

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕМЕНТАРИЗАЦИИ ВОЛОКОН ЛЬНА

А.Е. Завадский, В.Г. Стокозенко, А.П. Морыганов, И.Ю. Ларин

Александр Евгеньевич Завадский *

Кафедра химической технологии волокнистых материалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: zae1950@mail.ru *

Валерия Германовна Стокозенко, Андрей Павлович Морыганов

Лаборатория 3-1 «Химия и технология модифицированных волокнистых материалов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: vgs@isc-ras.ru, apm@isc-ras.ru

Игорь Юрьевич Ларин

Кафедра технологии текстильных изделий, Ивановский государственный политехнический университет, ул. 8 Марта, 20, Иваново, Российская Федерация, 153037
E-mail: larin_igor@inbox.ru

Проведено сравнительное исследование состава и надмолекулярной структуры льняных волокон, полученных методами катонизации и механической элементаризации под действием циклических деформирующих нагрузок. Показано, что в процессе циклического деформирования достигается удаление значительной доли примесей с повышением содержания целлюлозы до 80,1%. Разделение при этом комплексов на элементарные филаменты обеспечивает повышение общей поверхности материала и, как следствие, доступности волокон для реагентов при последующей щелочной отварке. Рентгенографический анализ образцов льна методом сравнения нормализованных параметров дифракции кристаллитными областями целлюлозы позволил установить, что степень кристалличности целлюлозной составляющей волокон остается постоянной даже при глубокой очистке сырья под действием циклических деформаций и последующей отварке. Исследование ориентированных волокон методом рентгеноструктурного анализа показало, что удаление примесей из льна в результате элементаризации оказывает лишь слабое влияние на размеры кристаллитов целлюлозы. При более глубокой очистке волокон в результате отварки наблюдается увеличение поперечных размеров кристаллитов на 4 – 6%. Данное явление может быть связано со снижением влияния дифракционного максимума от примесей на полуширину экваториального рефлекса 200 для целлюлозы I β . Необходимо отметить, что продольные размеры кристаллитов при этом сохраняются. Высказано предположение о возможном влиянии снижения содержания примесей на надмолекулярную структуру аморфной фазы целлюлозы и, как следствие, на наблюдаемый рост сорбционных и механических свойств льняных волокон при элементаризации методом циклического деформирования.

Ключевые слова: элементаризованные льняные волокна, циклическое механическое деформирование, целлюлоза, рентгеноструктурный анализ, аморфно-кристаллическая структура

ANALYSIS OF STRUCTURAL CHANGES OF CELLULOSE COMPONENT IN PROCESS OF ELEMENTARIZATION OF FLAX FIBERS

A.E. Zavadskii, V.G. Stokozenko, A.P. Moryganov, I.Yu. Larin

Alexandr E. Zavadskii *

Department of Chemical Technology of Fibrous Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: zae1950@mail.ru *

Valeria G. Stokozenko, Andrey P. Moryganov

Laboratory 3-1 of Chemistry and Technology of Modified Fibrous Materials, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: vgs@isc-ras.ru, apm@isc-ras.ru

Igor Yu. Larin

Department of Technology of Textile Products, Ivanovo State Polytechnical University, March 8th st., 20, Ivanovo, 153037, Russia
E-mail: larin_igor@inbox.ru

The comparative research of composition and supramolecular structure of the flax fibers received by methods of a cottonization and a mechanical elementarization under the influence of the cyclic deforming loadings was conducted. It was shown that under the influence of cyclic loadings removal of a considerable part of impurity with the increase in content of cellulose to 80.1% is reached. At the same time, division of complexes onto elementary filament provides the increase in the total surface of material and, as a result, to availability of fibers to the reagents at the subsequent alkaline boiling. X-ray analysis of flax samples with a method of comparison of the normalized parameters of diffraction by crystalline regions of cellulose allowed to establish that degree of crystallinity of a cellulose component of fibers remains constant even at deep purification of raw materials under the influence of cyclic deformations and subsequent boiling. The research of the oriented fibers by X-ray diffraction method has shown that removal of impurity from flax in the course of an elementarization has only weak influence on the sizes of crystallites of cellulose. The increase in the cross sizes of crystallites by 4 – 6% was observed at deep purification of fibers due to the boiling. This phenomenon can be connected with the decrease in influence of a diffraction maximum from impurity on half-width of the equatorial reflex 200 for cellulose I β . It should be noted that the longitudinal sizes of crystallites at the same time do not change. It was suggested on possible influence of decrease in content of impurity on supramolecular structure of an amorphous phase of cellulose and as a result on the observed growth of sorption and mechanical properties of flax fibers at an elementarization by method of cyclic deformation.

