

Таблица 4

Коэффициенты уравнений регрессии

Y	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	r_m	$m, \%$
Уравнение (1)								
P	135.8	15.53	-25.18	-43.36	-0.130	0.0034	0.901	5.0
L	11470	994.3	-2147	-4161	-6.40	0.420	0.933	4.5
σ_p	47.71	2.358	-7.06	-30.54	0.026	0.0053	0.953	6.1
A_p	150.3	39.75	-21.82	-61.69	-0.771	-0.0045	0.750	16.1
Π	1121	-75.56	-409.4	-404.2	1.701	0.0652	0.853	6.5
R	304.5	-45.94	-144.0	-61.20	1.172	0.0297	0.349	5.6
E_1	6345	-271.4	-2542	-2029	7.806	1.061	0.888	7.0
E_2	796.4	-235.0	-265.6	-313.8	12.75	0.382	0.600	21.5
ϵ_p	2.794	0.475	-0.125	-0.725	-0.011	-0.0002	0.430	7.6
EI	145.4	34.59	-85.99	-29.45	-0.347	0.0047	0.602	5.9
$E_{изг}$	7016	-627.4	-1315	-2697	9.987	1.181	0.958	4.2
G_0	2376	-29.37	-47.31	-865.7	3.984	-0.093	0.702	6.1
Уравнение (2)								
P	79.39	0.271	-0.141	-1.733	0.001	0.071	0.940	5.4
L	5784	0.228	-0.145	-1.883	0.016	0.091	0.980	5.0
A_p	189.6	0.200	-0.039	-2.562	-0.072	0.058	0.780	15.1
R	11.99	-0.250	-0.486	-1.032	0.193	0.286	0.337	5.4
Π	266.0	-0.322	-0.532	-3.753	0.261	0.127	0.941	7.8
E_1	98.91	-0.063	-0.147	-1.043	0.105	0.490	0.930	7.5
E_2	7003	0.730	0.183	-1.892	0.279	-0.281	0.517	18.2
ϵ_p	10.21	0.268	-0.011	-0.883	-0.131	-0.149	0.345	8.1
EI	35.03	0.493	-0.300	-0.346	-0.060	0.138	0.543	6.3
G_0	7187	0.240	0.040	-2.632	0.145	-0.498	0.751	5.8

погрешность аппроксимации m (различие между экспериментальными и расчетными величинами не превышает 6...8 %) дают основание говорить о существовании множественной связи фундаментальных свойств с характеристиками деформативности и прочности для неразмоленной сульфатной целлюлозы и возможности их прогнозирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Ерыхов Б. П., Фляте Д. М. Применение метода крутильных колебаний для определения упругих характеристик бумаги // Вопросы долговечности документа.— М.; Л., 1973.— С. 77—81. [2]. Иванов С. Н. Определение межволоконных сил связи в бумаге // Бум. пром-сть.— 1948.— № 3.— С. 6—9. [3]. Кларк Дж. Технология целлюлозы.— М.: Лесн. пром-сть, 1983.— 456 с. [4]. Комаров В. И., Фляте Д. М. Определение жесткости бумаги при изгибе // Целлюлоза, бумага и картон.— 1971.— № 30.— С. 11—13. [5]. Фудзии Т., Дзако М. Механика разрушения композиционных материалов.— М.: Мир, 1982.— 232 с. [6]. Хабаров Ю. Г., Комаров В. И. Оценка последовательности разрушения целлюлозных волокнистых материалов // Бум. пром-сть.— 1986.— № 6.— С. 16—17.

Поступила 15 марта 1993 г.

УДК 547.458.81 : 518.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАННЕЙ И ПОЗДНЕЙ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ И ЕЛИ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ

В. В. ПЕТРОВА, М. В. МЕЛЕХ

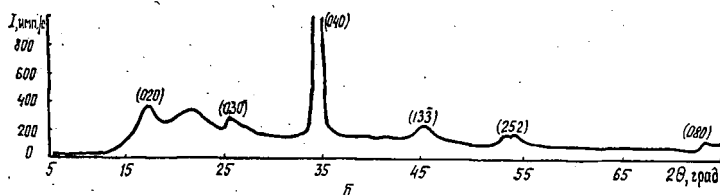
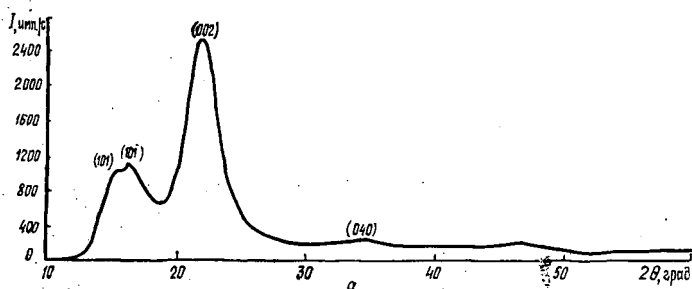
Петрозаводский государственный университет

Изучение структуры целлюлозы различного происхождения как са-
мовоспроизводящегося полимера с широким спектром использования

обусловлено целым рядом причин, главной из которых является возможность контроля и предсказания изменений физико-химических свойств в результате тех или иных обработок.

Получение структурных характеристик на атомно-молекулярном уровне в основном проводится на различных видах модифицированной высококристаллической целлюлозы, дающих достаточно контрастную дифракционную картину [11]. Структура целлюлозы в древесине [3, 5], лубе и корке в нативном состоянии до сих пор описана недостаточно, так как дифракционная картина от этих объектов малоконтрастна и содержит небольшое количество текстурированных отражений. Низкая симметрия просторанственной решетки целлюлозы предполагает широкий спектр рефлексов. Экспериментально регистрируются наиболее интенсивные отражения, так как слабые рефлексы вуалируются высоким диффузным фоном и рассеянием от аморфной составляющей. Таким образом, изучение подобных объектов требует индивидуально модифицированных нестандартных методик.

В данной работе предпринята попытка при помощи нового метода рентгенографии [8] получить структурные характеристики целлюлозы из древесины ели и сосны, имеющих различные скорости роста. Нами предложен способ получения рабочих дифрактограмм, отличающийся от используемых ранее [3, 5]. Он состоит в том, что исследования выполняются только на тангенциальных срезах, приготовленных из ранней и поздней древесины. Толщина среза определяется шириной годовичного кольца, а ширина и длина — условиями рентгенографирования. Тем самым обеспечивается возможность их раздельного изучения. В отличие от существующих способов, когда съемка осуществляется в геометрии на отражение, рентгенографирование тангенциальных срезов производится в геометрии на прохождение в двух положениях, отличающихся друг от друга поворотом на 90° . При этом в одном случае волокна располагаются параллельно оси гониометра, а в другом — перпендикулярно, и дифракционная картина претерпевает существенные изменения. Когда ось волокна параллельна оси гониометра, наблюдается обычная картина рассеяния, аналогичная дифракционной при съемке на отражение: присутствуют рефлексы целлюлозы (101), $(10\bar{1})$, (002), (040)



Рентгенограммы поздней древесины сосны в геометрии на просвет при расположении волокон препарата параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси гониометра

(рисунки а). Когда препарат поворачивают в плоскости среза на 90° , картина резко меняется: вышеуказанные отражения исчезают, за исключением (040), интенсивность I которого значительно возрастает; появляются рефлексы типа (0 k 0) и ряд других, например (133), (252) и т. д. (рисунки б).

Использование этих условий рентгенографирования дает возможность получать на сводной рентгенограмме до 12...15 отражений, что позволяет производить расчет не только стандартных структурных характеристик, например степени кристалличности, но и периодов элементарной ячейки нативной и модифицированной древесной целлюлозы с помощью ЭВМ.

Указанная процедура обеспечивает более высокую корректность данных, чем существующие [3, 5], так как физические характеристики относятся к одному и тому же облучаемому объему со строго индивидуальными параметрами надмолекулярной структуры. При необходимости можно провести рентгенографирование образца в более распространенной геометрии на отражение, не изменяя при этом его положение в держателе прибора.

