06

Исследование структуры порошковых наноцеллюлоз, выделенных из промышленных отходов, методами рентгеновской дифракции и компьютерного моделирования

© А.И. Прусский,[1] О.В. Токко,[1] А.В. Кадетова,[1] Н.Е. Котельникова,[2] В.В. Киселев[1]

[1] Петрозаводский государственный университет,
185035 Петрозаводск, Россия
[2] Филиал федерального государственного бюджетного учреждения „Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова национального исследовательского центра „Курчатовский институт“ — Институт высокомолекулярных соединений,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия
e-mail: solvak@yandex.ru

Поступило в Редакцию 2 августа 2025 г.
В окончательной редакции 26 сентября 2025 г.
Принято к публикации 21 ноября 2025 г.

Впервые проведены структурные исследования порошковых образцов наноцеллюлозы (НЦ), выделенных из макулатурной массы (отходов газетной бумаги и картона). Установлено, что структура образцов НЦ соответствует антипараллельной модели целлюлозы $I\beta$. Степень кристалличности образцов, определенная модифицированным методом Руланда, составила $\sim 64\,\%$, что ниже аналогичных показателей порошковых целлюлоз, выделенных из волокнистых отходов растительных целлюлоз — льняного волокна и древесной лиственной отбеленной целлюлозы. Наибольший размер области когерентного рассеяния наблюдался вдоль оси роста фибрилл [001], что указывает на вытянутую морфологию кристаллитов. Методом компьютерного моделирования показано, что соответствие экспериментальных и теоретических кривых рассеяния достигается суперпозицией нескольких типов кластеров с различным уровнем упорядоченности.

Ключевые слова: природные полимеры, рентгеноструктурный анализ, ОКР, степень кристалличности, компьютерное моделирование.

DOI: 10.61011/JTF.2026.02.62291.196-25

Введение

Целлюлоза, будучи природным полисахаридом, является основным структурным компонентом клеточных стенок растений и перспективным материалом благодаря своим уникальным свойствам — доступности, возобновляемости, экологичности, биоразлагаемости, прочности на изгиб, гидроскопичности и др. [1,2]. В настоящее время материалы на основе целлюлозы широко используются в $3D$-печати, фотонике, катализе, накоплении и генерации энергии, в электронной и фармацевтической промышленности [3]. Также они используются в биомедицине в качестве носителя для доставки лекарственных веществ и в тканевой инженерии при заживлении ран. Биоразлагаемость и легкость компостирования делают целлюлозу перспективным материалом для создания экологически безопасных технологий и уменьшения отходов [1,4].

Надмолекулярную структуру целлюлозы рассматривают как совокупность различных структурных форм, отличающихся по свойствам, а именно кристаллических, аморфных и нанокристаллических [5]. Кристаллическая структура целлюлозы играет ключевую роль в определении физических свойств материалов. Кристаллические области формируются благодаря плотной упаковке цепей, образованных звеньями $\beta-D$-глюкопиранозы, что обеспечивает материалу высокую механическую прочность, жесткость и стабильность [5]. Кристаллическая целлюлоза может существовать в форме микро- и нановолокон, нанокристаллов [6]. Параметры различных форм кристаллической целлюлозы зависят от природного происхождения целлюлозы, метода ее выделения и последующей обработки [4].

Аморфные области целлюлозы имеют неупорядоченную структуру, что уменьшает механическую прочность целлюлозы, но повышает ее гибкость [7,8]. Аморфную целлюлозу получают методом регенерации из растворов, например, в системе $SO_2-DEA-DMSO$ [7], в растворяющей системе ДМАА/LiCl и других [9]. С помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), инфракрасной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) аморфная структура регенерированных целлюлоз нашла свое подтверждение [7,8].

В последние годы нанокристаллическая целлюлоза (НЦ), получаемая путем кислотного гидролиза целлюлозы и ее эфиров [10], стала важным промежуточным материалом для создания высокотехнологичных продуктов. Она обладает высокой жесткостью, прочностью, малым весом, размерной стабильностью и регулируемыми поверхностными свойствами [11]. Кристаллическая форма НЦ образована нанокристаллами различ-

ной морфологии: в форме стержней, сфер и сетчатых структур [10]. Параметры кислотного гидролиза, такие как концентрация кислоты, температура и продолжительность реакции, существенно влияют на размер и форму нанокристаллов, что позволяет целенаправленно изменять их свойства и расширяет понимание механизмов формирования наноструктурированных целлюлозных материалов [12].

Для изучения структуры целлюлозы применяются спектральные и термические методы анализа. РСА позволяет определить степень кристалличности и фазовый состав исследуемых образцов [8]. С помощью ИК-спектроскопии идентифицируют функциональный состав образцов. ДСК позволяет исследовать тепловые эффекты, связанные с фазовыми переходами в целлюлозных материалах [7,12]. Применение комбинации спектральных методов и компьютерного моделирования атомной конфигурации помогает глубже понять молекулярную организацию целлюлозных образцов, что важно для их практического использования.

Целлюлозу, которая является базовым продуктом для получения НЦ, ее производных и композитов, обычно получают из различных природных источников. Однако целлюлозу можно получать из промышленных отходов [11], в частности, бумажной продукции (газеты, журналы, картон) [13].

В настоящей работе в качестве объектов исследования были использованы образцы НЦ, впервые выделенные из макулатурной массы (ММ) — из отходов газетной бумаги и картона. Образцы НЦ отличались методами выделения, специально разработанными для такого вида исходных материалов, с использованием неорганических кислот высоких концентраций.

Целью настоящей работы являлось структурное исследование образцов НЦ, выделенных из ММ, и компьютерное моделирование их атомной структуры. Установление сходства и различий в структуре образцов наноцеллюлозы различного происхождения важно для планирования возможности их дальнейшего использования. Кроме научного и практического аспектов исследования, использование НЦ из промышленных отходов перспективно с экологической точки зрения [14].

1. Образцы и методы

1.1. Получение образцов наноцеллюлозы

Исследовались образцы порошковых наноцеллюлоз НЦ-1 и НЦ-2, полученных из бумажной макулатуры. Для выделения НЦ использовали ММ смешанного типа (отходы газетной бумаги и картона). Процесс переработки макулатуры состоял из двух основных этапов — предварительной обработки и кислотного гидролиза ММ, как описано в работе [9]. В отличие от предыдущих исследований кислотный гидролиз предобработанных образцов проводили в растворах минеральных серной (H_2SO_4) и соляной (HCl) кислот в широком диапазоне концентраций. Ниже приведено краткое описание двух базовых экспериментов, приводящих к оптимальным результатам:

1) при гидролизе в серной кислоте волокнистый образец НЦ-1 помещался в раствор серной кислоты (H_2SO_4) 55 %-й концентрации, смесь перемешивали в магнитной мешалке при температуре T 40 °C–50 °C в течение 1.5 h. После охлаждения, разбавления дистиллированной водой при соотношении 1 : 50 и фильтрования на фильтре Шотта отделялся порошковый образец, который промывался до нейтральной реакции и сушился на воздухе;

2) при гидролизе в соляной кислоте волокнистый образец НЦ-2 помещался в раствор HCl 4M концентрации. Реакцию проводили при T 40 °C при постоянном перемешивании в течение 2.5 h. Полученную смесь разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1 : 30, фильтровали на фильтре Шотта, промывали до нейтральной реакции и сушили на воздухе.

1.2. РСА

Рентгенограммы исследованных образцов были получены на дифрактометрах типа ДРОН (в CuK_α ($\lambda = 1.54178$ Å) и MoK_α ($\lambda = 0.7307$ Å) излучениях) в двух геометриях: на отражение (геометрия Брэгга) и на прохождение (геометрия Лауэ) в области углов рассеяния 2θ от 2 до 60° с шагом 0.1° и от 60 до 145° с шагом 0.2°. Стабильность работы дифрактометра контролировалась путем регистрации рассеяния с помощью эталона до и после получения каждой дифракционной картины образца.

