

УДК 54-116

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА РУЛАНДА ДЛЯ РАСЧЕТА СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.И. Прусский¹, Н. Е. Котельникова²

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Петрозаводский государственный университет», Петрозаводск, Россия*

²*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

Целлюлоза является наиболее распространённым природным биополимером. Этот полисахарид широко применяется в различных отраслях – фармацевтике, медицине, промышленности, что частично обусловлено высокой доступностью целлюлозы, низкой стоимостью и исключительными механическими свойствами, в частности, высоким модулем Юнга. Механические и физико-химические свойства целлюлозы определяются ее надмолекулярной и морфологической структурой, а именно, совершенством ее аморфно-кристаллического состояния. Относительное содержание кристаллического материала в целлюлозе описывается индексом (степенью) кристалличности (СК). В данной работе с использованием модифицированного метода Руланда проведен расчёт СК изученных ранее образцов целлюлозы, а также гидрогеля, выделенного из порошковой целлюлозы, чья картина рассеяния нетипична и полностью не описывается теоретическими моделями.

Ключевые слова: природные полимеры; целлюлоза; модификация, рентгеноструктурный анализ; метод Руланда; гидрогель

APPLICATION OF THE MODIFIED RULAND METHOD FOR CALCULATING THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF CELLULOSE SAMPLES

A.I. Prusskii¹, N.E. Kotelnikova²

¹*Petrozavodsk State University, pr. Lenina 33, Petrozavodsk, Russia*

²*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

Cellulose is the most abundant natural biopolymer. This polysaccharide is widely used in various fields such as pharmaceuticals, medicine, and industry, which is partly due to its high availability, low cost, and exceptional mechanical properties, particularly high Young's modulus. The mechanical and physicochemical properties of cellulose are determined by its supramolecular and morphological structure, specifically the perfection of its amorphous-crystalline state. The relative content of crystalline material in cellulose is described by the crystallinity index (degree of crystallinity). In this work, the crystallinity indices of previously studied cellulose samples and hydrogel derived from powdered cellulose were calculated using the modified Ruland method. The scattering pattern of the latter is atypical and is not fully described by theoretical models.

Keywords: natural polymers; cellulose; modification; X-ray diffraction analysis; Ruland method; hydrogel

Целлюлоза является высокомолекулярным линейным полимером, состоящим из звеньев D-глюкопиранозы, соединённых β-1,4-гликозидными связями. Гидроксильные группы в звеньях макромолекул целлюлозы образуют внутри- и межмолекулярные водородные связи, что приводит к формированию упорядоченных кристаллических структур [3]. Целлюлоза и композиты на ее основе обладают не только хорошими механическими свойствами, но и

перспективными физико-химическими свойствами. Механические свойства микрофибрилл в значительной степени зависят от степени кристалличности и организации обеих фаз целлюлозы — кристаллической и аморфной [1,4]. Известно также, что кристаллические области определяют термическую стабильность целлюлозы [5], а увеличение кристалличности приводит к возрастанию плотности материала [6]. В тех случаях, когда преобладает аморфная составляющая, наблюдаются более высокая влагоудерживающая способность [7], растворимость и химическая активность [8,9]. Поэтому анализ структурных характеристик целлюлозных объектов важен для описания их свойств.

Для оценки СК целлюлозы разработано большое количество методов [10], к числу которых относятся методы Сегала [11], Руланда [12] и др. В данной работе степень кристалличности рассчитывали методом Руланда, усовершенствованным с целью более точного определения СК целлюлозы и материалов на ее основе. Модифицированный метод имеет улучшенные алгоритмы для разделения вкладов в картину рассеяния кристаллических и аморфных областей и использование более точных моделей для описания фона.

Методика расчета степени кристалличности данным методом целлюлозных образцов, которые имеют типичные картины рассеяния, хорошо изучена и апробирована. В качестве примера на рисунке 1 представлены рентгенограммы образца порошковой целлюлозы льна (рис. 1а) и мерсеризованного хлопка (рис. 1б) (Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Лаборатория химии растительных полимеров) [13], зарегистрированные на дифрактометре ДРОН-3 на $FeK\alpha$ излучении в геометрии на отражение.

