Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра физики твердого тела

ЮІ20 0.8 1 8637\*

Мелех Наталья Валерьевна

Рентгенографические исследования структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Научный руководитель: к.ф-м.н., проф. КФТТ Алешина Людмила Александровна

Петрозаводск - 2008

Введение 5

Г лава 1. Литературный обзор 11

1.1. Атомная структура целлюлозы 11

1.2. Надмолекулярная структура целлюлозы 20

1.3. Аморфная целлюлоза 23

1.4. Возможности определения характеристик природных

І

целлюлоз методами дифракции рентгеновских лучей 30

1.5. Лигнины 31

1.5.1. Основные структурные единицы и типы связей в лигнинах 32

1.5.2. Полуэмпирические формулы и схемы строения лигнинов 39

1.5.3. Макромолекула лигнина как фрактальный объект 47

1.5.4. Результаты исследования надмолекулярной

структуры лигнина 48

1.5.5. Лигносульфонаты и катиониты на их основе 52

1.6. Ранняя и поздняя древесина 54

Глава 2. Методика эксперимента 57

2.1. Материалы для исследования 5 7

2.2. Методика обработки данных рентгенографического

эксперимента аморфных материалов 59

2.3. Метод полнопрофильного анализа рентгенограмм

поликристаллов (метод Ритвельда) 65

2.4. Расчет степени кристалличности по методу Руланда и

расчет размеров областей когерентного рассеяния 68

2.5. Моделирование дифракционных картин исследуемых

образцов 71

2.5.1 .Модель Дебая 71

2.5.2. Описание методики построения модели

искаженных конфигураций 72

2.6. Построение атомной структуры лигнина методом

компьютерного моделирования 73

Глава 3. Результаты исследования целлобиозы и кристаллической составляющей целлюлозы 76

3.1. Атомная структура целлобиозы 76

3.2. Исследование кристаллической составляющей целлюлозы 83

3.2.1. Результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм

древесины, а также хлопковой и хвойных целлюлоз 88

3.2.2. Результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм

порошковых целлюлоз, полученных с использованием кислот Льюиса 90

3.2.3. Полнопрофильный анализ мерсеризованной

лиственной целлюлозы 93

3.2.4. Результаты расчета степени кристалличности и размеров

ОКР целлюлозы, полученной из лиственных и хвойных пород 95

3.2.5. Исследование образцов технической натронной целлюлозы 98 Глава 4. Применение метода Финбака к исследованию

структуры аморфных образцов 101

4.1. Гидролизные лигнины и опилки скорлупы кедрового ореха 101

4.2. Диоксанлигнин 110

4.3. Радиальный срез сосны на просвет 112

4.4. Водорослевая клетчатка 116

4.5. Исследование технического лигносульфоната

и катионитов на его основе 118

Глава 5. Применение модели хаотически разориентированных кластеров к анализу структуры исследованных образцов 122

5.1. Сравнение результатов расчета для моделей с кривой

распределения интенсивности рассеяния водорослевой клетчаткой 124

5.2. Сравнение результатов расчета для моделей с кривыми рассеяния радиальным срезом сосны

и поздней древесиной сосны 130

Глава 6. Компьютерное моделирование атомной структуры лигнина 136

Заключение 144

Список использованной литературы 146

Приложение 157

Заключение

1. Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов проведено уточнение периодов элементарной ячейки и угла моноклинности, а также координат атомов в образце D-целлобиозы. Показано, что рассчитан-ные по уточненным значениям координат атомов длины связей находятся в согласии с таковыми для элементарных звеньев целлюлоз и лежат в интерва-лах: С-С = 1.502 -г- 1.553 А, С-0 = 1.408 - 1.456 А.

2. Впервые показано, что метод полнопрофильного анализа рентгено-грамм поликристаллов (метод Ритвельда) также можно успешно применять для уточнения кристаллографических характеристик аморфно-кристаллических целлюлоз. Показано, что при воздействии на целлюлозу растворами ТіС14 в гексане и СС14 происходит выпрямление целлюлозного звена за счет образования комплексов донорно-акцепторного типа [111], а также изменение ориентации цепочек с параллельной-up до антипаралдель-ной и параллельной-down, соответственно. Установлено, что аморфизации целлюлозы при этом не происходит.

3. Показано что добавка антрахинона как катализатора при натронной варке целлюлозы не влияет на степень кристалличности натронных целлю-лоз, которая составляет (82 ± 6)%, а улучшение показателей механической прочности при варке с антрахиноном связано с другими факторами, в част-ности, с повышенным содержанием пентозанов [112].

4. Изучено влияние воздействия органических растворителей (диэтилово-го эфира, бензилового спирта) на структурное состояние гидролизного лиг-нина. Сделано заключение о том, что остатки целлюлозы из технического образца удаляются только после экстрагирования бензиловым спиртом с по-следующим гидролизом углеводной части. Показано, что чистый гидролиз-ный лигнин является практически аморфным веществом, содержащим (1.0 ±

0. 4) % кристаллической фазы.

5. Впервые методом Уоррена-Финбака рассчитаны характеристики ближ-него порядка аморфной составляющей древесины, гидролизного лигнина, диоксанлигнина и водорослевой клетчатки. Показано, что кратчайшие рас-стояния С-С и С-О для аморфной составляющей древесины сосны отличают-ся от аналогичных расстояний в диоксанлигнине на 5% в большую или меньшую стороны, число углеродных соседей на первой координационной сфере атомов углерода завышено на 28 %, а количество атомов кислорода на первой сфере и атомов углерода на второй в пределах погрешностей совпа-дают. Ближний порядок в водорослевой клетчатке соответствует расположе-нию атомов в моделях кристаллических фаз целлюлозы 1(3 с параллельной up и down ориентацией цепочек. Особенностью структуры водорослевой клет¬чатки является то, что первое координационное число втрое занижено по сравнению с соответствующим числом атомов в указанных кристаллических модификациях.

Впервые методом компьютерного моделирования построено несколько линейных моделей атомной структуры фрагмента макромолекулы лигнина, отличающихся размерами кластеров. Минимальное число атомов в кластере 398, максимальное 25346. Данные кластеры состоят, соответственно, из 16 и 512 фенилпропановых единиц. Показано, что созданные модели позволяют объяснить структуру гидролизного лигнина ели