Расчет степени кристалличности (CD) целлюлозы выполнялся методом Руланда [15–17] в области углов рассеяния 2θ от 7 до 30° (CuK_α) по формуле:

$$\mathrm{CD} = (I - I_{am})/I, \tag{1}$$

где I — суммарная интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной фазами, рассчитываемая как площадь под всей экспериментальной кривой:

$$I = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(2\theta_i)d(2\theta);$$

I_{am} — интегральная интенсивность рассеяния аморфной фазой образца:

$$I_{am} = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I_{am}(2\theta_i)d(2\theta).$$

Положения начальной и конечной точек фона и максимумов пиков определялись по первым и вторым сглаженным производным. Контуры рефлексов и максимум диффузного рассеяния аморфной фазой аппроксимировались функциями Гаусса. Аморфный максимум на рентгенограмме целлюлозы появляется вследствие нарушения

в расположении молекулярных фрагментов [18–22]. Подробно применение модифицированного метода Руланда описано в работах [16,23].

Расчет размеров областей кристалличности D_{hkl} (блоков мозаики, областей когерентного рассеяния (ОКР)) выполнялся по формуле Шеррера [16,19–22] на основе уширений линии (β_{hkl}) на рентгенограмме в двух приближениях Коши и Гаусса соответственно. Реальные размеры ОКР находятся в пределах значений, полученных в рамках данных приближений [24], для последующего анализа полученные величины усредняются. По размерам ОКР, полученных в направлениях $[1\bar{1}0]$, [110] и [100] кристаллической решетки целлюлозы, определялась форма и площадь поперечного сечения элементарных фибрилл.

Характеристики кристаллической составляющей целлюлозных объектов были уточнены при помощи метода Ритвельда (программный комплекс $\mathrm{PDW_{in}}$) [25]. Метод основан на минимизации функционала Ф [26]:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} w_i[(I_i^{exp} - I_i^{teor})]^2, \qquad (2)$$

где I_i^{exp} и I_i^{teor} — это экспериментальная и рассчитанная для модели интенсивности рассеяния в каждой точке дифрактограммы от $i = 1$ до N, w_i — весовой коэффициент.

Экспериментальные значения интенсивности рассеяния пересчитывались в электронные единицы, после чего рассчитывались кривые s-взвешенной интерференционной функции $H(s)$ и распределения парных функций $D(r)$ методом Финбака–Уоррена [27–29]. Из кривых $D(r)$ определялись характеристики ближнего порядка: N_{ij} — координационные числа (метод наименьших квадратов (LSM)), а также r_{ij} — радиусы координационных сфер и σ_{ij} — их размытия (метод последовательных приближений) [19].

На основе полученных данных вычислялись кривые парных функций $D_{\mathrm{LSM}}(r)$, которые сравнивались с экспериментальными кривыми $D(r)$. Достоверность полученных значений оценивалась по степени совпадения экспериментальных и теоретических данных.

1.3. Методика построения атомно-молекулярных конфигураций целлюлозы

Для описания структуры ближнего упорядочения исследуемых образцов целлюлозы использовался метод компьютерного моделирования. Ранее в работах [27,30,31] данный метод был успешно реализован для модифицированных образцов целлюлозы.

Первый этап построения заключается в получении исходной модели кристаллита целлюлозы путем трансляции вдоль кристаллографических осей элементарной ячейки, периоды и углы которой были уточнены для каждого образца методом Ритвельда. В настоящей работе число трансляций варьировалось от 1 до 10 во всех кристаллографических направлениях.

Для „аморфизации“ построенных кластеров использовался программный комплекс HyperChem8, а именно метод Полака–Рибьера (оптимизации геометрии молекулы) и метод молекулярной динамики (МД), при использовании силового потенциала MM+, максимальное количество шагов достигало 8000 [32,33].

Расчет дифракционных модельных кривых $I_{mod}(s)$ осуществлялся модифицированным методом Дебая — методом разориентированных кластеров [34], на основе которых рассчитывались $H_{mod}(s)$ и функции радиального распределения атомов, характеризующие вероятность распределения атомов по расстоянию,

$$W_{mod} = \frac{D_{mod}(r)}{D_0(r)} \text{ [27].}$$

Поскольку кривая $H_{mod}(s)$ более контрастна по сравнению с $I_{mod}(s)$, она визуально сравнивалась с экспериментальной кривой $H_{exp}(s)$. Кривые $H_{mod}(s)$ рассчитывались как на $\mathrm{Cu}K_\alpha$ (для лучшего разрешения), так и на $\mathrm{Mo}K_\alpha$ (для увеличения области обратного пространства). Для увеличения контрастности картина рассеяния $H_{mod}(s)$ строилась следующим образом: до $4\,\text{Å}^{-1}$ брались значения для съемки на $\mathrm{Cu}K_\alpha$, после — для $\mathrm{Mo}K_\alpha$.

Кроме того, оценка адекватности предложенной модели производилась по величине профильного фактора недостоверности R_p:

$$R_p = \frac{\sum_k [I_{exp}(s) - I_{mod}(s)]}{\sum_k I_{mod_k}(s)}. \qquad (3)$$

В случае необходимости деформации модельных кластеров была реализована возможность удаления цепочек в плоскости ab. Тем самым создавалась „пустота“ в объеме модельного кластера. Данная методика была применена в работе [31] для определения структуры нитратов целлюлозы из miscanthus sacchariflonis.

Для описания реального целлюлозного объекта при проведении компьютерного моделирования был учтен тот факт, что морфология целлюлозы может быть описана суперпозицией кластеров, имеющих различный размер и деформацию.

Кривая распределения интенсивности рассеяния моделью была рассчитана с учетом концентрации кластеров каждого типа. Применялась следующая формула для расчета интенсивности рассеяния моделью:

$$I_{mod}(s) = \sum_i I_{mod}^i(s) \cdot c^i, \qquad (4)$$

где $I_{mod}^i(s)$ — модельная кривая распределения интенсивности рассеяния i-м кластером, c^i — концентрация i-го кластера в итоговой модели, i — номер кластера.

Таблица 1. Уточненные значения периодов, углов и объема элементарной ячейки образцов НЦ-1 и НЦ-2 в сравнении с данными для фазы целлюлозы $I\beta$ [35]

	a, Å	b, Å	c, Å	γ, °	V, Å^3	$T_{1\bar{1}0}$	Rp, Rw,%
Фаза $I\beta$ [35]	7.846	8.171	10.34	96.38	658.789	–	–
НЦ-1	7.9291(2)	8.0381(8)	10.276(2)	96.15(2)	651.(2)	1.185	4.45, 5.82
НЦ-2	7.9350(2)	8.1099(8)	10.174(1)	96.39(2)	651.(2)	1.029	5.44, 8.07

Примечание. T — параметр аксиальной текстуры с осью $\{1\bar{1}0\}$ и Rp, Rw — профильный и весовой факторы недостоверности.

Таблица 2. Значения CD, усредненные по отражению и прохождению

Образец	НЦ-1					НЦ-2				
Геометрия регистрации рентгенограмм	По отражению		По прохождению		среднее	По отражению		По прохождению		среднее
CD, %	64.3					64.5				
D_{hkl}, Å	g	k	g	k	$\langle D\rangle$	k	g	k	g	$\langle D\rangle$
$(1\bar{1}0)$	38	42	34	38	38	34	37	31	34	34
(110)	49	56	58	68	58	49	56	58	69	58
(102)	57	68	57	68	63	43	49	43	48	46
(200)	43	48	38	42	43	43	48	43	48	46
(004)*	–	–	72	88	80	–	–	90	117	103

$\Delta\mathrm{CD} = \pm 5\,\%; \quad \Delta D_{hkl} = \pm 5\,\text{Å}$

Примечание. hkl — индексы отражений, из ширины которых рассчитывались размеры ОКР (D_{hkl}); g — метод Гаусса, k — метод Коши; $\langle D\rangle$ — средние значения размеров ОКР (Гаусс–Коши).

2. Результаты и обсуждение

2.1. Анализ рентгенограмм

На рис. 1 представлены кривые распределения интенсивности $I(s)$, полученные при съемках в геометрии на отражение и на прохождение на CuK_α-излучении, для исследуемых образцов НЦ-1 и НЦ-2.

Данные кривые сравниваются с теоретической рентгенограммой, построенной для модели целлюлозы $I\beta$ с антипараллельным расположением молекул [35], и с рентгенограммами исследованных ранее порошковых целлюлоз, полученных из отходов льняного волокна (ЛЦ) и древесной лиственной отбеленной целлюлозы (ДЦ) с помощью кислотного гидролиза [36]. Индексы отражений указаны для целлюлозы $I\beta$.