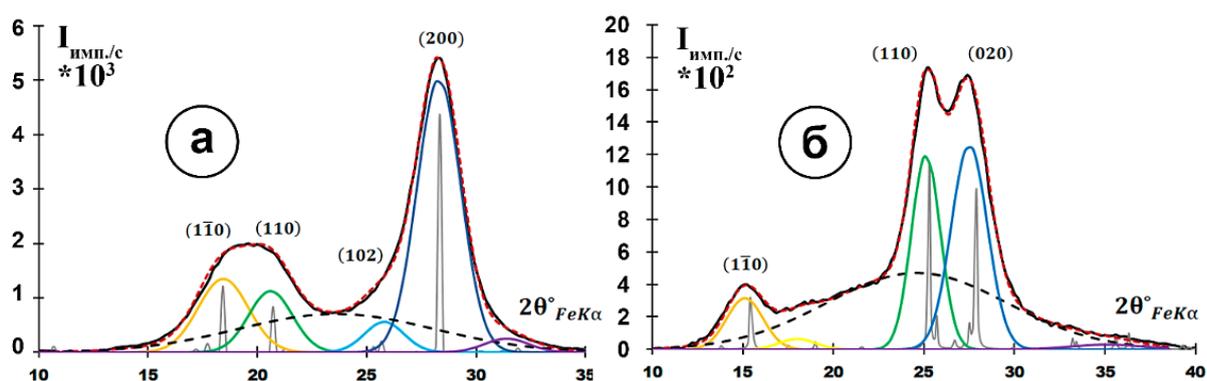


Рис. 1. Рентгенограммы порошковой целлюлозы льна (а) и мерсеризованного хлопка (б) в сравнении с теоретическими рентгенограммами, построенными для фаз целлюлозы I β (рис. 1а) и целлюлозы II (рис. 1б).

Из рисунка видно, что картина рассеяния порошковой целлюлозы льна (— рис. 1а) характеризуется двумя диффузными максимумами. Такой вид характерен для природных целлюлоз [13], и хорошо согласуется с картиной рассеяния, построенной для теоретической фазы целлюлозы I β (— рис. 1а), а рентгенограмма мерсеризованного хлопка (— рис. 1б) согласуется с теоретической рентгенограммой целлюлозы II (— рис. 1б).

Идея представленного в данной работе модифицированного метода Руланда заключается в том, что экспериментальная кривая рассеяния (— рис. 1) раскладывается на сумму интегральных интенсивностей кристаллических максимумов и «аморфной» составляющей (— —). Рассчитав отношение суммарной интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интегральной интенсивности, получаем значение СК: 72% и 53% для образцов целлюлозы льна и мерсеризованного хлопка соответственно.

Следует отметить, что новые материалы, синтезированные на основе целлюлозы, не всегда обладают типичными картинами рентгенограмм. Для таких материалов оценка надмолекулярных параметров с помощью рентгеноструктурного анализа является

нетривиальной задачей. В данной работе проведено сравнительное исследование двух образцов: порошковой целлюлозы (ПЦ), полученной сульфатной варкой из древесной лиственной белой лигноцеллюлозы [15] и гидрогель, синтезированный из порошковой целлюлозы. Гидрогель получали из раствора лиственной ПЦ 1.0–3.0 масс. % концентрации в смеси ДМАА/LiCl путем спонтанной регенерации и последующей самоорганизации целлюлозных цепей без применения осадителей, давления и повышенной температуры [15]. Основные свойства исследованных образцов представлены в табл. 1.

Рентгенограммы модифицированного образца ПЦ, полученные на дифрактометре ДРОН-6 на $\text{CuK}\alpha$ излучении в геометрии на просвет, в сравнении с теоретическими рентгенограммами, полученные для моделей целлюлозы I β (рис. 2б) и целлюлозы II (рис. 2в), представлены на рис. 2.

Таблица 1

Характеристики порошковой лиственной целлюлозы и гидрогеля, полученного из нее

Содержание основных компонентов, %		СП _v	Длина волокон, мкм	УП, м ² /г	ВУ, %	ППР, нм
целлюлоза	лигнин					
Порошковая целлюлоза						
79.5±1.3	7.9±0.3	240	50-90	5.7	54	4.2
Гидрогель						
-	0.1	115	-	41.0	2500	4.5

СП_v – средневязкостная степень полимеризации; УП – удельная поверхность; ВУ – водоудерживающая способность [15]; ППР – поперечный размер кристаллитов.