Key words: elementarized flax fibers, cyclic mechanical deformation, cellulose, X-ray analysis, amorphous-crystal structure

Для цитирования:

Завадский А.Е., Стокозенко В.Г., Морыганов А.П., Ларин И.Ю. Анализ структурных изменений целлюлозной составляющей в процессе элементаризации волокон льна. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 102–108.

For citation:

Zavadskii A.E., Stokozenko V.G., Moryganov A.P., Larin I.Yu. Analysis of structural changes of cellulose component in process of elementarization of flax fibers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 102–108.

Общим недостатком получаемых в настоящее время котонизированных льняных волокон является высокая дисперсность по геометрическим размерам, физико-механическим показателям и составу примесей [1]. Данное обстоятельство затрудняет переработку льна в текстильные, медицинские, технические изделия и высокоочищенную целлюлозу. В связи с этим проводятся работы по модифицированию льна методом целенаправленного разрушения соединительных тканей комплексного волокна под действием циклических деформирующих нагрузок на специальном устройстве [2]. При этом достигается полное разделение комплексов на элементарные волокна с фракционированием последних по степени жесткости и длине, а также очистка от костры и пыли. Показано, что метод механической элементаризации обеспечивает получение льняных волокон с линейной плотностью, близкой к показателям хлопка [2].

При разрушении лигноуглеводного комплекса льняного волокна нельзя не учитывать риска повреждения его целлюлозной составляющей, увеличивающегося при химических обработках, которым обычно подвергаются льносодержащие материалы [3]. Целью настоящей работы явилось изучение изменений состава и надмолекулярной структуры льняных волокон в результате элементаризации и последующей химической модификации.

В качестве объектов исследования использовали лабораторные образцы элементаризованных льняных волокон со средней линейной плотностью 0,213 текс, полученных из чесаного льна (ГОСТ 10330-76). Указанные волокна подвергали щелочной обработке (отварке при 100 °С) по методам [1, 4]. Для сравнения использовали котонизированное волокно со средней линейной плотностью 1,44 текс (ТУ 8112-001-00302238-96).

Для исходных и обработанных волокон по стандартным методикам [5] определяли содержание целлюлозы (Ц), лигнина (Л), пектинов (П) и гемицеллюлоз (Г), капиллярность и водопоглощение [6], разрывную нагрузку [7].

Изменение параметров аморфно-кристаллической структуры льняных волокон анализировали рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-3, используя излучение $\text{CuK}\alpha$, выделенное сбалансированными Ni и Co фильтрами. Съемку осуществляли по схеме "на прохождение" при одновременном повороте образца и детектора излучения, что позволило исключить влияние углового фактора. Компактные плоские образцы готовили прессованием измельченных материалов

под давлением 400 МПа, обеспечивающем максимальную ориентацию фрагментов целлюлозных волокон в препаратах [8] и, как следствие, возможность сравнительного анализа параметров дифракции. Для вращения объектов и усреднения интенсивности дифракции исследуемые препараты помещали в плоскую ячейку, закрепленную на приставке ГП-13. С целью детального анализа различий текстуры льноматериалов исследовали также дифракцию ориентированными волокнами. Для этого применяли ячейку, обеспечивающую формирование плоского образца из параллельно уложенных волокон [9, 10], и гониометрическую приставку, позволяющую осуществлять их регулируемый поворот. Экваториальное и меридиональное рассеяние анализировали соответственно при вертикальном и горизонтальном положении осей волокон.

Анализ состава исследуемых объектов показал (табл. 1), что под действием циклических нагрузок достигается удаление значительной доли примесей с одновременным повышением содержания целлюлозы до 80,1%.