При сравнении картин рассеяния для порошковых образцов, полученных из бумажной макулатуры НЦ-1 и НЦ-2 (кривые *1* и *2*), с образцами, полученными из волокнистых отходов ЛЦ (кривая *3*) и ДЦ (кривая *4*), можно заметить, что рентгенограммы образцов целлюлозы в целом подобны. Однако наблюдаются определенные различия. Так, на картинах рассеяния ЛЦ, полученных в двух геометриях, максимумы отражений от плоскостей $(1\bar{1}0)$ и (110) четко разрешены. На экспериментальных кривых образцов НЦ-1, НЦ-2 и ДЦ они образуют один общий максимум из-за наличия аморфной компоненты в исследуемых образцах порошковой целлюлозы. При этом интенсивность основных максимумов больше у образца ЛЦ.

В целом кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$, построенные для обоих исследуемых образцов НЦ-1 и НЦ-2, коррелируют между собой и с теоретической картиной, построенной для целлюлозы $I\beta$ [35]. Однако наблюдается различие в интенсивностях на кривых $I(s)$, полученных в разных геометриях съемки. Кроме того, на кривой $I(s)$, полученной для образца НЦ-2 для случая геометрии на прохождение (рис. 1, b), максимум (004), соответствующий $s \sim 2.4\cdot$ Å^{-1}, выше, чем на кривой, построенной для образца НЦ-1 (рис. 1, b). Как уже было указано, данное отражение характеризует длину элементарной фибриллы.

Аналогичные расхождения между кривыми рассеяния, полученными в геометриях на отражение и прохождение, наблюдаются и для образцов ЛЦ и ДЦ [36] (рис. 1).

Данные различия кривых $I(s)$, полученных в разных геометриях съемки, говорят об анизотропии структуры исследуемых образцов целлюлозы, что подтверждается литературными данными [8]. Кроме того, на рис. 1 видно, что самое интенсивное отражение (200) на экспериментальных кривых исследуемых образцов сдвинуто в

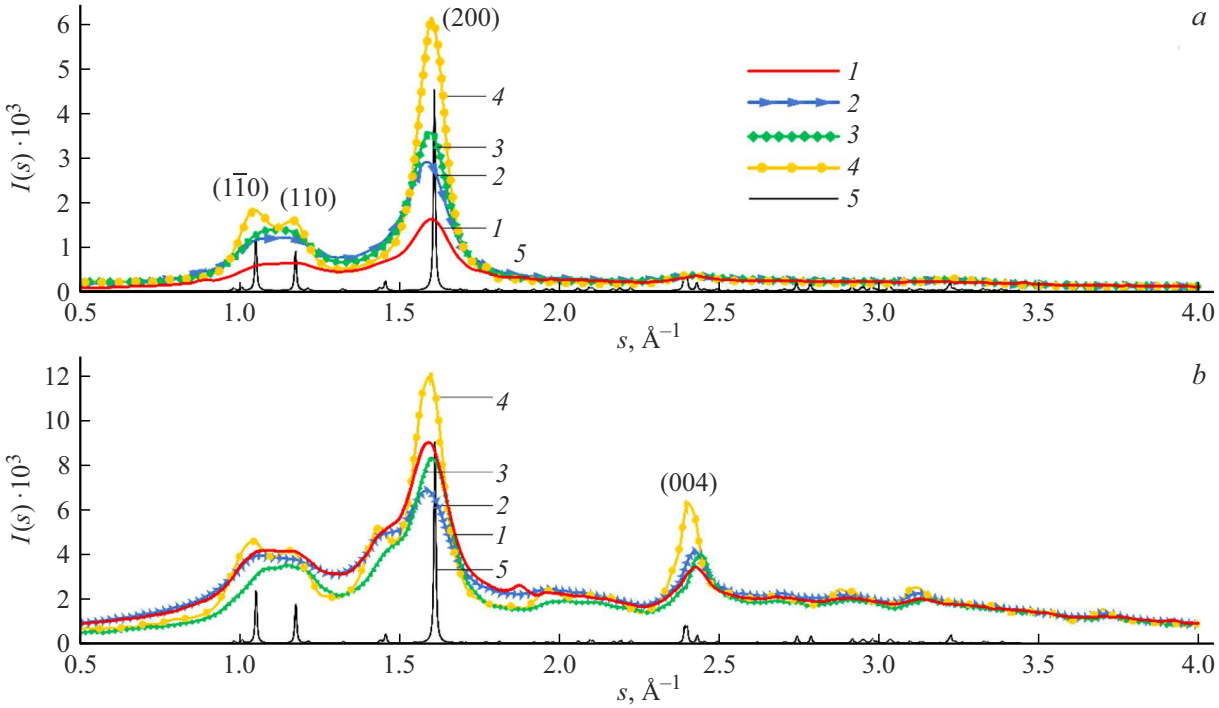

Рис. 1. Сравнение кривых распределения интенсивности $I(s)$, полученных при съемке в геометрии на отражение (*a*) и прохождение (*b*): *1* — НЦ-1; *2* — НЦ-2; *3* — ДЦ [36]; *4* — ЛЦ [36] с теоретической рассчитанной рентгенограммой целлюлозы $I\beta$ (*5*) [35].

Таблица 3. Характеристики ближнего порядка образцов НЦ-1 и НЦ-2

Тип сферы	Целлюлоза $I\beta$		НЦ-1			НЦ-2		
	$r_{ij(teor)}$, Å	$N_{ij(theor)}$, at.	r_{ij}, Å	N_{ij}, at	σ_{ij}, Å	r_{ij}, Å	N_{ij}, at	σ_{ij}, Å
C–O_1	1.46	2.6	1.48	2.0	0.35	1.46	1.7	0.28
C–O_2	2.37	2.3	2.38	2.5	0.20	2.38	2.6	0.22
C–C	2.50	1.6	2.60	4.1	0.10	2.53	3.0	0.05
O–O	2.86	3.2	2.90	3.3	0.10	2.85	3.5	0.13
C–O_2	3.02	2.5	3.30	2.0	0.20	3.20	2.5	0.35
C–O_3	3.61	2.1	3.61	3.4	0.10	3.61	3.8	0.05

$\Delta r_{ij} = \pm 0.01$ Å, $\Delta N_{ij} = \pm 0.1$

Примечание. r_{ij} — радиус координационной сферы, N_{ij} — координационное число.

сторону меньших углов по отношению к теоретической кривой рассеяния целлюлозой $I\beta$ [35].

Методом Ритвельда было установлено, что структура исследуемых образцов соответствует фазе $I\beta$.

Анализ уточненных значений периодов, углов и объема элементарной ячейки, представленных в табл. 1, в сравнении со значениями для фазы целлюлозы $I\beta$ [35] показал, что смещение отражения (200) на рентгенограмме образцов (рис. 1) обусловлено уменьшением периода b элементарной ячейки и увеличением периода a.

В табл. 2 приведены характеристики надмолекулярной структуры для исследуемых образцов НЦ-1 и НЦ-2: значения CD и размеров ОКР. Значения D_{004} приведены только для съемки на просвет из-за анизотропной структуры исследуемых образцов.

Параметр CD для образцов НЦ-1 и НЦ-2 составил (64 ± 5) %. По сравнению с данными результатами образцы ЛЦ и ДЦ [36] имели значительно более высокое содержание кристаллической составляющей на ~ 25 % и ~ 11 %. Полученный результат показывает, что выбор исходного сырья и метода переработки влияет на упорядоченность структуры целлюлозы.

