошковых образцов подобны, а рентгенограммы мерсеризованных образцов резко отличаются от рентгенограмм исходных.

На рис. 4.6 сравниваются рентгенограммы мерсеризованного хлопка со штрихдиаграммой целлюлозы II.

Совпадение положений и характера распределения интенсивностей отражений на рентгенограммах мерсеризованного хлопка и штрихдиаграмме целлюлозы II свидетельствует о том, что в результате процесса мерсеризации хлопковая целлюлоза переходит из целлюлозы  $\beta I$  в целлюлозу II.

Таким образом, после мерсеризации образуется кристаллическая фаза целлюлозы II. На рентгенограмме порошкового образца мерсеризованной целлюлозы отражения более узкие, чем на рентгенограмме ее исходного образца.

Как показано в работе [9], для уточнения периодов элементарной ячейки и выбора модели атомного строения целлюлозы успешно используется метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов.

Метод полнопрофильного анализа был предложен голландским ученым Ритвельдом в 1969 году [10].

В данной работе процедура уточнения характеристик структуры кристаллической составляющей целлюлозы проводилась с использованием программы «Метод Ритвельда» программного комплекса «PDWin – 4.0» НПО «Буревестник» [11].

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, содержащим данные об элементарной ячейке, относятся координаты атомов, изотропные или анизотропные тепловые факторы, коэффициенты заполнения (заселенность) позиций.

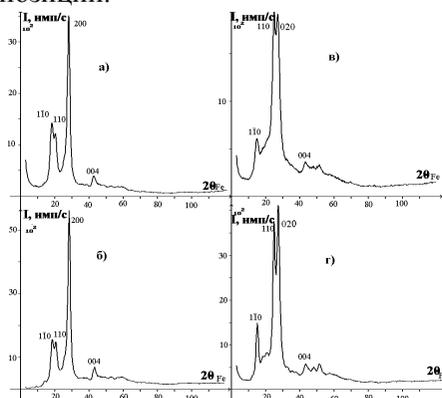


Рис. 4.5. Рентгенограммы образцов хлопковой целлюлозы: а – хлопковая беленая целлюлоза; б – порошок хлопок; в – мерсеризованный хлопок; г – мерсеризованный порошок хлопок

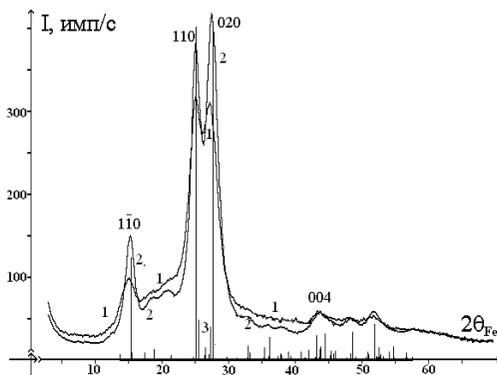


Рис. 4.6. Экспериментальные картины рассеяния для образцов мерсеризованного хлопка: 1 – исходный; 2 – порошок; 3 – штрихдиаграмма целлюлозы II

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

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4V_{\text{яч}}^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl), \quad (3)$$

$$V_{\text{яч}}^2 = a^2b^2c^2(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma) - \quad (4)$$

квадрат объема элементарной ячейки:

$$S_{11} = b^2c^2 \sin^2\alpha, \quad S_{12} = a \cdot b \cdot c^2 \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\beta - \cos\gamma),$$

$$S_{22} = a^2c^2 \sin^2\beta, \quad S_{23} = a^2 \cdot b \cdot c \cdot (\cos\beta \cdot \cos\gamma - \cos\alpha),$$

$$S_{33} = a^2b^2 \sin^2\gamma, \quad S_{13} = a \cdot b^2 \cdot c \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\gamma - \cos\beta).$$

Затем выполняется расчет теоретических значений интегральной интенсивности интерференционной линии с индексами  $hkl$  по формуле

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot L(2\theta) \cdot P(2\theta) \cdot A(2\theta) \cdot p_{hkl}, \quad (5)$$

где  $L(2\theta) \cdot P(2\theta) \cdot A(2\theta)$  – произведение интегрального фактора (фактора Лоренца), поляризационного и геометрического факторов соответственно;  $p_{hkl}$  – фактор повторяемости;

$|F_{hkl}|^2$  – структурный фактор [5].

При экваториальной геометрии исследований плоских образцов на дифрактометре фактор Лоренца равен:

$$L(2\theta) = 1/(\sin^2\theta \cdot \cos\theta). \quad (6)$$

Вид формулы для фактора поляризации зависит от наличия или отсутствия в схеме кристаллов-монокроматоров. Для схемы с монохроматизацией падающих лучей фактор поляризации дается выражением:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cdot \cos^2(2\alpha_1)}{1 + \cos^2(2\alpha_1)}, \quad (7)$$

где  $2\theta$  – угол, под которым регистрируется рассеяние образцом (угол рассеяния),  $\alpha_1$  – брэгговский угол кристалла-монокроматора.

Геометрический фактор  $A(2\theta)$  – фактор поглощения, учитывает ослабление лучей в образце при данной геометрии рентгенографирования и зависит от угла скольжения  $\theta$ , плотности  $d$  вещества, толщины образца  $t$  и линейного коэффициента поглощения  $\mu$ . В случае толстого образца с плоской поверхностью фактор поглощения не зависит от угла рассеяния и равен  $1/2\mu$ . Линейный коэффициент поглощения равен произведению массового коэффициента поглощения на плотность материала:  $\mu = \mu_m \rho_{пл}$ .

Множитель поглощения для тонких образцов в виде плоскопараллельной пластинки в случае геометрии на отражение имеет следующий вид:

$$A(2\theta) = \frac{1}{(2\mu_m \rho_{пл})} \left(1 - \exp\left(\frac{-2\mu_m \rho_{пл} \cdot t}{\sin\theta}\right)\right), \quad (8)$$

в случае геометрии на прохождение:

$$A(2\theta) = \frac{t}{\cos\theta} \exp\left(\frac{-\mu_m \rho_{пл} \cdot t}{\cos\theta}\right). \quad (9)$$

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:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{Nat} q_j f_j T_j \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right], \quad (10)$$

где  $f_j$  – функция атомного рассеяния (амплитуда рассеяния излучения атомом),  $q_j$  – 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.

В общем случае структурная амплитуда может быть величиной комплексной. Для ее расчета необходимо знать координаты  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  всех атомов ( $N_{at}$ ), входящих в состав элементарной ячейки. Влияние теплового движения атомов на интенсивность брэгговских отражений учитывается как изменение функции атомного рассеяния  $f_j$ :  $f_j \cdot T_j$  – произведение функции атомного рассеяния  $f_j$  на тепловой множитель  $T_j$ :

$$T_j = \exp(-M_j), \quad \text{где } M_j = B_j \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2. \quad (11)$$

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 целлюлоз, молекула которых состоит из легких элементов, величина  $B_j$  была принята равной двум для всех атомов. Коэффициент заполнения позиций  $q_j = 1$ .

По рассчитанным данным строится штрихдиаграмма – схематическое представление рентгенограммы в виде вертикальных линий (штрихов), высота которых равна относительной интенсивности отражений, а положения соответствуют углам рассеяния  $2\theta_{hkl}$ .

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  $2\theta$ .

Для аппроксимации формы максимумов использовалась функция псевдо Войта  $pV(x)$ , представляющая собой смесь функций Коши – Лоренца и Гаусса [11]:

$$pV(x_i) = \eta L(x_i) + (1-\eta)G(x_i), \quad (12)$$

где  $\eta$  – величина, определяющая соотношение между функциями Лоренца ( $L(x)$ ) и Гаусса ( $G(x_i)$ ) и являющаяся уточняемым параметром. Параметр  $\eta$  может принимать значения от 0 до 1;  $x = 2\theta_i - 2\theta_m$ , где  $2\theta_i$  – текущий угол рассеяния на рентгенограмме;  $2\theta_m$  – брэгговский угол, определяющий положение максимума (или центра тяжести) рентгеновской дифракционной линии с индексами  $hkl$ .

Общий вид функции Лоренца (Коши) [12, 13]:

$$L_{im} = \frac{1}{1 + 0.6366 \cdot (x_i / H_m)^2}. \quad (13)$$

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:

$$H_m^2 = X \cdot \operatorname{tg} \theta_m + \frac{Y}{\cos \theta_m}, \quad (14)$$

где  $X, Y$  – уточняемые параметры.

Функция Гаусса имеет вид:

$$G_{im} = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_m \sqrt{\pi}} \exp\left[-4 \cdot \ln 2 \cdot x_i^2 / H_m^2\right]. \quad (15)$$

В случае аппроксимации контура рентгеновской дифракционной линии функцией Гаусса квадрат ее полуширины  $H_m^2$  определяется выражением

$$H_m^2 = U \cdot \operatorname{tg}^2(2\theta_m) + V \cdot \operatorname{tg}(2\theta_m) + W, \quad (16)$$

где  $U, V, W$  – уточняемые параметры.

В формулах (13–16)  $H_m$  – интегральная ширина линии с индексами  $hkl$  [11–13].

В каждой точке профиля теоретической рентгенограммы результирующая интенсивность вычисляется как сумма вкладов всех наблюдаемых на рентгенограмме линий и величины фона  $I^\Phi(i)$  в данной точке  $i$  [11–13]:

$$I^T(i) = sc \sum_{m=1}^L [I_m \cdot p V_{im}(i) + I^\Phi(i)], \quad (17)$$

где  $I_m \equiv I_{hkl}$  – интенсивность  $m$ -го рефлекса рентгенограммы, имеющего индексы  $hkl$ , полученная при расчете штрихдиаграммы;  $sc$  – коэффициент приведения расчетной рентгенограммы к масштабу экспериментальной (масштабный фактор).

Фон рентгенограммы рассчитывается методом аппроксимации полиномом  $m$ -й степени ( $m$  от 1 до 100) по формуле

$$I^T(i) = \sum_{n=0}^m a_n [(2\theta_i - 2\theta_{bg})/90]^m. \quad (18)$$

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  $A_{hkl}$ , который определяется отношением левой половины полуширины пика к правой половине. В случае, когда пики симметричны, значение  $A_{hkl} = 0$ .

Степень несовпадения экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм определяется с помощью факторов недоверности (R-факторов), которые позволяют оценить, насколько уточненные данные соответствуют действительным значениям. В процессе уточнения рассчитываются четыре R-фактора.

Профильный ( $R_p$ ) и весовой профильный ( $R_{wp}$ ) факторы недоверности 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:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N (I_i^{\mathcal{E}} - I_i^T)}{\sum_{i=1}^N I_i^{\mathcal{E}}} \quad R_{wp} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{\mathcal{E}} - I_i^T)^2}{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{\mathcal{E}})^2}. \quad (19)$$

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

$$R_e = \left[ \frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{\mathcal{E}})^2} \right]^{1/2}, \quad (20)$$

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

$$\text{GofF} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{\text{Э}} - I_i^{\text{T}})^2}{N - P} = \left( \frac{R_{\text{wp}}}{R_e} \right)^2, \quad (21)$$

В формулах (19–21):  $w_i$  – вес точки,  $I_i^{\text{Э}}$  – наблюдаемые интенсивности в каждой точке дифрактограммы,  $I_i^{\text{T}}$  – теоретические значения интенсивностей в каждой точке дифрактограммы (суммирование проводится по всем точкам спектра),  $N$  – количество точек на дифрактограмме,  $P$  – 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 по значениям факторов недоверности и повторяется до достижения стабильного результата. Выбор модели строения целлюлозы осуществлялся исходя из анализа значений простого ( $R_p$ ) и весового ( $R_{\text{wp}}$ ) профильных факторов недоверности. Варианты результатов уточнения, для которых значения факторов недоверности были наименьшими, считались соответствующими атомной структуре кристаллической составляющей реального целлюлозного объекта.

Согласно литературным данным, целлюлоза I может кристаллизоваться в триклинной ( $\alpha$ I) и моноклинной ( $\beta$ I) сингониях [1, 2]. При этом для описания структуры целлюлозы  $\beta$ I предложены 3 модели, различающиеся взаимной ориентацией целлобиозных фрагментов молекулы целлюлозы в моноклинной элементарной ячейке целлюлозы  $\beta$ I [1, 2]. Целлюлоза II, так же как и целлюлоза  $\beta$ I, характеризуется моноклинной элементарной ячейкой. На элементарные ячейки целлюлозных модификаций  $\beta$ I и II приходится два целлобиозных фрагмента: один угловой и один центральный.

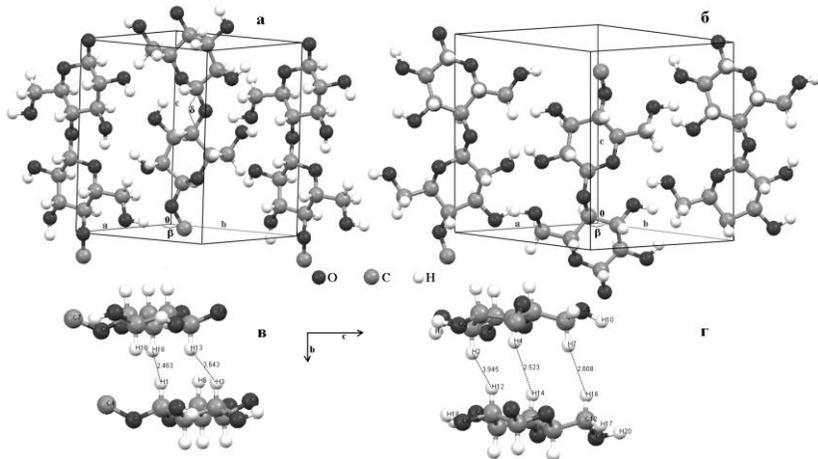


Рис. 4.7. Элементарные ячейки: а – целлюлозы  $\beta$ I; б – целлюлозы II и взаимная ориентация целлобиозных фрагментов в них; в, г – взаимное расположение глюкозных остатков в целлюлозе  $\beta$ I и целлюлозе II в проекции на плоскость bc

Было установлено, что для всех исследованных образцов характерны моноклинная симметрия и антипараллельное взаимное расположение молекул (рис. 4.7а, б). Как уже отмечалось, мерсеризация приводит к переходу целлюлозы  $\beta$ I в целлюлозу II, элементарная ячейка которой представлена на рис. 4.7б.

При сохранении сингонии (моноклинная), пространственной группы симметрии  $P2_1$  и антипараллельной ориентации целлобиозных фрагментов в элементарных ячейках целлюлозы  $\beta$ I и целлюлозы II они характеризуются различными по размеру вдоль осей  $a$  и  $b$  и величине угла моноклинности  $\beta$  элементарными ячейками (табл. 4.1, рис. 4.7). Причина кроется в изменении характера водородных связей, что иллюстрируется рис. 4.7в, г.

В табл. 4.1 приведены результаты определения методом Ритвельда кристаллографических характеристик (периодов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и угла моноклинности  $\gamma$  элементарной ячейки) исходной листовенной сульфатной целлюлозы (ЛС), исходной целлюлозы природного льна (Л), исходного и мерсеризованного хлопка (МХ) и синтезированных из них порошковых образцов.

Таблица 4.1

## Кристаллографические характеристики образцов целлюлозы

Крист. хар-ки	ЛС исх.	ЛС пор.	Л исх.	Л пор.	Х исх.	Х пор.	МХ исх.	МХ пор.
	βI						Целлюлоза II	
a, Å	7,983(5)	7,946(1)	7,857(1)	7,874(1)	7,922(2)	7,932(2)	8,159(5)	8,066(4)
b, Å	8,03(2)	8,01(3)	8,125(5)	8,137(4)	8,166(6)	8,177(6)	9,228(6)	9,086(4)
c, Å	10,35(1)	10,37(1)	10,39(1)	10,30(8)	10,37(1)	10,37(1)	10,37(1)	10,31(1)
γ, °	95,7(1)	95,4(3)	96,9(1)	96,7(9)	96,3(2)	96,1(1)	118,4(4)	117,6(3)
*V, Å <sup>3</sup>	661,(2)	659,(1)	661,(1)	656,(2)	667,(2)	669,(1)	686,(4)	670,(3)
Факторы недостоверности								
R <sub>wp</sub> (%)	7,49	8,57	4,57	6,52	8,7	7,0	7,8	7,1
R <sub>p</sub> (%)	5,33	5,88	3,60	5,35	8,6	6,0	5,25	5,0

*Примечание:* \*V – объем элементарной ячейки. В скобках указана погрешность в последнем знаке.

Из табл. 4.1 следует, что как в исходной, так и в порошковой формах целлюлоз βI минимальное значение периода a наблюдается у целлюлозы льна, а минимальное значение периода b характерно для образцов листовенной сульфатной целлюлозы. Угол моноклинности минимален для листовенной сульфатной целлюлозы.

Таким образом, кристаллографические характеристики целлюлоз βI зависят от природы исходного сырья.

При переходе листовенной сульфатной целлюлозы βI в порошковую форму из всех кристаллографических характеристик уменьшается только период a. У целлюлозы льна и хлопка при переходе в порошковую форму периоды a и b возрастают, угол моноклинности практически не изменяется, но у целлюлозы льна уменьшается период c. Это означает, что уменьшается угол связи δ (см. рис. 4.7a) между глюкозными остатками в целлобиозном фрагменте. Следует отметить, что при переходе в порошковую форму объем элементарной ячейки листовенной сульфатной и хлопковой целлюлоз не меняется в пределах погрешности. У порошковых образцов целлюлозы льна объем элементарной ячейки на 5 Å (~1 %) ниже, чем у исходных.

Наиболее резкие изменения кристаллографических характеристик при переходе в порошковую форму имеют место у образцов

мерсеризованной хлопковой целлюлозы II: значения периодов и угла моноклинности  $\beta$  резко уменьшаются, в результате чего объем элементарной ячейки уменьшается на  $16 \text{ \AA}^3$  (см. табл. 4.1), то есть примерно на 2,3 %.

В табл. 4.2, 4.3 представлены результаты расчета размеров ОКР и СК из приведенных на рис. 4.2, 4.3 рентгенограмм, отснятых на излучении Fe  $K_\alpha$  в геометриях на отражение и на прохождение. СК были рассчитаны методом Руланда (формула 1). Видно, что резкое возрастание СК при переходе из исходного состояния в порошковое наблюдается только у мерсеризованной хлопковой целлюлозы. Из целлюлоз  $\beta$ I наибольшую степень кристалличности имеет хлопковая целлюлоза. Значения СК, рассчитанные из рентгенограмм, отснятых в геометрии на отражение и просвет, в пределах погрешности одинаковы.

Известно [7], что размеры ОКР, рассчитываемые из ширины брэгговских отражений с индексами hkl, это размеры, измеряемые в направлении нормали к отражающим плоскостям с данными индексами. В первом столбце таблиц 4.2, 4.3 указаны направления в решетке, в которых определен размер ОКР, во втором – индексы отражений, из ширины которых проводился расчет. На рис. 4.8 показаны индексы соответствующих направлений в элементарной ячейке целлюлозы.

Как уже отмечалось выше, расчеты ОКР были выполнены в двух приближениях, являющихся двумя предельными случаями: Гаусса и Коши. В первом случае контуры линий образца и эталона аппроксимировались функцией Гаусса (размер ОКР  $D_g$ ) и величина физического уширения линии  $\beta_{hkl}$  рассчитывалась из соотношения:  $\beta_{hkl}^2 = V_{hkl}^2 - b_{hkl}^2$ , где  $V_{hkl}$  – ширина линии образца,  $b_{hkl}$  – ширина линии эталона. Во втором – контуры линий образца и эталона аппроксимировались функцией Коши (размер ОКР  $D_k$ ) и величина физического уширения линии  $\beta_{hkl}$  рассчитывалась как разность интегральных ширин линий образца и эталона:  $\beta_{hkl} = V_{hkl} - b_{hkl}$ . Реальные размеры ОКР зависят от аппроксимирующей контур линии функции, но всегда лежат между  $D_k$  и  $D_g$ . Характерно (табл. 4.2), что при размерах ОКР, меньших  $43 \text{ \AA}$ , различие между размерами, рассчитанными по Коши ( $D_k$ ) и по Гауссу ( $D_g$ ),

оказывается в пределах погрешности эксперимента, а чем больше размер ОКР, тем шире интервал, в котором находятся реальные значения.

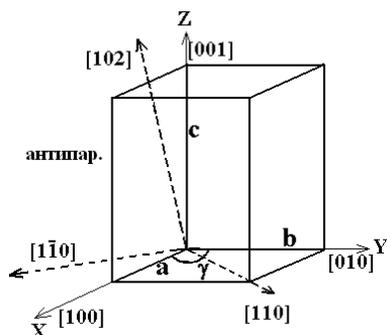


Рис. 4.8. Ориентация осей элементарной ячейки целлюлозы и некоторые кристаллографические направления

Из рис. 4.8 следует, что размеры блоков, рассчитанные в направлениях  $[1\bar{1}0]$ ,  $[110]$  и  $[100]$ , характеризуют толщину элементарных фибрилл целлюлоз, а размеры блоков, рассчитанные в направлениях  $[001]$  и  $[102]$ , определяют длину элементарных фибрилл в направлении оси фибриллы  $[001]$  и близком к нему направлении  $[102]$ .

Анализ данных табл. 4.2 показывает, что по сравнению с исходной в порошковой форме целлюлозы  $\beta I$  размер ОКР, характеризующий длину элементарной фибриллы, увеличивается в направлении  $[102]$ : приблизительно на 80 % у листовенной сульфатной, на 50 % у целлюлозы льна и на 23 % у хлопковой. В направлении  $[001]$  изменения размеров ОКР целлюлоз  $\beta I$  лежат в пределах погрешности.

При этом у порошковой целлюлозы  $\beta I$  льна размеры ОКР уменьшаются в направлениях  $[1\bar{1}0]$ ,  $[110]$  и  $[100]$ , т. е. во всех трех направлениях, определяющих толщину элементарной фибриллы. У порошковой листовенной сульфатной целлюлозы размеры ОКР уменьшаются только в направлении  $[110]$ , а у хлопковой целлюлозы размеры ОКР в направлении  $[110]$

возрастают на 36 %. В обоих случаях сечение элементарных фибрилл становится эллипсоидальным.

Таблица 4.2

Характеристики структурного состояния сульфатной лиственной целлюлозы (ЛС), природного льна (Л) и хлопковой (Х) целлюлозы в исходном (исх.) и порошковом (пор.) состояниях, рассчитанные из рентгенограмм, снятых в геометрии на отражение

Целлюлоза	ЛС исх.	ЛС пор.	Л исх.	Л пор.	Х исх.	Х пор.	*МХ	МХ пор.
	βI						Целлюлоза II	
СК	72%	74%	75%	70%	83%	86%	55%	80%
Размер ОКР	D, Å	D, Å	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	g k	g k
110 110	30 34	30 34	43 49	30 34	43 49	43 47	43 47	53 60
110 110	43 49	36 40	43 49	36 40	54 61	72 85	54 61	72 85
010 020							36 39	43 48
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		
001 004	33 37	38 43	34 37	38 44	58 65	57 65	40 44	36 40
ΔСК = ± 5%; ΔD <sub>hkl</sub> = ± 5 Å								

*Примечание:* \* МХ – мерсеризованная хлопковая целлюлоза. Обозначения g и k – в соответствующих столбцах приведены размеры ОКР, рассчитанные по Гауссу и Коши соответственно.

Таким образом, при переходе исходной целлюлозы βI в порошковую форму длина элементарных фибрилл увеличивается в направлении [102], составляющем угол ~21° с осью фибриллы. Толщина элементарной фибриллы уменьшается у целлюлозы льна и лиственной сульфатной целлюлозы и возрастает у хлопковой. В двух последних случаях сечение элементарных фибрилл становится эллипсоидальным.

В мерсеризованной хлопковой целлюлозе II при переходе в порошковое состояние размеры ОКР в направлениях [110], [110] и [010] (толщина элементарных фибрилл) возрастают, а в направлении [001] изменения лежат в пределах погрешности, т. е. длина элементарных фибрилл не изменяется.

В геометрии на отражение рассеивают падающее излучение кристаллики, отражающие плоскости которых параллельны поверхности образца (рис. 4.9а). В геометрии на прохождение рассеяние происходит от плоскостей, перпендикулярных

поверхности образца (рис. 4.9б). В табл. 4.3 сравниваются результаты определения размеров ОКР, рассчитанных из рентгенограмм, полученных в геометриях на отражение и прохождение.

Таблица 4.3

Характеристики структурного состояния сульфатной лиственной целлюлозы и целлюлозы льна в порошковом состоянии, рассчитанные из рентгенограмм, снятых в геометрии на отражение и просвет

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

Из данных, приведенных в табл. 4.3 для порошковых образцов лиственной сульфатной целлюлозы и целлюлозы льна со структурой  $\beta I$ , следует, что размеры ОКР для одного и того же объекта для одних направлений ( $[1\bar{1}0]$  и  $[100]$ ) не зависят от ориентации образца относительно падающих лучей, а для других ( $[110]$ ,  $[012]$  и  $[001]$ ) – зависят. Такой результат – следствие анизотропии структуры целлюлоз.

Особенностью, характерной практически для всех исследованных ранее [14, 15] и в настоящей работе целлюлоз  $\beta I$ , является тот факт, что интенсивное и узкое отражение (004) наблюдается на рентгенограммах, снятых в геометрии на прохождение. Следовательно, реальную длину элементарной фибриллы вдоль направления  $[001]$  в решетке, 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 90 Å.

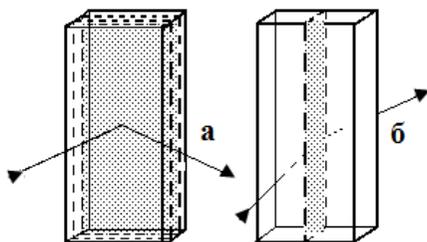


Рис. 4.9. Установка образца в геометрии:  
а – на отражение, б – на прохождение (просвет)

Было установлено, что регенерация как лиственной сульфатной целлюлозы, так и природного льна в растворе LiCl в диметилацетомиде приводит к аморфизации целлюлоз: дифракционные картины становятся диффузными. На рис. 4.10 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) мерсеризованной и регенерированной сульфатной лиственной целлюлозы и регенерированной целлюлозы льна.

Положение основного диффузного максимума на кривых рассеяния регенерированными объектами (рис. 4.10а) смещено в сторону больших значений углов рассеяния относительно положения отражений (110) и (020) мерсеризованной целлюлозы II. На рентгенограмме регенерированной лиственной целлюлозы в области указанных отражений наблюдается перегиб, а на рентгенограмме регенерированной целлюлозы льна видны следы отражений (110), (020) и (004) (рис. 4.10б.)

Следовательно, регенерация в растворе LiCl в ДМАА приводит к образованию аморфной фазы со следами нанокристаллов целлюлозы, размеры которых составляют (70–90)Å в направлении [110] и (80–105)Å в направлениях [010] и [001]. Согласно работе [16], рентгенограмма нанокристаллической целлюлозы II, полученной регенерацией с использованием хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия с последующей гомогени-

зацией под высоким давлением из микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и хлопка, представляет собой размытую рентгенограмму целлюлозы II (см. рис. 4.1, [16]). Было установлено, что нанокристаллы представляют собой как удлиненные, так и сферические частицы. Размеры удлиненных кристаллитов: средняя длина  $(1230 \pm 340)$  и  $(1120 \pm 420)$  Å и средние ширины  $(120 \pm 50)$  и  $(120 \pm 30)$  Å для кристаллитов, полученных из хлопка и МКЦ (целлюлоза βI) соответственно. Средний диаметр сферических частиц, обнаруженных в целлюлозе II, полученной из МКЦ, был  $(1180 \pm 320)$  Å. Смещение диффузного максимума, представляющего собой рассеяние от аморфной матрицы, не имело места.

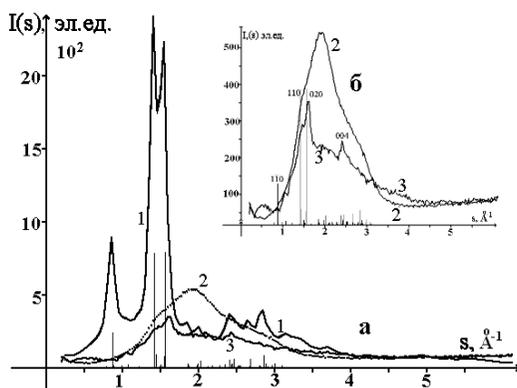


Рис. 4.10. Кривые распределения интенсивности рассеяния лиственной сульфатной целлюлозой: 1 – мерсеризованной, 2 – регенерированной, 3 – регенерированной целлюлозой льна.  
Штрихдиаграмма целлюлозы II

В работе [17] бактериальную ( $\alpha$ I) и растительную (Avicel βI) целлюлозу регенерировали в растворе LiCl в диметилацетамиде. Рентгенограммы обоих регенерированных образцов (см. рис. 4.3, [17]) представляют собой диффузные дифракционные картины, максимум на которых смещен в сторону больших углов рассеяния. Причем ширина и форма максимума, полученного на рентгенограмме регенерированной растительной (Avicel βI) целлюлозы, аналогична картине, приведенной

на рис. 4.10 для регенерированной лиственной сульфатной целлюлозы. Авторы работы [17] предполагают, что водородные связи между гидроксильными группами соседних цепочек заменяются ионами растворителя, образуя мостиковые связи. Вследствие этого возрастают межцепочечные расстояния, т. е. происходит процесс, подобный разбуханию целлюлозы при взаимодействии с водой [18] или при образовании геля [19].

### **Благодарности**

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории химии растительных полимеров Института химии Коми НЦ УрО РАН за предоставление образцов для исследований.

### **Список литературы**

1. *O'Sullivan A. C. Cellulose: the structure slowly unravels // Cellulose. 1997. Vol. 4. P. 173–207.*

2. *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. № 1. С. 5–36.*

3. *Алешина Л. А., Мелех Н. В., Фофанов А. Д. Исследование структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения // Химия растительного сырья. 2005. № 3. С. 31–59.*

4. *Алешина Л. А., Мелех Н. В., Фофанов А. Д. Рентгенографические исследования и моделирование структуры целлюлоз и лигнинов древесных растений. Гл. 4. С. 169–211 // Гелес И. С. Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации / КНЦ РАН. Петрозаводск, 2007. 500 с.*

5. *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.*

6. *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. 209 с.*

7. *Алешина Л. А., Шиврин О. Н.* Рентгеновский анализ кристаллов. Теория и результаты дифракционных исследований. Германия: Palmarium Academic Publishing. 2012. 412 с.

8. *Scherrer P.* Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen // Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. Vol. 2. P. 98–100.

9. *Алешина Л. А., Луговская Л. А., Фофанов А. Д., Глазкова С. В., Подойникова М. В.* Исследование структуры целлюлоз методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов // Исследовано в России. Т. 5. С. 2237–2243. [Электронный ресурс]. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/203.pdf> (Дата обращения 21.01.2014 г.).

10. *Rietveld H. M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65–71.

11. Программа «Метод Ритвельда» № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin – 4.0. НПО «Буревестник». Санкт-Петербург, 2004. 24 с.

12. *Товбис А. Б.* Программа уточнения параметров структур по дифракционным данным порошкового эксперимента (метод Ритвельда) / Институт кристаллографии РАН. Москва, 1994.

13. Учебно-методический комплекс дисциплин: рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов. Екатеринбург, 2007. 104 с.

14. *Алешина Л. А., Луговская Л. А., Фофанов А. Д., Глазкова С. В., Подойникова М. В.* Строение целлюлозы. Атомно-молекулярная структура целлюлоз. Гл. 4. С. 143–188 // *Гелес И. С.* Древесная масса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-технологической переработки / КНЦ РАН. Петрозаводск, 2001. 500 с.

15. *Мелех Н. В.* Рентгенографические исследования структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения: Дис. канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2008. 166 с.

16. *Han J., Zhou C., French A. D., Hanc G., Wu Q.* Characterization of cellulose II nanoparticles regenerated from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride Carbohydrate Polymers 94 (2013) 773–781 main document. pdf

17. *Marco Lima G. de, Sierakowski M. R., Faria-Tischer P. C. S., Tischer C. A.* Characterization of the bacterial cellulose dissolved on dimethylacetamide/lithium chloride // *Anais do 10 o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.* [Электронный ресурс]. URL: [http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/41/120/41120072.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/120/41120072.pdf) (Дата обращения 19.03.2014).

18. *Алешина Л. А., Люханова И. В.* Рентгенографические исследования взаимодействия технических целлюлоз с водой // *Ученые записки Петрозаводского государственного университета.* 2010. № 6. С. 55–60.

19. *Jun-ichi Kadokawa, Masa-aki Murakami, Yoshiro Kaneko.* Formation of cellulose gel without liquid and preparation of regenerated cellulose from the gel // *Polymer Preprints.* 2007. Vol. 48(2). P. 898–899.