Таким образом, данная методика исследования препаратов нативной древесной целлюлозы имеет ряд преимуществ:

- гарантирует получение сводной рентгенограммы с достаточным количеством рефлексов, которая позволяет корректно определить структурные характеристики препаратов;

- дает возможность установить физические характеристики целлюлозы поздней и ранней древесины в отдельности;

- позволяет изучать структурные неоднородности образца, изменяя облучаемый объем и фиксируя его;

- существенно сокращает время съемки;

- применима для любого волокнистого неразмолотого образца, прошедшего специальную обработку (гидролиз, экстракция, варка и т. д.).

Исследования проводили на образцах древесины сосны и ели с обычной скоростью роста (№ 1, 3) и быстрорастущих за счет внесения удобрений (№ 2, 4). Возраст ели составлял около 100 лет, сосны являлись молодыми деревьями.

Кроме того, препараты из древесины ели быстрорастущей и обыкновенной подвергали гидролизу и оценивали их физические параметры. Гидролиз проводили в 4 %-й HCl в течение 4 ч 30 мин на кипящей водяной бане с последующей пятикратной промывкой дистиллированной водой и промывкой в спирте и эфире, чтобы уменьшить деформирующее влияние удаления воды при повышенной температуре на физические характеристики древесных образцов.

Готовили тангенциальные срезы ранней и поздней древесины отдельно в пределах одного годичного кольца по 2—3 образца для каждого изучаемого дерева. Рентгенографирование осуществляли по вышеописанной методике, но для увеличения статистических данных проводили съемки и на отражение. Таким образом, каждый образец рентгенографировали в четырех разных положениях. Результаты усредняли.

Критерием правильности методики являлся факт сходимости значенной степени кристалличности K [9] для трех позиций, получаемых при съемке на отражение в двух положениях волокон относительно оси гониометра и съемке на просвет, когда волокна параллельны оси гониометра. Например, ель быстрорастущая, поздняя древесина: 0,63, 0,63, 0,63 (первый образец); 0,65, 0,66, 0,62 (второй образец). Погрешность в определении степени кристалличности составляет $\pm 0,02$ при среднем значении $K = 0,64$.

Рентгенографирование образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-2.0, источником рентгеновского излучения служила трубка

БСВ-27 с медным анодом. Режим работы трубки: $U = 26$ кВ, $I = 13$ мА. В качестве кристалла-монократора использовали пиролитический графит. Информацию выводили на диаграммную ленту либо на перфоленту с последующей обработкой на ЭВМ. Интервал углов съемки (угол дифракции) 2θ составлял $6 \dots 100^\circ$. Постоянство интенсивности первичного пучка контролировали съемкой образца плавленого кварца под углом $2\theta = 90^\circ$.

Из экспериментальных рентгенограмм определяли угловые положения рефлексов, их полуширину l ; рассчитывали степень кристалличности, периоды элементарной ячейки целлюлозы (a , b , c), размеры областей когерентного рассеяния L (ОКР) в продольном (по отражению (040)) и поперечном (002) направлениях по формуле Дебая—Шеррера [1]. Нужно отметить, что методику разделения уширения линий за счет малости блоков и микроискажений методом аппроксимации [2] и способом, изложенным в [4] применительно к модифицированной целлюлозе, нельзя использовать без применения ЭВМ не только для нативной целлюлозы древесины, но и для рафинированной высококристаллической, так как экспериментально выделить отражение (004) и даже (080) невозможно. Следовательно, по формуле Дебая—Шеррера получают заниженные результаты для $L_{(hkl)}$ (h , k , l — индексы отражений), поэтому ею можно пользоваться только для сравнительного анализа, чтобы выявить тенденцию изменения структуры кристаллических областей.

Приведенные в табл. 1 структурные параметры показывают, что целлюлоза древесины сосны с обычной скоростью роста более сформирована, чем целлюлоза быстрорастущей. Это следует из значений полуширины рефлекса (002) и степени кристалличности. У поздней древесины степень кристалличности несколько выше как для сосны с обычной скоростью роста, так и быстрорастущей. В поперечном направлении размеры областей когерентного рассеяния практически одинаковы.