Значения размеров ОКР (D_{hkl}) в направлениях [110], [100] и [1$\bar{1}$0] для исследуемых порошковых образцов НЦ-

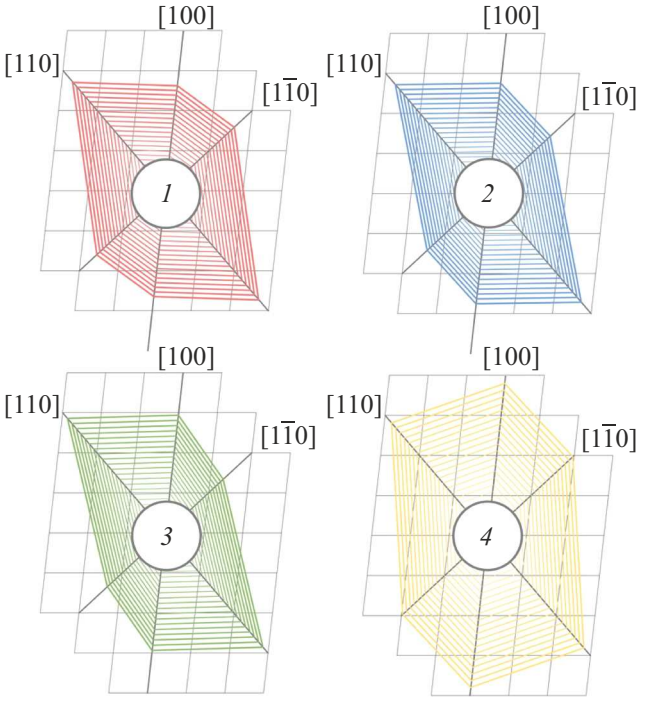

Рис. 2. Схематические изображения формы поперечного сечения элементарных фибрилл НЦ-1 (*1*) и НЦ-2 (*2*), исследуемых в настоящей работе, в сравнении с образцами ДЦ (*3*) и ЛЦ (*4*) [36].

1 и НЦ-2 различаются незначительно (табл. 2), поэтому размер и форма поперечного сечения коррелируют (рис. 2).

Размер ОКР в направлении [102], рассчитанный для образца НЦ-1, больше на 17 Å, чем соответствующее значение для образца НЦ-2. Максимальные значения ОКР для обоих образцов наблюдаются вдоль направления [001], что говорит о том, что кристаллиты вытянуты вдоль оси роста фибрилл: $D_{004} = 80$ Å для образца НЦ-1, $D_{004} = 103$ Å для образца НЦ-2. Размер ОКР в направлении [001] больше у образца НЦ-2 на 24 Å, что говорит о большей длине элементарных фибрилл.

Сравнение с исследованными ранее образами ЛЦ и ДЦ показало, что наибольшие значения ОКР наблюдаются у образца льняной порошковой целлюлозы [36] в направлениях $[hkl]$, характеризующих поперечные сечения фибрилл целлюлозы: $[1\bar{1}0]$ и [110] — вдоль диагоналей базисной плоскости элементарной ячейки; [100] — вдоль оси a. Значение D_{hkl} у образца ЛЦ вдоль направления $[1\bar{1}0]$ больше на 32 %, чем у образца ДЦ, на 28 % — чем у образца НЦ-2, и на 19 % — чем у образца НЦ-1; вдоль направления [100] — больше на 23 %, чем у образца ДЦ, на 27 % — чем у образца НЦ-2, и на 31 % при сравнении с образцом НЦ-1. В направлении [110] для всех рассмотренных образцов разница в значениях D_{110} находится в пределах погрешности.

В направлении оси фибрилл кристаллитов [001] наибольшее значение D_{001} также наблюдается у образца ЛЦ. В данном направлении наблюдается самая большая разница в ОКР: D_{004} для ЛЦ больше на 42 %, чем D_{004} для ДЦ, на 34 % для образца НЦ-2 и на 48 % для образца НЦ-1. Разница в значении D_{004} для образцов ЛЦ и НЦ-1 составляет 75 Å, что соответствует приблизительно семи периодам трансляции вдоль оси c.

Формы поперечных сечений элементарных фибрилл в плоскости элементарной ячейки ab (рис. 2) исследуемых образцов характеризуются гексагональной симметрией. Самая большая площадь наблюдается у образца ЛЦ, данное значение примерно в 1.4 раза больше значений, рассчитанных для исследуемых образцов НЦ-1 (1270 Å^2) и НЦ-2 (1218 Å^2).

Данные значения площади поперечного сечения соответствуют $\sim 20 \cdot S_{ab}$ для НЦ-1 и $\sim 19 \cdot S_{ab}$ для НЦ-2 (S_{ab} — площадь элементарной ячейки целлюлозы $I\beta$ [35] в плоскости ab ($S_{ab} = 63.5$ Å^2). Разница площадей составляет 52 Å^2 ($0.6 \cdot S_{ab}$).

Кроме того, форма схем поперечного сечения образцов ДЦ, НЦ-1 и НЦ-2 „вытянута“ вдоль направления [110], а у образца ЛЦ, который характеризуется наибольшей площадью поперечного сечения и наибольшим значением CD, форма схемы „вытянута“ вдоль направления [100], что соответствует направлению оси a в элементарной ячейке. Данное значение D_{200} для образца ЛЦ больше на ~ 27 Å, чем для других образцов, что соответствует ~ 3.4 периодам a элементарной ячейки.

На кривых распределения парных функций $D(r)$ (рис. 3, a) и функции радиального распределения $W(r)$ (рис. 3, b), как для образца НЦ-1, так и для образца НЦ-2, наблюдаются два максимума при $r \sim 1.5$ и ~ 2.6 Å, что соответствует радиусам первой и второй координационных сфер в молекуле целлюлозы $I\beta$ [35] (рис. 4). Интенсивность данных максимумов различается, что говорит о различиях в ближнем порядке двух образцов, а именно о различном значении первых двух координационных чисел N_{ij}.

При $r > 3.5$ Å кривые $D(r)$ (рис. 3, a) начинают осциллировать вдоль прямой $D_0(r)$, а кривые $W(r)$ — вдоль $W(r) = 1$. Положения максимумов $W(r)$ соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям — радиусам координационных сфер r_{ij}. Ширина максимумов определяется величиной дисперсии межатомных расстояний σ_{ij}. Осцилляции на кривой $W(r)$ резко ослабляются и практически затухают при $r = 3.5$ Å. С ростом r любые расстояния между атомами становятся равновероятными, т.е. $W(r) = 1$.

В табл. 3 приведены рассчитанные на основе кривых $D_{\mathrm{LSM}}(r)$ значения характеристик ближнего порядка в сопоставлении с теоретическими значениями для модели целлюлозы $I\beta$ с антипараллельным расположением молекул [35].

Значения r_{ij} для НЦ-1 и НЦ-2 соответствуют таковым в модели целлюлозы $I\beta$ (табл. 3). Координационное число $N_{\mathrm{C\text{–}O_1}}$ для координационной сферы радиусом $r_{\mathrm{C\text{–}O_1}} \sim 1.46$ Å меньше на ~ 30 % для образца НЦ-2

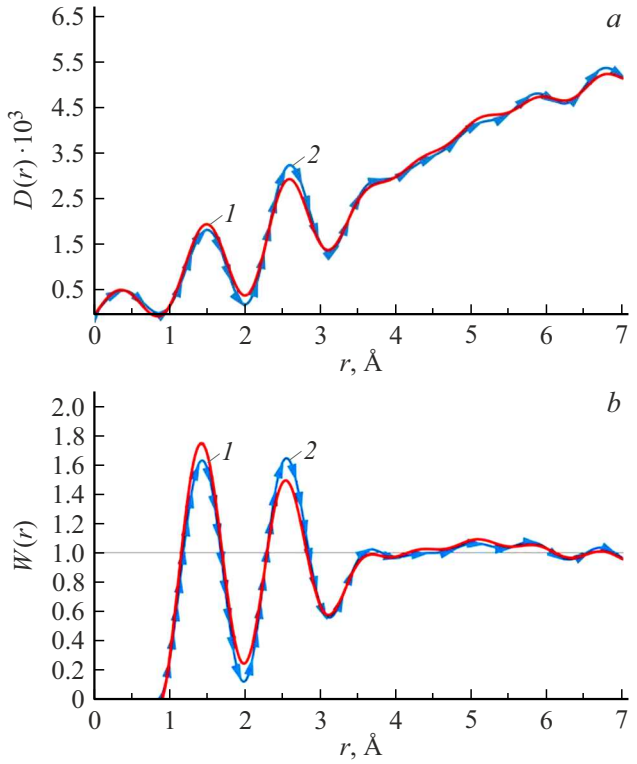

Рис. 3. Парные функции $D(r)$ (a) и функции радиального распределения атомов $W(r)$ (b), построенные для образцов НЦ-1 (*1*) и НЦ-2 (*2*).