## Глава 5

### **Ближний порядок в модифицированных эпихлоргидрином мерсеризованных целлюлозах**

В настоящее время производные целлюлозы широко применяются во многих отраслях промышленности. Благодаря доступности сырья и выгодным физико-химическим показателям, большой интерес представляет гидроксипропилцеллюлоза. Это обусловлено ее растворимостью как в холодной воде (температура не выше 38 °С), так и во многих полярных органических растворителях и их смесях с образованием вязких прозрачных растворов. При температуре 45 °С и выше гидроксипропилцеллюлоза не растворяется ни в воде, ни в углеводородах, ни в глицерине [1]. Она термопластична, поверхностно активна, обладает стабилизирующими и загущающими свойствами, характерными для водорастворимых целлюлозных полимеров [1–3].

Гидроксипропилцеллюлоза применяется в производстве самых различных продуктов, включая покрытия, экструзионные и формовочные изделия, бумагу, препараты для удаления краски, продуктов капсуляции, чернил и многих других, где требуются пленкообразователи, загустители, эмульгаторы, стабилизаторы, вспомогательные средства для диспергирования, пленкоразделители, термопластики или защитные коллоиды [1–3].

Гидроксипропилцеллюлоза представляет собой неионный водорастворимый эфир целлюлозы, существующий в виде твердого вещества белого цвета с универсальным сочетанием свойств [3]. Точка размягчения гидроксипропилцеллюлозы составляет 130 °С, точка плавления – 160–190 °С, при температуре выше 250 °С она обугливается.

В водных растворах гидроксипропилцеллюлоза совместима с большинством природных и синтетических водорастворимых полимеров, с хлоридами и нитратами, хуже – с ацетатами, сульфатами и карбонатами щелочных, щелочно-земельных металлов, а также с ацетатами, сульфатами и карбонатами аммония, железа и серебра. Из растворов гидроксипропилцеллюлоза осаждается фосфатами [1].

Гидроксипропилцеллюлоза образует жидкокристаллические растворы и расплавы, выпадает в осадок при кипячении, обладает поверхностно-активным, а следовательно, эмульгирующим и стабилизирующим действием [4].

Сегодня существует несколько способов получения гидроксипропилцеллюлозы. Основой каждого из них является то, что целлюлозу смешивают с водным раствором гидроксида натрия (преимущественно 50 %-й концентрации) в присутствии жидкого пропиленоксида, используемого в качестве разбавителя; затем проводят гидроксипропилирование при температуре 65–95 °С в течение 5–16 ч., после чего полученную гидроксипропилцеллюлозу нейтрализуют, промывают горячей водой и сушат. Такие способы имеют высокую продолжительность стадии гидроксипропилирования и, кроме того, гидроксипропилцеллюлоза, получаемая в соответствии с данным способом, имеет узкий диапазон растворимости [5].

Известно [6], что в процессе модифицирования мерсеризованной хвойной небеленой сульфатной целлюлозы эпихлоргидрином ( $C_3H_5ClO$ ), а также эпихлоргидрином в среде бензола ( $C_6H_6$ ) должно происходить замещение водорода в гидроксильных группах  $OH$  и  $CH_2OH$ -группах на соответствующие группы  $CH_2CH(OH)CH_2O$  (гидроксипропил-группы), в результате чего и образуется гидроксипропилцеллюлоза.

При обработке эпихлоргидрином может протекать сшивка макромолекул целлюлозы. Модифицированные образцы целлюлозы обладают повышенной реакционной способностью. Предполагается, что в результате введения в структуру мерсеризованной целлюлозы гидроксипропил-групп происходит разрыхление структуры и аморфизация продуктов.

В данной работе методом рентгенографии исследовались образцы мерсеризованной хвойной небеленой сульфатной целлюлозы, модифицированной эпихлоргидрином (табл. 5.1). Степень замещения зависит от условий получения. В табл. 5.1 указано в процентах число гидроксипропил-групп на целлобиозный фрагмент целлюлозы.

Таблица 5.1

Характеристики образцов

Образец	Способ получения	Хим. формула	Свойства
Мерсеризованная исходная	Мерсеризация в 18 %-м растворе гидроксида натрия	$C_6O_5H_{10}$	
Мерсеризованная модифицированная	Модификация мерсеризованного сырья эпихлоргидрином в среде бензола	33,9%-групп $OSCH_2CH(OH)CH_3$	Растворимость в воде 11,4 %, нерастворимы в кадоксене, в ДМСО* набухает
Мерсеризованная модифицированная порошковая форма	Модификация мерсеризованного сырья эпихлоргидрином	40,46%-групп $OSCH_2CH(OH)CH_3$	Растворимость в воде 17,6 %, нерастворимы в кадоксене, в ДМСО гель

Примечание: \* ДМСО – диметилсульфоксид.

Рентгенографический эксперимент выполнялся на установках типа ДРОН на Fe- и  $MoK_{\alpha}$ -излучениях. Дифракционные картины регистрировались как в геометрии на отражение, так и в геометрии на прохождение. На рис. 5.1 сравниваются рентгенограммы исследованных образцов в области наиболее интенсивных отражений.

Рентгенограмма мерсеризованной целлюлозы соответствует целлюлозе II, структура которой в порошковом состоянии исследована в работах [7, 8].

Целлюлоза II характеризуется моноклинной сингонией с антипараллельным расположением молекул. Периоды элементарной ячейки зависят от условий и способа получения и исходного

сырья. Уточненные методом Ритвельда кристаллографические характеристики исследованной в данной работе мерсеризованной целлюлозы и факторы недовосточности ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ ) приведены в табл. 5.2.

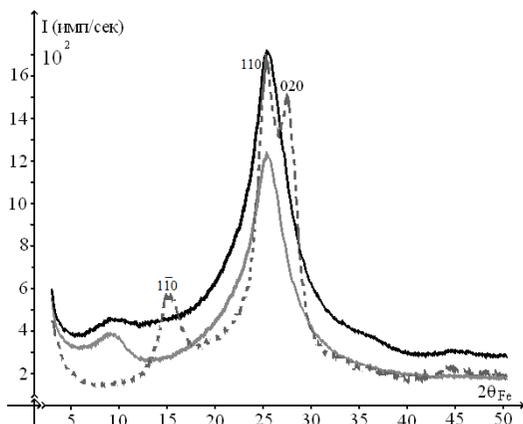


Рис. 5.1. Фрагменты рентгенограмм мерсеризованных целлюлоз: до обработки (---); после модификации эпихлоргидрином в среде бензола (—); после модификации эпихлоргидрином (—) (порошковая форма). Указаны индексы основных отражений целлюлозы II

Таблица 5.2

Уточненные значения периодов ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и угла  $\gamma$  элементарной ячейки, значения профильных ( $R_p$ ) и ( $R_{wp}$ ) факторов для образцов мерсеризованной хвойной небеленой сульфатной целлюлозы

Целлюлоза	Модель	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\gamma$ , °	$R_{wp}(\%)$	$R_p(\%)$
Мерсеризованная Ц II	Антипар.	8,11	9,18	10,37	117,7	7.0	5,5
$\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm 0.01$ Å; $\alpha, \beta = 90^\circ$ ; $\Delta \gamma = \pm 0.2^\circ$							

Модификация эпихлоргидрином в среде бензола и эпихлоргидрином (см. рис. 5.1) приводит к тому, что рентгенограмма мерсеризованной целлюлозы размывается, что свидетельствует об аморфизации материала, и первый максимум смещается в сторону малых углов рассеяния.

В аморфных материалах отсутствует трансляционная симметрия (дальний порядок в расположении атомов), т. е. в них нельзя выделить элементарную ячейку. Однако в любом аморфном материале сохраняется ближний порядок: более или менее закономерное расположение атомов в пределах нескольких межатомных расстояний. Причинами существования ближнего порядка в аморфных материалах являются конечные размеры атомов и наличие сил межатомного взаимодействия. Область межатомных расстояний, в пределах которой сохраняется порядок в расположении атомов, называется областью ближнего порядка.

Аморфные материалы изотропны – структура и свойства не зависят от направления. Как результат, дифракционная картина также изотропна, т. е. не зависит от взаимного расположения падающих лучей и образца и представляет собой чередование размытых максимумов и минимумов.

Целью дифракционных исследований структуры аморфных материалов является получение из изотропной дифракционной картины информации о характере взаимного расположения атомов в области ближнего упорядочения.

Характеристиками структуры некристаллического материала являются функции радиального распределения атомов  $4\pi r^2 \rho_{\text{ат}}(r)$ , которые определяются непосредственно из распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, электронов или нейтронов, т. е. из данных дифракционного эксперимента [9]. В свою очередь,  $\rho_{\text{ат}}(r) = W(r)\rho_{\text{ат}}^{\text{cp}}$ , где  $\rho_{\text{ат}}^{\text{cp}}$  – средняя атомная плотность материала, а каждая точка функции  $W(r)$  представляет собой плотность вероятности существования в системе пары частиц, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга. Функция  $W(r)$  – величина безразмерная и осциллирует около 1.

В любом материале можно, приняв некоторый атом за начало координат, провести сферы, которые будут проходить через центры атомов в кристалле или вблизи центров атомов в аморфных материалах, – координационные сферы. Число центров атомов на данной сфере – координационное число. Положения максимумов функции  $W(r)$  дают расстояния,

на которых плотность центров атомов максимальна. Минимумы соответствуют расстояниям, на которых почти нет центров атомов или плотность их очень мала (рис. 5.2).

В аморфном материале координационные сферы размыты, т. е. центры атомов находятся не точно на сферах радиусами  $r_i$ , а в пределах сферических слоев толщиной  $dr$ , так что распределение атомов можно считать непрерывным. Число центров атомов в сферическом слое толщиной  $dr$  называют координационным числом для  $i$ -й сферы и обозначают  $N_i$ .

$$N_i = 4\pi r_i^2 \rho_{\text{ат}}(r) = 4\pi r_i^2 \rho_{\text{ат}}^{\text{ср}} W(r). \quad (1)$$

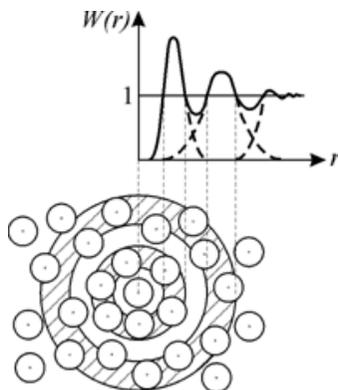


Рис. 5.2. Функция радиального распределения атомов  $W(r)$  [9]

Электромагнитное излучение рентгеновского диапазона рассеивается электронами, поэтому из рентгенографического эксперимента обычно рассчитывают радиальную функцию распределения электронной плотности  $4\pi r^2 \rho_{\text{эл}}(r) = 4\pi r^2 \rho_{\text{ат}}(r) \cdot \rho_{\text{эл}}^{\text{ср}}$ . С полученными в эксперименте для многокомпонентного материала значениями интенсивности рассеяния, пересчитанными из имп/с в электронные единицы, радиальная функция распределения электронной плотности, согласно Уоррену [9, 10], связана соотношением:

$$4\pi r^2 \rho_{эл}(r) = 4\pi r^2 \rho_{эл}^{cp} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M K_i K_j + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s \left( I_0(s) - \sum_{j=1}^M f_j^2(s) \right) \sin(sr) ds. \quad (2)$$

Суммирование ведется по координационным сферам  $i$  и всем атомам  $j$ , входящим в формульную единицу соединения;  $\rho_{эл}^{cp}$  – средняя электронная плотность,  $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$  – длина дифракционного вектора,  $\theta$  – угол скольжения рентгеновских лучей,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $I_0(s)$  – интенсивность рассеяния образцом в электронных единицах на формульную единицу соединения,  $f_j(s)$  – функция атомного рассеяния  $j$ -го компонента,  $K_i, K_j$  – эффективные числа электронов в атомах, находящихся в центре и на  $i$ -й координационной сфере соответственно.

Радиальная функция распределения имеет ряд более или менее четко выраженных максимумов, положения которых определяют значения радиусов координационных сфер  $r_{ij}$ , а площадь под ними – координационное число. В аморфных материалах максимумы, соответствующие близким значениям радиусов координационных сфер  $r_{ij}$ , перекрываются и для расчета координационных чисел перекрывающиеся максимумы радиальной функции распределения необходимо разделять. В многокомпонентных материалах все усложняется дополнительно, если близки значения радиусов координационных сфер атомов разного сорта. Кроме того, в реальном эксперименте интеграл, стоящий в правой части уравнения (2), обрывается при значениях длины дифракционного вектора  $s_{max}$ . Верхний предел интегрирования  $s_{max}$  определяется величиной длины волны падающего излучения и возможностями гониометра:  $2\theta_{max} \approx 150^\circ$ . Все вышесказанные проблемы удается решить, используя подход, предложенный Финбаком и реализованный Уорреном [11–14].

Первые к анализу структуры аморфной составляющей целлюлозы метод Финбака – Уоррена был применен в работе [15].

Согласно Финбаку – Уоррену, радиальную функцию распределения электронной плотности можно связать со значениями координационных чисел  $N_{ij}$  и радиусов координационных сфер  $r_{ij}$ , если ввести понятие функции парного взаимодействия атомов (парная

функция)  $P_{ij}(r)$  как функции, характеризующей распределение электронной плотности одной отдельно взятой пары атомов  $i$  и  $j$ :

$$P_{ij}(r) = \int_0^{s_{\max}} f_i f_j \sin(sr_{ij}) \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s) \sin(sr) ds. \quad (3)$$

В формуле (3):  $\exp(-\alpha^2 s^2)$  – фактор затухания, вводимый для уменьшения влияния ошибок эксперимента при больших значениях  $s$ ;  $j$  – номер атома в формульной единице исследуемого материала;  $g^{-2}(s)$  – фактор обострения, повышающий контрастность интерференционной функции рассеяния при больших значениях  $s$ . Величина  $g(s)$  близка к 1 при  $s = 0$ , плавно спадает с возрастанием  $s$  и рассчитывается как

$$g(s) = \sum_{j=1}^M f_j^2(s) / \sum_{j=1}^M Z_j, \quad (4)$$

где  $Z_j$  – число электронов в атоме  $j$ ,  $M$  – число атомов в формульной единице соединения.

Площадь под парной функцией приблизительно равна  $\pi Z_i Z_j$ , где  $Z_i$  – число электронов в атоме, находящемся в центре координационной сферы,  $Z_j$  – число электронов в атоме, находящемся на координационной сфере.

Ширина максимумов функций  $P_{ij}(r)$ , а также высота и положения сопровождающих основные максимумы пиков обрыва определяются значением  $s_{\max}$  верхнего предела интегрирования в формуле (3). В реальных некристаллических материалах ширина максимума парной функции  $P_{ij}(r)$  возрастает вследствие наличия дисперсии  $\sigma_{ij}$  межатомных расстояний относительно среднего значения  $r_{ij}$ , обусловленной как статическими, так и динамическими (тепловыми) смещениями атомов. Величину  $\sigma_{ij}$  обычно 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.

Тогда радиальная функция распределения электронной плотности может быть представлена в виде суммы эффективных парных функций:

$$4\pi r^2 \rho_{эл}(r) = \frac{2r}{\pi} \sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P'_{ij}(r) = \\ = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^M \frac{N_{ij}}{r_{ij}} \int_0^{s_{max}} \frac{f_i(s) f_j(s)}{g^2(s)} \exp(-\alpha^2 s^2) \exp(-\sigma_{ij}^2 s^2) \sin(sr_{ij}) \sin(sr) ds. \quad (5)$$

Из экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния рассчитывают кривую распределения суммы парных функций  $D(r)$ :

$$D(r) = 2\pi^2 r \rho_{эл}^{cp} \sum_j Z_j + \int_0^{s_{max}} s \left( I_0(s) - \sum_{j=1}^M f_j^2(s) \right) \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s) \sin(sr) ds, \quad (6)$$

связанную с радиальной функцией распределения электронной плотности соотношением

$$4\pi^2 r \rho_{эл}^{cp}(r) = 4\pi r^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \rho_{ij}(r) \cong \frac{2r}{\pi} D(r). \quad (7)$$

Полученная из эксперимента кривая  $D(r)$ , таким образом, представляет собой систему уравнений, линейных относительно координатных чисел  $N_{ij}$ .

$$D(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r). \quad (8)$$

Наличие только ближнего порядка в расположении частиц приводит к тому, что картина рассеяния некристаллическими материалами носит диффузный характер. В этом случае построение распределения интенсивности рассеяния  $I(2\theta)$  производится с постоянным шагом во всем интервале углов рассеяния  $2\theta$ . При обработке экспериментальных данных осуществляется переход от масштаба углов рассеяния к масштабу длины  $s$  дифракционного вектора  $I_{изм}(s)$ .

В рассмотренных выше теоретических уравнениях, используемых для расчета функций радиального распределения, интенсивность рассеяния  $I_0(s)$  не должна зависеть от условий регистрации. Вследствие этого возникает необходимость приведения интенсивности, полученной в эксперименте в имп./с, к электронным единицам

на единицу состава, т. е. нормировки кривой распределения интенсивности рассеяния.

Интенсивность рассеяния  $I_{изм}(s)$  включает рассеяние образцом ( $I(s)$ ), воздухом ( $I_B(s)$ ) и собственный фон (с. ф.) регистрирующей схемы [9].

Рассеяние воздухом измеряется в отсутствии образца. Для бесконечно толстого образца поправка на рассеяние воздухом равна  $\frac{1}{2} I_B(s)$ .

В случае геометрии на отражение для образца толщиной  $t$  поправки на рассеяние воздухом и с. ф. вводятся по формуле

$$I(s) = I_{изм}(s) - \frac{1}{2} I_B(s) \left[ 1 + \exp\left(\frac{-2\mu_m \rho \cdot t}{\sin \theta}\right) \right] - \text{с. ф.}, \quad (9)$$

где  $\mu_m$  – массовый коэффициент поглощения,  $\rho$  – плотность образца.

В случае тонкой пленки в геометрии на прохождение

$$I(s) = I_{изм}(s) - I_B(s) \exp\left(\frac{-\mu_m \rho \cdot t}{\cos \theta}\right) - \text{с. ф.} \quad (10)$$

Затем в исправленные на рассеяние воздухом и собственный фон значения интенсивности рассеяния  $I(s)$  вводятся поправки на поляризацию и поглощение [9]. В экваториальной геометрии исследований при установке кристалла-монокроматора в падающих лучах поляризационный фактор имеет вид:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha_1 \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha_1}, \quad (11)$$

Множитель поглощения  $A(2\theta)$  для тонких образцов в случае геометрии на отражение имеет вид:

$$A(2\theta) = \frac{1}{2\mu_m \rho} \left( 1 - \exp\left(\frac{-2\mu_m \rho \cdot t}{\sin \theta}\right) \right), \quad (12)$$

в случае геометрии на прохождение

$$A(2\theta) = \frac{t}{\cos \theta} \exp\left(\frac{-\mu_m \rho \cdot t}{\cos \theta}\right). \quad (13)$$

Интенсивность рассеяния с поправкой на рассеяние воздухом с. ф., поглощение и поляризацию ( $I'(s)$ ) записывается в виде:

$$I'(s) = I(s)/P(2\theta)/A(2\theta). \quad (14)$$

Массовые коэффициенты поглощения  $\mu_m$  для всех элементов периодической системы и различных типов излучений приводятся в таблицах [16]. Для многокомпонентных материалов  $\mu_m$  рассчитывают следующим образом: если состав материала задан в весовых процентах, т. е. элемент А по весу составляет  $x_1$  %, элемент В –  $x_2$  % и т. д. от общего веса элементов, входящих в формульную единицу, то

$$\mu_m^{MH} = \mu_m^A \cdot x_1 + \mu_m^B \cdot x_2 + \dots, \quad (15)$$

где  $\mu_m^{MH}$ ,  $\mu_m^A$ ,  $\mu_m^B$  – коэффициенты массового поглощения исследуемого материала и его компонентов соответственно.

Если известен атомный состав вещества:  $y_1$ ,  $y_2$  – числа атомов элементов А, В и т. д. или доли количества атомов А, В и т. д. от полного числа атомов в соединении, то:

$$\mu_m^{MH} = \frac{\mu_m^A \cdot y_1 \cdot (A.v.)_A + \mu_m^B \cdot y_2 \cdot (A.v.)_B + \dots}{y_1 \cdot (A.v.)_A + y_2 \cdot (A.v.)_B + \dots}, \quad (16)$$

где  $(A.v.)_A$ ,  $(A.v.)_B$  – атомные веса элементов А, В [9].

Перевод в электронные единицы на формульную единицу исследуемого материала наиболее корректно осуществляется путем нормировки методами Круг – Моэ – Нормана и Уоррена [9].

По Уоррену, коэффициент нормировки  $K_0$  рассчитывается как

$$K_0 = \frac{\sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} \sum_j [f_j^2(s) + I_{kj}(s)] s^2 \exp(-\alpha_1^2 s^2) g^{-2}}{\sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} I'(s) s^2 \exp(-\alpha_1^2 s^2) g^{-2}}. \quad (17)$$

$I_{kj}(s)$  – интенсивность некогерентного (комптоновского) рассеяния  $j$ -м атомом с учетом релятивистской поправки  $B^{-3}$ :  $I_{kj}(s) = I_{k0j}(s)B^{-3}$ ;  $I_{k0j}(s)$  – табличные значения интенсивности комптоновского рассеяния. Атомный фактор  $f_j^2(s)$  определяется через табличные значения функции атомного рассеяния  $f_{j0}(s)$  и поправки на аномальную дисперсию  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$ :

$$f_j^2(s) = [f_{j0}(s) + \Delta f']^2 + \Delta f'^2. \quad (18)$$

Коэффициент затухания  $\alpha$  равен 0,1. Значения  $f_{j0}(s)$ ,  $I_{kj}(s)$ ,  $B^{-3}$ ,  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  приведены в [10] в виде таблиц.

Исправленная на комптоновское рассеяние интенсивность  $I_0(s)$  в электронных единицах на единицу состава равна:

$$I_0(s) = \Gamma'(s)K_0 - \sum_j I_{kj}(s). \quad (19)$$

Распределение интенсивности осциллирует около плавно спадающей с возрастанием длины дифракционного вектора  $s$  кривой  $I_n(s) = \sum_j f_j^2(s)$ . Функцию  $I_n(s)$  называют кривой независимого

рассеяния: так рассеивал бы исследуемый материал, если бы не было корреляции в расположении образующих его частиц.

Разность кривых  $I_0(s)$  и  $I_n(s)$  дает интерференционную функцию рассеяния  $i(s)$ :

$$i(s) = I_0(s) - \sum_{j=1}^M f_j^2, \quad (20)$$

характеризующую интерференционные эффекты, возникающие при рассеянии рентгеновских лучей некристаллическими материалами с близким порядком в расположении атомов.

Обозначив

$$H(s) = s \cdot i(s) \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s), \quad (21)$$

выражение (6) можно переписать в виде:

$$D(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j + \int_0^{s_{\max}} H(s) \sin(sr) ds \quad (22)$$

Подынтегральная функция  $H(s)$  представляет собой  $s$ -взвешенную интерференционную функцию рассеяния.

Радиальная функция распределения рассчитывается по формуле

$$W(r) = D(r) / (2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j). \quad (23)$$

Задавая в первом приближении радиусы координационных сфер  $r_{ij}$  как положения максимумов кривой  $D(r)$  и подбирая размытия  $\sigma_{ij}$ , координационные числа  $N_{ij}$  можно найти методом наименьших

квадратов (МНК) [9]. Точность расчетов  $N_{ij}$ ,  $r_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  из экспериментальных  $D(r)$  не зависит от несколько произвольно выбираемых факторов  $g(s)$  и  $\exp(-\alpha^2 s^2)$ , поскольку они присутствуют и в левой, и в правой частях уравнения (8). Кроме того, тождественность пределов интегрирования в  $P'_{ij}(r)$  [формула (3)] и в  $D(r)$  (формула (22)) позволяет практически исключить влияние обрыва экспериментальных кривых распределения интенсивности на рассчитываемые значения радиусов координационных сфер  $r_{ij}$  и координационных чисел  $N_{ij}$  [9].

В дальнейшем в качестве исходных значений радиусов координационных сфер задаются величины  $r_{ij}$ , рассчитанные для кристаллических модификаций исследуемого материала. Затем уточняются  $r_{ij}$ , а  $\sigma_{ij}$  подбираются методом последовательных приближений.

Таким образом, анализ рассчитанной из экспериментально измеренных интенсивностей рассеяния кривой распределения парных функций не является тривиальной задачей исследований.

Совокупность полученных характеристик ближнего порядка ( $N_{ij}$ ,  $r_{ij}$  и  $\sigma_{ij}$ ) должна быть проанализирована на достоверность, причем в первую очередь необходимо руководствоваться кристаллохимическими соображениями.

Математическим критерием достоверности служит величина  $q$ , характеризующая степень несовпадения экспериментальной кривой  $D(r)$ , рассчитанной по формуле (20), и  $D_{\text{МНК}}(r)$ , рассчитанной по полученному набору  $N_{ij}$ ,  $r_{ij}$  и  $\sigma_{ij}$ .

Величина  $q$  рассчитывалась следующим образом:

$$q = \sqrt{\frac{\sum_{i=n_{\min}}^{n_{\max}} [D_i(r) - D_{\text{МНК}}(r)]^2}{(n_{\max} - n_{\min})(n_{\max} - n_{\min} - 1)}} \cdot 100\%, \quad (24)$$

целые числа  $n_{\min}$  и  $n_{\max}$  ограничивают область подгонки кривых  $D(r)$  и  $D_{\text{подб}}(r)$  значениями  $r_{\min}$  и  $r_{\max}$ :  $r_{\min}$  соответствует началу первого максимума,  $r_{\max}$  – радиусу последней координационной сферы, для которой производится расчет координационных чисел  $N_{ij}$  МНК.

Степень совпадения  $D_{\text{МНК}}(r)$  и  $D(r)$  оценивается также визуально по графику. При этом разность  $D_i(r) - D_{\text{МНК}}(r)$  должна находиться

в пределах коридора  $\Delta D(r_i)$ , рассчитанного по формуле (25):

$$\Delta D(r_i) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N_3} [D_j(r_i) - D_{cp}(r_i)]^2}{N_3(N_3 - 1)}}, \quad (25)$$

где  $N_3$  – число экспериментальных кривых распределения интенсивности.

Расчеты кривых  $D(r)$  и характеристик ближнего порядка ( $N_{ij}$ ,  $r_{ij}$  и  $\sigma_{ij}$ ) для модифицированных целлюлоз различного происхождения проводились по программам пакета «X-ray», разработанного на КФТТ ПетрГУ и реализованного на ЭВМ. Параллельно с расчетами МНК координационных чисел был реализован расчет  $D(r)$  методом размывания кристаллической решетки. При этом в качестве входных данных 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 размывий  $\sigma_{ij}$  те, которые были подобраны для достижения  $q$ , не более 3–5 %.

На рис. 5.3 приведены нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния, s-взвешенные интерференционные функции  $H(s)$ , сумма парных функций  $D(r)$  и радиальные функции  $W(r)$  для обоих типов мерсеризованных модифицированных целлюлоз. Характер поведения кривых распределения для обеих партий целлюлоз одинаков, но количественное расхождение выходит за пределы погрешности эксперимента.

В работе [17] были получены рентгенограммы тонких пленок низкозамещенной гидроксипропилцеллюлозы, полученных из целлюлозных волокон, регенерированных в водном растворе гидроксида натрия, путем коагуляции их с водным раствором серной кислоты и сульфата натрия.

Качественно вид рентгенограммы, полученной в [17], согласуется с данными на рис. 5.1. Авторы [17] предположили, что сдвиг первого максимума по сравнению с таковым для целлюлозы II свидетельствует о том, что происходит замена гидроксильных групп на гидроксипропил-группы  $OSCH_2CH(OH)CH_3$ , в результате чего возрастает межцепочечное расстояние в направлении  $[1 \bar{1} 0]$ .

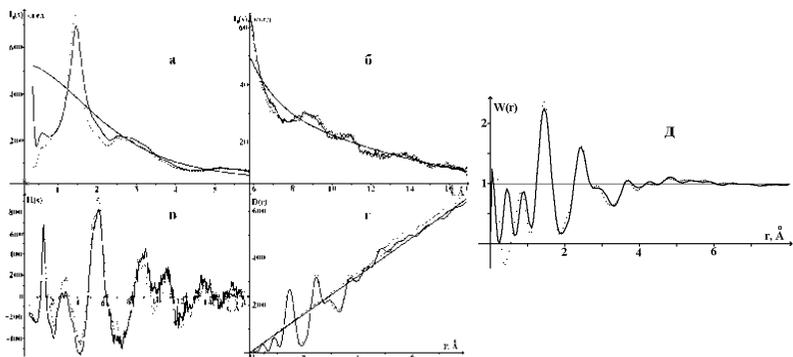


Рис. 5.3. Распределение интенсивности рассеяния (а, б), кривые  $H(s)$  (в),  $D(r)$  (г) и  $W(r)$  (д), рассчитанные из эксперимента для модифицированных целлюлоз. Модификация: эпихлоргидрином в среде бензола —; эпихлоргидрином (порошковая форма) ····

В табл. 5.3 представлены расчеты характеристик ближнего порядка: радиусов  $r_{ij}$  и размытий  $\sigma_{ij}$  координационных сфер и координационных чисел  $N_{ij}$ , из кривых распределения суммы парных функций  $D(r)$ , приведенных на рис. 5.3г для обоих типов мерсеризованных модифицированных целлюлоз. В качестве исходных значений межатомных расстояний использовались данные, рассчитанные для целлюлозы II по значениям координат атомов и периодов решетки, приведенным в работе [8]. В столбце «Пары атомов» первым стоит сорт атомов, находящихся в центре координационной сферы, вторым – сорт атомов, находящихся 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, т. е. считается суммарное координационное число для выбранного сорта пар атомов.

Таблица 5.3

Результаты расчета характеристик ближнего порядка: радиусов  $r_{ij}$  и размытий  $\sigma_{ij}$  координационных сфер, координационных чисел  $N_{ij}$  из экспериментальных кривых  $D(r)$  для модифицированных целлюлоз в сравнении с теоретическими расчетами для целлюлозы II

№ ко- орд. сфе- ры	Пары ато- мов	Целлюлоза II		Модификация эпихлоргидрином в среде бензола, $q = 2,3 \%$			Модификация эпихлоргидрином, $q = 3,5 \%$		
		$\langle r_{ij} \rangle$ , Å	$N_{ij}^{сум}, ат$	$r_{ij}$ , Å	$\sigma_{ij}$ , Å	$N_{ij}, ат$	$r_{ij}, Å$	$\sigma_{ij}, Å$	$N_{ij}, ат$
1	C—O	1,41	1,16	1,43	0,04	$0,8 \pm 0,1$	1,44	0,07	$1,0 \pm 0,1$
2	C—C	1,54	1,67	1,56	0,00	$1,1 \pm 0,1$	1,54	0,06	$0,85 \pm 0,1$
3	C—H	-	-	1,95	0,00	$15 \pm 1$	1,98	0,00	$16 \pm 1$
4	O—O	2,41	3,92	2,43	0,17	$3,0 \pm 0,1$	2,45	0,21	$3,5 \pm 0,1$
	C—O								
	C—C								
5	C—C	2,86	4,28	2,92	0,22	$5,0 \pm 0,1$	2,91	0,11	$3,7 \pm 0,1$
	O—O								
	C—O								
6	C—C	3,29	0,99	3,30	0,20	$3,4 \pm 0,1$	3,30	0,20	$4,6 \pm 0,1$
	O—O								
7	C—C	3,66	4,74	3,66	0,16	$4,4 \pm 0,1$	3,67	0,16	$4,5 \pm 0,1$
	C—O								
	O—O								
8	C—C	3,85	1,02	3,90	0,18	$0,4 \pm 0,1$	3,86	0,20	$0,6 \pm 0,1$
	O—O								
9	C—C	3,96	1,99	4,00	0,17	$3,1 \pm 0,1$	4,00	0,15	$2,6 \pm 0,1$
	C—O								
	O—O								
10	C—O	4,16	2,33	4,20	0,18	$5,4 \pm 0,1$	4,20	0,18	$5,8 \pm 0,1$
	O—O								
11	C—O	4,50	15,6	4,45	0,18	$15 \pm 2$	4,45	0,22	$16 \pm 2$
	C—C								
	O—O								

$$\Delta r_{ij} = \pm 0,01 \text{ Å}, \Delta \sigma_{ij} = \pm 0,01 \text{ Å}$$

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:

$$N_{ij}' = N_{i1j1} \cdot \frac{Z_{i1} Z_{j1}}{Z_i Z_j}, \quad (26)$$

вытекающему из равенства площадей под максимумами кривых распределения парных функций.