Физические характеристики целлюлозы из древесины ели (№ 3, 4) противоположны сосновой и изменяются подобно углу рассеяния тек-

Таблица 1
Структурные характеристики поздней (числитель) и ранней (знаменатель) древесины сосны и ели

Параметры	Сосна		Ель			
	№ 1	№ 2	до гидролиза		после гидролиза	
			№ 3	№ 4	№ 3	№ 4
$2\theta_{(002)}$, град	<u>22.20</u> 22.20	<u>22.20</u> 22.20	<u>22.25</u> 22.25	<u>22.30</u> 22.30	<u>22.35</u> 22.40	<u>22.40</u> 22.35
$l_{(002)}$, град	<u>2.8</u> 2.8	<u>2.9</u> 2.9	<u>2.9</u> 2.9	<u>2.8</u> 2.8	<u>2.7</u> 2.8	<u>2.4</u> 2.6
$L_{(002)}$, Å	<u>30</u> 30	<u>29</u> 29	<u>29</u> 29	<u>30</u> 30	<u>31</u> 30	<u>34</u> 32
K	<u>0.56</u> 0.54	<u>0.52</u> 0.51	<u>0.41</u> 0.48	<u>0.57</u> 0.57	<u>0.49</u> 0.53	<u>0.67</u> 0.64
$2\theta_{(040)}$, град	<u>34.60</u> 34.60	<u>34.70</u> 34.65	<u>34.60</u> 34.60	<u>34.65</u> 34.60	<u>34.60</u> 34.60	<u>34.70</u> 34.65
$l_{(040)}$, град	<u>1.1</u> 1.1	<u>1.1</u> 1.1	<u>1.3</u> 1.3	<u>1.1</u> 1.2	<u>1.3</u> 1.3	<u>1.1</u> 1.2
$L_{(040)}$, Å	<u>79</u> 79	<u>79</u> 79	<u>67</u> 67	<u>79</u> 73	<u>67</u> 67	<u>79</u> 73

стуры [7]. Целлюлоза поздней и ранней древесины быстрорастущей ели с одинаковыми параметрами (полуширина отражения (040) больше для ранней) явно более совершенна, чем целлюлоза ели обыкновенной. Для последней наблюдаются различия в степени кристалличности поздней и ранней древесины (для ранней на 15 % выше).

Следует отметить, что размеры областей когерентного рассеяния в направлении [001] практически одинаковы для всех исследуемых образцов и составляют около 30 \AA , что примерно в два раза меньше, чем для хлопковой целлюлозы [6]. Что касается размеров ОКР в продольном направлении [010], то они равны для образцов сосны и поздней древесины быстрорастущей ели ($\sim 80 \text{ \AA}$), тогда как для ели с нормальной скоростью роста $L_{(040)} = 67 \text{ \AA}$. Полученные результаты, по-видимому, показывают индивидуальные особенности строения древесной целлюлозы в нативном состоянии и отражают зависимость структурных характеристик от условий произрастания.

Значения структурных характеристик целлюлозы ели до и после гидролиза (табл. 1) свидетельствуют о том, что гидролиз вносит существенные изменения в параметры. Исключение составляют положение и полуширина рефлекса (040), которые остаются постоянными.

Максимум отражения (002) после гидролиза смещается в сторону больших углов, т. е. период элементарной ячейки c приближается к таковому для хлопковой целлюлозы [6]. Наблюдается уменьшение полуширины рефлекса (002), а следовательно, изменение размеров ОКР в поперечном направлении. В результате гидролиза происходит значительное увеличение K , но в разной степени для ранней и поздней древесины. Так, для ранней древесины ели степень кристалличности после гидролиза увеличивается на 10 %, а для поздней — на 18 %, для ели быстрорастущей соответственно примерно на 15 и 18 %.

Таким образом, наибольшим изменениям подвергается поздняя древесина как быстрорастущей, так и обыкновенной ели. Необходимо подчеркнуть, что степень кристалличности для целлюлозы поздней древесины ели быстрорастущей после гидролиза не отличается от хлопковой [6].

Проведены индифференцирование отражений и расчет периодов элементарной ячейки и угла моноклинности β для целлюлозы поздней и ранней древесины вышеуказанных деревьев на ЭВМ СМ-4 с использованием пакета программ. Следует отметить, что при индифференцировании рефлексов целлюлозы возникают довольно существенные трудности, обусловленные неоднозначностью приписываемых им индексов, что является следствием взаимного наложения линий, расположенных под очень близкими углами.