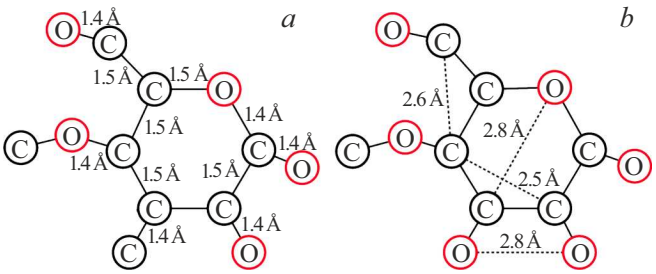

Рис. 4. Схематичное изображение кольца целлобиозы [35]: a — первая, b — вторая координационные сферы.

и на 20 % для образца НЦ-1 по сравнению с данными для целлюлозы $I\beta$. Для третьей координационной сферы ($r_{C\text{–}C} \sim 2.5$ Å) характерна обратная зависимость: величина $N_{C\text{–}C}$ в 1.5 раза выше для образца НЦ-1 и в 1.2 раза — для образца НЦ-2 по сравнению с теоретическим значением для модели. Данное различие в перераспределении координационных чисел наблюдается и на кривых $W(r)$ (рис. 3, b).

2.2. Анализ атомных кластеров

2.2.1. Образец НЦ-1

По данным табл. 2 видно, что размер кристаллитов в образцах НЦ-1 и НЦ-2 составляет значения $\sim 5-6$

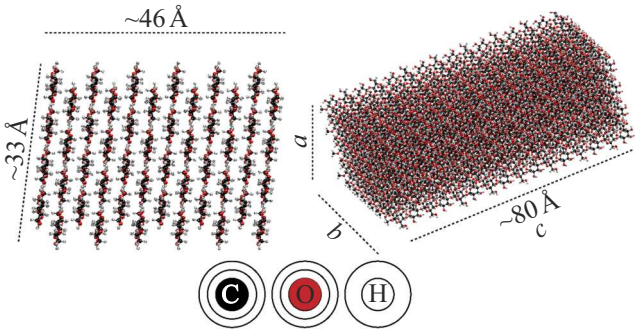

Рис. 5. Кластер модели целлюлозы $I\beta$ [35] с параметрами **6a4b8c**.

элементарных трансляций вдоль периода a, ~ 4 — вдоль b и $\sim 8-11$ — вдоль c. Уточненные характеристики элементарной ячейки приведены в табл. 1.

Методом компьютерного моделирования были построены атомные кластеры. Кластер с числом трансляций **6a4b8c** представлен на рис. 5. Данный кластер содержит 16 416 атомов, что соответствует 194 элементарным ячейкам ($\sim 776 \cdot (C_6O_5H_{10})$). Для данного кластера были построены кривые $I_{mod}(s)$ и $H_{mod}(s)$, которые сравниваются с экспериментальными кривыми для образца НЦ-1 на рис. 6.

Сравнение кривых $H(s)$, рассчитанных для НЦ-1 и для кластера **6a4b8c** показало, что максимумы (200) и (004) (рис. 6, b) по положениям совпадают, но отличаются по интенсивности: максимум при $s \sim 1.6$ Å^{-1} на кривой $H_{mod}(s)$ превосходит экспериментальный в 2.2 раза, при $s \sim 2.4$ Å^{-1} — в 3 раза. Также в области экспериментальных диффузных максимумов при $s \sim 5.6$ и 9 Å^{-1}, наблюдаются гораздо более узкие осцилляции, чем на экспериментальной $H(s)$, т. е. структура кластера более упорядочена, чем структура образца.

Как было описано в разд. 1.3, для „аморфизации“ данного кластера использовались методы Полака–Рибьера и МД. На рис. 7 продемонстрированы полученные картины рассеяния кластером оптимизированным методом Полака–Рибьера и кривая $H(s)$ после релаксации в течение 8000 шагов методом МД в сравнении с экспериментальной картиной рассеяния, полученной для образца НЦ-1.

После геометрической оптимизации методом Полака–Рибьера (рис. 7, c) наблюдаются небольшие изменения в структуре исходного кластера **6a4b8c**, построенного из уточненной теоретической модели целлюлозы $I\beta$.

Процесс МД (рис. 7, f) дает более резкое отличие: происходит значительная деформация элементарных фибрилл на границе кластеров, при увеличении количества шагов также наблюдается переориентирование фибрилл внутри модели.

Из рис. 7 следует, что как оптимизация методом Полака–Рибьера, так и релаксация методом МД кла-

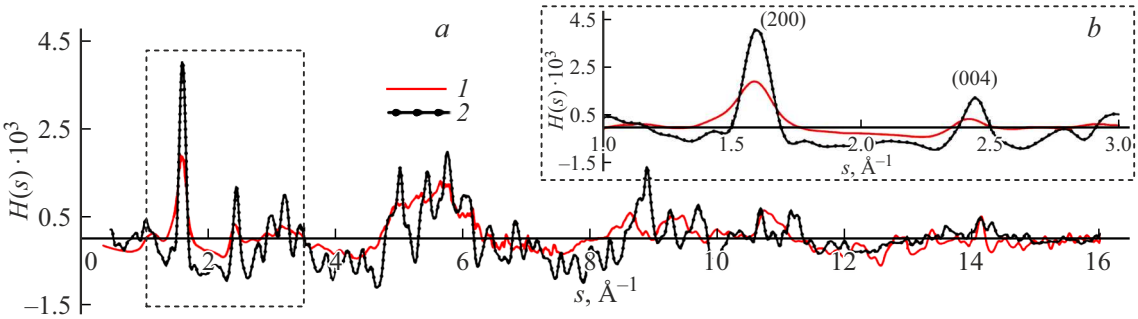

Рис. 6. s-взвешенные интерференционные функции $H(s)$ для НЦ-1 (*1*) и для кластера **6a4b8c** (*2*).

Таблица 4. Процентное содержание кластеров в итоговой модели для структуры образца НЦ-1

Модель, состоящая из кластеров размерами	Содержание, %	Энергия, kcal/mol
6a4b8c	25.6	32 188
6a4b8c* (рис. 7, *c*)	8.5	3396
6a4b8c после 5000 шагов МД	8.5	12 467
6a4b8c после 8000 шагов МД (рис. 7, *f*)	17.1	11 766
2a2b2c*	8.5	213
2a2b4c*	8.5	405
4a4b7c*	12.8	2116
6a4b8c* с „пустотами“ (рис. 8, *c*)	8.5	3365
8a8b8c	1.7	85 834

Примечание. * — кластеры, оптимизированные методом Полака–Рибьера.

стера приводит к резкому уменьшению осцилляций на $H_{mod}(s)$ и, как следствие, к большей корреляции с экспериментом. Однако положение первого максимума (рис. 7, *e*) смещается в сторону меньших значений s в результате релаксации кластера.

Из сравнения рис. 5, 7, *c* и *d* следует, что оптимизация методом Полака–Рибьера приводит к нарушению взаимной ориентации молекул („твистования“ молекул). В результате релаксации методом МД исходная структура достаточно сильно разупорядочивается.

На следующем этапе моделирования исходный кластер **6a4b8c** был изменен посредством удаления части фибрилл внутри матрицы целлюлозы, как показано на рис. 8, *c*. Данная методика ранее была использована при построении модели нитроцеллюлозы в работе [31].

Из сравнения рис. 7 и 8 следует, что кривые $H_{mod}(s)$ для кластера с пустотами лучше коррелируют с экспериментом, чем оптимизированные кривые, представленные на рис. 7. Различия кривых $H_{mod}(s)$ и $H_{exp}(s)$ (рис. 8) заметны в интенсивности и ширине максимума (200) (рис. 8, *b*), а также в разделении максимума (004) у $H_{mod}(s)$.

В предположении, что модель структуры целлюлозы может состоять не из одинаковых фрагментов, а из комбинации кластеров различного размера и степени деформации, было предложено рассмотреть кластеры размерами: **1a1b5c**, **2a2b2c**, **2a2b4c**, **5a5b5c** и так далее до и после геометрической оптимизации.

Был проанализирован вид кривых $I_{mod}(s)$ и $H_{mod}(s)$, рассчитанных для каждого кластера, и методом подбора (формула (4)) было найдено процентное содержание кластеров в итоговой модели (табл. 4), при котором кривые $I_{mod}(s)$ и $I_{exp}(s)$ имели наименьшее расхождение $R_p = 14\,\%$ (рис. 9).