Таблица 1

Состав и коэффициент поглощения (μ) для волокон льна

Table 1. The composition and coefficient of absorption (μ) for flax fibres

Вид волокон	Содержание, %				μ , см ² /г
	Ц	Л	П	Г	
Исходные	64,4	5,1	4,8	10,5	8,58
Котонизированные	76,2	4,8	4,2	10,2	8,71
Элементаризованные	80,1	2,6	3,2	9,8	8,17
Элементаризованные, отваренные	84,7	1,8	2,1	2,8	7,85

Разделение при этом комплексов на элементарные волокна [2] обеспечивает повышение общей поверхности материала и, как следствие, доступности лигноуглеводной матрицы для реагентов, что позволяет проводить химическую обработку в более мягких условиях, чем для котонизированного льна. В связи с этим отварку волокон осуществляли при двукратном снижении концентрации щелочи (не более 1,5 г/л) и длительности обработки не более 60 мин. Доля целлюлозы в конечном продукте возрастает до 84,7%, а остаточное содержание примесей составляет (%): лигнин – 1,8; пектины – 2,1; гемицеллюлозы – 2,8. Необходимо отметить, что ранее аналогичные показатели достигались лишь при двухстадийном процессе, включающем механическую обработку и трехчасовую отварку при концентрации щелочи 5-7 г/л [1].

Наличие природных примесей усложняет анализ изменения надмолекулярной структуры льняных волокон в процессе выделения из сырья, а их ярко выраженная анизотропия [9] затрудняет получение сферически симметричных препаратов. На практике обычно ограничиваются анализом изменения степени кристалличности образцов из растительных волокон. При таком подходе степень кристалличности характеризует содержание кристаллитных областей целлюлозы в единице массы препарата, включающего примеси [3]. Однако значительный интерес представляет определение степени кристалличности основного компонента льняных материалов – целлюлозы.

Рентгенодифрактограмма измельченных волокон сурового льна представлена на рис. 1. Известно, что целлюлоза высших растений (хлопок, лен, рами и т.д.) состоит в основном из Iβ фазы, кристаллическая структура которой описана в работе [11].

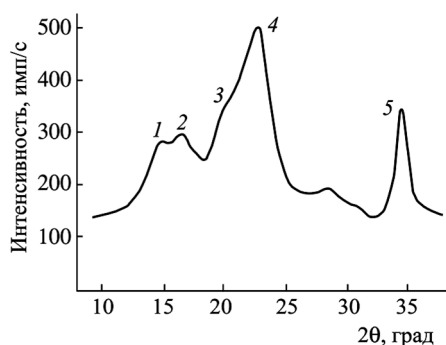


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма волокон сурового льна
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of raw flax fibres

Индексы основных дифракционных рефлексов для целлюлозы Iβ [12], обозначенных на рис. 1, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Индексы основных рефлексов для целлюлозы Iβ
Table 2. Indexes of the main reflexes for cellulose Iβ

1	2	3	4	5
(110)	(110)	(102)	(200)	(004)

Кривые экваториального и меридионального рассеяния рентгеновских лучей ориентированными волокнами сурового льна представлены на рис. 2.

Полученные данные показывают, что на кривой меридионального рассеяния (рис. 2б), наряду с рефлексами 002 и 004, присутствует слабый максимум 003, наличие которого отмечалось в работе [13] для волокон рами. Также обращает на себя внимание присутствие размытого рефлекса при $2\theta =$

$21,5^\circ$ (обозначен стрелкой), обусловленного, на наш взгляд, примесями в суровых волокнах. Принадлежность указанного максимума примесям подтверждается значительным падением его интенсивности в результате отварки льняных волокон (рис. 3). Низкая интенсивность рассеяния примесями относительно основных рефлексов целлюлозы (рис. 2) обусловлена низкой ориентацией нецеллюлозной матрицы.

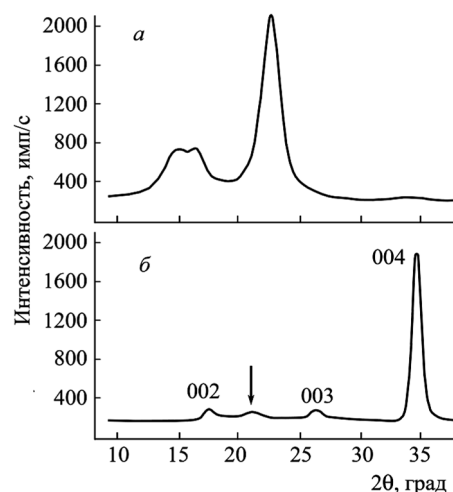


Рис. 2. Кривые экваториального (а) и меридионального (б) рассеяния рентгеновских лучей волокнами сурового льна
Fig. 2. Equatorial (a) and meridional (б) X-ray scattering curves for raw flax fibres