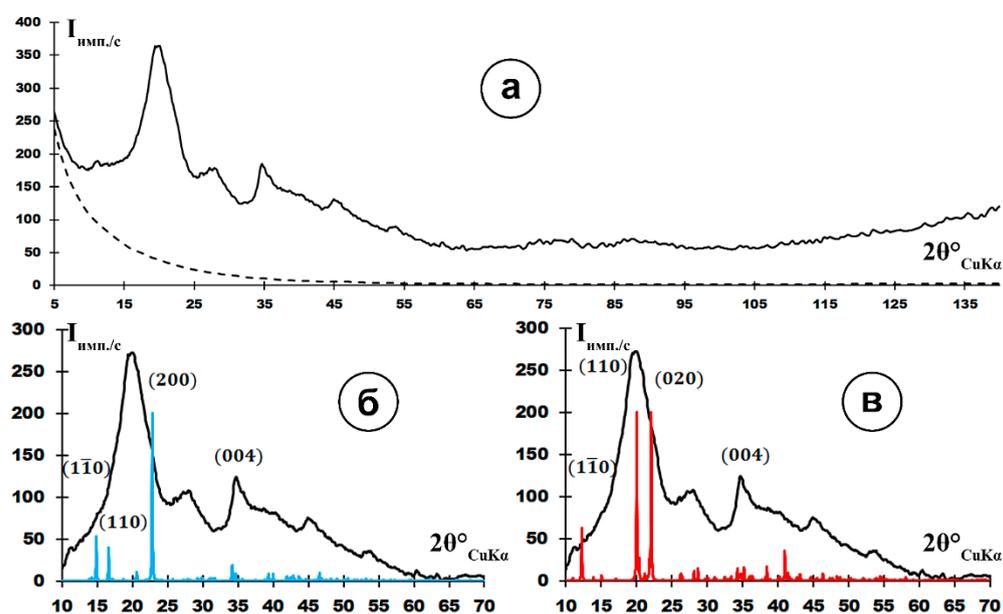


Рис. 2. Рентгенограммы исследуемого образца ПЦ — и воздуха — — (а) в сравнении с теоретическими рентгенограммами, построенные для фаз целлюлозы I β — (рис. 2б) и целлюлозы II — (рис.2в).

Из рис. 2 видно, что исследуемый образец ПЦ характеризуется рентгенограммой, характерной для кристалло-аморфных объектов: наблюдается интенсивный диффузный максимум при $2\theta \sim 20^\circ$, и ряд менее интенсивных диффузных рефлексов с увеличением угла рассеяния. При учете рассеяния воздухом и вычета собственного фона, получаем область при 2θ от 10° до 70° , которая не согласуется с теоретической рентгенограммой целлюлозы I β (рис. 2б), и недостаточно хорошо коррелирует с теоретической рентгенограммой целлюлозы II (рис. 2в). Однако при сравнении экспериментальной картины рассеяния модифицированного образца ПЦ

и теоретической картины рассеяния, рассчитанной для модели целлюлозы II, можно отметить следующее: интенсивный диффузный экспериментальный пик соответствует теоретическому рефлексу (110); в положении теоретического максимума (020) наблюдается перегиб на экспериментальной кривой; пик при $2\theta \sim 34.7^\circ$ характеризует длину элементарных фибрилл, а его интенсивность свидетельствует об анизотропии исследуемого образца [9].

Подобный вид рентгенограмм, полученных для модифицированных образцов целлюлозы, рассматривался ранее в статье [17], в которой надмолекулярная структура и ближний порядок «аморфного» образца были установлены на основе модели целлюлозы II.

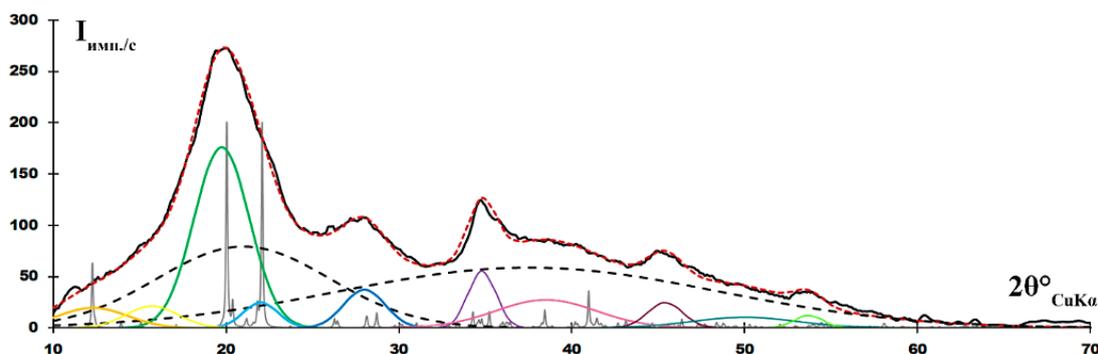


Рис. 3. Рентгенограмма исследуемого образца гидрогеля ПЦ, разложенная на сумму интегральных интенсивностей.