Экспериментальный максимум (200) при $s \sim 1.6\,\text{Å}^{-1}$ удовлетворительно описывается теоретической кривой $I_{mod}(s)$ (рис. 9, *c*) и $H_{mod}(s)$ (рис. 9, *a*). Также на зависимости $I_{mod}(s)$ появляется рассеяние аморфной фазой. Значения модельной кривой при s от 1.7 до $2.3\,\text{Å}^{-1}$ приближаются к экспериментальным значениям. Кривая $H_{mod}(s)$ также приближается к экспериментальной кривой: максимумы $s \sim 1.6\,\text{Å}^{-1}$ модельной и экспериментальной кривой практически совпадают (рис. 9, *a*), максимум (004) на $H_{mod}(s)$ максимально приближается к экспериментальному значению. Кривые $W(r)$ (рис. 9, *d*) хорошо коррелируют: максимумы при $r \sim 1.5$, 2.5, 2.8 и 3.7 Å согласуются по положениям и интенсивности с экспериментальными значениями, при значениях

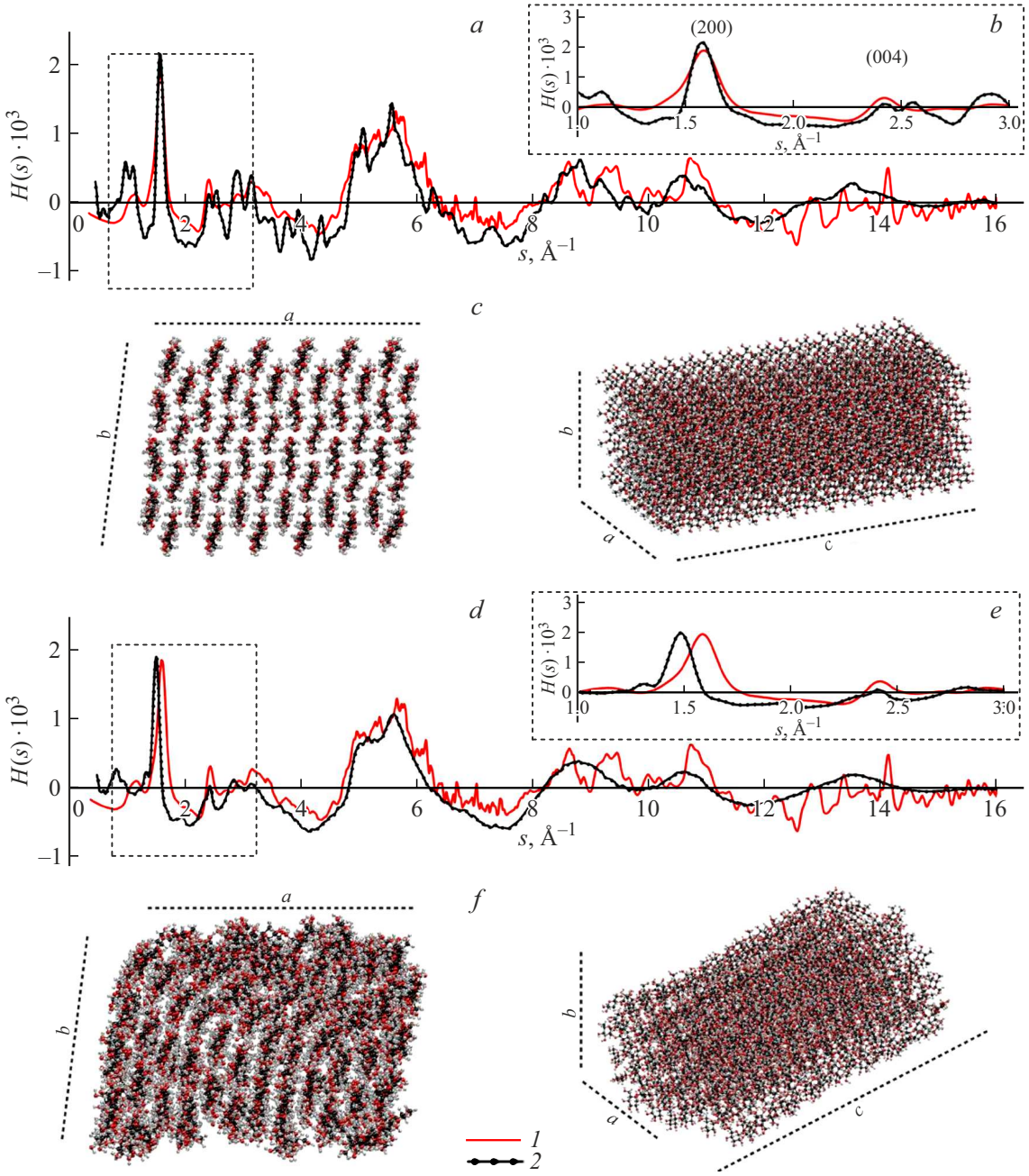

Рис. 7. Сравнение кривой $H_{exp}(s)$ (*1*), построенной для НЦ-1, с кривой $H_{mod}(s)$ (*2*): *a, b* — после оптимизации кластера **6a4b8c** (*c*); *d, e* — после релаксации методом МД в течение 8000 шагов кластера **6a4b8c** (*f*).

$r \sim 4.5$ Åнаблюдается затухание осцилляций на кривых $W(r)$.

Окончательная модель представляет собой $\sim 27\,\%$ кристаллической компоненты: кластеры **6a4b8c** и **8a8b8c**; $\sim 26\,\%$ — аморфно-кристаллическая компонента, с преобладанием аморфной: кластеры, релаксированные методом МД; частично разупорядоченные оптимизацией Полака–Рибьера: кластер с размерами **6a4b8c** (с пустотами и без) $\sim 17\,\%$, и оптимизированные кластеры меньшего размера (**2a2b2c**, **2a2b4c**, **4a4b7c**) $\sim 30\,\%$. Полученные результаты хорошо согласуются с значением CD, рассчитанным для образца НЦ-1 (табл. 2).

2.3. Образец НЦ-2

Для образца НЦ-2 была проделана аналогичная работа. За основу был взят кластер **6a4b8c**, исходя из данных, полученных в табл. 2. На рис. 10 сравниваются рассчитанные кривые $I_{mod}(s)$, $H_{mod}(s)$ и $W_{mod}(r)$ для итоговой модели с соответствующими экспериментальными кривыми. Фактор недостоверности составил $R_p = 22\,\%$.

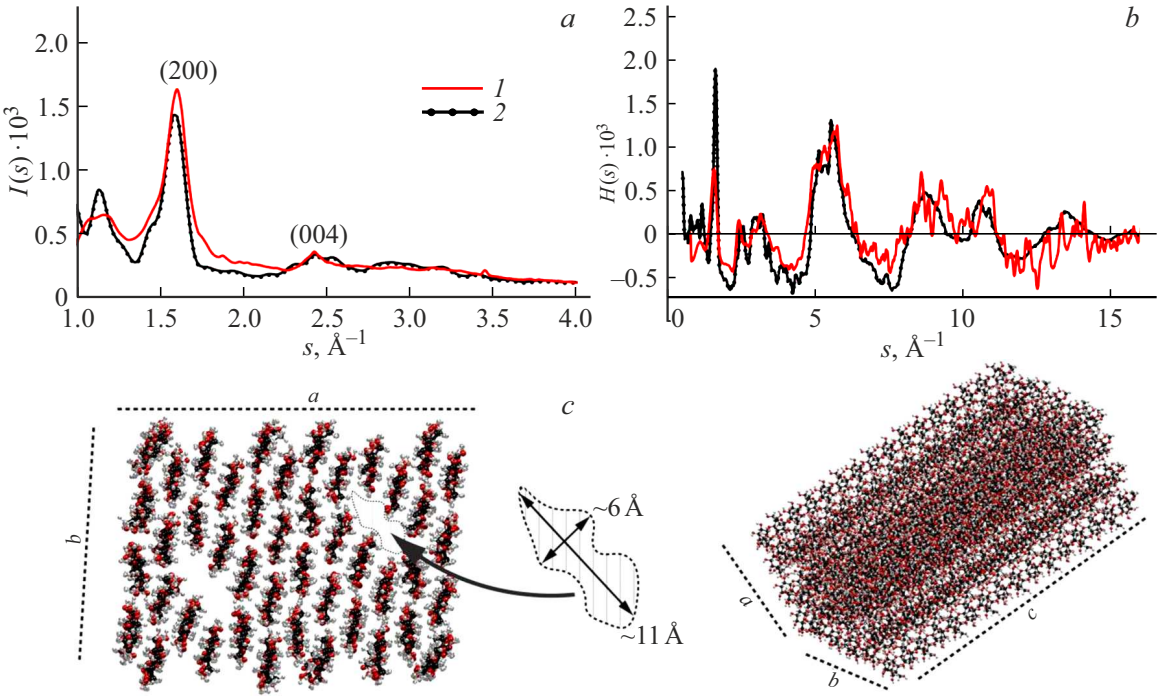

Рис. 8. Кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ (a) и s-взвешенные интерференционные функции $H(s)$ (b), построенные для НЦ-1 (1) и для кластера **6a4b8c** после удаления четырех элементарных фибрилл (c) (2).