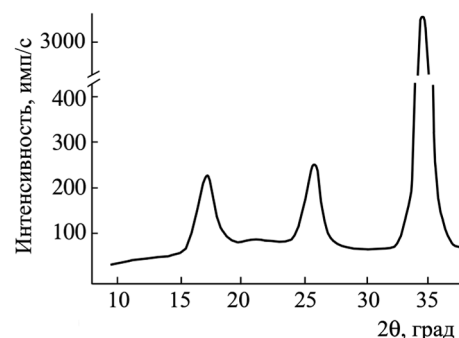


Рис. 3. Кривая меридионального рассеяния рентгеновских лучей элементаризованными и отваренными льняными волокнами
Fig. 3. Meridional X-ray scattering curve for elementarized and boiled flax fibres

Проявление рефлекса при $2\theta = 21,5^\circ$ от примесей на кривой экваториального рассеяния (рис. 2а) осложнено перекрытием с максимумом 200. Данное обстоятельство приводит к тому, что по мере очистки волокон рефлексы 102 и 200 целлюлозы Iβ становятся более четкими (рис. 4).

Степень кристалличности целлюлозы в материалах, содержащих примеси, можно рассчитать, исходя из степени кристалличности образца, определяемой рентгенографическим методом, и массо-

вой доли целлюлозы в препарате. Попытка решения указанной проблемы для прессованных древесных материалов рентгенографическим методом "на отражение" описана в работе [14]. Отсутствие возможности надежной нормировки характеристик рассеяния при указанной схеме съемки снижает достоверность расчета степени кристалличности целлюлозы в объектах, содержащих примеси.

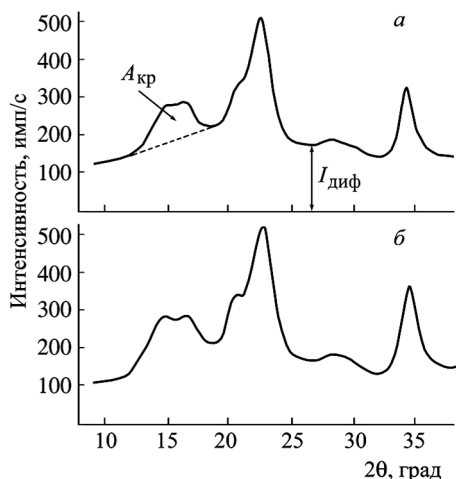


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы элементаризованных льняных волокон: а – исходных; б – отваренных

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of elementary flax fibres: а – initial; б – boiled

Количественный анализ характеристик рассеяния препаратами требует приведения результатов измерений к единой шкале. Указанную задачу можно решить путем нормализации параметров дифракции по интенсивности рассеяния внешним эталоном и оптической плотности образцов [15]. Важным моментом такой нормализации является идентичность полного массового коэффициента ослабления излучения образцами (μ).

Экспериментальные данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют о значительных различиях коэффициента μ для исследуемых волокон, что может быть обусловлено разным содержанием в них минеральных веществ и остаточных следов реагентов, применяемых для обработки. В связи с этим нормализацию параметров дифракции осуществляли по интенсивности рассеяния внешним эталоном и поверхностной плотности плоских образцов, связанной с рассеивающей массой [16].

Для оценки степени кристалличности волокон использовали метод сравнения, основанный на сопоставлении нормализованных параметров дифракции кристаллитными и аморфными областями для исследуемых образцов [17, 18]. Данные о влиянии примесей на характер дифракции измельченными льняными волокнами, представленные

выше, свидетельствуют о том, что участок, обусловленный рассеянием кристаллитами, наиболее надежно можно выделить прямой между точками при $2\theta = 11,0^\circ$ и $18,6^\circ$ (рис. 4а). Интегральную величину рассеяния кристаллитами ($A_{кр}$) в указанном угловом диапазоне определяли с использованием вычислительного устройства дифрактометра. Важно отметить, что при определении $A_{кр}$ необходимо использовать волокна с близкой ориентацией кристаллитных образований, обеспечивающей одинаковую анизотропию прессованных образцов. Для характеристики рассеяния аморфной фазой целлюлозы и примесями использовали интенсивность диффузного гало ($I_{диф}$ на рис. 4а) при $2\theta = 26,5^\circ$ [8].