Рассмотрим конкретный пример – 4-я сфера в табл. 5.1. В кристалле целлюлозы II близкие расстояния имеют три сорта пар атомов С–С, С–О и О–О (табл. 5.4). Это означает, что площадь под соответствующим максимумом кривой  $D(r)$  ( $S_{г\text{эксп}}$ ) равна сумме вкладов пар атомов С–О с расстоянием между ними, равным 2,408 Å, пар атомов С–С с расстоянием между ними, равным 2,439 Å, и пар атомов О–О с расстоянием между ними, равным 2,33 Å:

$$S_{г\text{эксп}} = \pi(N_{C-O} Z_C Z_O + N_{C-C} Z_C Z_C + N_{O-O} Z_O Z_O). \quad (27)$$

Здесь  $N_{C-O}$ ,  $N_{C-C}$  и  $N_{O-O}$  – средние значения чисел атомов кислорода и углерода на сферах с межатомными расстояниями С–О, С–С и О–О соответственно.  $Z$  – атомные номера соответствующих элементов. Пусть при нахождении МНК координационных чисел из  $D(r)$ , рассчитанной из эксперимента по формуле (22), задается только одно значение радиуса координационной сферы, причем для конкретного (в данном случае С–О) типа пар атомов. В этом случае второе слагаемое выражения (24) необходимо записать в виде  $N'_{C-O} Z_C Z_O$  и найти  $N'_{C-O}$  из условия (26), так как  $N'_{C-O} Z_C Z_O = N_{C-C} Z_C Z_C$ . Аналогично для третьего слагаемого выполняется условие  $N''_{C-O} Z_C Z_O = N_{O-O} Z_O Z_O$ .

Тогда для кристаллов к координационному числу сферы С–О радиусом 2,439 Å ( $N_{C-O} = 1,833$ , табл. 5.4) добавляются еще два слагаемых:  $N'_{C-O} = N_{C-C} Z_C / Z_O$  и  $N''_{C-O} = N_{O-O} Z_O / Z_C$ . Результирующее суммарное координационное число обозначается в таблицах 5.3, 5.4 как  $N_{ij}^{\text{сум}}$ .

Значение радиуса соответствующей сферы С–О рассчитывается

как средневесовое:  $\langle r_{C-O} \rangle = (N'_{C-O}r_{C-O} + N'_{C-O}r_{1C-C} + N''_{C-O}r_{O-O}) / (N_{C-O}^{сум})$ .

Суммарное координационное число  $N_{ij}^{сум}$  и средневесовое значение радиуса соответствующей сферы – это значения, указанные в таблице для пар атомов, выделенных жирным шрифтом. Соответствующие расчеты приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4

Результаты расчета средневесового значения радиуса  $\langle r_{C-O} \rangle$  координационной сферы **C–O** и суммарного координационного числа  $N_{ij}^{сум}$  для 4-й сферы в табл. 5.1 в кристалле целлюлозы II

Пары атомов	$r_{ij}$ , Å	$N_{ij}$ , ат	$N_{ij}'$ , ат	Пары атомов	$\langle r_{C-O} \rangle$ , Å	$N_{C-O}^{сум}$ , ат
C–C	2,439	1,833	C–O 1,38			
C–O	2,408	1,833		<b>C–O</b>	2,41	3,92
O–O	2,333	0,40	C–O 0,71			

В первом столбце табл. 5.3 крупным жирным шрифтом выделены пары атомов, для которых рассчитаны средневесовые значения радиусов координационных сфер  $\langle r_{ij} \rangle$  и суммарные координационные числа  $N_{ij}^{сум}$  в структуре целлюлозы II. Следует отметить, что даже на первых координационных сферах целлюлозы II координационные числа дробные, свидетельствуют о том, что не все атомы углерода в решетке кристалла имеют одно и то же координационное число. На рис. 5.4 приведено элементарное звено целлюлозы (целлобиозный фрагмент).

Рис. 5.4 и табл. 5.5 иллюстрируют тот факт, что в целлобиозном фрагменте четыре атома углерода (C2–C5) имеют по два углеродных и по одному кислородному соседу; один атом C1 имеет одного углеродного и два кислородных соседа, и еще один атом C6 имеет одного углеродного и одного кислородного соседа. В итоге среднее значение координационного числа для атомов углерода  $N_{C-O}$  равно  $7/6 = 1,1666$ , а  $N_{C-C}$  – соответственно  $11/6 = 1,666$ .

Анализ табл. 5.3 показывает, что межатомные расстояния в модифицированных целлюлозах для всех сфер, кроме последней, возрастают по сравнению с таковыми для целлюлозы II. Значения координационных чисел отличаются от координационных чисел для целлюлозы II.

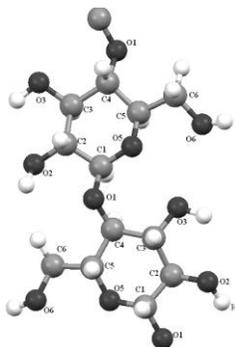


Рис. 5.4. Элементарное звено целлюлозы. Атомы данного сорта, имеющие один и тот же номер, связаны между собой элементами симметрии

Таблица 5.5

Ближайшие соседи базисных атомов углерода

Базисный атом	Соседи			
C1	C2		O1	O5
C2	C1	C3		O2
C3	C2	C4		O3
C4	C3	C5		O1
C5	C4	C6		O5
C6	C5			O6

Кроме того, в структуре модифицированных целлюлоз появляется дополнительная координационная сфера, обозначенная в табл. 5.3 как C–H, радиус которой составляет 1,95–1,98Å. Различие в структуре модифицированных эпихлоргидрином в среде бензола и эпихлоргидрином целлюлоз между собой сводится к различию в значениях координационных чисел.

Полученные результаты вполне закономерны, так как модифицированные целлюлозы отличаются от целлюлозы II появлением R-групп, а между собой – числом этих групп.

В частности, понижение координационного числа на первых сферах С–О и С–С (1, 2 в табл. 5.3) для модифицированных целлюлоз по сравнению с аналогичными данными для целлюлозы II объясняется тем, что при добавлении к целлюлозной цепочке гидроксипропил-групп увеличивается число атомов углерода, имеющих только один углеродный соседний атом и только один кислородный (рис. 5.5).

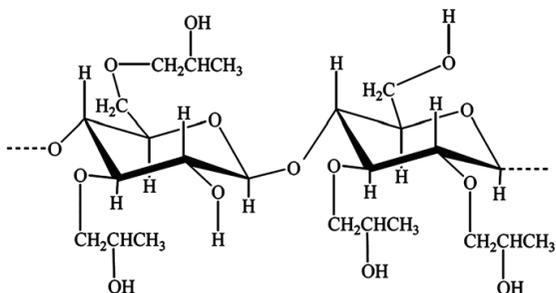


Рис. 5.5. Химическая структурная формула молекулы гидроксипропилцеллюлозы [25]. Полное возможное замещение

Поскольку рассеяние аморфными материалами изотропно, то из эксперимента определяется только характер распределения атомов по координационным сферам, т. е. получается одномерная информация о структуре.

Информацию о пространственном распределении атомов в области упорядочения можно получить путем компьютерного построения атомных конфигураций и сравнения рассчитанных для них кривых распределения  $s$ -взвешенной интерференционной функции  $H(s)$ , функций  $D(r)$  и  $W(r)$  с соответствующими экспериментальными данными.

Построение компьютерных моделей стало практически обязательным этапом изучения структуры материалов, дающих диффузную дифракционную картину [18, 19]. Для решения задач построения моделей макромолекулярных систем успешно применяется комплексный программный продукт HyperChem [20], который позволяет моделировать электронную и атомную структуру сложных молекулярных систем, вплоть до наноразмеров.

HyperChem включает программы, реализующие методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики [21]. Ранее в HyperChem было выполнено моделирование атомной структуры лигнина [19].

В данной работе были построены две модели фрагментов макромолекул гидроксипропилцеллюлозы с различной степенью замещения. Согласно составам 33,9 % и 40,46 % групп –  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ : на десять целлюбиозных фрагментов целлюлозы II приходится 3 и 4 группы  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  соответственно.

После проведения построения трехмерной модели выполнялись расчеты энергии системы и ее равновесной геометрии методом молекулярной механики (ньютоновский метод расчета молекулярных потенциалов) [22].

Известно, что в методе молекулярной механики атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, которые взаимодействуют друг с другом посредством потенциальных полей, задаваемых эмпирически. Потенциальная энергия взаимодействия зависит от длин и углов связей, торсионных углов и нековалентных взаимодействий (в том числе сил Ван-дер-Ваальса, электростатических взаимодействий и водородных связей). В этих расчетах силы, действующие на атомы, представляются в виде функций координат атомов.

В рамках молекулярно-механического метода для расчета была выбрана потенциальная функция MM+. Данный модельный потенциал разрабатывался специально для органических молекул. Он учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы, и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи. Нековалентные электростатические взаимодействия рассчитывались с использованием взаимодействий дипольного типа. Минимальное расстояние, в пределах которого действует нековалентная связь, устанавливалось эквивалентным случаем расчета системы в вакууме.

Затем была произведена оптимизация конфигурации системы посредством минимизации энергии. Расчет оптимальной структуры всей системы, при которой полная энергия и ее градиент

минимальны, проводился наиболее предпочтительным методом молекулярной механики – Полака-Рибьера [20].

В данном методе использовался классический подход к вычислению равновесной геометрии молекулы, а также был реализован алгоритм «сопряженных градиентов» (или локальной оптимизации), т. е. минимизация энергии заданной системы атомов происходила за конечное число шагов.

Построение модели молекулы гидроксипропилцеллюлозы с различной степенью замещения производилось в соответствии с химической структурой молекулы (рис. 5.5), приведенной в литературе [23–25].

Построение в программе HyperChem выполняли следующим образом: строилась целлюлозная цепочка, состоящая из 10 целлобиозных фрагментов (рис. 6а); в произвольно выбранных гидроксильных группах OH и в CH<sub>2</sub>OH-группах вместо водорода достраивались OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>-группы (так называемые R-группы) с содержанием 33,9 % и 40,46 %, т. е. в среднем на 10 целлобиозных фрагментов молекулы целлюлозы приходилось три и четыре R- или CH<sub>2</sub>R-ветви соответственно (рис. 5.6б – г).

Далее выполнялась геометрическая оптимизация моделей методом Полака-Рибьера (или методом сопряженных градиентов), направление сходимости решения в котором определяется выбором минимума из вычисленного градиента, градиента, сопряженного к нему, и градиента предыдущего шага. Данный метод отличается быстротой сходимости и подходит для всех высокомолекулярных соединений, к которым и относится целлюлоза.

На выходе программа HyperChem поддерживает форматы файлов ряда квантово-химических пакетов и графических химических программ.

После окончания работы программы HyperChem результаты сохранялись в форматах .mol2 – входной файл для программы Mercury [26, 27] и в виде текстового файла достаточно сложной структуры, в котором сохраняется вся информация: координаты атомов, различные периодические условия, данные о вычислительном процессе.

Для полученных моделей в файлы выводились также декартовы координаты всех атомов в ангстремах. Эти файлы имеют самую

простую структуру: каждая строка содержит четыре числа. Первое число – это порядковый номер химического элемента текущего атома, а следующие три числа – это декартовы координаты  $x$ ,  $y$ ,  $z$  данного атома.

На рис. 5.6в, г представлены оптимизированные модели макромолекул гидроксипропилцеллюлозы, состоящие из 10 целлобиозных фрагментов. Визуализация моделей выполнялась в программе Mercury.

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

Таким образом, модели гидроксипропилцеллюлозы с различной степенью замещения на первом этапе строились как система хаотически ориентированных в пространстве оптимизированных цепочек, представленных на рис. 5.6в, г: на 10 целлобиозных фрагментов 3 и 4 – R-группы соответственно.

Кривые распределения интенсивности рассеяния для построенных моделей гидроксипропилцеллюлозы рассчитывались методом Дебая по формуле (28):

$$I(s) = \frac{1}{N_{\phi}} \left[ \sum_{i=1}^N f_i^2 + 2 \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{2} \cdot [f_i f_j^* + f_i^* f_j] \cdot \frac{\sin(s \cdot r_{ij})}{s \cdot r_{ij}} \exp(-0.5\sigma_{ij}^2 s^2) \right], \quad (24)$$

где  $f_i$ ,  $f_j$  – функции атомного рассеяния  $i$ -го и  $j$ -го атомов,  $N$  – число атомов в рассматриваемой конфигурации,  $\sigma_{ij}$  – дисперсия межатомных расстояний относительно среднего значения  $r_{ij}$ ,  $N_{\phi}$  – число формульных единиц в конфигурации.

Расчет в рамках модели Дебая дает распределение интенсивности рассеяния материалами, состоящими из беспорядочно ориентированных кластеров, следовательно, в данной модели гидроксипропилцеллюлоза рассматривается как система хаотически ориентированных цепочек, составленных из 10 целлобиозных фрагментов с 3 и 4 R-группами соответственно.

Из значений интенсивности рассеяния  $I(s)$ , рассчитанных для моделей по формуле (24), рассчитывались функции  $H(s)$  (формула 21),  $D(r)$  (формула 22). Результаты расчета представлены на рис. 5.6.

Следует отметить, что расчет функции  $W(r)$  для компьютерной модели отличается от такового по формуле (23). Малый размер модели приводит к тому, что средняя электронная плотность уменьшается от центра к краю модели. В результате рассчитанные для них функции  $D(r)$  осциллируют не около прямой линии (рис. 5.3в, г), как это имеет место в реальном материале бесконечно-го размера, а около параболической функции  $D_0(r)$  (рис. 5.7б, д). Функция  $D_0(r)$  рассчитывается по формуле (24) из распределения интенсивности малоуглового рассеяния (область до  $1\text{ \AA}^{-1}$ ) кривой  $I(s)$  для модели. Функция  $W(r)$  для моделей – это отношение  $D(r)$  к  $D_0(r)$ . Тем самым исключаются различия средних электронных плотностей модели и реального образца и влияние этого различия на положения максимумов.

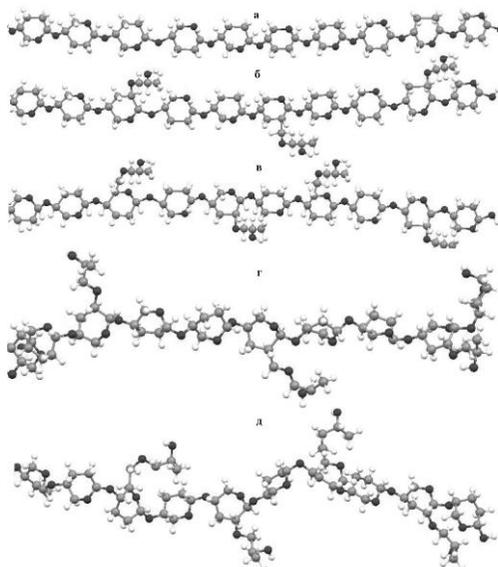


Рис. 5.6. Модели фрагмента макромолекулы гидроксипропилцеллюлозы, состоящие из 10 целлюбиозных фрагментов. Неоптимизированные модели: а – целлюлозная цепочка; б – 3 R-группы (33,9 %); в – 4 R-группы (40,46 %) на 10 целлюбиозных фрагментах целлюлозы; г, д – две последние цепочки после оптимизации

Критерием степени реальности компьютерной модели атомного строения для описания расположения атомов в области ближнего упорядочения является степень совпадения функций  $H(s)$  и  $W(r)$  модели и образца и рассчитанных из кривой распределения парных функций  $D(r)$  значений радиусов координационных сфер [28].

На рис. 5.7 сравниваются кривые распределения  $s$ -взвешенной интерференционной функции  $H(s)$  и суммы парных функций  $D(r)$ , рассчитанные из эксперимента, с соответствующими данными, рассчитанными по формуле (24) для оптимизированных моделей, состоящих из 10 целлюбиозных фрагментов.

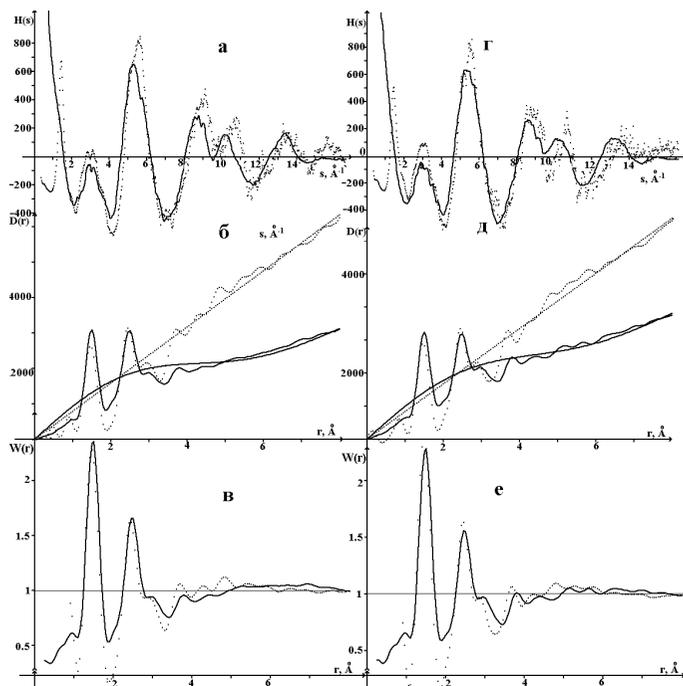


Рис. 5.7. Кривые  $H(s)$  (а, г),  $D(r)$  (б, д) и  $W(r)$  (в, е), рассчитанные из эксперимента для модифицированных целлюлоз  $\cdots$  и для моделей из 10 целлюбиозных фрагментов  $\text{—}$ . Модификация: эпихлоргидрином в среде бензола и соответствующие кривые для модели с 3 R-группами (а, б, в), эпихлоргидрином (порошковая форма) и соответствующие кривые для модели с 4 R-группами (г, д, е)

Из анализа рис. 5.7 следует, что качественно ход кривых  $H(s)$  для образцов и моделей подобен, но есть существенные различия в деталях. В частности, на кривых  $H(s)$ , рассчитанных для моделей, отсутствует первый максимум, наблюдающийся на соответствующих экспериментальных кривых.

Увеличивая размер цепочки в 2, 4, 6, 8 и 10 раз, получили после оптимизации зигзагообразно изогнутые конфигурации атомов (рис. 5.8). В области первого максимума экспериментальной кривой на кривой  $H(s)$ , рассчитанной для модельной конфигурации атомов, появляется перегиб, который слабо меняется с увеличением длины цепочек. По-видимому, появление перегиба на  $H(s)$  для модели обусловлено именно зигзагообразным искажением цепочек, поскольку положение первого максимума на экспериментальной кривой  $H(s)$  приблизительно соответствует межатомным расстояниям порядка  $5 \text{ \AA}$ .

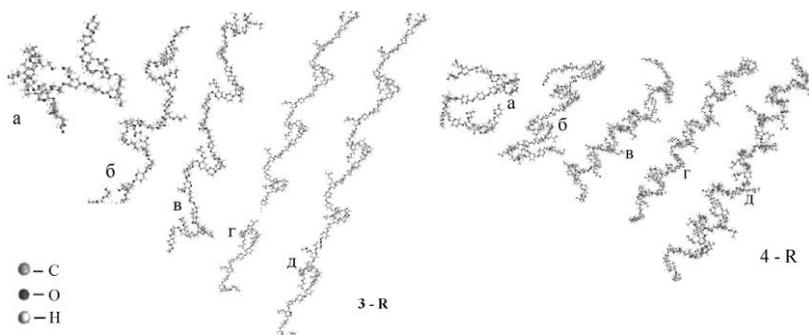


Рис. 5.8. Молекулы гидроксипропилцеллюлозы, состоящие из 20 (а), 40 (б), 60 (в), 80 (г) и 100 (д) целлобиозных фрагментов со степенью замещения 33,9 % (3-R) и 40,46 % (4-R)

На рис. 5.9 сравниваются кривые распределения  $s$ -взвешенной интерференционной функции  $H(s)$  и суммы парных функций  $D(r)$ , рассчитанные из эксперимента, с соответствующими данными для оптимизированных моделей, состоящих из 100 целлобиозных фрагментов.

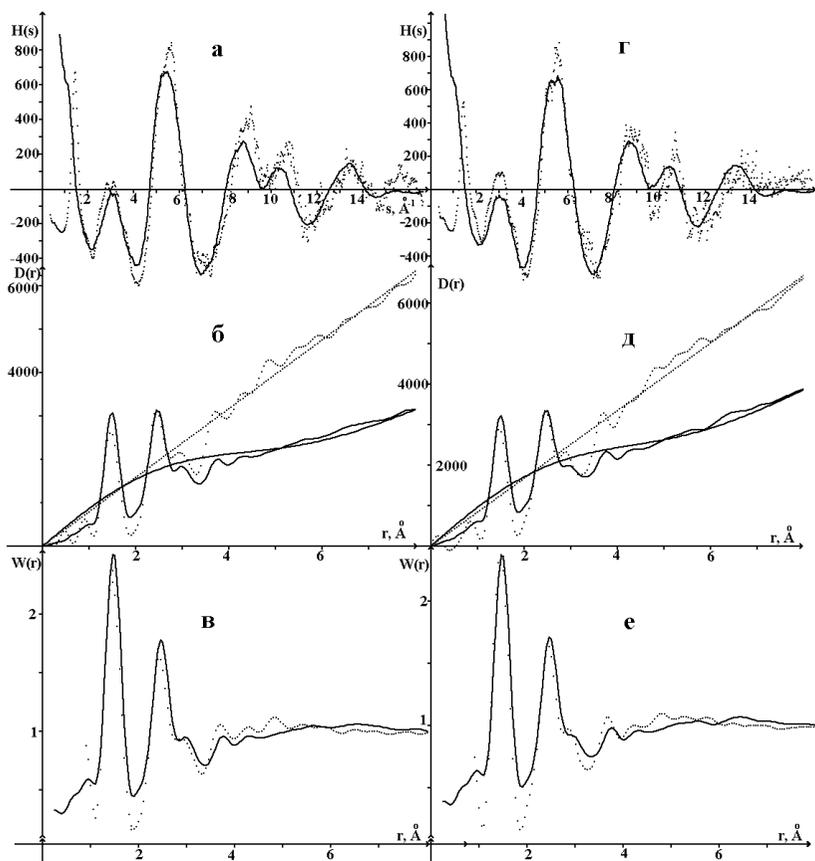


Рис. 5.9. Кривые  $H(s)$  (а, г),  $D(r)$  (б, д) и  $W(r)$  (в, е), рассчитанные из эксперимента для модифицированных целлюлоз  $\cdots$  и для моделей из 100 целлюбиозных фрагментов  $\text{—}$ . Модификация: эпихлоргидрином в среде бензола (а, б, в); эпихлоргидрином (порошковая форма) (г, д, е)

Сравнивая данные, приведенные на рис. 5.7 и 5.9, видим, что в области первого максимума на кривых  $H(s)$  появляется перегиб, что приближает рассчитанные для моделей из 100 целлюбиозных фрагментов кривые  $H(s)$  к экспериментальным. На несколько процентов улучшается также совпадение

экспериментальных и рассчитанных кривых  $H(s)$  в целом. Тем не менее различие остается достаточно большим.

На кривых  $W(r)$  положения максимумов, характеризующие межатомные расстояния моделей и реальных объектов, практически одинаковы. Из кривых распределения парных функций для моделей были рассчитаны значения радиусов и размытий координационных сфер и координационные числа. Результаты расчета приведены в табл. 5.6.

Из анализа данных табл. 5.6 следует, что значения радиусов координационных сфер для образцов и построенных для них моделей практически совпадают. Различие в значениях координационных чисел выходит за пределы ошибки эксперимента и расчета. Расхождение в координационных числах обусловлено малыми размерами рассматриваемой модели. В дальнейшем планируется в первую очередь построить модель, содержащую две и более целлюлозных цепочек.

Таким образом, модификация мерсеризованной целлюлозы эпихлоргидрином и эпихлоргидрином в среде бензола приводит к образованию гидроксипропилцеллюлозы с различной степенью замещения, находящейся в аморфном состоянии.

Модель хаотически ориентированных одиночных целлюлозных цепочек, состоящих из 5 целлобиозных фрагментов с присоединенными к ним гидроксипропил-группами, не обеспечивает выполнения одного из критериев: совпадения кривых распределения  $s$ -взвешенных интерференционных функций  $H(s)$ . Увеличение длины цепочки в 10 раз приводит к улучшению совпадения  $H(s)$  образца и модели всего на несколько процентов. Это означает, что на данном этапе для построения адекватной модели целесообразнее увеличить объем модели, не увеличивая длину цепочек. В пользу последнего утверждения свидетельствует также тот факт, что появление перегиба на кривой  $H(s)$  в области первого максимума связано с тем, что цепочки становятся зигзагообразными.

Таблица 5.6

Результаты расчета характеристик ближнего порядка (радиусов координационных сфер  $r_{ij}$ , координационных чисел  $N_{ij}$ ) для целлюлозы, модифицированной эпихлоргидрином, в сравнении с соответствующими данными для моделей гидроксипропилцеллюлозы из 100 целлюбиозных фрагментов

№ коорд. сферы	Пары атомов	Модификация эпихлоргидрином в среде бензола $q = 2,3 \%$			Модель 3-R 33,9 % R-групп		
		$r_{ij}, \text{Å}$	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат}$
1	C-O	1,43	0,04	$0,8 \pm 0,1$	1,43	0,10	$0,8 \pm 0,1$
2	C-C	1,56	0,00	$1,1 \pm 0,1$	1,55	0,03	$1,6 \pm 0,1$
3	C-H	1,95	0,00	$15 \pm 1$	2,00	0,10	$26 \pm 1$
4	C-O	2,43	0,17	$3,0 \pm 0,1$	2,46	0,15	$2,6 \pm 0,1$
5	O-O	2,92	0,22	$5,0 \pm 0,1$	2,92	0,20	$3,2 \pm 0,1$
6	O-O	3,30	0,20	$3,4 \pm 0,1$	3,30	0,20	$3,1 \pm 0,1$
7	C-O	3,66	0,16	$4,4 \pm 0,1$	3,66	0,16	$2,3 \pm 0,1$
8	C-C	3,90	0,18	$0,4 \pm 0,1$	3,90	0,18	$4,5 \pm 0,5$
9	C-O	4,00	0,17	$3,1 \pm 0,1$	4,00	0,17	$0,5 \pm 0,2$
10	O-O	4,20	0,18	$5,4 \pm 0,1$	4,20	0,18	$4,5 \pm 0,2$
11	C-C	4,45	0,18	$15 \pm 2$	4,45	0,18	$7,5 \pm 0,2$
№ коорд. сферы	Пары атомов	Модификация эпихлоргидрином $q = 2,0 \%$			Модель 4-R 40,46 % R-групп		
		$r_{ij}, \text{Å}$	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат}$
1	C-O	1,44	0,07	$1,0 \pm 0,1$	1,45	0,11	$0,8 \pm 0,1$
2	C-C	1,54	0,06	$0,8 \pm 0,1$	1,54	0,00	$1,5 \pm 0,1$
3	C-H	1,98	0,00	$16 \pm 1$	1,85	0,00	$26 \pm 1$
4	C-O	2,45	0,21	$3,5 \pm 0,1$	2,47	0,20	$3,2 \pm 0,1$
5	O-O	2,91	0,11	$3,7 \pm 0,1$	2,93	0,12	$2,9 \pm 0,1$
6	O-O	3,30	0,20	$4,6 \pm 0,1$	3,30	0,20	$4,2 \pm 0,1$
7	C-O	3,67	0,16	$4,5 \pm 0,1$	3,66	0,16	$2,4 \pm 0,1$
8	C-C	3,86	0,20	$0,6 \pm 0,1$	3,86	0,20	$5,2 \pm 0,5$
9	C-O	4,00	0,15	$2,6 \pm 0,1$	4,00	0,15	$0,9 \pm 0,2$
10	O-O	4,20	0,18	$5,8 \pm 0,1$	4,20	0,18	$4,6 \pm 0,2$
11	C-C	4,45	0,22	$16 \pm 2$	4,45	0,20	$9,7 \pm 0,2$

## Благодарности

Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории химии растительных полимеров Института химии Коми НЦ УрО РАН за предоставление образцов.

## Список литературы

1. *Байклз Н., Сегал Л.* Целлюлоза и ее производные. Москва: Мир, 1974. 499 с.
2. *Репина Л. А., Петров А. И., Петров В. А.* Термомеханические свойства гидроксипропилцеллюлозы: Материалы XIII международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов. Казань, 2009. 328 с.
3. Klucel – hydroxypropylcellulose: Physical and Chemical Properties // Wilmington, Delaware: Hercules Ins. 2001. P. 2–22.
4. Low-Substituted Hydroxypropyl Cellulose NF. L-HPC-Functional Disintegrant // Cellulose & Pharmaceutical Excipients Department. Japan. 2005. P. 23.
5. *Бытенский, В. Я., Кузнецова Е. П.* Производство эфиров целлюлозы. Ленинград: Химия, 1979. 150 с.
6. *Reddy K. S., Prabhakar M. N., Babu P. K., Venkatesulu G., Rao U. S. K., Rao K. C., Subha M. C. S.* Miscibility Studies of Hydroxypropyl Cellulose/Poly(Ethylene Glycol) in Dilute Solutions and Solid State // International Journal of Carbohydrate Chemistry. 2012. P. 9.
7. *Мелех Н. В., Алешина Л. А.* Структура порошковой целлюлозы II // Химия растительного сырья. 2010. № 3. С. 191–192.
8. *Мелех Н. В., Алешина Л. А.* Применение метода Ритвельда к уточнению структуры порошковой мерсеризованной целлюлозы // Естественные и технические науки. 2011. № 3. С. 37–43.
9. *Алешина Л. А., Фофанов А. Д.* Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск, 1987. С. 88.
10. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. Москва: Высшая школа, 1980. 328 с.
11. *Warren B. E.* X-ray diffraction. Mass., 1969.

12. *Уоррен Б. Е.* Рентгеновское исследование структуры стекол // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 7. С. 1264–1270.
13. *Mozzi R. L., Warren B. E.* The Structure of Vitreous SiO<sub>2</sub> // J. Appl. cryst. 1969. Vol. 2. № 1. P. 164–170.
14. *Mozzi R. L., Warren B. E.* The Structure of Vitreous Boron Oxide // J. Appl. cryst. 1970. Vol. 3. № 2. P. 251–358.
15. *Алешина Л. А., Луговская Л. А., Фофанов А. Д., Глазкова С. В., Подойникова М. В.* Анализ структурного состояния целлюлозы на основе представлений об ее аморфном строении // Исследовано в России. 2003. Т. 6. С. 299–308. [Электронный ресурс]. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/029.pdf> (Дата обращения 23.01.2014).
16. International Tables for X-ray Crystallography. Birmingham: The Kynoch Press, 1962. Vol. 3.
17. *Kiyose M., Yamamoto E., Yamane Ch, Midorikawa T., Takahashi T.* Structure and Properties of Low-Substituted Hydroxypropylcellulose Films and Fibers Regenerated from Aqueous Sodium Hydroxide Solution // Polymer Journal. 2007. Vol. 39. P. 703–711.
18. *Алешина Л. А., Логинов Д. В., Фофанов А. Д., Кютт Р. Н.* Кластерная структура нанопористого углерода, полученного из карбида кремния // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 8. С. 1651–1658.
19. *Алешина Л. А., Мелех Н. В.* Моделирование атомной структуры лигнина // Исследовано в России. 2008. 57. С. 647–652. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2008/057.pdf> (Дата обращения 23.01.2014).
20. *Резников А. А., Шапошиников В. А.* Математическое моделирование структуры соединений с помощью пакета программ HyperChem 7.5: Учебно-метод. пособие. Воронеж, 2006. 43 с.
21. *Соловьев М. Е., Соловьев М. М.* Компьютерная химия. Москва: СОЛОН-Пресс, 2005. 536 с.
22. *Аминова Р. М.* Полуэмпирические и неэмпирические методы теоретической интерпретации химических сдвигов. Казань, 2002. 50 с.
23. *Evtmenenko G., Yu C.-J., Kewalramani S., Dutta P.* Structural reorganization in films cellulose derivatives in the presents of colloidal particles // Polymer. 2004. Vol. 45. P. 6269–6273.

24. Okrasa L., Boiteux G., Ulanski J., Seytre G. Molecular relaxation in anisotropic composites based on (hydroxypropyl)cellulose and acrylic polymer // *Polymer*. 2001. Vol. 42 . P. 3817–3825.

25. Li H., X. G. Shen, D. Gong, Wang Compatibility studies with blends based on hydroxypropylcellulose and polyacrylonitrile // *Carbohydrate Polymers*. 2008. Vol. 73. P. 191–200.

26. Macrae C. F., Edgington P. R., P. E. McCabe, G. P. Pidcock, R. Shields, M. Taylor, Towler and J. van de Streek Mercury: visualization and analysis of crystal structures // *J. Appl. Cryst.* 2006. Vol. 39. P. 453–457.

27. 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 and P. A. Wood, Mercury CSD 2.0 – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures // *J. Appl. Cryst.* 2008. Vol. 41. P. 466–470.

28. Фофанов А. Д. Структура и ближний порядок в кислород- и углерод-содержащих системах с особыми свойствами: Дис. д-ра физ.-мат. наук / МГУ. Москва, 1998. 343 с.