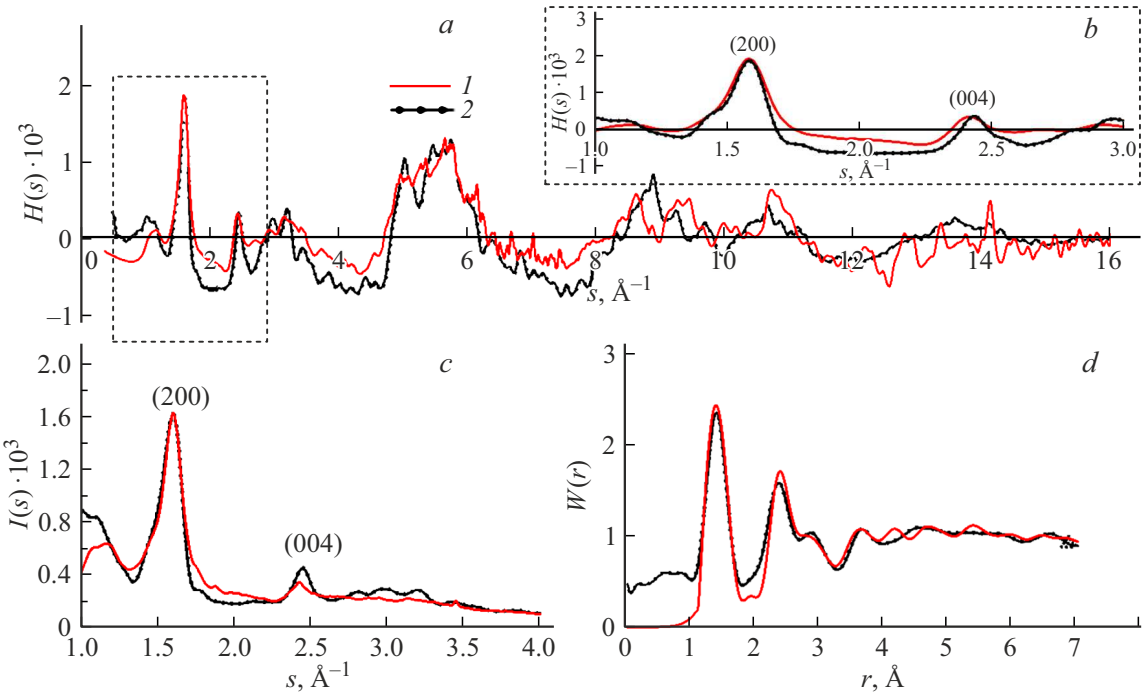

Рис. 9. Сравнение s-взвешенных интерференционных функций $H(s)$ (a, b), кривых распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ (c) и функций радиального распределения атомов $W(r)$ (d), построенных для НЦ-1 (1) и для модели (2).

Процентное содержание кластеров в итоговой модели представлено в табл. 5.

Кривые распределения интенсивности рассеяния качественно подобны (рис. 10, c). $I_{mod}(s)$ имеет распределение аморфной компоненты при $s \sim 1.6\,\text{Å}^{-1}$, модельный максимум (200) согласуется с экспериментальным. Различие наблюдается лишь в интенсивности максимума при $s \sim 1.6\,\text{Å}^{-1}$. Кривые $W(r)$ характеризуются ярко

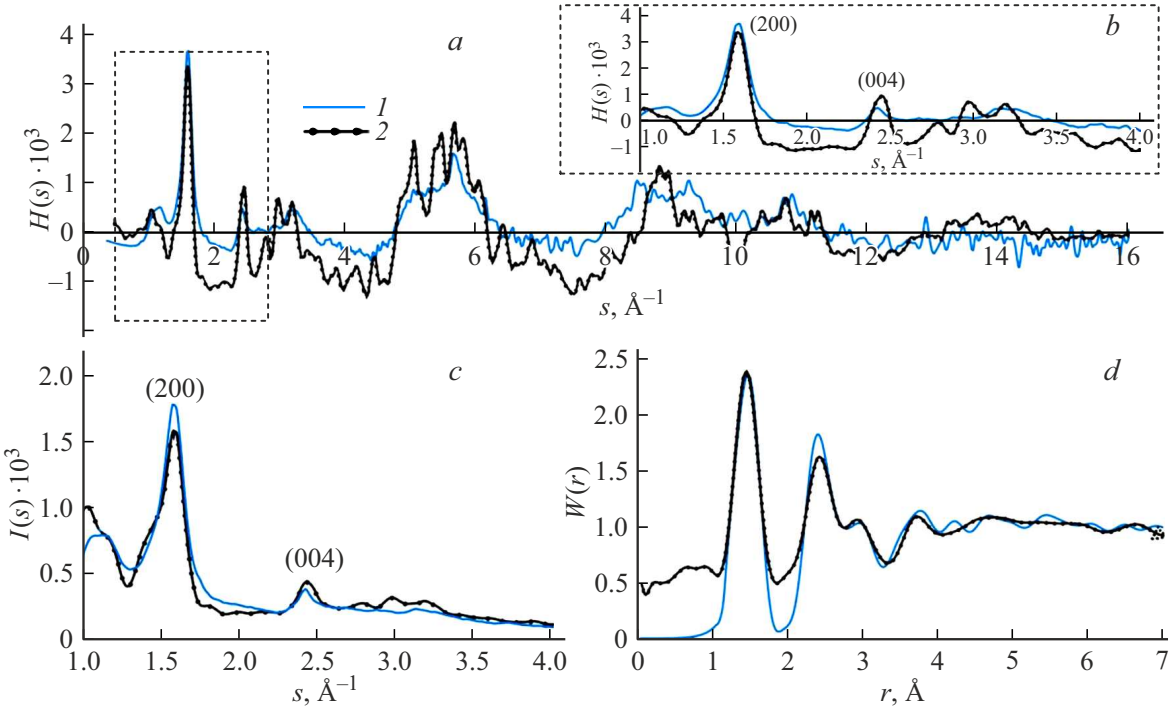

Рис. 10. Кривые $H(s)$ (a, b), $I(s)$ (c) и $W(r)$ (d) для НЦ-2 (1) и для модели (2).

Таблица 5. Процентное содержание кластеров в итоговой модели для структуры образца НЦ-2

Модель, состоящая из кластеров размерами	Содержание, %	Энергия, kcal/mol
6a4b8c	29.6	33 101
6a4b8c*	7.4	3459
6a4b8c после 5000 шагов МД	14.8	3156
6a4b8c после 8000 шагов МД	14.8	12 514
2a2b2c*	7.4	213
2a2b4c*	7.4	212
6a4b8c* с „пустотами“	14.8	3658
8a8b8c	3.7	167 945

Примечание. * — кластеры, оптимизированные методом Полака–Рибьера.

выраженными максимумами при $r \sim 1.6$ и $\sim$ 2.4 Å, $\sim$ 2.8 и 3.7 Å.

Окончательная модель представляет собой $\sim 33\,\%$ кристаллической компоненты: кластеры **6a4b8c** и **8a8b8c** $\sim 30\,\%$ — аморфно-кристаллическая компонента с преобладанием аморфной: кластеры, релаксированные методом МД (при 5000 и 8000 шагов); частично разупорядоченные оптимизацией Полака–Рибьера: кластер с размерами **6a4b8c** (с пустотами и без) $\sim 22\,\%$, и оптимизированные кластеры меньшего размера (2a2b2c, 2a2b4c) $\sim 15\,\%$. Следовательно, CD итоговой модели составляет $\sim 50\,\%$–$60\,\%$, что согласуется с данными, представленными в табл. 2.

