

УДК 539.26; 547.458.81

СТРУКТУРА ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ II

© Н.В. Мелех*, Л.А. Алешина

*Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33,
Петрозаводск, Республика Карелия, 185910, (Россия)
e-mail: natalie_melekh@mail.ru, alkftt@mail.ru*

Проведены рентгенографические исследования структуры аморфно-кристаллической мерсеризованной лиственной целлюлозы и показано, что к изучению ее структурного состояния можно успешно применять метод полнопрофильного анализа. Установлено, что координаты атомов порошковой лиственной мерсеризованной целлюлозы лучше всего согласуются с таковыми для модели регенерированной целлюлозы, геометрия которой была оптимизирована методом силового поля.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, полнопрофильный анализ, порошковая целлюлоза II.

Работа поддержана федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, ГК №П415 от 30 июля 2009 г, а также грантом РФФИ «Север» №08-02-98802.

В данной работе исследовалась мерсеризованная целлюлоза, полученная в виде порошка в результате обработки лиственной технической сульфатной беленой целлюлозы спиртовым раствором NaOH концентрацией 17,5÷18,0%.

Рентгенографирование проводилось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6, на CuK_α излучении, монохроматизированном кристаллом пиролитического графита, установленным в первичных лучах.

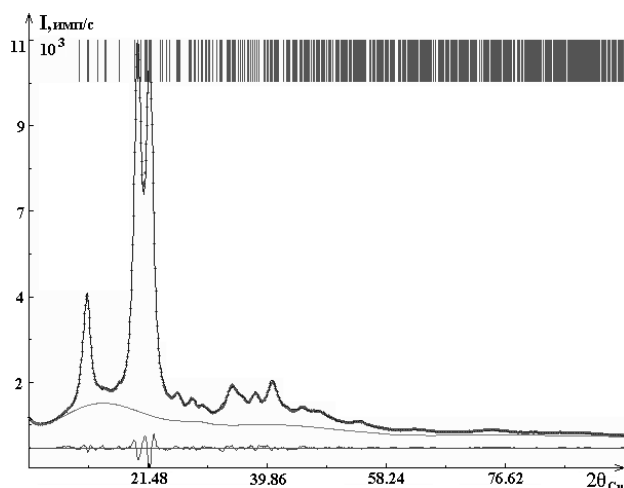
Уточнение структуры мерсеризованной лиственной целлюлозы проводилось с помощью программного комплекса MRUA [1]. В процессе работы программы MRUA на первом этапе выполнялось разложение экспериментальной рентгенограммы образца на сумму интегральных интенсивностей (FPD-разложение) с целью улучшения качества процедуры уточнения. Вторым этапом являлось собственно уточнение структуры методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда). Теоретическая штрихдиаграмма рассчитывалась по стандартной методике [2]. Степень совпадения теоретической и экспериментальной рентгенограмм оценивалась с помощью профильного и брэгговского факторов недоверности, а также критерия χ^2 [1].

Анализ литературных данных по исследованию моноволокон мерсеризованной и регенерированной целлюлоз [3–6] показал, что их кристаллические структуры подобны друг другу, однако атомное строение целлюлозы II зависит от используемого для ее получения природного сырья. Поэтому на начальном этапе уточнения в качестве исходных структурных параметров вводились координаты атомов, приведенные в [3–6] для обоих типов целлюлоз.

Минимальные значения факторов недоверности были достигнуты при использовании в качестве исходных значений координат атомов модели регенерированной целлюлозы [4], геометрия которой была оптимизирована методом силового поля в [6]. Совпадение теоретического и экспериментального профилей рентгенограммы, которого удалось добиться в рамках данного исследования, иллюстрирует рисунок. Результирующие значения факторов недоверности составили: $R_b = 2,06\%$, $R_p = 2,73\%$, $\chi^2 = 4,2$.

Рассчитанные в настоящей работе межатомные расстояния и параметры теплового движения атомов достаточно хорошо согласуются с литературными данными, полученными ранее для монокристаллов целлюлозы II различного происхождения [3–6]. Полученные значения периодов элементарной ячейки составили: $a = 8,054(3) \text{ \AA}$, $b = 9,165(2) \text{ \AA}$, $c = 10,32(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 117,34(2)^\circ$. Следует отметить, что кристаллографические характеристики мерсеризованной лиственной порошковой целлюлозы укладываются в интервал значений, приведенных [3–6] для других видов целлюлозы II.

* Автор, с которым следует вести переписку.



Теоретическая и экспериментальная рентгенограммы мерсеризованной лиственной целлюлозы. В нижней части графика приведена разностная кривая, в верхней показаны положения отражений теоретической штрихдиаграммы

Выводы

Таким образом, установлена атомная структура порошковой лиственной мерсеризованной целлюлозы и показано, что координаты атомов наиболее близки к таковым для модели целлюлозы II, предложенной в [4] и оптимизированной в [6].

Проведенные в данной работе исследования показали, что метод полнопрофильного анализа, реализованный в программном комплексе MRUA, позволяет с достаточной степенью надежности определить характеристики атомного строения целлюлоз и их производных, используя размытые порошковые рентгенограммы.

Авторы настоящего исследования выражают свою признательность сотруднице Института химии Коми НЦ УрО РАН, к.х.н. С.В. Фроловой за предоставление образцов, полученных мерсеризацией сульфатной белевой лиственной целлюлозы ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК».

Список литературы

1. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. MRUA – a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl.Cryst. 1992. N25. Pp. 447–451.
2. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М., 2002. 360 с.
3. Langan P., Nishiyama Y., Chanzy H. X-ray structure of mercerised cellulose II at 1 Å resolution // Biomacromolecules. 2001. N2. Pp. 410–416.
4. Kolpak F.G., Blackwell J. Determination of the structure of Cellulose II // Macromolecules. 1976. V. 9. N2. Pp. 273–278.
5. Raymond S., Kvick A., Chanzy H.. The Structure of Cellulose II: A Revisit // Macromolecules. 1995. N28. Pp. 8422–8425.
6. Sternberg U., Koch F.-T., Prieb W., Witter R. Crystal structure refinements of cellulose polymorphs using solid state ^{13}C chemical shifts // Cellulose. 2003. N10. Pp. 189–199.

Поступило в редакцию 9 июля 2010 г.