## Глава 6

### **Люминесцентные свойства композитного материала, образованного наночастицами кремния, внедренными в матрицу наноцеллюлозы**

Роль и значение нанокompозитного материала, являющегося объектом исследования, следует рассматривать в общей канве изучения органо-неорганических композитов. Достаточно обширным является направление синтеза материалов на основе полимерных макромолекул с металлическими наночастицами или соединениями [1, 2]. Основной функцией использования полимерной матрицы в этом случае является защита наночастиц от воздействия внешней среды с формированием между частицей и матрицей различных видов межатомного взаимодействия. В контексте изучения оптических свойств (связанных не только с наноплазмоникой) нередки работы по исследованию полимерных матриц, содержащих наночастицы полупроводников, и в том числе нано-Si [3–5]. В преобладающем большинстве исследования композитов на основе молекул целлюлозы ориентируются на получение материалов, как правило, с интересными механическими либо термическими свойствами [6, 7]. Однако учитывая, что целлюлоза является наиболее широко распространенным и естественно возобновляемым полимером с уникальным набором свойств [8], традиционная канва применений этого материала может быть расширена исследованиями специфических оптических и электрофизических свойств ее композитов [9]. В качестве свидетельства интересной перспективы использования целлюлозы в микро- и наноэлектронике можно привести работы [10–12], связанные с разработками «бумажного транзистора», «бумажного элемента памяти» и «бумажного дисплея».

Данная работа дополняет и обобщает ряд экспериментальных результатов и идей, высказанных авторами в [13–16]. Определенная новизна результатов исследований и связанная с ней сложность интерпретации люминесцентных и электрофизических свойств композита «кремний – целлюлоза» хорошо объяснима: считается, что целлюлоза и кремний являются оптически «мертвыми» субстанциями, не способными к эффективной люминесценции. Также общеизвестно, что целлюлоза – хороший диэлектрик. Однако такой общий подход не учитывает ряд специфических особенностей, хорошо проявляющих себя в исследуемом материале.

В частности, начало широким исследованиям видимой люминесценции кремния в наноструктурированном состоянии положила работа [17], в которой, как и во многих последовавших за ней публикациях, свечение пористого кремния было проинтерпретировано как квантово-размерный эффект. Нарушение пространственной периодичности кристаллической решетки в пористом слое и ограничение движения носителей заряда хотя бы в одном из пространственных направлений трансформируют структуру энергетических зон для электронов и дырок. При этом собственные значения энергии будут являться функциями размера наноструктуры для любого направления движения заряженной частицы. Изменение энергетической структуры в наноразмерных Si-кластерах существенно увеличивает вероятность и энергию излучательных переходов. Люминесценция монокристаллического кремния (непрямозонный полупроводник) имеет квантовый выход  $\sim 10^{-4}$  %, тогда как при аналогичном уровне фотовозбуждения квантовый выход люминесценции пористого кремния уже составляет единицы процентов, при этом энергия люминесцентных квантов определяется размером кремниевых наночастиц либо квантовых проволок.

Перспективы использования светоизлучающего пористого кремния почти сразу же омрачились низкой стабильностью его люминесценции на воздухе [18]. В последующих работах (как малая часть, [19–21]) было показано, что эффективность излучательной рекомбинации кремниевого кластера тем выше, чем меньше оборванных связей на его поверхности

(т. е. чем выше качество пассивации кремниевой поверхности). Однородная водородная пассивация поверхности кремниевых частиц обеспечивала высокий квантовый выход люминесценции, а воздействие окислителей приводило сначала к частичной потере водородной пассивации (что влекло за собой появление дополнительных энергетических уровней, ответственных за канал поверхностной безызлучательной рекомбинации), а затем к росту оксидного слоя, что делало тушение люминесценции необратимым. Достаточно обоснована и точка зрения о том, что при возбуждении свечения в пористом кремнии на воздухе генерируется синглетный кислород, инициирующий самоокисление кремниевой поверхности [22]. В случае сильно окисленных кремниевых кристаллитов эффект фотовысвечивания проявлялся в силу внутрицентральной люминесценции в матрице  $\text{SiO}_2$  и никак не был связан с квантоворазмерными эффектами [23].

В свою очередь, целлюлоза (например, в виде фильтровальной бумаги или МКЦ) часто упоминается как вещество, которое сохраняет высокую квантовую эффективность и обеспечивает длительные времена затухания для ряда высаженных на ней органических люминофоров (например, для различных видов родамина) [24, 25, 3], люминесценция которых обычно характерна для растворов, обедненных активным кислородом. Это также касается случая внедрения в матрицу целлюлозы люминесцирующих наночастиц [3]. В частности, авторы [25] связывают специфическую люминесцентную активность органических люминофоров с целлюлозой как с донором протонов, что формирует полярное окружение для молекул люминофоров, не характерное для других типов подложек. Несмотря на различие в деталях интерпретации, во многих работах по данной тематике делается вывод, что целлюлоза выступает не только связующей «матрицей» для молекул или наночастиц, но играет во многих случаях активную роль, определяемую в первую очередь характером межмолекулярного взаимодействия и процессами адсорбции на наночастицах. Эта роль, в частности, может заключаться в переносе энергии

фотовозбуждения от молекул целлюлозы к искусственно введенным центрам излучательной рекомбинации.

Действие на целлюлозу окислителей приводит, главным образом, к неизбежному окислению спиртовых и карбонильных групп до карбоксильных, что сопровождается деструкцией целлюлозы [26]. Однако связывание кислорода в образующихся при этом низкомолекулярных соединениях является положительным моментом для сохранения водородной пассивации кремниевых наночастиц, что и было взято в качестве отправной точки исследований.

Источником нанокластеров кремния, люминесцирующих в видимой области спектра, был выбран пористый кремний в силу высокой воспроизводимости люминесцентных характеристик при хорошо подобранных параметрах технологии его приготовления и в связи с простотой и удобством переработки пористого слоя. Наиболее известным и широко применяемым на протяжении уже нескольких десятилетий способом приготовления пористого кремния является травление монокристаллической кремниевой пластины в растворе плавиковой кислоты при анодной поляризации пластины и при постоянной плотности тока. Такой способ травления кремния приводит к формированию существенно неоднородных по расположению и структуре пор, но при этом число люминесцирующих кластеров кремния достаточно велико [27]. В нашем случае электролитом служила смесь 48 %-й плавиковой кислоты и изопропилового спирта в соотношении 1:1 об. долей.

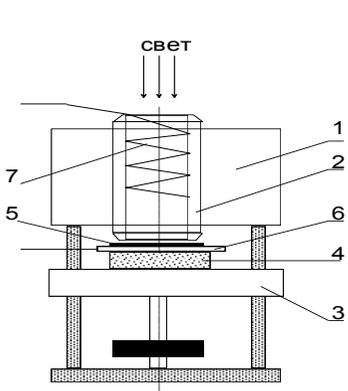
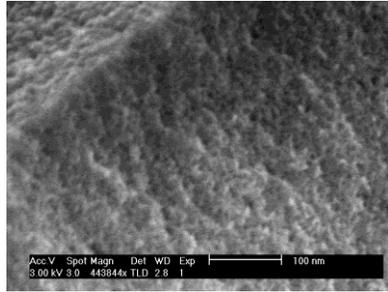
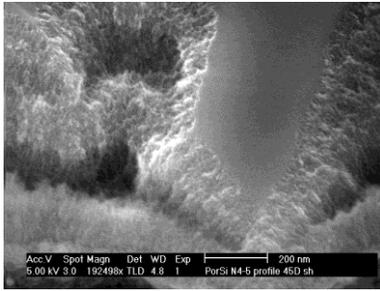
Конструкция электрохимической ячейки для приготовления образцов, а также характерные результаты процесса травления показаны на рис. 6.1. Были использованы Si-пластины ориентации (100) с n- и p-типом проводимости. Средняя пористость полученных образцов составляла ~70 %, толщина пористого слоя ~1,2 мкм. Технология приготовления образцов была нацелена на минимизацию величины оксидной фазы в полученных образцах, что контролировалось с помощью ИК-спектроскопии (пик 1050–1120 см<sup>-1</sup> для валентных Si–O, см. рис. 6.5, кривая 3). Наличие водородной пассивации поверхности кремния в приготовленных образцах было

очевидным в силу существования на ИК-спектрах серии Si–H<sub>x</sub> (x = 1, 2, 3) линий поглощения – сильных валентных в области (2087–2300) см<sup>-1</sup> и слабых деформационных в области (948–980) см<sup>-1</sup> (рис. 6.5; расшифровка линий поглощения пористого кремния хорошо известна и дана, в частности, в [28, 29]). С целью предотвратить прямой контакт кремниевой поверхности с атмосферой промывка, хранение и обработка пористого кремния осуществлялись в изопропиловом спирте. Дистиллированная вода была полностью устранена из технологического процесса, главным образом в связи с гидрофобностью кремниевой поверхности.

При увеличении или уменьшении плотности тока травления максимум люминесцентного пика лишь незначительно смещается в длинноволновую сторону, однако при этом его интенсивность уменьшается более чем на 20 %. Это показывает, что при выборе оптимальных параметров процесса в пористом слое идет преимущественное формирование кристаллитов с узкой дисперсией размеров в области от 2 до 3 нм, для которых вероятность безызлучательных переходов по поверхностным дефектам относительно мала.

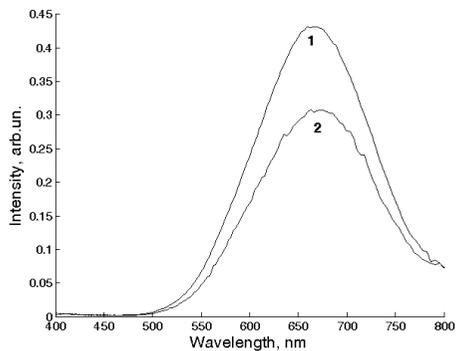
Для приготовления суспензии кремниевых наночастиц применяется механическое разрушение слоя пористого кремния, проводимое в изопропанол. Образующиеся при этом частицы различного размера подвергаются ультразвуковому диспергированию в течение нескольких часов и последующей седиментации. Для формирования композита используются частицы кремния, оставшиеся в коллоидном растворе.

Для приготовления композитного материала на первоначальном этапе исследований нами была предпринята попытка сухого механического размола пористого кремния с внедрением полученного порошка в различные виды нативных целлюлозных волокон. Для проб были взяты образцы хлопковой целлюлозы и целлюлозы лиственных древесных пород. Однако полученные композиты люминесцировали весьма слабо. Кроме того, люминесцентный пик лигнина находится в области высвечивания кристаллов нанокремния, что усложняло люминесцентный анализ.



**а**

**б**



**в**

**г**

Рис. 6.1. а и б – структура пористого кремния, полученного путем травления подложки Si с ориентацией (100) для *n*- и *p*-типа соответственно (РЭМ Philips XL 30); в – электрохимическая ячейка для травления кремния (1 – корпус, 2 – фторопластовый стакан, 3 – прижимная пластина, 4 – эластичная прокладка, 5 – кремниевая пластина, 6 – медный контакт, 7 – платиновая спираль – второй электрод); г – пример спектров фотолуминесценции пористого кремния, полученных при плотностях тока 1–60  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (оптимальный режим), 2–70  $\text{mA}/\text{cm}^2$

В этой связи в качестве исходного материала была использована МКЦ от различных производителей, марки «ч» или «хч». Для достижения эффекта взаимопроникновения

частиц кремния и целлюлозы последняя дополнительно подвергалась различным способам диспергирования, что позволяло достичь субмикронной длины молекулярных цепочек. В частности, для формирования нанокристаллической целлюлозы был использован кислотный гидролиз МКЦ в растворе, содержащем 6 частей дистиллированной воды, 1 часть 38 %-й соляной кислоты и 3 части 98 %-й серной кислоты. Раствор при температуре  $\sim 60$  °С подвергался первичной 30-минутной обработке в ультразвуковой ванне и затем в течение суток периодически сонифицировался. Кислотность полученной суспензии далее уменьшалась разбавлением раствора дистиллированной водой путем последовательных циклов «седиментация целлюлозы – удаление раствора – добавление воды – перемешивание». Процесс повторялся до достижения  $\text{pH} = 4$ . После выпаривания воды при комнатной температуре получалась однородная пленка белого цвета, легко подвергающаяся механическому разрушению. Примененный способ деструкции МКЦ близок к работе [30], хотя, в отличие от цитируемых авторов, в настоящем исследовании была получена более широкая дисперсия размеров частиц целлюлозы в водном растворе (от десятков до нескольких сотен нм), что, возможно, связано с идущими в растворе процессами коагуляции.

Контроль параметров процесса диспергирования осуществлялся с использованием ИК-спектроскопии в соответствии с хорошо известными расшифровками спектров поглощения целлюлозы [31, 32]. Исчезновение или существенная модификация спектра целлюлозы являлись бы показателями критического порога процесса деструкции, однако при выбранных условиях процесса спектр деструктированной МКЦ не имел существенных отличий от спектра исходной МКЦ, за исключением областей, связанных с валентными и деформационными колебаниями C–H-групп. Это позволило предположить, что в образцах, подвергнутых кислотному гидролизу, незначительно уменьшается степень кристалличности. Тем не менее поскольку кристаллическая фаза в такой целлюлозе, как показывают результаты рентгеновского анализа, обычно всегда выше

60 %, в дальнейшем для такого вида целлюлозы нами было предложено название «нанокристаллическая» (НКЦ).

Для устранения возможных артефактов, связанных с наличием в растворе продуктов кислотного гидролиза целлюлозы, мы использовали альтернативный способ получения наноструктурированной целлюлозы – измельчение МКЦ в шаровой мельнице в течение нескольких часов. Результаты ИК-спектроскопии для исходной и размолотой МКЦ приведены на рис. 6.2.

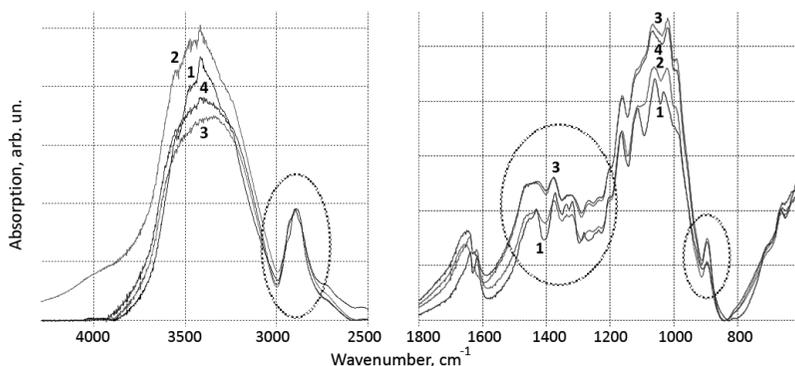


Рис. 6.2. Сравнение ИК-спектров образцов МКЦ в KVg, подвергнутых размолу в шаровой мельнице: 1 – исходная МКЦ, 2 – после 1 ч. размола, 3 – после 3 ч., 4 – после 6 ч. Спектры откорректированы по базовой линии и нормированы на величину пика  $2900\text{ см}^{-1}$

Прослеживается уменьшение кристаллической фазы в целлюлозной массе с увеличением времени размола МКЦ. Из соотношения оптических плотностей полос  $1372\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания C–H) и  $2900\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C–H) для кривых 1 и 4 можно видеть, что аморфная фаза в веществе после 6 ч. помола увеличивается в  $\sim 2$  раза, что также проявляется в усилении полосы поглощения  $900\text{ см}^{-1}$ . Смещения полос поглощения ( $1163\text{ см}^{-1}$ ,  $1429\text{ см}^{-1}$ ), характерного для перехода целлюлозы I в целлюлозу II, не наблюдается. При увеличении времени размола свыше 6 ч. степень кристалличности существенно не изменяется. Полученные результаты

коррелируют с данными рентгеновского анализа и с классическими представлениями [33].

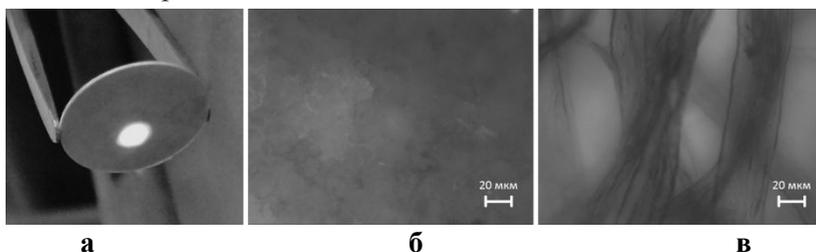
Характерным свойством полученного материала является люминесценция в жёлто-красной области видимого спектра, обусловленная квантоворазмерными эффектами в частицах кремния, стабильность которой при воздействии внешних газофазных окислителей существенно выше, нежели в случае фотовозбуждения кремниевых наночастиц или нанопроволок на воздухе. Наличие достаточно интенсивных пиков свободных гидроксильных групп ( $3200\text{--}3800$ )  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии в порошке целлюлозы связанной воды, однако зависимость интенсивности пика от степени помола не выявлена.

На финишной стадии приготовления нанокompозита готовилась суспензия частиц НКЦ в изопропанолe, которая смешивалась в необходимых концентрациях с коллоидным раствором частиц нано-Si в изопропанолe. После нескольких часов ультразвукового диспергирования смеси происходило выпаривание изопропанолa (все этапы процесса проходили при комнатной температуре). Полученный порошок прессовался в таблетки под давлением 26 МПа (рис. 6.3). При таком давлении плотность таблеток НКЦ составляет  $(1,40 \pm 2)$   $\text{г}/\text{см}^3$ , при этом значения плотности МКЦ и нанокompозита находятся в рамках указанного технологического разброса, обусловленного точностью установки давления.

В упоминаемых ниже экспериментальных исследованиях были также использованы образцы в виде НКЦ-таблеток, на которые наносились капилляром спиртовой коллоидный раствор кремниевых наночастиц (с концентрацией частиц  $\sim 0,2$   $\text{мг}/\text{мл}$ ) либо суспензия нанокompозита. При этом для покрытия поверхности непрозрачным слоем кремниевых наночастиц требовалось  $\sim 80$  итераций.

Фотолюминесценция (ФЛ) композита «нанокремний – наноцеллюлоза», при соотношении соответствующих фракций  $>1$  вес. %, полностью определяется излучательными свойствами кремниевых наночастиц (рис. 6.4б, кривая 1, в сравнении с рис. 6.1г). Представленные на рисунках спектры были сняты

при фотовозбуждении композита излучением He-Cd лазера с длиной волны 325 нм и мощностью 15 мВт, со светофильтром, полностью закрывающим видимую спектральную область. При равном по весу количестве кремния в матрице целлюлозы и в слое пористого кремния интенсивность люминесценции от нанокompозита незначительно превышает интенсивность люминесценции от исходного слоя пористого кремния. Поскольку в желто-красной области собственное свечение целлюлозы отсутствует, данное излучение полностью определяется эффектами квантового ограничения носителей заряда в частицах кремния.



**Рис. 6.3.** Таблетка НКЦ: **а** – внешний вид таблетки нанокompозита, спрессованного из порошка под давлением 26 МПа, люминесцирующей под излучением He-Cd лазера с  $\lambda=325$  нм, **б** – структура поверхности композита в свете люминесцентного излучения (эпи-флуоресцентный микроскоп, диапазон возбуждающего излучения 330–380 нм, диапазон регистрации излучения 400–800 нм). Для сравнения на изображении введена структура фильтровальной бумаги в люминесцентном и в проходящем свете при тех же условиях регистрации изображения

Рассмотрим, как влияют на люминесценцию пористого кремния и композита факторы, связанные с воздействием газофазных окислителей. В качестве удобного для использования и эффективного окислителя был взят газообразный озон (редокс-потенциал 2,07 В, потенциал ионизации при 298 К 12,5 эВ). Активным окислителем в реакции распада озона выступает синглетный кислород  $^1\text{O}_2$  – два нижних электронно-возбужденных состояния кислорода  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  и  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ . Взаимодействие озона с поверхностью кремния (см. [34, 22, 20])

на первой стадии приводит к внедрению кислорода в «боковые» связи кремния, с сохранением исходной водородной пассивации поверхности. Следующий этап связан с увеличением вероятности окисления Si–H-связей, т. е. трансформирование Si–H в Si–OH-связи. При этом увеличение доли кислородного покрытия уменьшает вероятность адсорбции молекулы озона на поверхность кристаллита, поскольку атомы кислорода формируют отталкивающий потенциал для озонной молекулы. Тем не менее, несмотря на замедление скорости окисления, кислород может диффундировать в глубину кремниевой частицы, постепенно разрывая кремниевые связи. В свою очередь, окисление приводит к уменьшению размера кристаллитов, что влечет за собой смещение максимума люминесцентного сигнала в коротковолновую область и существенное уменьшение интенсивности люминесценции. Кроме того, неоднородная пассивация поверхности кремниевых кристаллитов приводит к формированию многочисленных электронных состояний в щели запрещенных энергий, т. е. формирует канал безызлучательной рекомбинации, что также ведет к тушению люминесцентного сигнала. Теоретически подтверждено, что водородные окончания кремниевых связей снижают вероятность «прилипания» озона к поверхности.

На рис. 6.4а приведено свидетельство деградации люминесценции пористого кремния под действием озона, интерпретация механизма которого дана выше. На рис. 6.4б показано, что аналогичное озонное воздействие практически не изменяет люминесцентные свойства нанокompозита «кремний – целлюлоза». Каким образом можно объяснить этот экспериментальный факт?

Для ответа на этот вопрос следует обратиться к представлению [23] о том, что матрица целлюлозы является донором протонов, а молекулы целлюлозы обладают достаточно большим дипольным моментом. Для объяснения «захвата» и «удержания» молекулами целлюлозы кремниевых наночастиц с исходной водородной пассивацией поверхности подойдут любые модели межатомных взаимодействий, включая силы Ван-дер-Ваальса, формирование водородных связей и кулонов-

ское взаимодействие с кремниевой частицей как носителем заряда. Модельные квантово-химические расчеты, проведенные с кремниевой наночастицей, поверхность которой пассивирована водородом и которая расположена вблизи молекул целлюлозы, показывают, что линейные молекулы целлюлозы изгибаются, стремясь приблизиться к кремниевой наночастице. В связи с таким эффектом «обволакивания» вероятность окисления поверхности кремниевых наночастиц при воздействии озона будет уменьшаться, поскольку активному кислороду легче вступать во взаимодействие с самой молекулой целлюлозы и с продуктами ее окисления, нежели проникать в кремниевый кластер для разрыва «боковых» связей кремния: устранить водородную пассивацию кремниевой поверхности в системе, обладающей избытком протонов, практически невозможно. Следовательно, это будет проявляться в увеличении времени стабильно высокого уровня люминесценции кремниевых наночастиц в составе нанокompозита.

Влияет ли на представленную модель стабилизации люминесцентных свойств факт окисления озоном молекул целлюлозы? Известно, что целлюлоза весьма чувствительна к действию окислителей благодаря наличию гидроксильных групп и редуцирующих звеньев. В общем случае озон вступает в реакцию с углеводами путем расщепления гликозидных связей либо посредством окисления спиртовых групп карбонильными и замещением альдегидных групп карбоксильными [35–37]. Озонирование при этом идет в три этапа: формирование карбонильных групп, окисление карбонильных групп в карбоксильные и, наконец, декарбоксилирование, т. е. отщепление карбоксильной группы с формированием молекул  $\text{CO}_2$ . Гидроксильные группы целлюлозы – основной объект для протекания окислительных реакций.

Как известно, карбонильная группа входит в состав многих органических люминофоров с ароматическими кольцами, но, будучи соединенной с пиранозными кольцами целлюлозы, может выступать и в альтернативной роли тушителя люминесценции. Однако, по всей видимости, наличие карбонильных групп никак не влияет на люминесценцию кремниевых наноча-

стиц. В свою очередь, карбоксильные группы являются результатом весьма сильного окисления целлюлозы, при котором структура пиранозного кольца и цельность молекулы целлюлозы могут быть разрушены при обрыве встроенного в кольцо кислорода или при протекании окисления по позициям С2 или С3.

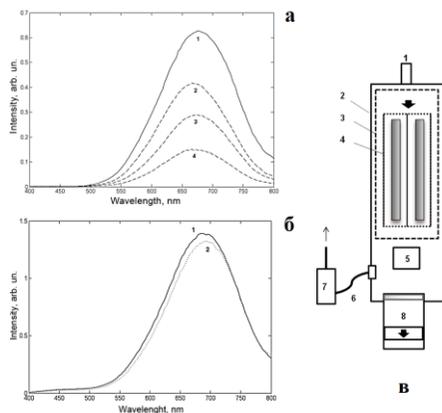


Рис. 6.4. Влияние обработки в озоне на спектры фотолюминесценции: а – пористый кремний: 1 – исходное состояние образца, 2 – после 15 мин. воздействия, 3 – после 45 мин., 4 – после 75 мин.; б – нанопозит: 1 – исходное состояние образца, 2 – после 75 мин. воздействия; в – конструкция озоновой камеры [1 – входной штуцер для воздуха, 2 – герметически закрываемый объем; 3 – место для размещения генератора озона; 4 – УФ лампы Philips TUV-15W либо генератор «Озон-5П» (массовая концентрация озона на выходе не менее  $100 \text{ мг/м}^3$ ); 5 – кювета для образцов для непосредственного воздействия озона; 6 – гибкий шланг для отбора озона; 7 – воздушный компрессор для подачи озона в измерительную камеру; 8 – вытяжная система]

В дополнение к рассмотренным гипотезам следует учитывать, что в структуре композита всегда присутствуют молекулы воды, что делает картину процессов окисления еще более сложной. Однако учитывая, что в общем случае озон не взаимодействует с водой, мы можем рассматривать наличие воды просто как дополнительную преграду, мешающую

синглетному кислороду достичь поверхности кремниевых наночастиц. Также следует отметить, что эффект стабилизации люминесценции проявлялся для образцов композита, в которых наноцеллюлоза была получена как с помощью кислотного гидролиза, так и размолот в шаровой мельнице.

На рис. 6.5 показана сравнительная картина изменений в спектрах ИК-поглощения для нанокомпозита и пористого кремния при одинаковой величине озонового воздействия. В первую очередь следует отметить, что линии поглощения целлюлозы полностью маскируют слабые линии поглощения кремниевых наночастиц, поскольку типичная концентрация кремния в композите составляет единицы весовых процентов.

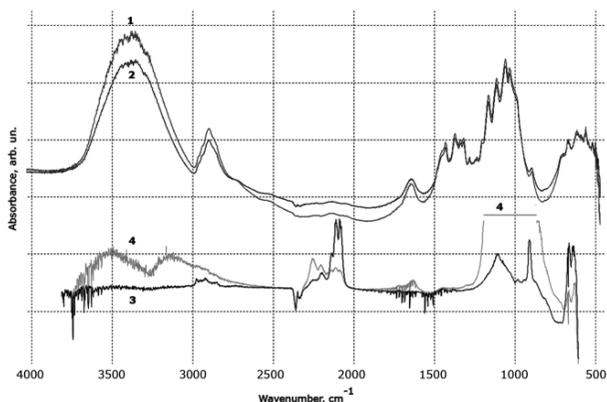


Рис. 6.5. ИК-спектры исследуемых материалов на воздухе (ИК фурье-спектрометр ФТ-801, МСТ-детектор): кривая 1 – таблетка композита, подвергнутая 15-минутному озоновому воздействию; кривая 2 – исходная НКЦ, использованная для приготовления композита; кривая 3 – свежеприготовленный пористый кремний (в контакте с атмосферой); кривая 4 – тот же образец, подвергнутый аналогичному 15-минутному озоновому воздействию.

Масштабный множитель для набора кривых 1–2 и 3–4 различен

Воздействие озона на пористый кремний приводит к ожидаемому и весьма значительному увеличению полосы поглощения валентных Si–O-колебаний ( $1050\text{--}1120$ )  $\text{cm}^{-1}$ , а структура полос Si–H<sub>x</sub> в бескислородных комплексах

(2087, 2116, 2140  $\text{cm}^{-1}$ ) трансформируется в O–H-комплексы (пик 3610  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{O}_x\text{-Si-H}$  (2197 и 2250  $\text{cm}^{-1}$ ). В то же время не наблюдается практически никаких изменений на спектрах поглощения композита при воздействии озона, за исключением малого уменьшения интенсивности пика поглощения свободных OH-групп. И если поглощение на колебаниях водородных связей на поверхности кремниевых кластеров в композите сложно зафиксировать даже в слоях пористого кремния, то наличие мощного пика от кремний-кислородных связей было бы очень легко обнаружить в композите. Однако он полностью отсутствует, что подтверждает высказанную нами гипотезу о существенном уменьшении скорости окисления кремниевых наночастиц, находящихся в контакте с молекулами целлюлозы.

Гораздо более сильное влияние озонового воздействия на интенсивность люминесценции композита было зарегистрировано в экспериментах по послойному нанесению материала на подложку из монокристалла кремния. Толщина каждого наносимого слоя составляла не более 100 нм. Это позволило предположить, что: а) доступ озона к кремниевым наночастицам в тонком слое вещества не заблокирован и б) тушение люминесценции обусловлено причинами, не связанными напрямую с окислением нанокристаллитов. Вторая гипотеза представляется вполне обоснованной, поскольку спустя 15 мин. после озонового воздействия люминесцентная активность материала увеличивается в два раза, достигая 70 % от первоначального уровня.

Исследования спектров ИК-поглощения при послойном нанесении композита проводились в геометрии однократно нарушенного полного внутреннего отражения на воздухе, при этом подложкой служила призма ZnSe. Данная экспериментальная методика позволяла в режиме реального времени отслеживать изменения в характере химических связей, происходящие с композитом, поскольку прямая методика ИК-спектроскопии в геометрии «на пропускание» возможна только с пробами композита, введенными в стекла KBr.

Характерный для целлюлозы спектр поглощения проявляется начиная с первого нанесенного слоя (рис. 6.6), увеличивая

с каждым последующим слоем интенсивность линий 1033, 1057  $\text{см}^{-1}$  (С–О-связи в различных группах), 1107  $\text{см}^{-1}$  (валентное колебание глюкопиранозного кольца), 1160  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания моста С–О–С). Весьма показательна разница между кривыми 4 и 5, связанная с воздействием потока озона на НПВО-призму с нанесенным наноккомпозитом. Рост максимума при 1100  $\text{см}^{-1}$  ожидаем, и может быть проинтерпретирован появлением замаскированного линиями поглощения целлюлозы пика валентных Si–O–Si-колебаний, т. е. результатом окисления кремниевых нанокристаллов.

В то же время необычно высокое поглощение в областях, обозначенных на рис. 6.6 как «5а» и «5б», свидетельствует о резком возрастании количества –O–H- и –С–Нх-групп в результате озонового воздействия в атмосфере. Вполне возможно, что озонирование в атмосфере стимулирует адсорбцию молекул воды на поверхность композита. Поскольку интенсивность ФЛ пористого кремния при обработке дистиллированной водой также обратимо уменьшается и такой же эффект наблюдается в наноккомпозите (рис. 6.7б), мы получаем непротиворечивый набор результатов, свидетельствующий об ослаблении ФЛ кремниевых наночастиц в «сыром» состоянии. Видимо, наиболее логичным объяснением данного эффекта может являться предположение, что поляризация поверхности кремниевых наночастиц в контакте с молекулами воды не соответствует поляризации, формируемой молекулами целлюлозы в контакте с наночастицами, что ведет к возрастанию вероятности безызлучательной рекомбинации по поверхностным состояниям.

Результаты влияния обработки в низкотемпературной плазме на фотолюминесценцию наноккомпозита показаны на рис. 6.7а. Спектр плазменного факела, использованного нами микроплазмотрона, характеризуется интенсивным излучением в ультрафиолетовой области, наличием водородных линий бальмеровской серии, яркими линиями атомарного кислорода и иона  $\text{O}^+$ . В спектре, кроме того, присутствуют яркие полосы молекул воды, молекулярного кислорода и озона, а также комплексов  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{OH}$  и  $\text{OH}^+$ . Особый интерес в контексте

данных исследований представляет молекулярный синглетный кислород, присутствующий в плазме в значительной концентрации, т. е. низкотемпературная плазма выступает в качестве генератора различных ионнообменных реакций в приповерхностном слое материала.

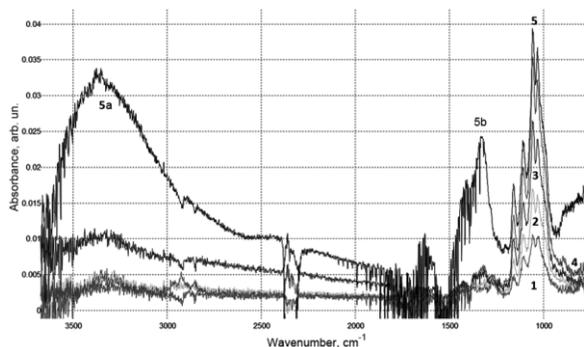


Рис. 6.6. ИК-спектры поглощения композита при последовательном нанесении слоев на кристалл ZnSe (метод НПВО, на воздухе) с последующим озоновым воздействием. Цифры от 1 до 4 соответствуют увеличению количества вещества на кристалле. Кривая 5 – результат 20-минутного воздействия потока озона

В процессе обработки образцы находились непосредственно в факеле плазменной струи. Для композита в процессе воздействия проявлялся эффект усиления люминесцентной активности с достижением максимума сигнала в  $\sim 1,6$  раза выше исходного. В какой-то мере это может показаться удивительным, поскольку синглетный кислород должен приводить к окислению фракций композита. Однако данный эксперимент еще раз показывает, что одновременное существование и активного кислорода, и протонсодержащих комплексов приводит к блокировке процессов окисления кремниевых наночастиц. Можно предположить, что ионы водорода, проникающие в материал из газовой фазы, улучшают водородную пассивацию поверхности кремниевых нанокристаллов, однако такое состояние кристаллитов может поддерживаться только при избыточной энергии, поступающей от плазменного факела. Релаксация образца

на воздухе в течение нескольких часов после плазменного воздействия приводит к уменьшению интенсивности ФЛ до уровня, соответствующего  $\sim 1,2$  величины максимума исходного пика.