Нормализованные значения интегральной величины рассеяния кристаллитами ($A_{кр}^n$) и интенсивности диффузного гало ($I_{диф}^n$), исправленной на некогерентное рассеяние [15], для образцов различной очистки, включая отбеленный котонин с содержанием целлюлозы 98,0% [3], приведены в табл. 3.

Таблица 3

Нормализованные параметры дифракции для образцов льна

Table 3. Normalized diffraction parameters for flax samples

Вид волокон	$A_{кр}^n$, имп	$I_{диф}^n$, имп/с
Исходные	54600	538
Котонизированные	62500	476
Элементаризованные	69000	425
Элементаризованные, отваренные	72800	391
Котонизированные, отбеленные	83000	314
Очищенные от примесей (расчет)	85000	300
$k_{вар}$, %	1,5	

Анализ зависимости характеристик дифракции от содержания целлюлозы в образцах (табл. 1) позволил рассчитать параметры $A_{кр}^n(100)$ и $I_{диф}^n(100)$ для волокон, на 100% состоящих из целлюлозы (табл. 3).

Ранее установлено [8], что при съемке "на прохождение" анизотропия образцов из целлюлозных волокон влияет только на дифракцию кристаллитами полимера. С учетом этого степень кристалличности очищенных волокон льна (P_{100}) рассчитывали, согласно [18], методом сравнения нормализованных интенсивностей диффузного гало для образца и эталона. В качестве эталона применяли микрокристаллическую целлюлозу, охарактеризованную в работе [8]. Расчет показал, что степень кристалличности чистых льняных волокон $P_{100} = 0,711 \pm 0,01$.

Полученные данные позволили рассчитать степень кристалличности образцов льна различной очистки методом сравнения нормализованных параметров дифракции кристаллитами (табл. 3):

$$P_{обр} = P_{100} \cdot \frac{A_{кр,обр}^n}{A_{кр}^n(100)}, \quad (1)$$

где $P_{обр}$ и P_{100} – степень кристалличности анализируемого образца и очищенного льна; $A_{кр,обр}^n$, $A_{кр}^n(100)$ – нормализованная интегральная величина рассеяния кристаллитами для анализируемого образца и очищенного льна.

Определение, согласно уравнению (1), степени кристалличности образцов льна, характеризующей содержание кристаллической фазы целлюлозы в единице массы препарата, включающего примеси, показало существенное повышение указанного параметра при увеличении содержания целлюлозы (табл. 4). Необходимо отметить, что способ механической элементаризации волокон обеспечивает более значительный рост степени кристалличности образцов по сравнению с методом котонизации. Химическая обработка элементаризованных волокон приводит к дополнительному повышению их степени кристалличности.

Для расчета степени кристалличности целлюлозы в образцах с различным содержанием примесей использовали уравнение из работы [14]

$$P_{ц,х} = P_{обр,х} / W_{ц,х}, \quad (2)$$

где $P_{обр,х}$ и $P_{ц,х}$ – степень кристалличности образца и целлюлозной составляющей; $W_{ц,х}$ – массовая доля целлюлозы в образце (табл. 1).

Таблица 4

Степень кристалличности (P) и размеры кристаллитов (L) для волокон льна

Table 4. Degree of crystallinity (P) and sizes of crystallites (L) for flax fibres

Вид волокон	P		L, нм	
	обр.	цел.	поп.	прод.
Исходное	0,459	0,713	4,89	23,6
Котонин мех.	0,542	0,711	4,98	23,5
Элементаризованное	0,572	0,714	5,08	23,6
Элементаризованное, отваренное	0,605	0,714	5,33	22,9
$k_{вар}, \%$	1,5		2,0	

Исследование показало, что степень кристалличности целлюлозной составляющей льняных волокон остается постоянной даже при глубокой очистке сырья (табл. 4).

Для оценки свойств льняных волокон, выделенных в различных условиях, большое значение имеет определение размеров кристаллитных образований целлюлозы. Анализ кривых экватори-

ального и меридионального рассеяния ориентированными волокнами льна позволил определить поперечные (перпендикулярно оси волокон) и продольные (вдоль оси волокон) размеры кристаллитов. Поперечные размеры кристаллитов оценивали по экваториальному рефлексу 200 при $2\theta = 22,6^\circ$ (рис. 2а), а продольные – по меридиональному максимуму 004 при $2\theta = 34,7^\circ$ (рис. 2б).