В качестве стартовых данных для работы программ выбраны следующие исходные отражения: (002), (040), (133) и (252). Символы двух последних рефлексов получены при индифференцировании сводных рентгенограмм, составленных по результатам рентгенографирования трех взаимно перпендикулярных срезов на начальной стадии исследования. Исключение из исходных данных отражений (101) и (10 $\bar{1}$), расположенных под довольно малыми углами и слабо разрешенных, привело к существенному уменьшению погрешности в определении параметра a , так как максимумы (133) и (252) интенсивны и расположены под достаточно большими углами. Таким образом, погрешность в определении параметра a составила $\pm 0,08 \text{ \AA}$, против $\pm 0,12 \text{ \AA}$. Погрешности в определении b и c не изменились и равны соответственно $\pm 0,01$ и $\pm 0,02 \text{ \AA}$.

Значения периодов решетки, угла моноклинности β , а также среднеквадратичное отклонение Δd , минимальное для ряда вариантов расчета, приведены в табл. 2.

Отметим особенность, характерную для расчетов периодов элементарной ячейки целлюлозы. Наблюдаемая разница в дифракционных спектрах, полученных от разных срезов одного и того же дерева, приводит к расхождениям в результатах расчетов. Значения периодов элементарной ячейки быстрорастущей ели в нативном состоянии рассчитывались для тангенциальных срезов ранней и поздней древесины, поперечного среза и по усредненному спектру отражений по всем срезам. Покажем, как изменяются значения параметров в зависимости от положения максимумов. Например, положение рефлекса (133), из которого рассчитывается значение a , изменяется от $44,9$ до $45,2^\circ$ по шкале 2θ . Отсюда a лежит в интервале $8,13 \dots 8,35 \text{ \AA}$, что значительно превышает ошибку эксперимента. Учитывая вышесказанное, желательно сравнивать вычисленные значения периодов решетки целлюлозы только для одинаковых срезов или по усредненному спектру.

Как и следовало ожидать, анализ структурных характеристик показал, что периоды ячейки поздней и ранней древесины одного дерева мало отличаются как друг от друга, так и от дерева к дереву в нативном состоянии. Исключение составляет целлюлоза сосны обыкновенной, для которой a выходит за пределы ошибки. Например, спектр отражений, полученный при рентгенографировании ранней древесины сосны № 1, содержит максимальное число рефлексов. Это приводит к более точным результатам при расчете, но если максимумы размыты (линии не разрешены), то из-за неточности в определении их положений эффект может быть и обратным.

Как видно из данных табл. 2, гидролиз приводит к уменьшению периода c , что связано с изменением положения максимума (002) целлюлозы ели № 3, 4. Одновременно происходит увеличение периода a целлюлозы ели № 4.

Если сравнивать эти результаты с данными работы [10] для хлопковой целлюлозы ($a = 8,17 \text{ \AA}$; $b = 10,34 \text{ \AA}$; $c = 7,87 \text{ \AA}$; $\beta = 83,5^\circ$), то можно сделать вывод, что все исследуемые образцы (за исключением сосны № 1) поздней и ранней древесины существенно отличаются только периодом c и углом моноклинности β . Значение c обусловлено положением рефлекса (002): для хлопковой целлюлозы $2\theta = 22,7^\circ$; для

Таблица 2

Периоды решетки целлюлозы поздней (числитель) и ранней (знаменатель) древесины сосны и ели

Параметры	Сосна		Ель			
	№ 1	№ 2	до гидролиза		после гидролиза	
			№ 3	№ 4	№ 3	№ 4
$a, \text{ \AA}$	<u>8,14</u>	<u>7,95</u>	<u>8,15</u>	<u>8,15</u>	<u>8,18</u>	<u>8,36</u>
	8,08	7,89	8,18	8,13	8,18	8,26
$b, \text{ \AA}$	<u>10,33</u>	<u>10,58</u>	<u>10,36</u>	<u>10,35</u>	<u>10,37</u>	<u>10,33</u>
	10,34	10,36	10,36	10,34	10,36	10,35
$c, \text{ \AA}$	<u>8,02</u>	<u>8,03</u>	<u>8,00</u>	<u>8,00</u>	<u>7,94</u>	<u>7,95</u>
	8,03	8,07	8,02	8,03	7,97	7,97
$\beta, \text{ град}$	<u>85,2</u>	<u>85,0</u>	<u>85,8</u>	<u>85,9</u>	<u>85,4</u>	<u>86,8</u>
	85,0	84,9	85,8	84,9	85,8	85,6
Δd	<u>0,233</u>	<u>0,203</u>	<u>0,115</u>	<u>0,134</u>	<u>0,128</u>	<u>0,096</u>
	0,268	0,226	0,143	0,132	0,134	0,098