Кривая рассеяния исследуемого образца гидрогеля была разложена на сумму интегральных интенсивностей кристаллической составляющей фазы целлюлозы II и диффузных максимумов аморфной составляющей. Различие по сравнению с ранее изученными образцами заключается в том, что анализируемая область рентгенограммы исследуемого образца от 10° до 70° вдвое шире области, используемой для стандартных образцов целлюлозы (рис. 1). Это позволило при анализе контура кривой рассеяния выделить не одно, а два аморфных гало (— — рис. 3) для корректного описания данной рентгенограммы.

Следует отметить также, что на рентгенограмме (рис. 3) видно сильное перераспределение интенсивности рассчитанных контуров отражений (110) (— рис.3) и (020) (— рис.3) по сравнению с соответствующими данными для кристаллической целлюлозы II, что говорит об изменении структурного состояния исследуемого образца. Помимо рефлексов (— (110); — (110); — (020); — (004)), выделено еще шесть аппроксимирующих контуров, которые описывают менее интенсивные группы рефлексов, находящихся в близком диапазоне углов.

Таким образом, корректно описан экспериментальный контур рентгенограммы десятью аппроксимирующими пиками, согласующимися с контуром теоретической модели целлюлозы II, и двумя аморфными гало. Степень несоответствия экспериментальной (— рис.3) и рассчитанной рентгенограмм (— — рис.3) составила $\sim 5\%$.

Таким образом, используя модифицированный метод Руланда, оценена степень кристалличности образца гидрогеля, синтезированного на основе лиственной ПЦ, значение которой составило 38%, что согласуется с представлением о кристалло-аморфных образцах и результатами, описанными в литературе [10].

Библиографический список

1. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials // Cellulose. 2011. Vol. 18, no. 3. P. 563-567. DOI: 10.1007/s10570-014-0213-7.

2. Казаков Я.В., Казакова О. Я., Манахова Т. Н., Малков А. В. Определение упругих констант целлюлозно-бумажных материалов при растяжении в плоскости листа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 8. – С. 53-58.
3. Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., Johnson, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnology for Biofuels*. 2010. Vol. 3, no. 10. P. 1-10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10.
4. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. Vol. 44, no. 22. P. 3358-3393. DOI: 10.1002/anie.200460587.
5. French, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs // *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 112. P. 439-444. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.04.027.
6. Nishiyama, Y., Langan, P., Chanzy, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction // *Journal of the American Chemical Society*. 2002. Vol. 124, no. 31. P. 9074-9082. DOI: 10.1021/ja0257319.
7. O'Sullivan, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels // *Progress in Polymer Science*. 1997. Vol. 22, no. 1. P. 151-207. DOI: 10.1016/S0079-6700(96)00010-5.
8. Medronho, B., Romano, A., Miguel, M. G., Stigsson, L., Lindman, B. Rationalizing cellulose (in)solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions // *Carbohydrate Polymers*. 2012. Vol. 87, no. 2. P. 1079-1096. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.04.043.
9. Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications // *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110, no. 6. P. 3479-3500. DOI: 10.1021/cr900339w.
10. Saurov S.K., Svedström K., Kotelnikova N. Comparative study of powder celluloses and cellulose hydrogels by WAXS method. Impact of measurement technique and computation on variability of results // *Cellulose Chem. Technol.* – 2019. – Vol. 53, No. 9-10. – P. 885-896. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.86
11. Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., Johnson, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnology for Biofuels*. 2010. Vol. 3, no. 10. P. 1-10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10.
12. French, A. D. Increment in evolution of cellulose crystallinity analysis // *Cellulose*. 2020. Vol. 27. P. 5445-5448. DOI: 10.1007/s10570-020-03172-z.
13. Прусский А. И., Алешина Л. А. Рентгеновские исследования целлюлозы хлопка и льна в различных состояниях // Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе / под ред. Л. А. Алешинной, В. А. Гуртова, Н. В. Мелех. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. С. 98-133.
14. Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., Johnson, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnology for Biofuels*. 2010. Vol. 3, no. 10. P. 1-10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10.
15. Щербакова Т.П., Котельникова Н. Е., Быховцева Ю. В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики // *Химия растительного сырья*. 2011. №3. С. 33–42.
16. Котельникова Н.Е., Михаилиди А.М., Мартакова Ю.В. Получение целлюлозных гидрогелей при самоорганизации из растворов в ДМАА/LiCl и их свойства // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2017, том 59, № 1, с. 63–75. DOI: 10.7868/S2308112017010084.
17. Прусский А. И., Алешина Л. А. Компьютерное моделирование атомной структуры регенерированной целлюлозы // *Высокомолекулярные соединения А*. 2016. Т. 58. № 3. С. 268-281. <https://doi.org/10.7868/S2308112016030147>