В дополнение к рассмотренным выше свойствам исследованного нанокompозита следует отметить, что какая-либо деградация ФЛ сигнала, связанная с хранением образца в нормальных условиях в течение года, не наблюдалась. Уменьшение люминесцентного сигнала в «сыром» состоянии образца (рис. 6.7б, кривая 2) в результате смачивания водой прекращалось, как только образец высыхал. В то же время воздействие кислот, даже слабых, приводило к существенному и необратимому уменьшению люминесцентного сигнала (рис. 6.7б, кривая 3).

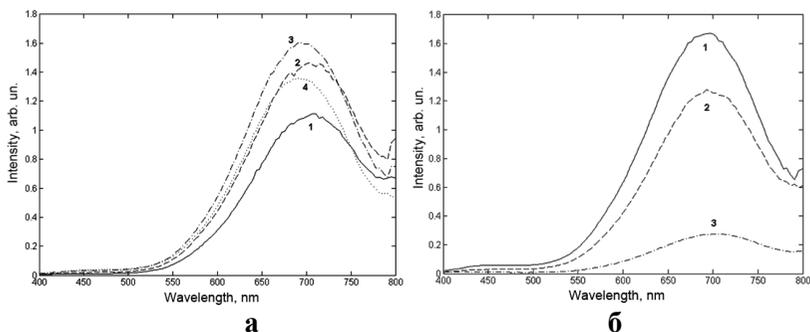


Рис. 6.7. Спектры фотолюминесценции композита: а – в условиях обработки в низкотемпературной плазме: 1 – исходное состояние образца, 2–3 мин. воздействия, 3– 6 мин., 4 – 12 мин.; б – в условиях жидкофазного воздействия: 1 – исходное состояние образца, 2 – композит насыщен дистиллированной водой; 3 – после 3-минутной обработки в ортофосфорной кислоте

Выбор ортофосфорной кислоты обусловлен тем, что в ней отсутствует разрушение образца как такового, поскольку, например, в водном растворе 33 %-й перекиси водорода прессованный образец очень быстро диспергируется. Таким образом, в условиях жидкофазного окисления защитные функции целлюлозной матрицы не проявляются, по всей видимости,

в силу нарушения структуры связей между самими молекулами целлюлозы.

Более того, любые внешние воздействия, которые изменяют структуру самой целлюлозной матрицы, будут приводить к разрушению контакта с кремниевыми наночастицами (который обеспечивает устойчивость водородной пассивации их поверхности) и в конечном итоге приведут к тушению люминесцентного сигнала. Рассмотрим в качестве примера ФЛ спектр нанокompозита в условиях роста температуры (рис. 6.8а).

При нагревании композита до температур, меньших 100 °С, ни интенсивность люминесценции, ни положение спектра не изменяются. Однако при достижении критической температуры в 100 °С интенсивность ФЛ резко и необратимо падает. Объяснение данного эффекта следует искать в специфических свойствах нанокристаллической целлюлозы. Температура начала ее термической деструкции составляет ~95 °С (эта величина зависит от особенностей технологии, использованной при приготовлении НКЦ). Уменьшение температуры начала карбонизации целлюлозы можно непосредственно связать с уменьшением степени ее полимеризации в НКЦ. Поскольку при этой температуре для данного материала начинает идти не только разрушение гликозидных связей, но и развал пиранозных колец, т. е. идет пиролиз целлюлозы, то прекращается возможность восстановления водородной пассивации поверхности кремниевых наночастиц. Сама НКЦ при этой температуре приобретает характерный желтовато-бурый оттенок.

Хорошо известен факт необратимого термического тушения люминесценции пористого кремния, связанный с увеличением скорости окисления поверхности кремниевых нанокристаллитов при повышении температуры [38]. В рассматриваемом случае этот эффект дополняется уменьшением прозрачности целлюлозной матрицы, что усиливает поглощение в материале и увеличивает эффект деградации. Влияние критической температуры (выше 95 °С) очень хорошо прослеживается на ИК-спектрах поглощения композита, измеренных в геометрии НПВО

(рис. 6.8б). При таком воздействии пики поглощения уменьшаются и смазываются, свидетельствуя о значительном уменьшении количества целлюлозных молекул и о разрушении целлюлозных цепочек.

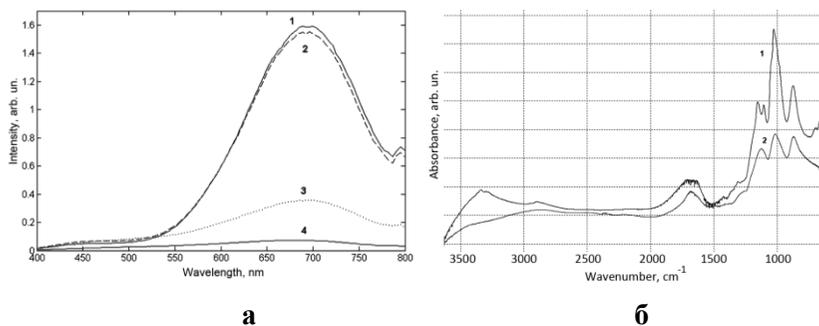


Рис. 6.8. Спектр нанокompозита: а – влияние температуры на спектры фотолюминесценции нанокompозита: 1 – исходный образец, 2 – прогрев 30 мин. при  $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 – плюс 10 мин. при  $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 4 – плюс 10 мин. при  $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б – спектры ИК-поглощения (НПВО, на воздухе) пластифицированного нанокompозита при термическом воздействии: 1 – исходный, 2 – после 20-минутного прогрева при  $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

В заключение обзора исследований люминесцентных свойств композита введем представление о «естественной люминесценции целлюлозы», которая присутствовала в спектрах ФЛ для МКЦ и НКЦ, а также, с существенно меньшей интенсивностью, детектировалась в нанокompозитах с кремневыми наночастицами (рис. 6.9). Излучение, проявляющееся в МКЦ и НКЦ при фотовозбуждении непрерывным УФ-лазером с длиной волны 325 нм, представляет собой широкий пик негауссовой формы (в энергетической шкале), с максимумом при 440 нм. По совокупности проведенных измерений можно сделать вывод, что пик является составным и в некоторых случаях его форма может быть описана как огибающая как минимум двух гауссовых пиков. Данное излучение не может быть связано с люминесценцией молекул целлюлозы, поскольку при отсутствии в молекуле ароматических колец с их

$\pi$ -электронной системой либо азотного окончания полимер не может проявлять себя как люминофор [39]. Публикации о «люминесценции целлюлозы» [40, 41] можно рассматривать как пример исторической ретроспективы явления, которое было впервые отмечено еще в XIX веке (Hartley, 1893) [42].

Отмеченное коротковолновое свечение не является экспериментальным артефактом, поскольку прослеживается его зависимость от наличия и от концентрации примесей в целлюлозе. Кроме того, некоторые виды нативных целлюлоз не обладали свечением в указанном диапазоне. Данный вид излучения не может быть проинтерпретирован как комбинационное рассеяние света на молекулах воды, присутствующих в матрице целлюлозы, поскольку смещение, соответствующее  $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$  относительно энергии возбуждающего пучка в область меньших энергий, дает длинноволновую границу соответствующего рамановского пика  $\sim 375 \text{ нм}$ , т. е. этот пик не может проявлять себя в видимой области спектра. Люминесценция хорошо изученного люминофора лигнина, представляющего собой естественную примесь в нативной целлюлозе [43], не регистрировалась в МКЦ. Также представляется маловероятным наличие в МКЦ оптических отбеливателей, характерных для бумагоделательного производства (производных кумарина, стильбена и т. п.), дающих гораздо более высокую интенсивность ФЛ в коротковолновой области видимого спектра.

Спектр поглощения образцов имеет широкий максимум в области длин волн короче 350 нм. В этом диапазоне поглощают карбонильные группы, однако сама по себе карбонильная группа обладает тушащим действием, хотя в сочетании с другими группами может давать интенсивную люминесценцию во всем видимом спектральном диапазоне [44]. Таким образом, поскольку флуоресцентные свойства карбонилсодержащих соединений трудно предсказать, то, по всей видимости, мы имеем следы нескольких ароматических углеводородов (гликозидов), не проявляющихся на спектрах ИК-поглощения, но активируемых как люминесцентные центры при УФ-возбуждении.

Следуя логике работы [45], можно считать такую люминесценцию, скорее, нормой, чем аномалией, поскольку во многих практически важных случаях необходимо специально (например, химической обработкой) избавляться от коротковолновой люминесценции, например, типичной для фильтровальной бумаги, при ее использовании в качестве оптически нейтральной подложки. Однако в исследовательском плане эффект примесной люминесценции в матрице целлюлозы весьма удобен для контроля процессов энергообмена, происходящих между молекулярными структурами и внедренными в матрицу целлюлозы люминофорами.

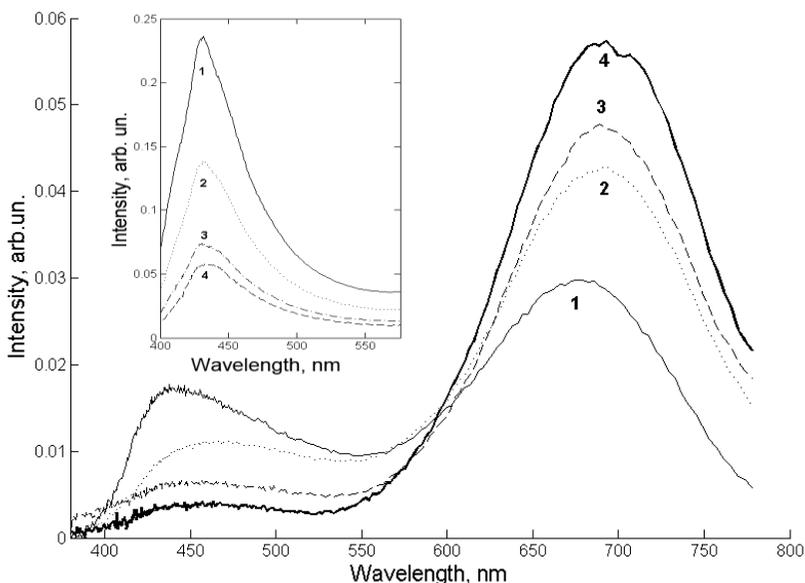


Рис. 6.9. Спектры фотолюминесценции при последовательном нанесении слоев нанокремния из спиртовой суспензии на подложку композита. Кривая 1 соответствует стартовому состоянию композита, каждая кривая 2...4 получена после двух последовательных циклов «нанесение суспензии – сушка». На врезке показано влияние обработки в низкотемпературной плазме на люминесцентные свойства таблетки нанокompозита с малым содержанием кремниевых наночастиц. Кривая 1 – исходное состояние образца, кривая 2 – после 3-минутного воздействия, кривая 3 – после 6-минутного, кривая 4 – после 12-минутного

Так, для получения спектров, представленных на рис. 6.9, использовался нанокompозит, высаженный из спиртовой суспензии на кремниевую пластину. Толщина полученного слоя составляла 180 нм. Затем на поверхность композита последовательно наносился нанокремний из спиртовой суспензии. Ожидалось увеличение интенсивности длинноволнового пика ФЛ, связанного с релаксацией возбуждения в кремниевых нанокристаллах. Однако вместе с этим очевидным фактом при увеличении количества нанокремния на поверхности композита обнаружилось стабильное уменьшение интенсивности коротковолновой полосы люминесценции. Связать этот факт с сильным поглощением пленки нанокремния в коротковолновой области спектра невозможно, поскольку количество наносимого вещества было чрезвычайно мало, т. е. «пленка» была совершенно прозрачна. Второе объяснение явления предполагало, что наночастицы кремния представляют собой более эффективный канал сброса фотовозбуждения, что, в свою очередь, свидетельствует о наличии энергопереноса между органическими молекулами и частицами нанокремния.

Похожий результат был получен при изменении концентрации наночастиц кремния в составе таблеток нанокompозита. Малая концентрация кремниевых наночастиц (< 1 %) позволяла формировать композиты, в спектрах люминесценции которых были проявлены как коротковолновая, так и длинноволновая полосы. Однако более высокие концентрации Si приводили к полному тушению коротковолновой полосы. Другим любопытным фактом является антибатное поведение коротковолнового и длинноволнового пиков люминесценции при обработке образцов в низкотемпературной плазме (ср. врезку к рис. 6.9 и рис. 6.7а). Если предположить, что количество карбонильных групп увеличивается в результате окисления целлюлозы при обработке композита в плазменном факеле, то они могут приводить к тушению коротковолновой люминесценции примесей, химически сильно зависящих от изменений, происходящих в молекулах целлюлозы. Однако более точный ответ на вопрос о механизмах энергопереноса требует дополнительных исследований в соответствующей области.

Представленные в настоящей главе результаты являются частью комплексных исследований структурных, оптических и электрофизических свойств нового композитного материала, включающего фракцию наноцеллюлозы и фракцию наночастиц кремния. Практически значимой является исследованная эффективная фотOLUMИнесценция в видимой области спектра при ультрафиолетовом возбуждении, отличающаяся высокой деградационной стойкостью люминесцентного сигнала к воздействию атмосферного кислорода, высоких концентраций озона, низкотемпературной плазмы. Кроме того, люминесцентные свойства материала не изменяются при длительном хранении в нормальных условиях. На основании совокупности проведенных исследований эффект стабилизации люминесценции объяснен результатом встраивания кремниевых наночастиц диаметром 2–4 нм в целлюлозную матрицу вблизи аморфных участков целлюлозной фибриллы. Роль молекул целлюлозы заключается в обеспечении устойчивой водородной пассивации поверхности кремниевых наночастиц, что увеличивает вероятность излучательной рекомбинации возбужденных электрон-дырочных пар в наночастицах.

Полученный композиционный материал может иметь потенциальное применение в качестве люминесцентной метки для идентификации изделий, содержащих целлюлозную матрицу, таких как бумага, ткань, лекарственные препараты и др., а также в качестве люминесцентного детектора для веществ, адсорбируемых в матрицу целлюлозы. Преимущества нового композита в том, что он является экологически чистым, безвредным, даже в случае применения в пищу, синтезируется из широко распространенных в природе материалов, при этом производственные издержки предполагаются весьма малыми.

### **Благодарности**

Авторы выражают благодарность кандидату физ.-мат. наук, доценту *В. А. Гостеву* (Петрозаводский государственный университет) за предоставленную возможность проведения экспериментов по влиянию низкотемпературной плазмы на свойства нано-

композитного материала с использованием микроплазмотрона оригинальной конструкции.

## Список литературы

1. *Wöhrle D., Pomogailo A. D.* Metal Complexes and Metals in Macromolecules. Synthesis, Structure and Properties, Weinheim: Wiley, 2003. 667 p.

2. *Губин С. П., Кособудский И. Д.* Металлические кластеры в полимерных матрицах // Успехи химии. 1983. Т. LII. № 8. С. 1350–1364.

3. Highly fluorescent ethyl cellulose nanoparticles containing embedded semiconductor nanocrystals / A. N. Generalova, S. V. Sizova, V. A. Oleinikov, V. P. Zubov, M. V. Artemyev, L. Spornath, A. Kamyshny, S. Magdassi // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2009. Vol. 342. P. 59–64.

4. *Алешин А. Н., Александрова Е. Л., Щербаков И. П.* Электрические и оптические свойства композитов на основе производных карбазола и частиц кремния // ФТТ. 2008. Т. 50. № 5. С. 931–935.

5. Light-induced charge transfer in hybrid composites of organic semiconductors and silicon nanocrystals / R. Dietmueller, A. R. Stegner, R. N. Lechner, S. Niesar, R. Pereira, M. Brandt, A. Ebbers, M. Trocha, H. Wiggers, M. Stutzmann // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 94. P. 113301:1–3.

6. Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol–gel process / S. Sequeira, D. V. Evtuguin, I. Portugal, A. P. Esculcas // Materials Science and Engineering C. 2007. Vol. 27. P. 172–179.

7. *Mahlting B.* Nanosols and textiles / B. Mahlting, T. Textor: World Scientific, 2008. 225 p.

8. *Гелес И. С.* Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации / КНЦ РАН. Петрозаводск, 2007. 499 с.

9. *Oksman K.* Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties., ACS, 2006. 288 p.

10. Paper transistor made with covalently bonded multiwalled carbon / S. Yun, S.-D. Jang, G.-Y. Yun, J.-H. Kim, J. Kim // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. № 10. P. 104102:1–3.

11. Write-erase and read paper memory transistor / R. Martins, P. Barquinha, L. Pereira, N. Correia, G. Gonçalves, I. Ferreira, E. Fortunato // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93. № 20. P. 203501:1–3.

12. Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays / Y. Okahisa, A. Yoshida, S. Miyaguchi, H. Yano // *Composites Science and Technology.* 2009. Vol. 69. № 11–12. P. 1958–1961.

13. *Pikulev V., Loginova S., Gurtov V.* Luminescence properties of silicon-cellulose nanocomposite // *Nanoscale Research Letters.* 2012. Vol. 7. P. 426:1–6.

14. *Пикuleв В. Б., Логинова С. В., Гуртов В. А.* Влияние естественного и стимулированного окисления на люминесцентные свойства нанокompозитов «кремний – целлюлоза» // *Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38. № 15. С. 74–81.

15. *Пикuleв В. Б., Логинова С. В.* Фотолюминесценция нанокompозита «кремний – целлюлоза» // *Лесной вестник.* 2012. № 7 (90). С. 114–120.

16. *Логинова С. В., Пикuleв В. Б., Логинов Д. В.* Структурные исследования модифицированной микрокристаллической целлюлозы и нанокompозита на ее основе // *Естественные и технические науки.* 2012. Т. 3. С. 55–60.

17. *Canham L.* Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 57. № 10. P. 1046–1048.

18. Luminescence degradation in porous silicon / M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis, J. C. Tsang // *Applied Physics Letters.* 1992. Vol. 60. № 5. P. 639.

19. *Cullis, A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J.* The structural and luminescence properties of porous silicon // *Applied Physics Reviews.* 1997. Vol. 82. № 3. P. 909–965.

20. Peculiarities of ozone adsorption on a porous silicon surface at low temperature / V. B. Pikulev, A. A. Tsyganenko, S. N. Kuznetsov, A. A. Saren, V. A. Gurtov // *Physica Status Solidi (c).* 2007. Vol. 4. № 6. P. 2116–2120.

21. *Theiß W.* Optical properties of porous silicon // *Surface Science Reports*. 1997. Vol. 29. № 3–4. P. 91–192.

22. Photodegradation of porous silicon induced by photogenerated singlet oxygen molecules / D. Kovalev, E. Gross, J. Diener, V. Y. Timoshenko, M. Fujii // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85. № 16. P. 3590–3592.

23. Room temperature oxidation of porous silicon in air / E. Petrova, K. Bogoslovskaya, L. Balagurov, G. Kochoradze // *Materials Science and Engineering: B*. 2000. Vol. 69–70. P. 152–156.

24. *Vieira Ferreira L. F., Branco T. J. F., Botelho do Rego A. M.* Luminescence Quantum Yield Determination for Molecules Adsorbed onto Solid Powdered Particles // *ChemPhysChem*. 2004. Vol. 5. № 12. P. 1848–1854.

25. Hydrogen-Bonding Properties of a Room-Temperature Phosphorescence Cellulose Substrate / G. W. Suter, A. J. Kallir, U. P. Wild, T. Vo-Dinh // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. P. 4941–4945.

26. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе / В. Манушин, К. Никольский, К. Минскер, С. Колесов. Владимир: Полимерсинтез, 2002. 107 с.

27. Formation and application of porous silicon / H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse // *Materials Science and Engineering Review*. 2002. Vol. R 39. P. 93–141.

28. *Anderson R. C., Muller R. S., Tobias C. W.* Chemical surface modification of porous silicon // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140. № 5. P. 1393–1396.

29. Fourier transform IR monitoring of porous silicon passivation during post-treatments such as anodic oxidation and contact with organic solvents / M. A. Hory, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, F. Gaspard, I. Mihalescu, J. C. Vial // *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 255. № 1–2. P. 200–203.

30. *Wang, N., Ding E., Cheng R.* Preparation and Liquid Crystalline Properties of Spherical Cellulose Nanocrystals // *Langmuir*. 2008. Vol. 24. P. 5–8.

31. *Базарнова, Н. Г., Карнова Е. В., Катраков И. Б.* Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.

32. *Fan M., Dai. D., Huang B.* Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres // *Fourier Transform – Materials Analysis* / Ed. M. S. Salih: InTech, 2012. P. 45–68.

33. *Байклз Н., Сегал Л.* Целлюлоза и ее производные. Москва: Мир, 1974. 501 с.

34. Silicon oxidation by ozone / C. K. Fink, K. Nakamura, S. Ichimura, S. J. Jenkins // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. Vol. 21. P. 183001:1–19.

35. *Potthast A., Rosenau T., Kosma P.* Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose // *Adv. Polym. Sci.* 2006. Vol. 205. P. 1–48.

36. On the nature of carbonyl groups in cellulosic pulps / A. Potthast, T. Rosenau, P. Kosma, A.-M. Saariaho, T. Viorinen // *Cellulose.* 2005. Vol. 12. P. 43–50.

37. Effects of Ozone and Chlorine Dioxide on the Chemical Properties of Cellulose Fibers / S. Lemeune, H. Jameel, H.-M. Chang, J. F. Kadla // *J. of Appl. Polymer Sci.* 2004. Vol. 93. P. 1219–1223.

38. Influence of sample oxidation on the nature of optical luminescence from porous silicon / I. Coulthard, W. J. Antel, J. W. Freeland, T. K. Sham, S. J. Naftel, P. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. № 4. P. 498–500.

39. *Красовицкий Б. М., Болотин Б. М.* Органические люминофоры Москва: Химия, 1984. 336 с.

40. *Tylli H., Forsskahl I., Olkkonen C.* The effect of heat and IR radiation on the fluorescence of cellulose // *Cellulose.* 2000. Vol. 7. P. 133–146.

41. *Гаврилов М. З., Ермоленко И. Н.* Исследования люминесценции целлюлозы // *Журнал прикладной спектроскопии.* 1966. Т. 5. № 6. С. 762–765.

42. *McNally J. G., Vanselow W.* Measurements of the fluorescence of cellulose acetate, cellulose nitrate and gelatin in ultraviolet light // *J. Am. Chem. Soc.* 1930. Vol. 52. № 10. P. 3846–3856.

43. *Paulsson M., Parkas J.* Light-induced yellowing of lignocellulosic pulps-mechanisms and preventive methods // *Bioresources.* 2012. Vol. 7. № 4. P. 1–46.

44. Теренин А. Н. Избранные труды. Т. 2. Элементарные фотопроцессы в сложных органических молекулах. Ленинград: Наука, 1974. 473 с.

45. Bateh R. P., Winefordner J. D. An evaluation of cellulose as a substrate for room-temperature phosphorescence // Talanta. 1982. Vol. 29. № 8. P. 713–717.

## Глава 7

### Рентгенографические исследования модифицированной микрокристаллической целлюлозы и нанокompозитов на ее основе

Рассмотрим результаты рентгенографических исследований структуры микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), подвергнутой различного рода обработкам, и нанокompозитов, матрицей которых была модифицированная МКЦ. Информация об атомно-молекулярной и надмолекулярной структуре этих образцов была необходима для интерпретации специфических свойств синтезированных нанокompозитов «целлюлоза – кремний» [1, 2].

Объектами исследований были образцы исходной микрокристаллической целлюлозы, образцы МКЦ, прошедшей ультразвуковое диспергирование в различных средах, образцы пористого кремния на монокристаллической Si-подложке с ориентацией (100), образцы нанокompозитов «целлюлоза – кремний». В табл. 7.1 представлено описание образцов.

Образцы изготавливались в виде таблеток прессованием под давлением 26 МПа либо нанесением проб на поверхность монокристаллического кремния методом выпаривания из раствора, либо в виде порошков.

Рентгенографирование образцов проводилось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6,0 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов с  $3^\circ$  до  $145^\circ$  в симметричной и асимметричной геометрии на отражение, а также в геометрии на прохождение. Асимметричная геометрия использовалась для образцов, нанесенных на монокристаллические кремниевые подложки [ориентация (100)]. В этих случаях образец устанавливался под углом  $5^\circ$ . По апробированной методике, описанной в [3], из рентгенограммы образца, нанесенного на подложку, вычитался вклад, вносимый подложкой, осуществлялся переход

к симметричной геометрии и таким образом были получены рентгенограммы исследуемых объектов. Малоугловое рассеяние регистрировалось по точкам в щелевой малоугловой камере КРМ-1 в области углов от 5 до 120 мин.

В ряде работ [4, 5] отмечается, что по характеру расположения максимумов на экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния образцы МКЦ имеют структуру, характерную для целлюлозы I. В элементарной ячейке целлюлозы I возможны четыре различных варианта взаимной ориентации целлюлозных цепочек [6, 7].

Согласно [4], микрокристаллическая целлюлоза имеет моноклинную структуру I $\beta$  с параллельным упорядочением молекул (рис. 7.1). Элементарная ячейка имеет размеры:  $a = 7,84 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,18 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,38 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 97,04^\circ$ . Пространственная группа P2<sub>1</sub> [7, 8].

Как указано в работах [9, 10], в элементарной ячейке целлюлозы I угловая и центральная цепочки считаются параллельными, если направление связи O1→C4 одно и то же в обеих цепочках. Ур-плоскости состоят из целлюлозных цепочек, у которых координата  $z$  кислорода O<sub>5</sub> больше, чем  $z$  углерода C<sub>5</sub> [9, 10]. Принято считать [9, 10], что ось  $c$  совпадает по направлению с осью фибриллы, а угол моноклинности, обозначаемый через  $\gamma$ , лежит в перпендикулярной оси  $c$  плоскости  $ab$ .

Таблица 7.1

Описание исследуемых образцов и краткая характеристика способов их приготовления

№	Описание образца	Способ приготовления
1	Исходная МКЦ	Химически чистая, растертая в порошок в агатовой ступке
2	МКЦ, диспергированная в воде	К исходной МКЦ применялось периодическое ультразвуковое диспергирование в дистиллированной воде в течение 6 ч.
3	МКЦ, диспергированная в смеси кислот, – НКЦ-1	Предварительно измельченная в агатовой ступке исходная МКЦ помещалась в раствор, состоящий из 6 частей дистиллированной воды,

Окончание таблицы 7.1

		1 части 38 %-й соляной кислоты и 3 частей 98 %-й серной кислоты; раствор при комнатной температуре подвергался 30-минутной обработке в ультразвуковой ванне, затем в течение нескольких суток периодически взбалтывался; кислотность полученной суспензии уменьшалась путем увеличения концентрации дистиллированной воды, последовательно проводя циклы «седиментация – удаление раствора – добавление воды» (процесс повторяется до достижения $pH = 3$ )
4	МКЦ, диспергированная в смеси кислот (взвесь), – НКЦ-2	Выбиралась верхняя часть полученной в п. 3 суспензии, подвергнутой седиментации в течение суток, и подвергалась выпариванию при комнатной температуре
5	МКЦ, диспергированная в смеси кислот (осадок), – НКЦ-3	Выбиралась нижняя часть полученной в п. 3 суспензии, подвергнутой седиментации в течение 1 суток, и подвергалась выпариванию при комнатной температуре
6	por-Si на Si-подложке	Образцы пористого кремния, полученные анодированием монокристаллического кремния p-типа, ориентация (100)
7	Композит на основе НКЦ-1	Готовился коллоидный раствор НКЦ растворением необходимого количества порошкообразного материала в изопропиловом спирте с периодической обработкой в течение 60 мин. в ультразвуковой ванне в закрытой емкости. Затем происходили: смешивание соответствующего раствора НКЦ и спиртового раствора наночастиц кремния в требуемой пропорции, последующая ультразвуковая обработка и выпаривание раствора при комнатной температуре
8	Композиты на основе НКЦ-2	
9	Композит на основе НКЦ-3	

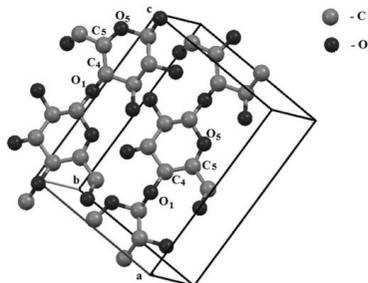


Рис. 7.1. Элементарная ячейка модели Iβ с параллельной ориентацией цепочек

Сравнение представленных на рис. 7.2 рентгенограмм исходной микрокристаллической целлюлозы и теоретически рассчитанной для Iβ с параллельным расположением цепочек показывает, что исследуемый образец МКЦ аморфно-кристаллический, максимумы на экспериментальной кривой сильно размыты, слабые отражения сливаются с рассеянием аморфной составляющей. На рентгенограмме самый интенсивный пик ( $\sim 22,6^\circ$ ) – отражение (200) – имеет полуширину  $1,7^\circ$ .

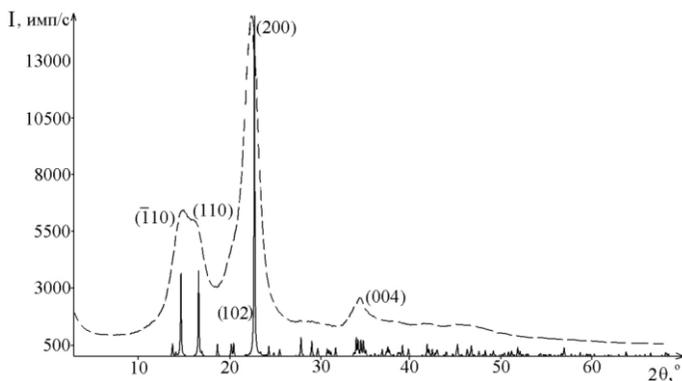


Рис. 7.2. Рентгенограммы: МКЦ (пунктир) и теоретически рассчитанная для целлюлозы Iβ с параллельным расположением цепочек. На теоретической кривой ширина отражений на половине высоты равна  $0,1^\circ$  (случай хорошо закристаллизованного объекта)

Для характеристики строения МКЦ были выполнены расчеты степени кристалличности, которая показывает долю регулярно упакованных участков молекул по отношению к хаотически ориентированным молекулам. Расчет степени кристалличности проводился по методике, описанной в работах [11, 12]. Согласно [11, 12], степень кристалличности можно рассчитать по интегральной интенсивности рассеяния как отношение суммарной площади под отражениями от кристаллической фазы к общей площади под кривой рассеяния за вычетом фонового рассеяния. Для этого кривую распределения интенсивности рассеяния разбивают на две части – кристаллические пики и рассеяние аморфной составляющей, как это показано на рис. 7.3 [12].

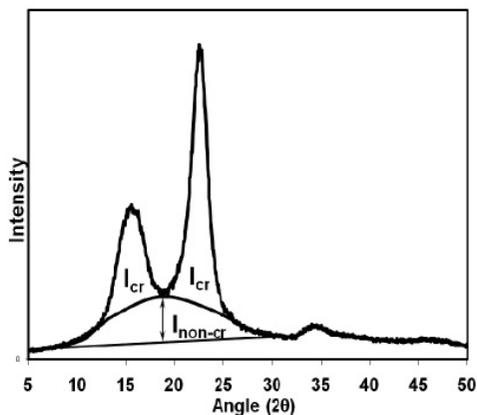


Рис. 7.3. К расчету интенсивности рассеяния аморфной составляющей [12]:  $I_{cr}$  – интегральная интенсивность рассеяния кристаллической фазой,  $I_{non-cr}$  – интенсивность рассеяния аморфной фазой [12]

Степень кристалличности исходной МКЦ составила  $(70 \pm 5) \%$ .

Расчет размеров областей когерентного рассеяния  $D_{hkl}$  (ОКР) выполнялся по формуле Шеррера [13]. Контур линий аппроксимировался функцией Гаусса. В качестве эталона использовались образцы, изготовленные из материалов с большими областями

когерентного рассеяния. Ширины линий таких образцов определяются только геометрическими условиями съемки [13]. Индексы отражений, соответствующие направлениям, для которых были рассчитаны размеры ОКР, указаны на рис. 7.2.

Размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях для образцов исходной МКЦ представлены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Размеры областей когерентного рассеяния ( $D$ , Å) в различных кристаллографических направлениях для образца исходной микрокристаллической целлюлозы

[110]	[102]	[100]	[001]
39	49	50	49
$\Delta D = \pm 5 \text{ \AA}$			

Как следует из табл. 7.2, области когерентного рассеяния анизотропны. ОКР минимальны (размер порядка 4–5 элементарных ячеек) в направлении [110], которое совпадает с одной из диагоналей базисной плоскости элементарной ячейки. Размеры ОКР в направлениях [100] и [001] одинаковы; они позволяют судить о толщине и длине упорядоченных областей элементарных фибрилл. В направлении [100] размеры областей когерентного рассеяния соответствуют 6 элементарным ячейкам. В направлении [001], совпадающем с осью элементарной микрофибриллы, размеры ОКР порядка 4–5 элементарных ячеек.

Методом полнопрофильного анализа было произведено уточнение параметров элементарной ячейки исходной микрокристаллической целлюлозы. Использовалась программа уточнения параметров структур, предложенная в работе [14]. Кроме модели Iβ с параллельным ир расположением целлюлозных цепочек были построены модели для четырех различных вариантов взаимной ориентации целлюлозных цепочек, характерных для целлюлозы I [6, 7]. Для описания формы пиков на экспериментальной рентгенограмме была выбрана функция Лоренц-2 [14]. Координаты атомов и значения тепловых

параметров для рассмотренных моделей были взяты по данным работ [8, 15–17] и в процессе работы не уточнялись.

Для оценки достоверности полученных результатов использовались критерии двух видов: визуальный и качественный. Визуальным критерием уточнения является согласование наблюдаемого профиля экспериментально полученной рентгенограммы с профилем теоретически рассчитанной рентгенограммы. Количественными критериями являются R-факторы: брегговские факторы недостоверности, рассчитываемые по величине модулей структурных амплитуд ( $R_{fl}$ ) и по значениям структурных факторов; профильный фактор ( $R_p$ ) и весовой профильный фактор [14].

Анализ значений профильных и структурных факторов недостоверности показал, что структура образца микрокристаллической целлюлозы характеризуется моноклинной элементарной ячейкой, на которую приходится две цепочки с параллельной *ur* ориентацией. Уточненные значения параметров элементарной ячейки представлены в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Уточненные значения периодов элементарной ячейки, угла моноклинности для модели структуры МКЦ и значения факторов недостоверности

a, Å	b, Å	c, Å	$\gamma, ^\circ$	$R_p, \%$	$R_b, \%$
$7,97 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$8,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$10,40 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$97,0 \pm 0,2^\circ$	8,97	3,68

Уточненные значения периодов элементарной ячейки и угла моноклинности в пределах погрешности эксперимента согласуются с данными работы [4]. Высокие значения профильного фактора недостоверности связаны с тем, что в процессе уточнения влияние аморфной компоненты не учитывалось.

Рис. 7.4 иллюстрирует достаточно хорошее совпадение экспериментально полученной и теоретически рассчитанной для модели 3 рентгенограмм по интенсивности и положениям отражений.

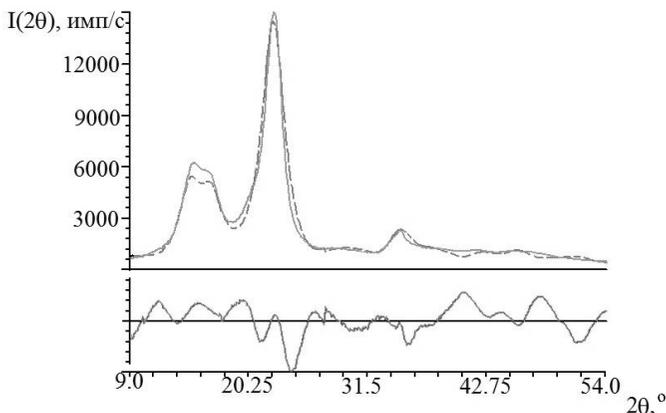


Рис. 7.4. Экспериментальная рентгенограмма образца МКЦ в сравнении с теоретически рассчитанной для модели Иβ с параллельной ориентацией цепочек (пунктир) и разностная кривая (внизу)

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что исследуемый образец микрокристаллической целлюлозы аморфно-кристаллический. Степень кристалличности составляет порядка 70 %. Области когерентного рассеяния анизотропны и минимальны в направлении  $[110]$ . Толщина и длина упорядоченных областей элементарных фибрилл порядка 50 Å. Атомная структура образца может быть описана в рамках модели Иβ с параллельным  $ur$ -расположением целлюлозных цепочек.

На рис. 7.5 представлено сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния образца исходной микрокристаллической целлюлозы и МКЦ, прошедшей обработку ультразвуковым диспергированием в воде.

Как следует из рис. 7.5, ход кривых распределения интенсивностей рассеяния подобен. Результаты расчета степени кристалличности и размеров ОКР для образца МКЦ, диспергированной в воде, приведены в табл. 7.4. Анализ данных показывает, что диспергирование микрокристаллической целлюлозы в воде в течение 6 ч. не приводит к изменению

степени кристалличности образца, а также не претерпевают изменений толщины и длины элементарных фибрилл.

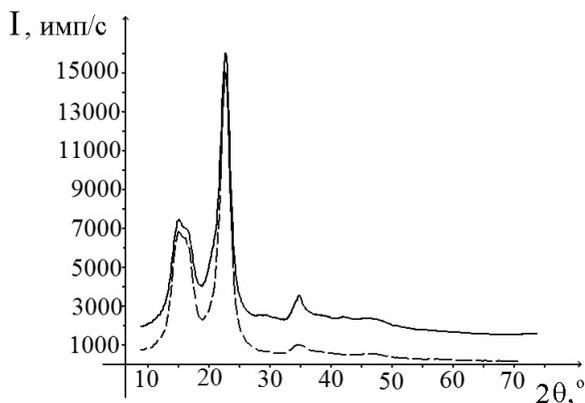


Рис. 7.5. Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния образца исходной МКЦ (сплошная линия) и МКЦ, прошедшей обработку ультразвуковым диспергированием в воде

Рентгенографирование образцов нанокристаллической целлюлозы, полученной кислотным гидролизом, показало (рис. 7.6, 7.7), что ход кривых распределения интенсивности рассеяния МКЦ и НКЦ подобен. Однако на кривой  $I(2\theta)$  МКЦ, подвергшейся диспергированию, наблюдается перераспределение по интенсивности пиков ( $\bar{1}10$ ) и (110): первый пик становится ниже второго. При этом полуширины пиков на рентгенограмме НКЦ-1 равны  $1,9^\circ$  и  $1,7^\circ$  соответственно. На рентгенограмме исходной МКЦ эти величины составляют  $2,2^\circ$  и  $1,5^\circ$ .

Перераспределение по интенсивности пиков ( $\bar{1}10$ ) и (110) характерно и для экспериментально полученных рентгенограмм НКЦ-2 и НКЦ-3 (рис. 7.7).

Результаты расчета размеров ОКР для различных кристаллографических направлений и степени кристалличности для образцов НКЦ трех серий представлены в табл. 7.4 в сравнении с соответствующими значениями для исходной микрокристаллической целлюлозы и МКЦ, диспергированной в воде.

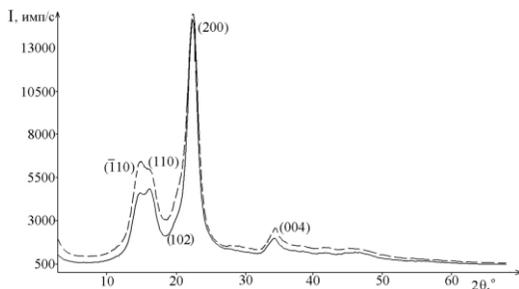


Рис. 7.6. Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния МКЦ (пунктир) и НКЦ-1

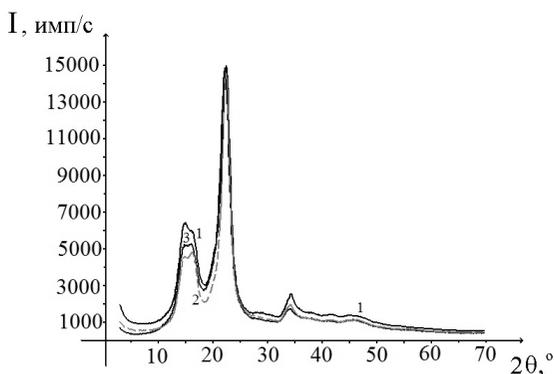


Рис. 7.7. Сравнение рентгенограмм (1) МКЦ, (2) НКЦ-2, (3) НКЦ-3

Незначительное увеличение степени кристалличности для НКЦ-1 и НКЦ-2 может быть связано с разрушением звеньев аморфных полимерных цепочек, связывающих между собой упорядоченные области элементарных фибрилл. Уменьшение степени кристалличности образцов НКЦ-3 на 10 %, по сравнению с соответствующим значением для исходной МКЦ, возможно, связано с тем, что фрагменты целлюлозы, содержащие большее количество аморфной фазы, быстрее коагулируют и осаждаются в нижней части раствора. В рассматриваемом случае коагуляция НКЦ являлась типичным эффектом, однако при малых концентрациях средние размеры частиц не превышали 100 нм.

Согласно данным, приведенным в табл. 7.4, размеры ОКР в направлениях [100] и [001] одинаковы в пределах погрешности эксперимента для МКЦ и образцов НКЦ. В направлениях [100] и [001] размеры областей когерентного рассеяния составляют порядка 50 Å.

Таблица 7.4

Значения степени кристалличности и размеры областей когерентного рассеяния (D, Å) для образцов МКЦ, диспергированных в воде и в кислотах, в сравнении с соответствующими данными для образца исходной МКЦ

Образец	Степень кристалличности	D, Å				
		[110]	[102]	[100]	[001]	
Исходная МКЦ	70 ± 5 %	39	59	49	50	49
МКЦ, диспергированная в воде	70 ± 5 %	37	55	54	49	44
НКЦ-1	78 ± 5 %	44	51	51	53	48
НКЦ-2	77 ± 5 %	44	51	50	51	49
НКЦ-3	60 ± 5 %	43	53	48	49	50
$\Delta D = \pm 5 \text{ \AA}$						

Таким образом, при применении указанной выше методики модификации МКЦ изменения размеров толщин и длин упорядоченных областей не происходит. Используемая технология получения НКЦ не приводит к изменению структуры внутрикристаллических областей микрофибрил, т. е. внутри упорядоченных областей трехмерный порядок, образующийся за счет периодичности в расположении звеньев молекулярной цепи, сохраняется при преобразовании МКЦ в нанокристаллическую целлюлозу.

На рис. 7.8а приведена экспериментально полученная рентгенограмма нанокompозита «наноцеллюлоза – нанокремний» в сравнении с соответствующей кривой для нанокристаллической целлюлозы НКЦ-1.

Качественно ход кривых, представленных на рис. 7.8а, подобен. Заметных изменений формы аморфной составляющей на кривой I(2θ) нанокompозита не наблюдается. Однако расчет кристаллической и аморфной составляющих кривой распределе-

ния интенсивности рассеяния нового материала показал, что количество аморфной фазы увеличивается на 20 %, по сравнению со значением, вычисленным для НКЦ-1. Кроме того, на рентгенограмме появляется ряд слабых отражений (рис. 7.8б), соответствующих линиям кремния Si (JCPDS 5-565).

На кривых распределения образцов пористого кремния, полученного на монокристаллической подложке с ориентацией (100), присутствуют слабые отражения, характерные для кремния. Таким образом, можно сделать вывод о том, что образцы пористого кремния состоят из мелкодисперсных кристаллитов, что подтверждается результатами исследований этих образцов, выполненных в работе [18].

Оценки показали, что содержание кремния составляет ~ (22–26) вес. %. Размеры кристаллитов, определенные из анализа ширины отражений кремния, составляют  $(245 \pm 5)$  Å в направлении [111],  $(185 \pm 5)$  Å в направлении [220] и  $(160 \pm 5)$  Å в направлении [311].

Увеличение аморфной составляющей, наблюдаемое на рентгенограммах композитов на основе НКЦ-1, НКЦ-2, было характерно для всех серий композитов, полученных на основе нанокристаллической целлюлозы с высокими (порядка 75–78 %) степенями кристалличности. Это может быть объяснено тем, что некоторая часть нанокристаллов кремния встраивается в целлюлозную матрицу. Малые по размеру частицы кремния (~1–3 нм) способны разместиться в порах, образованных спутанными и беспорядочно расположенными цепями молекул (внутри аморфных областей микрофибрилл), а также в межфибриллярных пустотах. Возможно, последний из указанных способов размещения частиц приводит к нарушению трехмерного порядка в расположении звеньев молекулярной цепи, что отражается на значении степени кристалличности нанокompозита. Подобного увеличения аморфной составляющей на рентгенограммах образцов на основе НКЦ-3 (со степенью кристалличности 60 %) не наблюдается (рис. 7.9). Вероятно, уменьшение степени кристалличности НКЦ, а следовательно, и увеличение количества аморфных областей микрофибрилл

в образце делает возможным встраивание частиц пористого кремния в целлюлозную матрицу без заметных изменений на рентгенограмме.

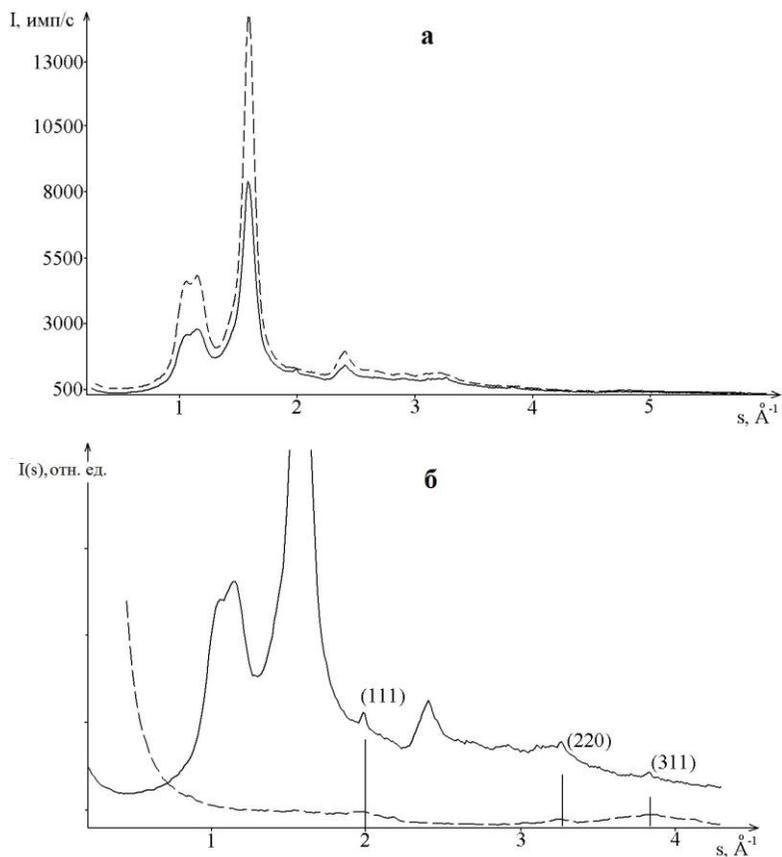


Рис. 7.8. Рентгенограмма нанокompозита в сравнении: а – с рентгенограммой НКЦ-1 (пунктир); б – с экспериментальной рентгенограммой (пунктир) и штрихдиаграммой кремния (JCPDS 5-565)

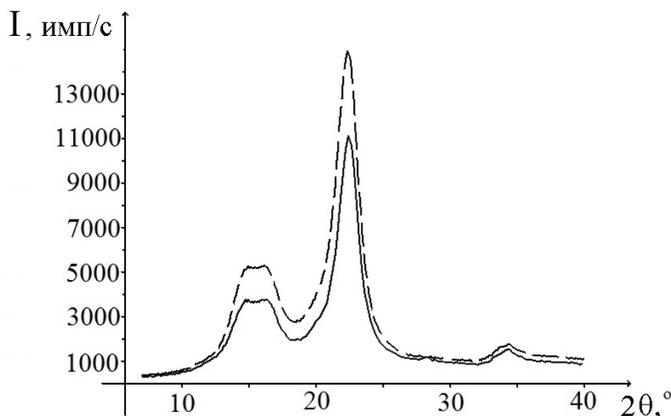


Рис. 7.9. Кривые распределения интенсивности рассеяния НКЦ-3 (пунктир) и нанокompозита на ее основе

Рентгенографирование нанокompозитов на основе НКЦ-1, полученных после изменения технологии приготовления образцов, показало, что на экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния композитов отсутствуют отражения кремния. Изменение технологии состояло в совершенствовании процесса диспергирования нанокремния, использовании коллоидного раствора наночастиц кремния, уменьшении содержания кремния до 3 вес. %.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют, что в процессе синтеза нового материала некоторая часть фрагментов пористого кремния встраивается в целлюлозную матрицу, а другая образует с ней механическую смесь. Поэтому интересным представляется изучение возможностей локализации кремниевых частиц с размером, соответствующим диаметру частицы, излучающей фотон с энергией в максимуме наблюдаемого люминесцентного пика нанокompозита.

Принимая во внимание хорошо известную модель надмолекулярной структуры целлюлозы [7], определяющей элементарные фибриллы с чередующимися областями кристаллической и аморфной фазы, следует проанализировать возможности

расположения наночастиц Si внутри и вблизи областей того и другого типа. Крайне маловероятным представляется внедрение кремневой наночастицы в кристаллический фрагмент целлюлозы. Присутствие наночастицы рядом с фибриллой представляется более вероятным, однако закономерен вопрос о том, насколько устойчивым будет положение кремневой наночастицы в этой позиции. Размещение частицы кремния в аморфной области внутри микрофибриллы наиболее оптимально с точки зрения формирования максимально стабильной водородной пассивации поверхности кремния. В частности, вероятность окисления поверхности кремневых наночастиц, «укрытых» молекулами целлюлозы, при воздействии озона будет существенно уменьшена, поскольку активный кислород будет, в первую очередь, связываться с самой молекулой целлюлозы или с продуктами ее деструкции [19]. Как известно [20, 21], воздействие озона на целлюлозу проходит несколько стадий – формирование карбонильных групп, окисление карбонильных групп в карбоксильные и, наконец, отщепление карбоксильной группы с формированием молекул CO<sub>2</sub>. Кроме того, связанная с молекулами целлюлозы вода также может являться дополнительным источником протонов, необходимых для восстановления водородной пассивации кремневых частиц. Присутствие избыточной (не связанной с молекулами целлюлозы) воды, а также наличие мезопористой структуры традиционно связывают с перколяционным механизмом проводимости, ухудшающим диэлектрические свойства целлюлозных материалов [22]. В нашем случае плотность материала существенно превышала типичный порог (0,2–0,4 г/см<sup>3</sup>) формирования перколяционных каналов [23], однако особенности процесса приготовления композита предполагают существование в объеме материала незначительного количества протонсодержащих комплексов, что, возможно, обуславливает его специфические свойства, связанные с переносом и накоплением заряда. Оценка размеров неупорядоченных областей показала, что средние линейные размеры аморфных областей целлюлозной матрицы будут находиться в диапазоне от 17 до 33 Å. Пористость образцов НКЦ, оцененная методами

гравиметрии, составляет 14 %. Причем при обычных условиях 35 % от общего объема пор составляют поры, занятые водой, а 65 % – незаполненные. Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рис. 7.10) установлено, что в исследуемых образцах присутствуют неоднородности электронной плотности трех различных размеров:  $(12 \pm 1)\text{Å}$ ,  $(50 \pm 4)\text{Å}$ ,  $(203 \pm 13)\text{Å}$ . Концентрация неоднородностей наибольшего размера в семь раз выше, а концентрация пор минимального размера в два раза ниже концентрации неоднородностей средней размерной фракции. Таким образом, несмотря на наличие в исследуемых образцах НКЦ значительного порового пространства, достаточного для внедрения кремниевых частиц субмикронных размеров, представленные результаты свидетельствуют о внедрении малых по размеру (10–30 Å) кремниевых кластеров в структуру микрофибрилл.

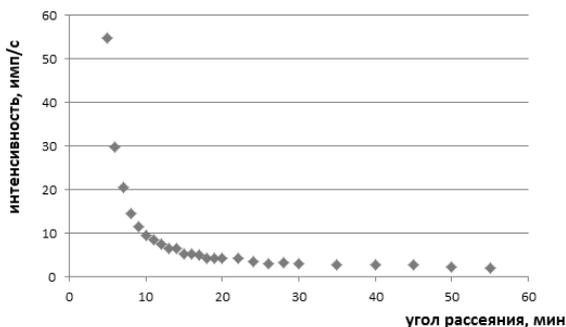


Рис. 7.10. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния для образца НКЦ-1

Для изучения характера удержания кремниевой наночастицы вблизи молекулы целлюлозы был построен ряд пространственных моделей с использованием программы HyperChem (HyperCube, Inc.), а также программы квантово-химических расчетов GAMESS US (Iowa University). Расчеты проводились методом молекулярной динамики с использованием метода силового поля MM+ и полуэмпирических методов (AM1, MNDO, PM3, PM6) в стандартной параметризации.

Трехмерные конфигурации были сформированы из кремниевых частиц диаметром от 10 до 30 Å и целлюлозных цепочек с размерами от 2с до 5с, где с – период элементарной ячейки, различным образом ориентированных относительно наночастиц кремния.

Исходные наночастицы кремния формировались на основе идеальной кубической решетки кремния с периодом  $a = 5,431 \text{ \AA}$  (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) способом, подобным описанному в работе [24]. Для создания кластеров с формой, близкой к сферической, удалялись атомы, имевшие одну связь, и атомы, расположенные в вершинах кубов, образованных в результате трансляции элементарной ячейки кремния. Поверхностные атомы кремния, имевшие свободные связи, насыщались водородом, что исключало необходимость моделировать реконструкцию поверхности кластеров [25]. Примеры исходных кремниевых кластеров изображены на рис. 7.11.

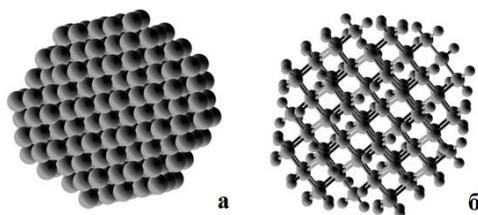


Рис. 7.11. Исходные кластеры кремния размерами 22 Å (а) и 14 Å (б)

Для построения целлюлозных цепочек были использованы координаты атомов для целлюлозы I $\beta$  [26]. Выбор длины целлюлозных цепочек обусловлен тем, что в образцах НКЦ в направлении [001], совпадающем с осью элементарной микрофибриллы, размеры ОКР составляют порядка 4–5 элементарных ячеек.

Примеры исходных пространственных конфигураций («наночастица кремния и молекулы целлюлозы») представлены на рис. 7.12.

Компьютерный эксперимент состоял из двух этапов. Сначала проводилась оптимизация геометрии расположения атомов в исходной сформированной конфигурации с использо-

ванием метода ММ+ до достижения энергетического минимума. Затем следовала релаксация системы при температуре 300 К в течение 30–100 пс. Процесс релаксации системы считался законченным, если в течение последних 10 пс этапа моделирования значения температуры изменялись не более чем на 5 К. В ходе моделирования осуществлялся контроль кинетической, потенциальной и полной энергии системы, а также температуры.

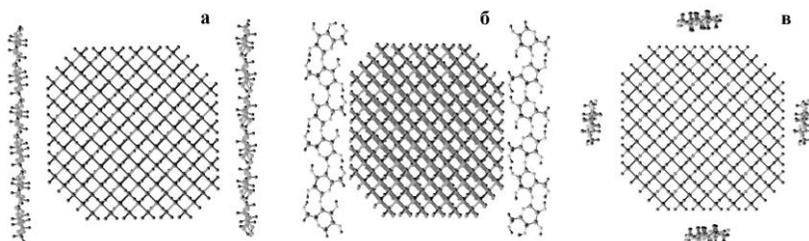


Рис. 7.12. Пространственные конфигурации, состоящие из кремниевого кластера диаметром 22 Å и двух целлюлозных цепочек длиной 3с, усредненные плоскости колец которых ориентированы параллельно (а) и перпендикулярно (б) плоскости (100) кремниевого кластера, четырех целлюлозных цепочек длиной 3с (в)

На рис. 7.13 приведены некоторые результирующие трехмерные модели взаимного расположения наночастиц кремния и целлюлозных цепочек, полученные в результате моделирования.

Для всех сформированных пространственных моделей характерно искривление целлюлозных цепочек вблизи кремниевых наночастиц: цепочки «оггибают» и «окружают» наночастицы Si. При этом структура кремниевых кластеров не претерпевает существенных изменений.

Был проведен расчет длин и углов связей для всех полученных моделей. Ниже представлены результаты расчетов для модели, состоящей из наночастицы кремния диаметром 22 Å и двух целлюлозных цепочек длиной 3с (рис. 7.13г). Анализ окружения атомов кремния в центральной части (радиусом 10 Å) Si-кластера показал, что в сферическом слое радиусом (2,2–2,4) Å все атомы кремния имеют четыре ближайших соседей.

Угловое распределение, вычисленное по атомам из центральной части кластеров, свидетельствует о том, что качественно ход распределения углов связи сохраняется: для 34 % связей значение угла остается равным соответствующему значению для исходного кластера, для 48 % оно изменяется на  $\pm 2^\circ$ , для 15 % – на  $\pm 4^\circ$ , для 3 % – на  $\pm 5^\circ$ . Таким образом, алмазоподобная структура кремниевых кластеров в результате моделирования сохраняется.

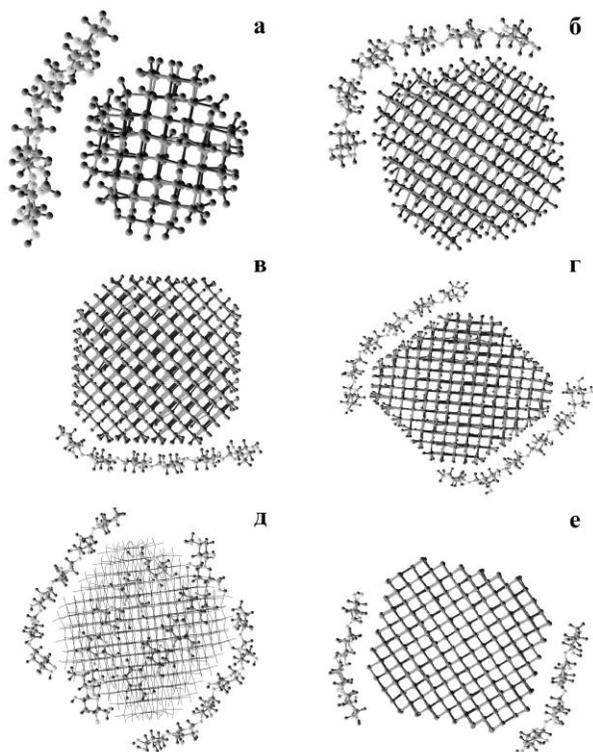


Рис. 7.13. Пространственные модели взаимного расположения наночастиц кремния и целлюлозных цепочек, полученные в результате моделирования: а – кластер диаметром 12 Å и цепочка длиной 2с; б – кластер диаметром 16 Å и цепочка длиной 3с; кластер диаметром 2,2 нм и в – одна, г – две, д – четыре цепочки длиной 3с; е – кластер диаметром 2,2 нм и две целлюлозные цепочки длиной 2с

Целлюлозные цепочки сориентировались относительно кремниевых кластеров таким образом, что элементарные целлюлозные звенья (усредненные плоскости колец) развернулись параллельно поверхности кремниевой частицы: максимальные отклонения в значениях соответствующих торсионных углов достигают  $35^\circ$ . При этом исходная конформация глюкозных колец сохранилась. В глюкопиранозном звене различия в значениях межатомных расстояний С–С не превышают  $0,06 \text{ \AA}$ , расстояний С–О –  $0,03 \text{ \AA}$ , в значениях углов С–С–С –  $0,2^\circ$ , углов С–О–С –  $0,6^\circ$  по сравнению с соответствующими значениями для исходного элементарного звена. Для гликозидной связи среднее расстояние С–О изменяется на  $\pm 0,05 \text{ \AA}$ , среднее значение угла С–О–С – на  $\pm 2^\circ$  по сравнению с соответствующими исходными значениями.

Таким образом, полученные в ходе моделирования результаты говорят о том, что частицы кремния с размерами, характерными для проявления фотолуминесценции в видимой области спектра, имеют тенденцию удерживаться вблизи и внутри аморфных областей микрофибрилл (в пустотах соответствующего размера, образованных спутанными и беспорядочно расположенными цепями молекул целлюлозы), вблизи кристаллических областей микрофибрилл в межфибриллярных пустотах. Анализ распределения электронной плотности в системе «кремниевый нанокристалл – молекула целлюлозы» (аналогичной рис. 7.13в) свидетельствует о появлении дипольного момента, направленного от середины молекулы целлюлозы к центру нанокристалла с преимущественной локализацией отрицательного заряда на кремниевом кластере (рис. 7.14).

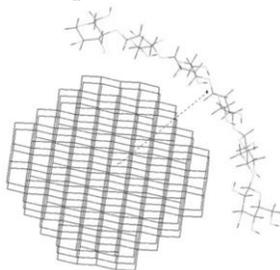


Рис. 7.14. Дипольный момент системы «кремниевый кластер – молекула целлюлозы»

Следовательно, результаты моделирования согласуются с высказанными предположениями [1, 2], объясняющими как оптические, так и электрические свойства синтезированного композитного материала.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Атомная структура исходной микрокристаллической целлюлозы может быть описана в рамках модели ИВ с параллельным упорядочением целлюлозных цепочек. Уточненные методом полнопрофильного анализа значения периодов моноклинной элементарной ячейки равны:  $a = 7,97 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,12 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,40 \text{ \AA}$ , угол моноклинности  $97,0^\circ$ . Степень кристалличности МКЦ составляет 70 %. Области когерентного рассеяния в образцах МКЦ анизотропны. Толщина и длина упорядоченных областей элементарных фибрилл порядка  $50 \text{ \AA}$ .

2. Диспергирование микрокристаллической целлюлозы в водной среде в течение 6 ч. не приводит к изменению степени кристалличности образца и размеров областей когерентного рассеяния.

3. Кислотный гидролиз с ультразвуковым диспергированием приводит к крайне незначительному увеличению степени кристалличности образцов нанокристаллической целлюлозы при сохранении толщин и длин упорядоченных областей элементарных фибрилл.

4. В синтезированных нанокомпозитах часть наночастиц кремния встраивается в целлюлозную матрицу, а другая образует с ней механическую смесь. Возможной моделью локализации наночастиц кремния в целлюлозной матрице является окружение кремниевых кластеров молекулами целлюлозы. Такое «окружение» является своего рода «защитным покровом», стабилизатором пространственного положения и причиной устойчивой водородной пассивации Si-наночастиц в контакте с молекулами целлюлозы, что, в свою очередь, приводит к стабилизации люминесцентных свойств нанокомпозита.

## Список литературы

1. *Pikulev V., Loginova S., Gurtov V.* Luminescence properties of silicon-cellulose nanocomposite // *Nanoscale Research Letters*. 2012. Vol. 7. P. 426:1–6.

2. *Пикулев В. Б., Логинова С. В., Гуртов В. А.* Влияние естественного и стимулированного окисления на люминесцентные свойства нанокмпозитов «кремний – целлюлоза» // *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. № 15. С. 74–81.

3. *Алешина Л. А., Малиненко В. П., Фофанов А. Д.* Методика рентгенографического исследования тонкопленочных объектов на монокристаллических и поликристаллических подложках // *Заводская лаборатория*. 1991. Т. 57. № 2. С. 39–41.

4. *Гелес И. С.* Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации / Карельский научный центр РАН. Петрозаводск, 2007. 499 с.

5. *Kocherbitov V., Ulvenlund S., Kober M., Jarring K., Arnebrant T.* Hydration of Microcrystalline Cellulose and Milled Cellulose Studied by Sorption Calorimetry // *J. Phys. Chem. B*. 2008. Vol. 112. P. 3728–3734.

6. *Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А., Подойникова М. В., Фофанов А. Д., Силина Е. В.* Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2001. № 1. С. 5–36.

7. *Zugenmaier P.* Crystalline Cellulose and Derivatives. Characterization and Structures. Springer, 2008. 285 p.

8. *Claffey W., Blackwell J.* Electron Diffraction of Valonia Cellulose. Quantitative Interpretation // *Biopolymers*. 1974. Vol. 15. P. 1093–1095.

9. *Гелес И. С.* Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-механической переработки. Петрозаводск, 2001. 382 с.

10. *Алешина Л. А., Мелех Н. В., Логинов Д. В.* Некоторые перспективные материалы Северо-Запада Российской Федерации на основе целлюлозы, углерода и силикатов. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2012. 209 с.

11. *Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В.* Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов / СПбЛТА. Санкт-Петербург, 1999. 628 с.

12. *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. P. 118–131.