Размеры кристаллитов (L) рассчитывали, согласно [19], по уравнению

$$L = 0,9\lambda / (\beta \cos \theta),$$

где λ – длина волны используемого излучения, нм; β – полуширина анализируемого рефлекса с учетом инструментального фактора, рад.; θ – угловое положение рефлекса, град.

Инструментальный фактор определяли по рефлексу 110 для карбамида.

Полученные данные, представленные в табл. 4, показывают, что удаление примесей из льняных волокон в результате элементаризации оказывает лишь слабое влияние на размеры кристаллитов целлюлозы. При более глубокой очистке волокон в результате отварки наблюдается увеличение поперечных размеров кристаллитов на 4-6 %. Возможно, что наблюдаемый прирост обусловлен снижением влияния дифракционного максимума при $2\theta = 21,5^\circ$ от примесей на полуширину рефлекса 200 для целлюлозы ИВ. Необходимо отметить, что продольные размеры кристаллитов при этом сохраняются.

Совокупность полученных данных показывает, что изменение свойств льняных волокон при механической элементаризации не связано с изменением степени кристалличности и размеров элементов кристаллической фазы целлюлозной компоненты. При этом нельзя исключать возможное влияние снижения содержания инкрустирующих веществ на надмолекулярную структуру аморфной фазы целлюлозы и, как следствие, на физико-химические и физико-механические показатели льняных волокон. Данное обстоятельство может служить причиной резкого повышения гидрофильности элементаризованных волокон, характеризующихся капиллярностью 65 мм/10 мин и водопоглощением 16,6 г/г волокна, недостижимыми при котонизации (капиллярность 0 мм/10 мин, водопоглощение 2,0 г/г волокна). Дальнейшая отварка элементаризованных волокон обеспечивает рост указанных показателей до 85-90 мм/10 мин и 18,0-19,5 г/г волокна.

Важно также отметить, что удельная разрывная нагрузка элементаризованных льняных волокон значительно превышает данный параметр для котонизированного льна и составляет соответственно 40 и 28 сН/текс.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 15-48-03021 р_центр_а) с использованием оборудования ЦКП ИГХТУ в рамках Госзадания Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Губина С.М., Стокозенко В.Г.** Теоретические и технологические аспекты процесса химической котонизации. *Текстильная промышленность*. 2006. № 1-2. С. 18-20.
2. **Ларин И.Ю., Савинов Е.Р.** Патент РФ № 2497982. 2013.
3. **Стокозенко В.Г., Завадский А.Е., Губина С.М.** Исследование надмолекулярной структуры котонизированного льноволокна. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47. Вып. 1. С. 23-26.
4. **Губина С.М., Стокозенко В.Г., Морыганов А.П., Захаров А.Г.** Патент РФ №. 2175361. 2001.
5. **Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.** Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991. 320 с.
6. ГОСТ 5556-81. Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия. ИПК: Изд. стандартов. 2003. 16 с.
7. **Кирюхин С.М., Шустов Ю.С.** Текстильное материаловедение. М.: Колос. 2011. 360 с.
8. **Завадский А.Е.** Рентгенографический метод определения степени кристалличности целлюлозных материалов различной анизотропии. *Хим. волокна*. 2004. № 6. С. 28-32.
9. **Завадский А.Е.** Особенности анализа ориентации кристаллитов в хлопковых волокнах методом рентгеновской дифрактометрии. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 90-92.
10. **Завадский А.Е.** Анализ ориентации надмолекулярных образований в волокнах методом рентгеновской дифрактометрии. *Хим. волокна*. 2011. № 3. С. 66-68.
11. **Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H.** Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 9074-9082. DOI: 10.1021/ja0257319
12. **French A.D.** Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*. 2014. V. 21. N 2. P. 885-896. DOI: 10.1007/s10570-013-0030-4
13. **Hermans P.H., Weidinger A.** Quantitative evaluation of the x-ray diffraction of ramie fiber. *Text. Res. J.* 1961. V. 31. P. 571-572.
14. **Иоелович М.Я., Тупурейне А.Д., Веверис Г.П.** Изучение кристаллической структуры целлюлозы в растительных материалах. *Химия древесины*. 1989. № 5. С. 3-9.
15. **Завадский А.Е.** Решение проблем учета некогерентной составляющей при рентгенографическом анализе степени кристалличности целлюлозных материалов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 46-49.
16. **Завадский А.Е.** Анализ гетерогенности сухих целлюлозных волокон методом малоугловой рентгеновской дифракции. *Хим. волокна*. 2012. № 6. С. 62-65.
17. **Eichhorn S., Hearle J.W.S., Jaffe M., Kikutani T.** Handbook of Textile Fibre Structure. V.1: Fundamentals and Manufactured Polymer Fibres. Cambridge: Woodhead Publ. 2009.
18. **Завадский А.Е.** Рентгенографический анализ особенностей гетерогенности целлюлозных волокон при взаимодействии с водой. *Хим. волокна*. 2013. № 4. С. 38-42.
19. **Гинье А.** Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз. 1961. 604 с.