целлюлозы из древесины ели и сосны до гидролиза 2θ составляет $22,2-22,3^\circ$; после гидролиза — $22,4^\circ$.

Хотя сравнение с литературными данными [10] является достаточным критерием того, что расчеты периодов ячейки для древесных целлюлоз выполнены вполне достоверно, были произведены аналогичные вычисления на ЭВМ СМ-4 по другой программе. В качестве стартовых данных использовали строго заданные (а не пробные, как в предыдущей программе) индексы отражений. Полученные значения практически не отличались от рассчитанных по первой программе. Это еще раз подтверждает корректность эксперимента по нахождению линейных и угловых констант элементарной ячейки древесных целлюлоз.

Представленные результаты иллюстрируют возможность использования и надежность методов рентгенографии для изучения структуры целлюлозы древесины в нативном состоянии. Кроме того, они подтверждают идею [11] о том, что все виды нативной целлюлозы кристаллизуются одним и тем же способом, однако имеют индивидуальные особенности. Для объяснения наблюдаемых между ними различий необходима дополнительная информация, которая может быть получена другими физическими методами исследования (например, электроно- или нейтронография, ИК-спектроскопия).

Дальнейшее совершенствование рентгенографических экспериментов следует направить на повышение разрешающей способности дифрактограмм в области больших брэгговских углов, а также включение в эксперимент дифракционных картин рассеяния в области малых и средних углов, которые дают сведения о надмолекулярной структуре этих объектов [1]. В то же время нельзя не учитывать зависимость результатов эксперимента от способа приготовления препаратов и используемых схем рентгенографирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гинье А. Рентгенография кристаллов.— М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.— 604 с. [2]. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.— М.: Металлургия, 1970.— 368 с. [3]. Иванов М. А., Шашилов А. А., Королев М. И. Анализ рассеяния рентгеновских лучей целлюлозой при $2\theta = 32^\circ$ для Си-излучения // *Химия древесины*.— 1980.— № 5.— С. 5—11. [4]. Иоелович М. Я., Веверис Г. П. Изучение размеров и дефектности кристаллических областей целлюлозы // *Химия древесины*.— 1985.— № 6.— С. 30—34. [5]. Иоелович М. Я., Тупурейне А. Д., Веверис Г. П. Изучение кристаллической структуры целлюлозы в растительных материалах // *Химия древесины*.— 1989.— № 5.— С. 3—9. [6]. Мелех М. В., Петрова В. В., Гелес И. С. Исследование целлюлозы коры ели методами рентгеноструктурного анализа // *Химия древесины*.— 1987.— № 6.— С. 52—58. [7]. Петрова В. В., Мелех М. В., Чистякова Э. Л. Изучение текстуры древесных целлюлоз методами дифракции рентгеновских лучей // *Химия древесины*.— 1992.— № 6.— С.— 26—30. [8]. Положительное решение на заявку 4916314/25 (124434). Способ определения физических параметров надмолекулярной структуры древесных целлюлоз / И. С. Гелес, В. В. Петрова, М. В. Мелех.— Принято 26.09.91. [9]. Jaume G., Knoille H. Beitrag zur empirischen röntgenographischen Bestimmung des Kristallinitätsgrades cellulosischer stoffe // *Papier*.— 1964.— Vol. XIII.— P. 471—476. [10]. Wellard H. J. Variation in the Lattice Spacing of cellulose // *J. Polymer Science*.— 1954.— Vol. XIII.— P. 471—476. [11]. Woodcock G., Sarko A. X-ray analysis of carbohydrates and polysaccharides. II. Molecular and Crystal structure of Native ramie cellulose // *Makromolekules*.— 1980.— Vol. 13.— P. 1183—1187.