13. *Алешина Л. А., Шиврин О. Н.* Рентгенография кристаллов. Петрозаводск, 2004. 320 с.

14. *Товбис А. Б.* Программа уточнения параметров структур по дифракционным данным порошкового эксперимента (метод Ритвельда). Инструкция по работе программы / Институт кристаллографии РАН. Москва, 1994.

15. *French A., Howley P.* Comparisons of structures proposed for cellulose // *Cellulose*. 1989. P. 159–167.

16. *Aabloo A., French A.* Preliminary potential energy calculations of cellulose Ia crystal structure // *Macromolecular Chem., Theory and Simulating*. 1994. Vol. 2. P. 119–125.

17. *Mikelsaar R., Aabloo A.* Parallel and antiparallel models for crystalline phases of native celluloses // *Molecular Materials*. 1995. Vol. 5. P. 165–173.

18. *Никитина Е. А., Фофанов А. Д.* Эволюция дифракционных картин пористого кремния // *Электронный научный журнал «Исследовано в России»*. 2006. № 57. 578–584. [Электронный ресурс]. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/057.pdf>

19. *Lemeune S., Jameel H., Chang H.-M., Kadla J.* Effects of Ozone and Chlorine Dioxide on the Chemical Properties of Cellulose Fibers. // *J. of Appl. Polymer Sci.* 2004. Vol. 93. P. 1219–1223.

20. *Potthast A., Rosenau T., Kosma P.* Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose // *Adv. Polym. Sci.* 2006. Vol. 205. P. 1–48.

21. *Potthast A., Rosenau T., Kosma P., Saariaho A., Vuorinen T.* On the nature of carbonyl groups in cellulosic pulps // *Cellulose*. 2005. Vol. 12. P. 43–50.

22. *Nilsson M., Frenning G., Gråsjö J., Alderborn G., Strømme M.* Conductivity Percolation in Loosely Compacted Microcrystalline

Cellulose: An in Situ Study by Dielectric Spectroscopy during Densification // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 20502–20506.

23. *Bordel D., Putaux J.-L., Heux L.* Orientation of Native Cellulose in an Electric Field // *Langmuir*. 2006. Vol. 22. P. 4899–4901.

24. *Qi W., Lee S.* Core-shell structures of silicon nanoparticles and nanowires with free and hydrogenated surface // *Chem. Phys. Lett.* 2009. Vol. 483. P. 247–249.

25. *Ищенко А. А., Фетисов Г. В., Асланов Л. А.* Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 648 с.

26. *Nishiyama Y., Langan P., Chanzy H.* Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I $\beta$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 9074–9082.

## Глава 8

### **Исследование химической модификации и структурных особенностей нанокompозитов на основе гидратцеллюлозной пленки и нано- и микрочастиц никеля**

В последнее десятилетие разработаны эффективные методы получения и стабилизации металлических частиц нанометровых размеров, внедренных в различные «жесткие» матрицы (полимеры, цеолиты и др.). Наночастицы (НЧ) металлов способны создавать упорядоченные и неупорядоченные структуры, а в том случае, если в качестве структурирующей матрицы используют полимеры, такие металлосодержащие нанокompозиты могут обладать ценными свойствами. Поскольку размеры металлических НЧ варьируют от 1 до 100 нм и их удельная поверхность очень велика, нанокompозиты, содержащие диспергированные до наноразмеров металлические НЧ, могут проявлять суперпарамагнитные и каталитические свойства, что существенно расширяет возможности их применения. Материалы, содержащие НЧ металлов, также обладают рядом необычных свойств, таких как гигантское магнитосопротивление, аномально большой магнитокалорический эффект и др. Стандартные характеристики магнитных материалов (намагниченность насыщения, коэрцитивная сила и т. п.) в случае НЧ, как правило, не хуже, а часто и превосходят аналогичные параметры объемных материалов [1–6].

Авторами развито направление исследования, связанное с получением нанокompозитов на основе природного нерастворимого полимера целлюлозы и наночастиц металлов, интеркалированных в целлюлозную матрицу [7]. Разработаны методы введения наночастиц переходных металлов в матрицу порошкообразной микрокристаллической целлюлозы (МКЦ)

и ряда целлюлозных материалов. Получены нанокompозиты МКЦ и таких металлов, как серебро, медь, никель, кобальт. При этом металл находился в нанодисперсном состоянии, а нанокompозиты обладали не присущими целлюлозе свойствами. Например, нанокompозиты МКЦ и текстильных целлюлозных материалов, содержащих наночастицы серебра, проявляли бактерицидные свойства [8]. Образцы МКЦ, содержащие никель и кобальт, являлись ферромагнетиками [9, 10]. Однако порошковая морфология МКЦ ограничивает применение нанокompозитов МКЦ с металлами. С практической точки зрения более перспективным является введение частиц металлов в полимерные материалы, сформованные в виде пленок [2, 11]. Широко распространены пленочные материалы, полученные из растворов простых и сложных эфиров целлюлозы.

Производственная гидратцеллюлозная пленка (ГЦП), получаемая из целлюлозы хвойных пород деревьев или натурального хлопка, является наиболее дешевым и распространенным упаковочным пленочным материалом и потребляется во всем мире в больших количествах. Пленки ГЦП нетоксичны, термостойки, обладают низкой парой и влагопроницаемостью, а также высокой стойкостью к действию жиров и микроорганизмов [12–15]. Для придания пленке эластичности в процессе формования к ГЦП обычно добавляют пластификаторы, в основном глицерин. Ввиду широкого промышленного производства с 60-х годов прошлого века и потребления в традиционных целях изучение химических и структурных свойств ГЦП практически прекратилось. Имеются отдельные публикации, включая патенты, в которых для расширения областей применения ГЦП в основном исследованы способы модификации пленок с целью придания им новых свойств [16–20]. Устойчивость ГЦП к химическим реагентам изучена в значительно меньшей степени.

Вопросам использования ГЦП с целью получения нанокompозитов, в особенности для интеркалирования в нее металлических НЧ, посвящено незначительное количество публикаций. Одним из примеров является создание упаковочной ГЦП, содержащей НЧ серебра или диоксида титана и обладающей

бактерицидными свойствами [21]. Процесс получения этих пленок осуществлялся путем введения готовых НЧ в реакционные смеси на стадии их формования. В работе [22] ГЦП была впервые использована в качестве основы нанокompозита при введении НЧ серебра в виде кластеров или агрегатов. Антимикробная активность ГЦП, содержащей нульвалентное серебро в нанодисперсном состоянии, относительно стандартных штаммов ряда микробных тест-культур оказалась высокой.

В последнее время никель в виде микро- и НЧ все чаще используется в качестве наполнителя для полимерных матриц при получении различных композиционных материалов с целью придания полимеру новых функциональных свойств. НЧ никеля используются как отдельно в чистом виде или в виде оксидов, так и в комплексе с другими металлами. Например, на основе синтетического полимера полиимина и НЧ никеля создан нанокompозиционный материал, обладающий магнитной восприимчивостью [23]. Парамагнитный характер такого композита связан с наличием в нем НЧ оксида никеля. На основе другого синтетического полимера – полиэтилена – был создан никель-ферритовый нанокompозит, также проявляющий магнитные свойства [24]. Природные полимеры, и в частности МКЦ, были использованы для получения никельсодержащих нанокompозитов [9] и являлись ферромагнетиками.

Из химических методов получения наночастиц металлов наиболее распространен синтез наночастиц восстановлением соединений металла в присутствии различных стабилизаторов. Восстановителями служат борогидриды, аминобораны, алюмогидриды, гидразин, гипофосфиты, водород и водородсодержащие соединения и др. Использование различных стабилизирующих сред позволяет получать нанометровые частицы металлов и их оксидов не только в виде феррожидкостей (наночастиц, стабилизированных ПАВ и другими жидкими средами) [25–27], но и в виде частиц, внедренных в различные «жесткие» матрицы (природные и синтетические полимеры [28, 29], цеолиты [30, 31], молекулярные сита на основе  $\text{SiO}_2$  [32–39], пористый оксид алюминия [40–43], слоистые двойные гидроксиды [44–46]).

Использование природной целлюлозы в качестве матрицы для синтеза НЧ никеля и одновременно стабилизатора образовавшихся НЧ представляет особый интерес, так как целлюлоза является высокопористой системой сопряженных волокон и может быть использована в качестве матрицы для синтеза в ней НЧ металлов без дополнительных обработок.

Разработка методов получения целлюлозных материалов, содержащих НЧ металлов, может способствовать дальнейшему развитию фундаментального направления – созданию нового класса наполненных целлюлозных материалов, сочетающих свойства природного полимера целлюлозы и наночастиц металлов и обладающих не присущими немодифицированной целлюлозе свойствами, например, электропроводящими, катализирующими, магнитными, оптическими и другими.

Главной задачей данного исследования являлось изучение возможности модификации пленок ГЦП путем интеркалирования наночастиц никеля в матрицу. В качестве основного метода получения нанокомпозитов был выбран метод диффузионно-химического взаимодействия целлюлозы и ионов никеля. Существенным отличием данного исследования от описанных в литературе является то, что взаимодействие проводили в твердотельной упорядоченной матрице в гетерогенных условиях, т. е. использовали целлюлозу в качестве нанореактора. Решение главной задачи было невозможно без детального изучения морфологических и структурных свойств ГЦП, поэтому в первой части данной главы основное внимание уделено свойствам ГЦП.

Гидратцеллюлозную пленку производства ООО «Вискоза» (Россия) использовали для исследования морфологических и структурных характеристик и в качестве матрицы для введения частиц никеля. Основные характеристики исходной ГЦП представлены в табл. 8.1. Содержание глицерина в ГЦП (масс. %) определяли по убыли веса пленки после неоднократной промывки дистиллированной водой и высушивания в вакууме при температуре 40° С. Термостойкость рассчитывали исходя из потери веса ГЦП при прогреве

при температурах в диапазоне 60–250 °С. Степень полимеризации ГЦП определяли по вязкости ее растворов в кадоксене [47].

Синтез частиц никеля проводили методом химического восстановления ионов металла из семиводного раствора сульфата никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Ставропольский завод химреактивов, Россия). В качестве восстановителей применяли тетрагидроборат натрия  $\text{NaBH}_4$  («Ferak», ФРГ) и гипофосфит калия  $\text{KH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  («Вектон», Россия), в качестве вспомогательного вещества – водный раствор аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  («Реактив», Россия). Все реактивы были классификации ч или чда.

Реакцию восстановления ионов никеля  $\text{Ni}^{2+}$  проводили диффузионно-восстановительным методом в гетерогенных условиях, при этом первоначально происходила диффузия ионов никеля из раствора в объем ГЦП с последующим восстановлением ионов с помощью восстановителей.

### ***8.1. Восстановление ионов никеля с помощью тетрагидробората натрия***

Пленку ГЦП помещали в водный раствор сульфата никеля с концентрацией 0,135–0,350 моль/л при комнатной температуре на 30 мин. После окончания диффузии при перемешивании добавляли раствор тетрагидробората натрия с концентрацией 0,015–1,450 моль/л. Продолжительность реакции 30 мин. Молярное соотношение (МС) ионов восстановителя и ионов металла изменялось от 0,25 до 25. После прекращения реакции пленку ГЦП + Ni промывали дистиллированной водой и сушили до воздушно-сухого состояния. Полученные пленки приобретали цвет от темно-серого до черного.

### ***8.2. Восстановление ионов никеля с помощью гипофосфита калия***

Условия восстановления: МС  $\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{Ni}^{2+}$ , температура и продолжительность реакции были выбраны на основании данных, полученных в [9]. ГЦП помещали в водный раствор сульфата никеля с концентрацией 0,03–0,10 моль/л с добавлением аммиака, выполнявшего роль регулятора рН и лиганда никель-аммиачного комплекса  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ .

Продолжительность диффузии ионов никеля в ГЦП составляла 30 мин., после чего постепенно добавляли раствор гипофосфита калия с концентрацией 0,60–2,15 моль/л при нагревании до 80 °С на водяной бане и интенсивном перемешивании в течение 1 ч. МС ионов восстановителя и ионов металла варьировали от 15 до 30. После прекращения реакции пленку ГЦП + Ni промывали дистиллированной водой и сушили до воздушно-сухого состояния. Полученные образцы были окрашены в серый цвет разной интенсивности.

Концентрацию никеля в модифицированных образцах определяли с помощью элементного анализа по методу, описанному в [48]. Структуру образцов исследовали методом широкоугольного рентгеновского рассеяния на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния снимали на пропускание в следующих условиях: диапазон съемки от  $2\theta=6^\circ$  до  $50^\circ$  при скорости движения гониометра со счетчиком Гейгера 20 мин., постоянная времени 3 с.

Химический состав пленок характеризовали с помощью ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре «Bruker ISF 88». Съемку образцов проводили как на отражение, так и на пропускание, при этом образцы использовали как в виде пленок, так и после размола измельченных образцов с КВг и формирования таблеток.

Химический состав поверхности ГЦП оценивали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры получали на электронном спектрометре «PHI 5400 Perkin-Elmer» при возбуждении рентгеновским излучением Mg. Образцы закрепляли на стандартном держателе и после предварительного вакуумирования помещали на манипулятор, предварительно охлажденный жидким азотом. Рабочий вакуум во время экспериментов поддерживали не выше  $5 \cdot 10^8$  торр. Химический состав поверхности образцов определяли по обзорным спектрам, снятым в диапазоне энергий связи ( $E_{\text{связи}}$ ) (0–1000) эВ. Анализ химического состояния элементов и расчет относительных

атомных концентраций проводили по спектрам отдельных фотоэлектронных линий элементов с использованием стандартного программного обеспечения. Точность определения энергии связи 0,1 эВ, количественного анализа – 10 %. Калибровку спектров проводили по линии C1s углеводородных компонент с  $E_{\text{связи}} = 285,0$  эВ [49, 50].

$^{13}\text{C}$  ЯМР спектры высокого разрешения образцов в твердой фазе регистрировали на спектрометре «Bruker СХР-100», вращая образцы под магическим углом  $54,7^\circ$  с частотой 3,6 кГц. Рабочая частота на ядрах  $^{13}\text{C}$  составляла 25,16 МГц. Длительность импульса по каналу  $^{13}\text{C}$  1 мс. Период повторения импульсной последовательности 2,6 с. Число накоплений от 100 до 400. Применяли кросс-поляризацию и развязку от протонов. Химические сдвиги (далее хим. сдвиги) приведены в м. д. (миллионные доли) относительно сигнала тетраметилсилана [50, 51].

Морфологическую структуру пленок до и после модификации характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронных микроскопах «Stereoscan 360» (Кембридж, Великобритания) и «Jeol JSM-35 CF» (Япония). Съемка на микроскопе «Stereoscan 360» сопровождалась ЭДХ-анализом. Образцы предварительно фиксировали на углеродной подложке в специальной камере и подвергали напылению в атмосфере инертного газа с использованием золотой мишени. Съемку на микроскопе «Jeol JSM-35 CF» выполняли при увеличениях 100–20 000 раз при напряжении 15 кВ, на микроскопе «Stereoscan 360» при напряжении 20 кВ. Гистограммы числового распределения частиц никеля по размерам на поверхности образцов получены статистической обработкой фотографий; при этом под размером подразумевался размер диаметра частиц. Для каждого образца анализировали не менее 500 частиц.

### ***8.3. Свойства, структура и морфология ГЦП***

Из данных, приведенных в табл. 8.1, следует, что эксплуатационные свойства ГЦП охарактеризованы достаточно подробно.

Таблица 8.1

## Физико-химические свойства исходной ГЦП

Свойства	Показатели		Литературная ссылка
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,50–1,52		[12–15]
Гигроскопичность, %	12,8–13,9		[12–15]
Температура плавления до начала разложения, °С	175–205		[12–15]
Диэлектрическая проницаемость при относительной влажности воздуха 65 в области частот 100 кГц	5,3		[12–15]
Стойкость ГЦП к различным растворителям			
сильным кислотам, сильным щелочам, жирам и маслам, органическим растворителям	плохая плохая умеренная хорошая		[12–15]
Водостойкость (водопоглощение при высокой влажности за 24 ч.), %	45–115 (умеренная)		[12–15]
Стойкость к солнечному свету	хорошая		[12–15]
Теплостойкость, °С	130		[12–15]
Морозостойкость, °С	–18		[12–15]
Термостойкость пленки (потеря веса при прогреве) при температурах, °С:	Пленка		Результаты авторов
	с глицерином	без глицерина	
60	5,9	2,8	“_”
90	10,3	2,3	“_”
120	11,7	2,4	“_”
180	15,2	3,4	“_”
250	21,5	7,8	“_”
Степень полимеризации (по вязкости растворов в кадоксене)	250		“_”
Содержание глицерина, %	13,0		“_”
Содержание элементов (по данным элементного анализа), %	углерод	водород	“_”
	39,8	6,7	

Однако их физико-химические свойства описаны в небольшом количестве публикаций. С этой целью было проведено исследование ряда физико-химических свойств и морфологической структуры ГЦП, которые важны при химической модификации ГЦП. Было показано, что некоторые характеристики ГЦП, приведенные в литературе, не совпадали с нашими результатами.

Так, термостойкость пленки, не содержащей глицерин, определенная в данной работе по потере веса при прогреве пленки, являлась существенно более высокой, чем описано в работах [12–15]. Например, при прогреве при температуре 250 °С ГЦП теряла всего 7,8% исходного веса, при более низких температурах она являлась еще более устойчивой (см. табл. 8.1).

Известно, что ГЦП получают химическим способом из природной целлюлозы, однако ее элементный состав лишь немного отличается от элементного состава природной целлюлозы. Так, содержание основных элементов углерода (39,8 масс. %) и водорода (6,7 масс. %) близко к таковым для наиболее химически «чистого» образца хлопковой микрокристаллической целлюлозы (44,4 и 6,2 масс. % соответственно). Однако при рассмотрении ИК-Фурье и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров можно сделать вывод о различиях в химическом составе природных или регенерированных образцов целлюлозы и ГЦП. Сравнение ИК-Фурье-спектра ГЦП со спектром природной целлюлозы I (рис. 8.1) или регенерированной (мерсеризованной) целлюлозы II показывает, что существенные различия наблюдались как в спектральной области (700–1800)  $\text{см}^{-1}$ , так и в области (2500–4000)  $\text{см}^{-1}$ .

Типичный ИК-Фурье-спектр целлюлозы I содержит широкие полосы поглощения в области 3000–3600, 2700–3000, 1500–1300 и 1000–1200  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям ОН- и СН-групп и валентным и деформационным колебаниям СО и С–О–С целлюлозного кольца соответственно [52–54]. Из рис. 8.1 видно, что форма широкой полосы в области колебаний глюкопиранозного кольца 1000–1200  $\text{см}^{-1}$  ГЦП, являющейся суперпозицией полос поглощения СО, О–С–О и СО, значительно отличается от той же полосы в спектре

очищенной сульфатной целлюлозы, представленной для сравнения [54]. Эта полоса является более узкой, чем в спектре целлюлозы, а интенсивность полос, ее составляющих, перераспределена. Кроме того, в спектре ГЦП полоса поглощения в области  $910\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к антисимметричным валентным колебаниям кольца, имеет большую интенсивность, чем в спектре целлюлозы. Форма широкой полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , которая также является комплексной полосой, отражающей колебания ОН-групп, включенных и не включенных в водородные связи, также заметно отличается от формы этой же полосы в спектре целлюлозы. Она является более симметричной, не разделяется на отдельные полосы, что показывает соизмеримость количества ОН-групп, включенных и не включенных в Н-связи.

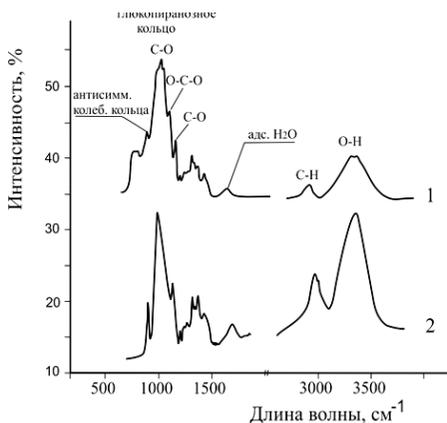


Рис. 8.1. ИК-Фурье-спектр ГЦП (1) и очищенной сульфатной целлюлозы I (2)

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре ГЦП (рис. 8.2) основные хим. сдвиги атомов углерода находились в областях с максимумами при 62,4 м. д. (хим. сдвиги атомов С6), 73,8 м. д. (хим. сдвиги атомов С2, С3, С5), 83,1 м. д. и 87,0 м. д. (хим. сдвиги атомов С4) и 104,7 м. д. (хим. сдвиги атомов С1). Полученные данные

находятся в соответствии с описанными в литературе [55]. Сравнение  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектра ГЦП со спектрами целлюлозы I и целлюлозы II, полученной мерсеризацией хлопковой целлюлозы [51, 56, 57], показало, что спектр ГЦП мало отличался от спектра целлюлозы II, но значительные различия имелись при сравнении со спектром целлюлозы I. Так, полоса, отражающая хим. сдвиги атомов C2, C3, C5 с максимумом в области 74,7 м. д., являлась более симметричной, что указывает на отличающуюся от целлюлозы II конформацию или другое молекулярное окружение. Кроме того, наблюдались изменения хим. сдвига атома C6 (62,9 м. д.) в сторону более низких значений, что свидетельствовало об изменении поворотно-изомерного состава оксиметильной группы. Отметим также, что кристалличность ГЦП, которая может быть оценена по соотношению интенсивности хим. сдвигов атомов C4 83,1 м. д. и 87,0 м. д., как описано в работах [56, 57], являлась существенно более низкой, чем в случае целлюлозы I и целлюлозы II.

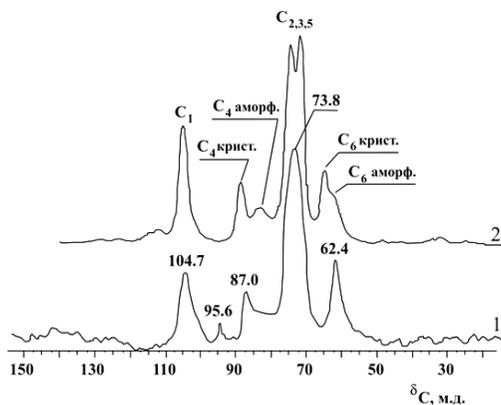


Рис. 8.2. Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения в твердой фазе ГЦП (1) и природной целлюлозы I (2)

Химический состав поверхности ГЦП исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 8.3). Ранее было показано, что в РФЭ-спектре целлюлозы I

при разложении линии углерода 1s с деконволюцией спектральной области выделены четыре индивидуальные составляющие с энергиями связи, соответствующими углероду в группах C–H ( $E_{\text{св}} = 285,0$  эВ), C–OH и C–O–C ( $E_{\text{св}} = 286,6$  эВ), O–C–O и C = O ( $E_{\text{св}} = 287,7$  эВ) и  $\text{COO}^-$  ( $E_{\text{св}} = 289,1$  эВ) [50].

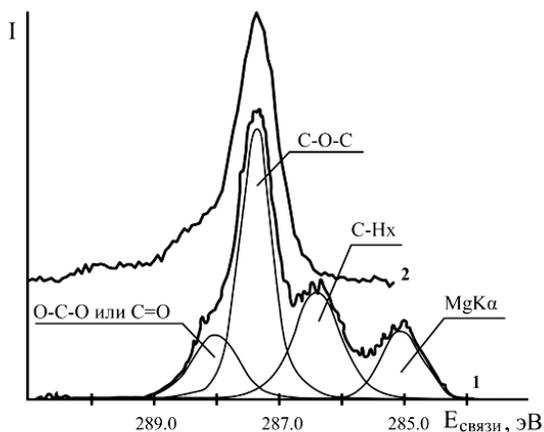


Рис. 8.3. РФЭ-спектры целлофана (1) [28, 32] и ГЦП (2)

Согласно этим спектрам, на поверхности образца целлюлозы I в основном содержались гидроксильные, эфирные и карбонильные группы; присутствовало также небольшое количество карбоксильных групп. В РФЭ-спектре пленки целлофана, представленного в работе [58], очень интенсивный C–O–C пик ( $E_{\text{св}} = 286,7$  эВ) и сопровождающий его небольшой O–C–O пик ( $E_{\text{св}} = 288$  эВ) относились к целлюлозной структуре. Наличие C–H пика ( $E_{\text{св}} = 284,7$  эВ) объяснялось примесями, появившимися в пленке в процессе их получения (рис. 8.3, 1). Из сравнения РФЭ спектров целлюлозы I [50, 54, 58] и ГЦП (рис. 8.3, 2) можно сделать вывод о существенных различиях между ними, однако сравнение РФЭ спектров целлофана и ГЦП показало принципиальное сходство между ними. Так, в спектре

ГЦП также присутствовал интенсивный С–О–С пик с энергией связи  $E_{\text{св}} = 286.7$  эВ, однако присутствующий в виде плеча О–С–О пик ( $E_{\text{св}} = 288$  эВ) являлся значительно менее интенсивным, чем в спектре целлофана. Существенным отличием спектра ГЦП явилась очень низкая интенсивность пика с  $E_{\text{св}} = 285,0$  эВ, что свидетельствовало о практическом отсутствии органических примесей на поверхности ГЦП, т. е. ее большей химической «чистоте».

Надмолекулярная структура ГЦП существенно отличалась от структуры природной целлюлозы, и ее кристаллографическая структура могла быть описана как структура целлюлозы II (рис. 8.4, 1). Известно, что природная целлюлоза имеет структуру целлюлозы I [58–61]. Следует отметить, однако, что рентгеновская дифрактограмма ГЦП не в полной мере соответствовала структуре целлюлозы II. Так, интенсивный рефлекс в области угла рассеяния  $2\theta$   $20^\circ$ , который относится к отражению от плоскости (020) целлюлозной ячейки, являлся единственным в исследуемой области съемки, поскольку отсутствовали рефлексы в области углов рассеяния  $2\theta$   $12^\circ$  и  $35^\circ$ , характерные для целлюлозы II. Это свидетельствовало о том, что надмолекулярная структура ГЦП заметно отличалась от структуры регенерированной или мерсеризованной целлюлозы, которые являются типичными представителями целлюлозных образцов со структурой целлюлозы II.

Многочисленными исследованиями было показано, что рентгенографическая кристалличность целлюлозы II существенно ниже, чем целлюлозы I, поэтому в принципе целлюлоза II является более реакционноспособной [62]. Это вывод, изложенный во многих публикациях, однако, не является однозначным, поскольку не учитываются столь важные характеристики целлюлозных образцов, как капиллярно-пористая структура и удельная поверхность. Как известно, целлюлоза является системой сопряженных волокон, состоящих из фибрилл. Развитая капиллярно-пористая структура природных целлюлозных образцов включает нанопоры, которыми являются внутрифибрилярные нерегулярности

упаковки (размер 1,5 нм); межфибриллярные поры (1,5–10 нм); поры, возникающие как результат внутренних напряжений (несколько десятков нм); а также каналы и поры диаметром несколько мкм. Указанные особенности способствуют тому, что химическая реакционная способность природной целлюлозы, несмотря на ее высокую рентгенографическую упорядоченность, является высокой. Реакционная способность остается высокой и для регенерированных волокон, к числу которых относятся и гидратцеллюлозные волокна. При получении пленочных материалов в процессе растворения природных волокон, их последующих регенерации и формования пленок волокнистая структура образцов нарушается и капиллярно-пористая структура претерпевает значительные изменения.

При модификации пленки в химических процессах необходимо также учитывать тот факт, что ГЦП имеет высокую плотность (1,50–1,52) г/см<sup>3</sup> (табл. 8.1) [15], мало отличающуюся от плотности природного волокна (1,54–1,56 г/см<sup>3</sup>) [15, 63]. Указанные свойства, несмотря на низкую кристалличность ГЦП, могут приводить к неожиданным, на первый взгляд, результатам устойчивости ГЦП в химических процессах. Отметим также, что надежное определение кристалличности образцов целлюлозы, имеющих структуру, отличающуюся от структуры целлюлозы I, недостаточно разработано. Описанные в литературе многочисленные расчеты кристалличности целлюлозы структурных модификаций II, III и IV в основном проводились по формулам, разработанным для целлюлозы структуры I, что является в принципе неправильным. Вследствие этого авторы не приводят данные о кристалличности ГЦП.

Исследование морфологической структуры ГЦП, проведенное методом СЭМ, показало, что исходная пленка имела гладкую плоскую поверхность, на которой заметны параллельные полосы, видимые невооруженным глазом и, по-видимому, образовавшиеся при формовании и вытяжке пленки. Толщина пленки составляла ~30 мкм, при этом морфология торцов пленки заметно различалась. Со стороны одного торца имелись выраженные слои, при этом два верхних слоя были утолщены по сравнению с нижними и имели

аморфную морфологию, их общая толщина составляла (6,5–15) мкм.

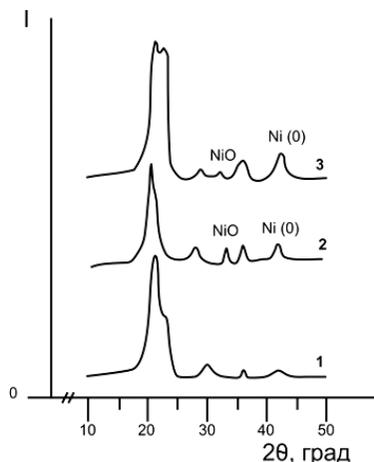


Рис. 8.4. Кривые интенсивности широкоугольного рентгеновского рассеяния образцов: 1 – исходная ГЦП; 2 – ГЦП – Ni, восстановитель  $\text{NaBH}_4$ , содержание никеля 4,9 масс. %; 3 – ГЦП – Ni, восстановитель  $\text{KH}_2\text{PO}_2$ , содержание никеля 10,0 масс. %

Утолщение и аморфизация поверхностного слоя, по-видимому, объясняются эффектом слабого «плавления» при формировании пленки в производственных условиях. Можно предположить, что при проведении химических реакций указанная структура поверхностного слоя может обладать барьерной функцией и препятствовать проникновению химических реагентов в ГЦП. Остальные 6 слоев были плотно сформованы параллельно поверхности и имели общую толщину 15 мкм (~2,5 мкм каждый) (рис. 8.5, 1). Со стороны другого торца отчетливо видна фибриллярная структура пленки. Фибриллы расположены параллельно друг другу и направлены вертикально к поверхности пленки. Длина фибрилл составляла (24–29) мкм, толщина фибрилл – (150–200) нм, расстояние между ними – (100–200) нм. Кажущееся, на первый взгляд, несоответствие расположения слоев, параллельного поверхности пленки,

видимого с одной стороны торца, и структуры параллельных фибрилл, расположенных вертикально к поверхности пленки, наблюдаемых с другого конца, находит следующее объяснение. Образование такой структуры возможно в том случае, если каждый из параллельных слоев, видимых с одной стороны торца, образован складчатой фибриллой, многократно сложенной в массе пленки вдоль оси пленки (т. е. вдоль направления вытяжки пленки). Схематически это представлено на рис. 8.6, который выполнен по аналогии со структурой многослойных углеродных нанотрубок, регулярно свернутых в составе материала в виде пряди вдоль его оси.

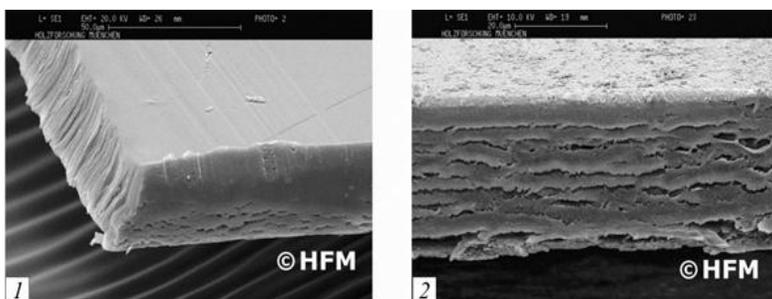


Рис. 8.5. СЭМ поверхности и торцов исходной ГЦП (1) и ГЦП, обработанной аммиаком никеля  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$  (2)

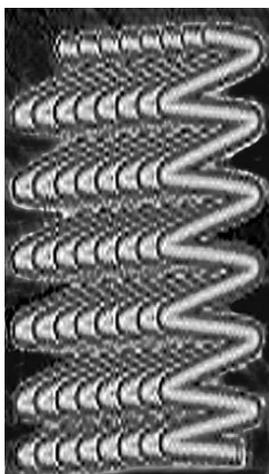


Рис. 8.6. Схематическое представление параллельных слоев, образованных складчатой фибриллой, многократно сложенной в массе пленки вдоль оси пленки

По результатам, полученным в работе [64] с помощью электронной сканирующей микроскопии, длина кристаллитов гидратцеллюлозных волокон составляла (15–85) нм, причем разброс значений связан с методом их получения. Можно предположить, что

длина кристаллитов в гидратцеллюлозной пленке близка к таковой для гидратцеллюлозных волокон. Примем условно в качестве средней величины длину кристаллитов равной 50 нм. В этом случае произведенный расчет показал, что каждая фибрилла по длине состояла из 20–50 кристаллитов, толщина фибриллы соответствовала 3–4 кристаллитам. Таким образом, при СЭМ-исследовании исходной пленки было установлено, что ГЦП являлась морфологически достаточно сложным образованием. Морфология ее внутренних слоев отличалась высокой упорядоченностью, а наружные слои могли нести барьерную функцию, которая, вероятно, была инициирована процессом ее формирования. Поэтому несмотря на сравнительно невысокую рентгенографическую кристалличность, химические реакции в объеме ГЦП при использовании ее в качестве матрицы для интеркалирования микро- и наночастиц металлов в принципе могут быть затруднены.