REFERENCES

1. **Gubina S.M., Stokozenko V.G.** Theoretical and technological aspects of chemical cottonization process. *Text. Promysh.* 2006. N 1-2. P. 18-20 (in Russian).
2. **Larin I.Yu., Savinov E.R.** RF Patent N 2497982. 2013 (in Russian).
3. **Stokozenko V.G., Zavadskiy A.E., Gubina S.M.** Research of supramolecular structure of cottonized linen fibre. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2004. V. 47. N 1. P. 23-26 (in Russian).
4. **Gubina S.M., Stokozenko V.G., Moryganov A.P., Zakharov A.G.** RF Patent N 2175361. 2001 (in Russian).
5. **Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A.** Laboratory works on chemistry of wood and cellulose. M.: Ecologiya. 1991. 320 p. (in Russian).
6. ГОСТ 5556-81. Cotton wool medical hygroscopic. Specifications. ИПК: Standards Publishing House. 2003. 16 p. (in Russian).
7. **Kiryukhin S.M., Shustov Yu.S.** Textile material science. M.: Kolos. 2011. 360 p. (in Russian).
8. **Zavadskiy A.E.** X-ray diffraction method of determining the degree of crystallinity of cellulose materials of different anisotropy. *Fibre Chem.* 2004. V. 36. N 6. P. 425-430. DOI: 10.1007/s10692-005-0031-7
9. **Zavadskiy A.E.** Particularities analysis of orientation crystallites in cotton fibres by X-ray diffractometry. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 3. P. 90-92 (in Russian).
10. **Zavadskiy A.E.** Analysis of the orientation of supramolecular structures in fibers by the method of X-ray diffractometry. *Fibre Chem.* 2011. V. 43. N 3. P. 263-266. DOI: 10.1007/s10692-011-9345-9.
11. **Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H.** Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 9074-9082. DOI: 10.1021/ja0257319.
12. **French A.D.** Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*. 2014. V. 21. N 2. P. 885-896. DOI: 10.1007/s10570-013-0030-4.
13. **Hermans P.H., Weidinger A.** Quantitative evaluation of the X-ray diffraction of ramie fiber. *Text. Res. J.* 1961. V. 31. P. 571-572.
14. **Ioelovich M.Ya, Tupureine A.D., Veveris G.P.** Study of crystalline structure of cellulose in plant materials. *Khim. Drev.* 1989. N 5. P. 3-9 (in Russian).
15. **Zavadskiy A.E.** Solution of problems of calculation of noncoherent content in X-ray analyses of crystallinity of cellulose materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2003. V. 46. N 1. P. 46-49 (in Russian).
16. **Zavadskiy A.E.** Analysis of the heterogeneity of dry cellulose fibers by low-angle X-ray diffraction. *Fibre Chem.* 2013. V. 44. N 6. P. 399-403. DOI: 10.1007/s10692-013-9470-8.
17. **Eichhorn S., Hearle J.W.S., Jaffe M., Kikutani T.** Handbook of Textile Fibre Structure. V.1: Fundamentals and Manufactured Polymer Fibres. Cambridge: Woodhead Publ. 2009.
18. **Zavadskiy A.E.** X-ray analysis of characteristic features of the heterogeneity of cellulose fibers at interacting with water. *Fibre Chem.* 2013. V. 45. N 4. P. 227-232. DOI: 10.1007/s10692-013-9518-9.
19. **Guinier A.** X-Ray Diffraction of Crystals. M.: Fizmatgiz. 1961. 604 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 29.08.2016

Принята к опубликованию (Accepted) 11.04.2017