Таким образом, полученные результаты показали различия между структурой образцов наноцеллюлозы, выделенной из ММ с помощью кислотного гидролиза минеральными кислотами, и порошковых целлюлоз, полученных из отходов льняного волокна.

Заключение

Струкура порошковых образцов наноцеллюлозы, полученных из ММ отходов бумаги и картона, характеризуется фазой целлюлозы $I\beta$. Степень кристалличности образцов составляет $\sim 64\,\%$, что существенно

ниже, чем для целлюлозы, выделенной из растительного сырья. Размеры областей когерентного рассеяния образцов варьируются в зависимости от кристаллографического направления. Наибольшая протяженность наблюдается вдоль оси роста фибрилл [001]. Методом компьютерного моделирования подтверждено наличие аморфных участков в структуре образцов НЦ-1 и НЦ-2: $\sim 26\,\%$ и $\sim 30\,\%$ — аморфно-кристаллическая компонента (при использовании метода МД); $\sim 17\,\%$ и $\sim 22\,\%$ — частично-разупорядоченная оптимизацией Полака–Рибьера; $\sim 30\,\%$ и $\sim 15\,\%$ — аморфно-кристаллическая составляющая от малых кластеров соответственно. При этом оптимальное описание экспериментальных данных достигается при суперпозиции нескольких моделей с различным уровнем упорядоченности. Впервые рассчитаны модели структуры образцов наноцеллюлозы, состоящей из комбинации кластеров различного размера и степени деформации.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-22-00475, https://rscf.ru/project/25-22-00475/

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] N. Lasrado, J. Reddy. Rev. Med. Virol., **30** (6), 1 (2020). DOI: 10.1002/rmv.2131
[2] K. Oksman, Y. Aitomäki, A.P. Mathew, G. Siqueira, Q. Zhou, S. Butylina, S. Tanpichai, X. Zhou, S. Hooshmand. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., **83**, 2 (2016). DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.10.041
[3] E.C. Emenike, K.O. Iwuozor, O.D. Saliu, J. Ramontja, A.G. Adeniyi. Carbohydr. Polym. Technol. Appl., **6**, 100337 (2023). DOI: 10.1016/j.carpta.2023.100337
[4] Z. Li, D.A. Hensher, B. Zhou. Data Sci. Manag., **1** (1), 1 (2021). DOI: 10.1016/j.dsm.2020.12.001
[5] R.H. Atalla, D.L. Vanderhart. Solid State Nucl. Magn. Reson., **15** (1), 1 (1999). DOI: 10.1016/S0926-2040(99)00042-9
[6] M.H. Hussin, D. Trache, C.T.H. Chuin, et al. In *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites,* ed. by Inamuddin et al. (Springer Nature, Switzerland AG, 2019), p. 37. DOI: 10.1007/978-3-030-05399-4_2
[7] D.E. Ciolacu, F. Ciolacu, V.I. Popa. Cellulose Chem. Technol., **45** (1–2), 13 (2011).
[8] Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan. J. Am. Chem. Soc., **125** (47), 14300 (2003). DOI: 10.1021/ja037055w
[9] А.М. Михаилиди, Sh. Karim Saurov, В.И. Маркин, Н.Е. Котельникова. Химия растительного сырья, **2**, 27 (2018).
[10] P. Lu, Y.-L. Hsieh. Carbohydr. Polym., **82** (2), 329 (2010). DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.04.073
[11] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas. Chem. Rev., **110** (6), 3479 (2010). DOI: 10.1021/cr900339w
[12] S. Beck-Candanedo, M. Roman, D.G. Gray. Biomacromolecules, **6** (2), 1048 (2005). DOI: 1021/bm049300p
[13] M. Rajinipriya, M. Nagalakshmaiah, M. Robert, S. Elkoun. ACS Sustainable Chem. Eng., **6** (3), 2807 (2018). DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03437
[14] T. Owoyokun, C.M. Pérez Berumen, A. Martínez Luévanos, et al. Biointerface Res. Appl. Chem., **11** (4), 11797 (2021). DOI: 10.33263/BRIAC114.1179711816
[15] W.W. Ruland. Acta Cryst., **14**, 1480 (1961). DOI: 10.1107/S0365110X61003429
[16] M.A. Torlopov, V.I. Mikhaylov, E.V. Udoratina, L.A. Aleshina, A.I. Prusskii, N.V. Tsvetkov, P.V. Krivoshapkin. Cellulose, **25**, 1031 (2018). DOI: 10.1007/s10570-017-1624-z
[17] Д.А. Яценко, Т.Б. Медведева. Журнал структурной химии, **60** (9), 1460 (2019). DOI: 10.26902/JSC_id46197
[18] A. Thygesen, J. Oddershede, H. Lilholt, A.B. Thomsen, K. Stahl. Cellulose, **12**, 563 (2005). DOI: 10.1007/s10570-005-9001-8
[19] Л.А. Алешина, О.Н. Шиврин. *Рентгеновский анализ кристаллов. Теория и результаты дифракционных исследований* (Palmarium Academic Publishing, Republic of Moldova, 2012)
[20] M. Khandelwal, A.H. Windle, N. Hessler. J. Mater. Sci., **51**, 4839 (2016). DOI: 10.1007/s10853-016-9783-0
[21] M. Khandelwal. *Structure and processing of fibrous cellulose: bacterial and ascidian material* (doctoral thesis, Apollo — University of Cambridge Repository, 2013), DOI: 10.17863/CAM.14271
[22] K. Cheng, J. Catchmark, A. Demirci. J. Biol. Eng., **3** (12), 1 (2009). DOI: 10.1186/1754-1611-3-12
[23] S.K. Saurov, K. Svedström, N. Kotelnikova. Cellulose Chem. Technol., **53** (9), 885 (2019). DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.86
[24] Л.А. Алёшина, А.Д. Фофанов. *Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов* (Изд-во „ПетрГУ“, Петрозаводск, 1987)
[25] Программа „Метод Ритвельда“ № 2006610292 от 27.03.2006, Программный комплекс PDWin 4.0. НПО „Буревестник“, СПб., (2004)
[26] C. Driemeier. Cellulose, **21**, 1065 (2014). DOI: 10.1007/s10570-013-9995-2
[27] A.I. Prusskii, L.A. Aleshina. Polymer Sci. Ser. A, **58**, 386 (2016). DOI: 10.1134/S0965545X16030147
[28] O. Borgen, Chr. Finbak. Acta Chem. Scand., **8**, 829 (1954).
[29] B.E. Warren. *X-ray Diffraction* (Addison–Wesley, Reading, MA, 1969)
[30] D.V. Gromyko, A.I. Prusskii, O.V. Tokko, N.E. Kotel'nikova. Russ. J. Bioorg. Chem., **50** (7), 2765 (2024). DOI: 10.1134/S1068162024070197
[31] A.I. Prusskii, L.A. Aleshina, I.V. Lyukhanova, O. Sidorova, V. Budaeva, G.V. Sakovich. Polymer Sci. Ser. A, **64**, 733 (2022). DOI: 10.1134/S0965545X22700481
[32] C.S. Tsai. *Introduction to Computational Biochemistry* (Wiley-Liss, NY., 2002)

[33] C.H. Haigler, M.J. Grimson, J. Gervais, N. Le Moigne. PLoS ONE, **9** (4), e93981 (2014).
DOI: 10.1371/journal.pone.0093981

[34] А.Д. Фофанов. В сб.: *Физико-химические методы изучения минеральных агрегатов, минералоидов и синтетических материалов: проблемы и перспективы,* под ред. В.В. Ковалевского, С.В. Егоровой, Е.Н. Световой, А.Д. Фофанова (КарНЦ РАН, Петрозаводск, 2018), с. 73.

[35] A.D. French, P.S. Howley. In *Cellulose and Wood — Chemistry and Technology,* ed. by C. Schuerch (Wiley, NY., 1989), p. 159.

[36] Е.А. Чернова, Л.А. Алёшина, Н.Е. Котельникова. В сб.: *Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе,* под ред. Н.Е. Котельниковой, Р.Н. Осауленко, Л.А. Алёшиной, С.В. Логиновой (Научно-инновационный центр, Красноярск, 2016), с. 81.
DOI: 10.12731/nkras.ru/SFHS.2016.164