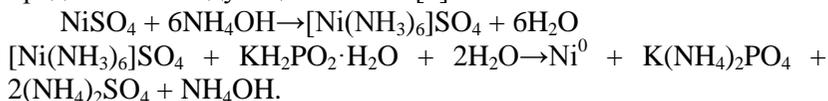
Химическая обработка пленки оказывала существенное влияние на ее морфологическую структуру. Как указано выше, первым этапом диффузионно-восстановительного процесса интеркалирования ионов никеля в ГЦП являлась обработка пленки растворами никель-аммиачного комплекса  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ . В данном исследовании было показано, что такая обработка приводила к нарушениям морфологии поверхности и внутренних слоев пленки. Происходило объемное набухание пленки в поперечном направлении, при этом ее толщина заметно увеличилась, достигая 35–40 мкм. Со стороны торцевой части было видно, что объемное набухание ГЦП сопровождалось послойным отделением набухших слоев, образующих пленку, толщина которых после обработки составляла 3–4 мкм (см. рис. 8.5, 2). Это приводило к увеличению размеров межслойного пространства. Таким образом, морфологическая структура исходной ГЦП, отличающаяся высокой плотностью и регулярностью расположения слоев, под действием никель-аммиачного комплекса становилась более лабильной и следовало ожидать, что ее химическая доступность будет возрастать.

#### **8.4. Восстановление ионов никеля в матрице ГЦП и получение нанокомпозитов ГЦП – Ni**

Восстановление ионов никеля борогидридом натрия можно представить следующей схемой [9]:



Образование аммиачного комплекса никеля и восстановление ионов никеля из комплекса гипофосфитом калия можно представить следующей схемой [9]:



При использовании  $\text{NaBH}_4$  содержание никеля в образцах ГЦП – Ni существенно зависело от концентрации восстановителя или молярного отношения  $\text{BH}_4^-/\text{Ni}^{2+}$  (рис. 8.7).

Восстановление проходило с высокой скоростью, максимальное количество никеля (8,6 масс. %) достигалось при молярном соотношении  $\text{BH}_4^-/\text{Ni}^{2+}$ , равном 4,0. Исходя из уравнения реакции для полного восстановления никеля необходимо МС  $\text{BH}_4^-/\text{Ni}^{2+}$  значительно ниже 4,0. По-видимому, значительное превышение МС требовалось из-за того, что ионы никеля, которые при диффузии проникли в поры ГЦП, были труднодоступны для ионов восстановителя. При дальнейшем увеличении МС восстановление  $\text{Ni}^{2+}$  происходило, в основном, в растворе. Это приводило к дополнительному расходу восстановителя и уменьшению содержания никеля в образцах.

При использовании восстановителя  $\text{KH}_2\text{PO}_2$  реакция проходила при молярном соотношении  $\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{Ni}^{2+}$  не менее 20. Экспериментально было установлено, что оптимальным МС являлось соотношение 25, при котором было получено максимальное содержание никеля в образцах (10,0 масс. %). При этом увеличение концентрации восстановителя в 2,5 раза (от 0,7 до 1,7 моль/л) существенно не влияло на количество введенного никеля.

Таким образом, содержание никеля в образцах ГЦП-Ni зависело от вида и количества восстановителя, при этом в случае использования  $\text{NaBH}_4$  зависимость содержания никеля от молярного соотношения  $\text{BH}_4^-/\text{Ni}^{2+}$  имела экспоненциальный характер.

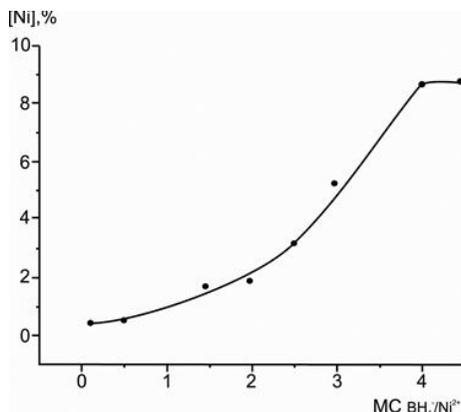


Рис. 8.7. Зависимость содержания никеля в образцах ГЦП – Ni от молярного соотношения  $MC BH_4^-/Ni^{2+}$

Из анализа кривых рентгеновского рассеяния образцов ГЦП – Ni (см. рис. 8.4, кривые 2 и 3) следовало, что кроме рефлекса в области угла рассеяния  $2\theta$   $20^\circ$ , характерного для ГЦП, имелись широкие слабые дифракционные максимумы в области углов рассеяния  $2\theta$   $45^\circ$  и  $51^\circ$ , которые относятся к отражению от плоскостей кристаллического никеля(0) (111) и (200) соответственно. Кроме того, имеются рефлексы в области угла рассеяния  $2\theta$   $36^\circ$ , относящиеся к отражению от плоскости (111) кристаллического оксида никеля NiO [9]. Однако на кривых рентгеновского рассеяния образцов ГЦП – Ni, полученных при восстановлении ионов никеля с помощью  $NaBH_4$ , рефлексы, соответствующие никелю(0) и его оксиду, были видны в меньшей степени, чем в случае восстановления с помощью  $KH_2PO_2$ . Это может быть связано с тем, что большая часть восстановленного никеля находилась на поверхности пленки. Полученные с помощью широкоугольного рентгеновского рассеяния данные свидетельствовали также о том, что введение никеля не оказывало влияния на надмолекулярную структуру ГЦП, которая сохраняла свою исходную структуру.

Электронные микрофотографии ГЦП, содержащей никель, свидетельствовали о том, что восстановление ионов никеля

с помощью различных восстановителей происходило неодинаково. Применение  $\text{NaBH}_4$  приводило, в основном, к образованию сплошных покрытий никеля на обеих поверхностях пленки (последнее было подтверждено ЭДХ-анализом), состоящих из сферических частиц никеля. Частицы никеля образовали жгутобразные структуры на поверхности, видимые при небольшом увеличении. При большем увеличении очевидно, что они состоят из плотно сформированных сферических частиц, которые образуют своеобразные четки или большие агломераты (рис. 8.8, 1). Внутренняя морфологическая структура пленки при этом не претерпевала изменений, более существенных, чем представленные выше на рис. 8.5, 2. Сплошные покрытия на поверхности пленки образовались в том случае, если МС при восстановлении было  $> 4$ .

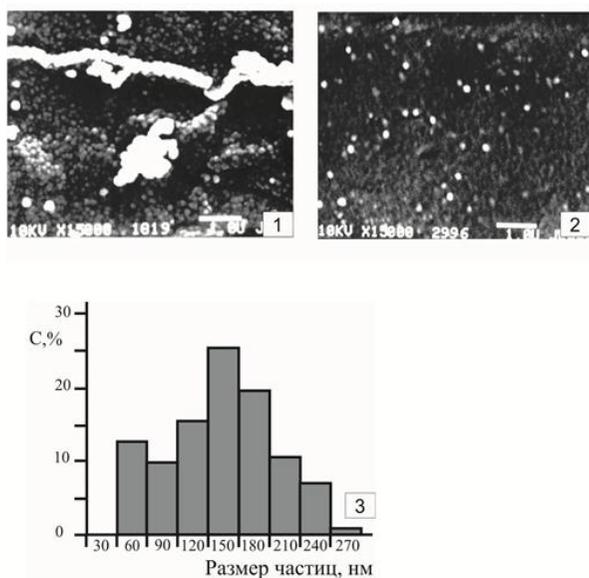


Рис. 8.8. 1 и 2 – электронные микрофотографии поверхности пленок ГПЦ – Ni, полученных при восстановлении ионов никеля  $\text{NaBH}_4$ : при МС = 25 содержание никеля 4,9 масс. % (1); при МС = 0,25 содержание никеля 0,6 масс. % (2); 3 – распределение частиц никеля по размерам в образце, полученном при МС = 0,25

Это подтвердило предположение о том, что при значительном превышении содержания восстановителя по отношению к ионам никеля реакция восстановления проходила, в основном, на поверхности пленки, препятствуя проникновению ионов никеля в ее объем. При  $MC < 4$  наблюдалась другая картина: частицы восстановленного никеля были расположены дискретно на поверхности, и их размеры могли быть оценены статистической обработкой фотографий. Полученные данные представлены на рис. 8.8, 2. Размеры частиц находились в области (30–250) нм, причем распределение наибольшего количества частиц – в нанометровом диапазоне (30–100) нм (рис. 8.8, 3).

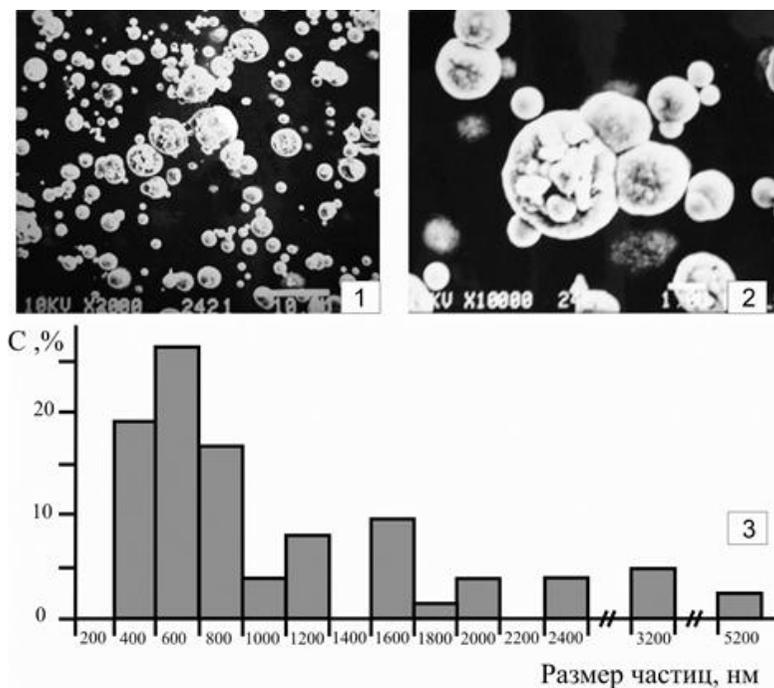


Рис. 8.9. 1 и 2 – электронные микрофотографии поверхности пленок ГПЦ – Ni, полученных при восстановлении ионов никеля  $KH_2PO_2$ , содержание никеля 10,0 масс. %; 3 – распределение частиц никеля по размерам

В отличие от вышеприведенных результатов частицы никеля, полученные при восстановлении ионов Ni с помощью  $\text{KN}_2\text{PO}_2$ , имели значительно большие размеры (рис. 8.9, 1 и 2) и широкое распределение по размерам диаметров и представляли собой, в основном, агломераты более мелких частиц, размеры которых достигали 5 мкм. Образование агломератов, возможно, было связано с действием электростатических сил, которые способствовали агрегированию частиц. Следует отметить, что образование частиц никеля происходило не только на поверхности пленки, но и в верхнем приповерхностном слое (рис. 8.9, 2). Это подтвердило результат, представленный на рис. 8.5, 2, о том, что при обработке ГЦП растворами аммиака никеля происходило набухание внутренних слоев пленки и увеличение межслоевого пространства, в результате чего восстановление и формирование частиц никеля происходило и в массе пленки в приповерхностном слое, а не только на поверхности.

Таким образом, представленные в данной главе результаты свидетельствуют о том, что при использовании  $\text{NaBH}_4$  в качестве восстановителя требуются более низкие значения МС восстановитель/металл, а содержание никеля в образцах достигает 8,9 масс. %; при этом размеры большинства частиц находятся в нанодиапазоне. Образцы, полученные при восстановлении ионов никеля  $\text{KN}_2\text{PO}_2$ , отличаются более высоким содержанием никеля (до 10,0 масс. %) и наличием как мелких (с нанометровыми размерами), так и очень крупных агломерированных частиц.

Результаты настоящего исследования показали, что матрица ГЦП успешно использована для получения частиц никеля микро- и наноразмеров, находящихся, в основном, на ее поверхности или в приповерхностном слое. Важной особенностью рассматриваемого способа синтеза никель-полимерного нанокompозита явилось то, что роль стабилизатора при формировании наночастиц никеля играла матрица нейтральной ГЦП. Решетка полимерной матрицы в определенной степени ограничивала рост частиц и увеличение их размеров, и в целом поведение ГЦП в данном восстановительном

процессе могло быть оценено как поведение нейтрального нанореактора.

### **Благодарности**

Авторы благодарят А. *Vieler* (Технический университет, Мюнхен, ФРГ) за помощь при съемке образцов на сканирующем электронном микроскопе, профессора G. *Wegener* (Технический университет, Мюнхен, ФРГ) за обсуждение результатов.

### **Список литературы**

1. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.

2. *Heitmann A.* Polymer films with embedded metal nanoparticles (Springer Series in Material Sciences). Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2003. 216 p.

3. Суздальев И. П. Многофункциональные наноматериалы // Усп. хим. 2009. Т. 78. № 3. С. 266–301.

4. Долуда В. Ю., Щенников С. В., Лакина Н. В. Синтез, исследование физико-химических и каталитических свойств полимерстабилизированных наночастиц металлов платиновой группы // Нанотехнологии: Наука и производство. 2009. № 1(2). С. 4–8.

5. Пат. 2259871 РФ. Коллоидный раствор наночастиц металла, нанокompозиты металл – полимер и способы их получения / Ли М. С., Нам С. И. [Электронный ресурс] // fips.ru: Официальный Интернет-сайт ФГБУ «Федеральный институт промышленной собственности» (ФИПС). URL: <http://www.fips.ru/cdfi/fips.dll?ty=29&docid=2259871&cl=9&path=http://195.208.85.248/Archive/PAT/2005FULL/2005.09.10/DOC/RUNWC2/000/000/002/259/871/docdocum.pdf>.

6. Пат. 2322327 РФ. Препарат наноструктурированных частиц металлов и способ его получения / Ревина А. А. [Электронный ресурс] // fips.ru: Официальный Интернет-сайт ФГБУ «Федеральный институт промышленной собственности»

(ФИПС), 2008. URL: [http://www.fips.ru/cdfi/fips.dll?ty=29&docid=2322327&cl=9&path=http://195.](http://www.fips.ru/cdfi/fips.dll?ty=29&docid=2322327&cl=9&path=http://195.208.85.248/Archive/PAT/2008FULL/2008.04.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/322/327/document.pdf)

[208.85.248/Archive/PAT/2008FULL/2008.04.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/322/327/document.pdf](http://www.fips.ru/cdfi/fips.dll?ty=29&docid=2322327&cl=9&path=http://195.208.85.248/Archive/PAT/2008FULL/2008.04.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/322/327/document.pdf).

7. *Kotelnikova N., Vainio U., Pirkkalainen K., Serimaa R.* Novel approaches to metallization of cellulose by reduction of cellulose-incorporated copper and nickel ions // *Macromol. Symposia*. 2007. Vol. 254. P. 74. «Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts, and at Interfaces». Ed. by H. J. Adler, D. Kuckling. Weinheim: «Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA», 2007. P. 74–79.

8. Пат. 2256675 РФ. Способ получения серебросодержащих целлюлозных материалов / Котельникова Н. Е., Лашкевич О. В., Панарин Е. Ф. [Электронный ресурс] // [fips.ru](http://www.fips.ru): Официальный Интернет-сайт ФГБУ «Федеральный институт промышленной собственности» (ФИПС), 2005; URL: [http://www.fips.ru/cdfi/fips.dll?ty=29&docid=2256675&cl=9&path=http://195.](http://www.fips.ru/cdfi/fips.dll?ty=29&docid=2256675&cl=9&path=http://195.208.85.248/Archive/PAT/2005FULL/2005.07.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/256/675/document.pdf)

[208.85.248/Archive/PAT/2005FULL/2005.07.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/256/675/document.pdf](http://www.fips.ru/cdfi/fips.dll?ty=29&docid=2256675&cl=9&path=http://195.208.85.248/Archive/PAT/2005FULL/2005.07.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/256/675/document.pdf)

9. *Котельникова Н. Е., Лысенко Е. Л., Serimaa R., Pirkkalainen K., Vainio U., Лаврентьев В. К., Медведева Д. А., Шахмин А. Л., Сапрыкина Н. Н., Новоселов Н. П.* Целлюлоза как нанореактор для получения наночастиц никеля // *Высокомолек. соед. А*. 2008. Т. 50. № 1. С. 63–70.

10. *Pirkkalainen K., Leppanen K., Vainio U., Elbra T., Kohout T., Nykänen A., Kotelnikova N. E., Serimaa R.* Nanocomposites of magnetic cobalt nanoparticles and cellulose // *Eur. Phys. J.* 2008. Vol. 49. № 3. P. 333–342.

11. *Трахтенберг Л. И., Герасимов Г. Н., Потапов В. К., Ростовщикова Т. Н., Смирнов В. В., Зуфман В. Ю.* Нанокпозиционные металл-полимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.

12. *Козлов П. В., Брагинский Г. И.* Химия и технология полимерных пленок. Москва: Искусство, 1965. 624 с.

13. *Роговин З. А.* Основы химии и технологии производства химических волокон / 3-е изд. Т. 1. Москва: Химия, 1964. 573 с.

14. *Роговин З. А., Гальбрайт Л. С.* Химические превращения и модификация целлюлозы. Москва: Химия, 1979. 208 с.

15. Свойства и особенности переработки химических волокон / Под ред. А. Б. Пакшвера. Москва: Химия, 1975. 496 с.

16. Pat. 20080145576 USA. Food casing based on cellulose hydrate with nanoparticles / Koenig M., Effern V., Redmann-Schmid Lutz W. S. [Электронный ресурс] // patentbuddy.com: Патентная база данных. 2008. URL: <http://www.patentbuddy.com/Patent/20080145576>

17. *Третьяков А. О.* Создание новых композиционных материалов. Полимерные нанотехнологии. [Электронный ресурс] // Polymer.ru: Информ.-новостной портал. 2008. URL: [http://www.polymer.ru/letter.php?n\\_id=2904](http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=2904)

18. *Kontturi E., Tammelin T., Osterberg M.* Cellulose-model films and the fundamental approach // Chem. Soc. Rev. 2006. № 35. P. 1287–1304.

19. *Kontturi E., Thune P. C., Niemantsverdriet J. W. (Hans).* Cellulose model surfaces – simplified preparation by spin coating and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, and atomic force microscopy // Langmuir. 2003. № 19. P. 5735–5741.

20. *Старунская Т. П.* Разработка технологического процесса пластификации и исследование свойств гидратцеллюлозных пленок: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Ленинград, 1984. 118 с.

21. *Glaus M. A., Van Loon L. R.* Degradation of cellulose under alkaline conditions: new insights from a 12-years degradation study // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. № 8. P. 2906–2911.

22. *Kuo Y. N., Hong J.* Investigation of solubility of microcrystalline cellulose in aqueous NaOH // Polym. Adv. Technol. 2005. Vol. 16. P. 425–428.

23. *Castro C., Millan A., Palacio F.* Nickel oxide magnetic nanocomposites in an imine polymer matrix // Journal of Materials Chemistry. 2000. Vol. 10. № 8. P. 1945–1947.

24. *Nathani H., Gubbala S. and Misra R. D. K.* Magnetic behavior of nickel ferrite–polyethylene nanocomposites synthesized by

mechanical milling process // *Materials Science and Engineering B*. 2004. Vol. 111. Iss. 2–3. P. 95–100.

25. *Логинов А. В., Горбунова В. В., Бойцова Т. Б.* Методы получения металлических коллоидов // *Журнал общей химии*. 1997. Т. 67. В. 2. С. 189–201.

26. *Sun S., Murray C. B.* Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited) // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 85. № 8. P. 4325–4329.

27. *Petit C., Pileni M. P.* Physical properties of self-assembled nanosized cobalt particles // *Appl. Surf. Sci.* 2000. Vol. 162–163. P. 519–528.

28. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд У. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. Москва: Химия, 2000. 672 с.

29. *Ненпер Д.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. Москва: Мир, 1986. 488 с.

30. *Zhang Z., Zhang Y. D., Hines W. A., Budnick J. I., H. Sachtler W. M.* Size and location of cobalt clusters in zeolite NaY: a nuclear magnetic resonance study // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. № 12. P. 4843–4846.

31. *Lazaro E. J., Garcia J. L., Schünemann V., Butzlaff Ch., Larrea A., Zaluska-Kotur M. A.* Iron clusters supported in a zeolite matrix: Comparison of different magnetic characterizations // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 53. № 20. P. 13934–13941.

32. *MacLachlan M. J., Aroca P., Coombs N., Manners I., Ozin G. A.* Ring-opening polymerization of a silaferrocenophane within the channels of mesoporous silica: poly(ferrocenylsilane)-MCM-41 precursors to magnetic iron nanostructures // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10. № 2. P. 144–148.

33. *Напольский К. С., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Вертегел А. А., Третьяков Ю. Д.* Синтез нитевидных наночастиц железа в матрице мезопористого диоксида кремния // *Доклады АН*. 2002. Т. 386. № 2. С. 207–210.

34. *Горожанкин Д. Ф., Елисеев А. А., Напольский К. С., Лукашин А. В., Кнотько А. В., Максимов Ю. В., Суздалев И. П., Гернерт П., Третьяков Ю. Д.* Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния // *Доклады АН*. 2004. Т. 396. № 6. С. 784–787.

35. Hayakawa Y., Kohiki S., Sato M., Sonda Y., Babasaki T. Magnetism of diluted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals // *Physica E*. 2001. Vol. 9. № 2. P. 250–252.

36. Чернавский П. А., Панкина Г. В., Лермонтов А. С., Лунин В. В. Специфика приготовления катализаторов синтеза Фишера Тропша // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46. № 5. С. 674–681.

37. Чернавский П. А., Панкина Г. В., Лермонтов А. С., Лунин В. В. Распределение по размерам частиц кобальта в катализаторах синтеза Фишера – Тропша // *Кинетика и катализ*. 2003. Т. 44. № 5. С. 718–723.

38. Чернавский П. А., Панкина Г. В., Лермонтов А. С. Кинетика восстановления наночастиц оксида кобальта на силикагеле. // *Журнал физической химии*. 2005. Т. 79. № 6. С. 1014–1019.

39. Chushkin Y., Ulmeanu M., Luby S., Majkova E., Kostic I., Klang P., Holy V. et al. Structural study of self-assembled Co-nanoparticles // *J. App. Phys.* Vol. 9. № 12. P. 7743–7748.

40. Graf H., Vansea J., Hoffmann H. Single-electron tunneling at room temperature in cobalt nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. № 7. P. 1264–1266.

41. Paulus P. M., Luis F., Kröll M., Schmid G. Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires // *J. Magn. Mater.* 2001. Vol. 224. № 2. P. 180–196.

42. Zeng H., Zheng M., Skomski R., Sellmyer D. J. Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87. № 9. P. 4718–4720.

43. Strijkers G. J., Dalderop J. H. J., Broeksteeg M. A. A., de Jonge H. J. M. Structure and magnetization of arrays of electrodeposited Co wires in anodic alumina // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86. № 9. P. 5141–5145.

44. Исупов В. П., Тарасов К. А., Чупахина Л. Э., Митрофанова Р. П., Болдырев В. В. Образование композиционных материалов, содержащих мелкие частицы металла, при термическом разложении итеркаляционных соединений гидроксида алюминия // *Доклады АН*. 1994. Т. 336. № 2. С. 209–212.

45. *Исупов В. П., Тарасов К. А., Чупахина Л. Э., Митрофанова Р. П., Болдырев В. В., Скворцова Л. И.* Синтез и термическое разложение интеркаляционных соединений гидроксида алюминия  $\text{Li}_2\text{M}(\text{ЭДТА}) \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) // Журнал неорганической химии. 1995. Т. 40. № 1. С. 22–26.

46. *Никифоров М. П., Чернышева М. В., Лукашин А. В., Вертегел А. А., Максимов Ю. В., Новичихин С. В., Сузда-лев И. П., Третьяков Ю. Д.* Синтез железосодержащих оксидных нанокмполитов с использованием СДГ в качестве прекурсоров // Доклады АН. 2003. Т. 391. № 1. С. 53–57.

47. *Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И.* Метод определения вязкости и степени полимеризации целлюлозы // Журнал прикл. хим. 1966. Т. 39. Вып. 1. С. 176–180.

48. *Климова В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. Москва: Химия, 1975. 224 с.

49. *Шукарев А. В., Добрусина С.А., Сухаревич В. И., Лоцма-нова Е. М.* Исследование процесса старения бумаги при различных способах введения биоцида // ЖПХ. 1995. Т. 68. Вып. 10. С. 1680–1684.

50. *Kotelnikova N. E., Wegener G., Paakkari T., Serimaa R., Windeisen E., Knozinger H., Scheithauer M., Demidov V. N., Shchukarev A. V., Gribanov A. V.* Silver clusters intercalation into the cellulose matrix. I. characteristics and properties of intercalates by WAXS, EDXA, IR, C-13 NMR, XPS and Raman spectroscopy methods // Cellul. Chem. Technol. 2002. Vol. 36. № 5–6. P. 445–458.

51. *Котельникова Н. Е., Елкин А. Ю., Кольцов А. И., Петро-павловский Г. А., Сазанов Ю. Н.* Применение метода  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения в твердой фазе для исследования полиморфных модификаций, продуктов гидролиза и термолиза целлюлозы // Методы исследования целлюлозы. Рига: Латвия, 1988. С. 61–64.

52. *Fengel D.* Characterisation of cellulose by deconvoluting the OH valency range in FTIR spectra // Holzforschung. 1992. Vol. 46. № 4. P. 283–288.

53. *Fengel D., Ludwig M., Przyklenk M.* Possibilities and limits of FTIR spectroscopy for the characterization of cellulose. Part 4. Studies on cellulose ethers // *Das Papier*. 1992. H. 7. P. 323–328.

54. *Konturri E. J.* Surface chemistry of cellulose from natural fibres to model surfaces // Diss. doct., Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, The Niedereland, 2005. 225 p.

55. *Zawadzki J., Wisniewski M.* Adsorption and decomposition of no on carbon and carbon-supported catalysts // *Carbon*. 2002. Vol. 40. № 1. P. 119–124.

56. *Gast J. C., Atalla R. H., McKelvey R. D.* The <sup>13</sup>C-NMR spectra of the xylodextrins and the cellodextrins // *IPC Technical Paper Series*, Appleton, Wisconsin, USA. 1979. № 86. P. 1–8.

57. *Maunu S.-L., Liitia T., Kauliomaki S., Hortling B., Sundquist J.* <sup>13</sup>C CPMAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps // *Cellulose*. 2000. Vol. 7. P. 147–159.

58. *Denes F., Sitaru R., Young R. A.* Template polymerization from cold-plasma-enhanced crystallinity polymer surfaces // *J. Photopolymer Sci. Techn.* 1998. Vol. 11. № 2. P. 299–301.

59. *Байклз Н., Сегал Л.* Целлюлоза и ее производные: Пер. с англ. / Под ред. З. А. Роговина. Т. 1. Москва: Мир, 1974. 500 с.; *Cellulose and cellulose derivatives* / Ed. by N. M. Bikales, L. Segal. New-York; London; Sydney; Toronto: Wiley-Interscience, 1971. 510 p.

60. *Kolpak F. J., Blackwell J.* Determination of the structure of cellulose II // *Macromolecules*. 1976. № 9(2). P. 273–278.

61. *Kolpak F. J., Blackwell J.* The morphology of regenerated cellulose // *Textile Research J.* 1978. Vol. 48. №. 8. P. 458–467.

62. *Kroon-Batenburg L. M., Kroon J.* The crystal and molecular structures of cellulose I and II // *Glycoconjugate J.* 1997. № 14(5). P. 677–690.

63. *Fengel D., Wegener G.* Wood. Chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin; New-York: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

64. *Гальбрайт Л. С.* Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11. С. 47–53.

## Заключение

Представленные в настоящей монографии сведения получены с помощью различных экспериментальных методов (рентгеноструктурный анализ, ИК-Фурье-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и т. д.), активно применяющихся в настоящее время для исследования структурного состояния целлюлоз и нанокompозитов на их основе, а также их физико-химических свойств и поиска новых областей использования. При интерпретации результатов экспериментальных исследований также применялись методы компьютерного моделирования.

Авторами монографии являются сотрудники разных научных и образовательных организаций, которых объединяет интерес в области исследований атомно-молекулярного и надмолекулярного строения, физико-химических свойств, а также технологий модификации целлюлозы и создания нанокompозитов на ее основе. В их числе Институт высокомолекулярных соединений РАН, Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Поволжский государственный технологический университет, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Университет Восточной Финляндии, Петрозаводский государственный университет.

Приведенные в монографии результаты отражают современное состояние проблемы изучения физико-химии целлюлозы, а содержательный материал глав и библиография достаточно полно охватывают наиболее перспективные исследования в данной предметной области.

Книга может быть полезной как для научных работников, занимающихся физикой, химией и технологией целлюлозных материалов, так и для преподавателей, аспирантов и магистрантов.

## Сведения об авторах

**Алешина Людмила Александровна**, кандидат физ.-мат. наук, профессор кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33. E-mail: *aleshina@psu.karelia.ru*

**Власова Елена Николаевна**, научный сотрудник группы спектроскопии полимеров Института высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. 31. E-mail: *spectra@imc.macro.ru*

**Грунин Леонид Юрьевич**, кандидат хим. наук, доцент кафедры физики Поволжского государственного технологического университета, 424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3. E-mail: *mobilenmr@hotmail.com*

**Грунин Юрий Борисович**, доктор хим. наук, профессор, зав. кафедрой физики Поволжского государственного технологического университета, 424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3. E-mail: *GruninYB@volgatech.net*

**Гуртов Валерий Алексеевич**, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33. E-mail: *vgurt@petsu.ru*

**Коновалова Кристина Александровна**, магистр направления «Физика» кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33. E-mail: *konovalova-kr@mail.ru*

**Котельникова Нина Ефимовна**, доктор хим. наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров Института высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр., 31. E-mail: *nkotel@mail.ru*

**Кувшинова Лариса Александровна**, младший научный сотрудник лаборатории химии растительных полимеров Института химии Коми научного центра УрО РАН, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48. E-mail: *fragl74@mail.ru*

**Лаврентьев Виктор Константинович**, научный сотрудник лаборатории морфологии полимеров Института высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр., 31. E-mail: *lavrntv@hq.macro.ru*

**Логонова Светлана Владимировна**, кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33. E-mail: *svlog@petrsu.ru*

**Масас Дарья Сергеевна**, аспирант кафедры физики Поволжского государственного технологического университета, 424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3. E-mail: *MasasDS@volgatech.net*

**Махотина Людмила Герцевна**, доктор техн. наук, профессор кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4. E-mail: *lusi\_makhotina@mail.ru*

**Михаилиди Александра Михайловна**, кандидат хим. наук, доцент кафедры технологии полиграфического производства Северо-Западного института печати Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна, 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18. E-mail: *amikhailidi@yahoo.com*

**Никольская Екатерина Александровна**, researcher, Faculty of Science and Forestry, Department of Environmental Science, University of Eastern Finland, FI-70211, Finland, Kuopio, Yliopistonranta 1, P. O. Box 1627. E-mail: *isolenta@hotmail.com*

**Пикuleв Виталий Борисович**, кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33. E-mail: *pikulev@petsu.ru*

**Прусский Андрей Иванович**, магистр направления «Электроника и наноэлектроника» кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33. E-mail: *prusskiiandrey@gmail.com*

**Сапрыкина Наталья Николаевна**, кандидат хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории механики полимеров и композиционных материалов Института высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр., 31. E-mail: *elmic@hq.macro.ru*

**Таланцев Владимир Иванович**, инженер кафедры химии Поволжского государственного технологического университета, 424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3. E-mail: *askarlson@mail.ru*

**Фролова Светлана Валерьевна**, кандидат хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных полимеров Института химии Коми научного центра УрО РАН, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48. E-mail: *svetlanfrolova@yandex.ru*

**Шахмин Александр Львович**, кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физической химии, микро- и нанотехнологии Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29. E-mail: *alshakhmin@yandex.ru*

**Научное издание**

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ  
И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Под редакцией  
*Л. А. Алешиной,*  
*В. А. Гуртова,*  
*Н. В. Мелех*

Редактор *О. В. Обарчук*  
Художественный редактор *О. Н. Ширяева*

Подписано к печати 30.09.14. Формат 60 x 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага офсетная. Офсетная печать.

Уч.-изд. л. 15,0. Тираж 300 экз. Изд. № 265

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение

высшего профессионального образования

**ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Отпечатано в типографии Издательства ПетрГУ

185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33