

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. ЗАЙДЕС и И. Г. СИНИЦКАЯ

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — РАМИ**

(Представлено академиком А. И. Опариным 28 VII 1951)

Для изучения структур высокомолекулярных соединений в последнее время получило распространение совместное использование рентгеновского и электронографического методов структурного анализа. Так, В. Л. Карпов и В. А. Каргин (1) на основании результатов, полученных этими двумя методами, определяют фазовое состояние высокомолекулярного соединения.

До настоящего времени все высокомолекулярные соединения, в частности и целлюлоза, исследовались в виде тонких пленок. Так как природная целлюлоза не растворима в воде и обычных органических растворителях, то для получения пленок авторам приходилось выбирать обходный путь. В. А. Каргин и Д. И. Лейпунская (2), например, для получения гидрат-целлюлозы произвели денирование коллоксилиновых пленок. Между тем, как указывает З. Г. Пинскер (3), в процессе испарения растворителя и образования пленки высокополимера его молекулы под влиянием теплового движения, конвекционных токов, поверхностного натяжения и других факторов могут принять форму, более или менее отличную от идеальной структурной модели, причем эта форма в твердой пленке при обычной температуре может считаться фиксированной. Поэтому не всегда можно с полной достоверностью переносить результаты исследования структуры пленок на природное высокомолекулярное соединение.

В связи с этим особенно большое значение приобретает исследование природной целлюлозы, не подвергнутой никаким воздействиям. С этой целью нами была использована наиболее ориентированная природная целлюлоза — рами. Для исследования волокна рами расщеплялись иголками под оптическим микроскопом на более тонкие волокна. Последние помещались на объектодержатель и подвергались облучению электронным пучком. В качестве электронографа служил 100-кв электронный микроскоп, переделанный А. И. Фримером в электронограф с высоким разрешением. Используемое напряжение 80—100 кв. Расстояние объекта от фотопластинки 582 мм. Такой электронограф позволяет менять под небольшим углом направление пучка при неподвижном объекте. Когда пучок попадает на сравнительно тонкое волокно, получается электронограмма, изображенная на рис. 1. Интересно отметить, что при более длительном рассматривании на экране картины от рами (до 1 мин.) наблюдается исчезновение интерференционных ориентированных максимумов с появлением трех диффузных колец. Такие же явления наблюдались Д. В. Игнатовым и Н. А. Кротовой (4) для гуттаперчи. Повидимому, эти изменения вызываются воздействием электронного пучка на объект.

Полученная нами электронограмма для рами в точности повторяет рентгенограмму (рис. 2). Рентгеновская съемка того же объекта была

произведена в камере с плоской кассетой на медном фильтрованном излучении при расстоянии объекта от фотопленки около 50 мм.

В табл. 1 приводятся расчеты межплоскостных расстояний и периода повторяемости по оси волокна, полученные по рентгеновским и электронографическим данным.

Таблица 1

Рентгенографические и электронографические данные для рами

Положение интерференц. максимума	$\frac{d}{n}$	$\frac{d}{n}$	№ слоевой линии	Период повторяемости по оси волокна
	рентг.	электр.		
Экватор . . .	6,20	6,18		
	5,73	5,72		
	4,14	4,23		
Угол 45° . . .	4,56	4,46		
	3,33	3,42		
Меридиан . . .	2,75	2,68	3	10,26
		2,05	5	10,25
		1,28	8	10,24
		1,14	9	610,2

Пронзведя снимки одного и того же объекта при различных длинах волн, можно проверить характер зависимости полуширины от длины волны. Отношение угловых полуширот для плоских снимков определяется выражением:

$$\frac{B_p L_{\text{эл}}}{B_{\text{эл}} L_p} = \frac{\lambda_p}{\lambda_{\text{эл}} \cos^2(\theta_p/2)},$$

где B — измеренная полуширина с поправкой на ширину первичного пучка, λ — длина волны, L — расстояние от препарата до дифракционной линии на фотопластинке. Поправку определяют экспериментально по полуширине снимков от поликристаллов с крупными кристалликами, не дающими расширения за счет дифракции на кристалликах малых размеров. Определение полуширины интерференционных линий для стеариновой кислоты показало, что для рами такой поправки не следует вводить, так как сама поправка равна исследуемой полуширине.

Правая и левая части уравнения поддаются экспериментальному определению, поэтому применимость этого уравнения была проверена экспериментально. Для интерференционного максимума, образующегося под углом в 45°, мы получили: $B_p = 1,56$ мм, $B_{\text{эл}} = 0,40$ мм, $\frac{B_p L_{\text{эл}}}{B_{\text{эл}} L_p} = 41$,

$\frac{\lambda_p}{\lambda_{\text{эл}} \cos^2(\theta_p/2)} = 39$. Совпадение вполне удовлетворительное.

Полученные результаты показывают, что в природной целлюлозе, в отличия от ранее исследованных пленок, имеются области, геометрически упорядоченные, с микрокристаллическим строением.

В заключение выражаем благодарность чл.-корр. АН СССР Н. В. Белову, проф. А. Н. Михайлову и А. И. Фримеру за обсуждение результатов и ценные указания.

Центральный научно-исследовательский институт
кожевенно-обувной промышленности

Поступило
27 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Карпов и В. А. Каргин, ЖФХ, 23, 1502 (1949). ² В. А. Каргин и Д. И. Лейпунская, ЖФХ, 14, 101 (1941). ³ З. Г. Пинскер, Усп. хим., 20, 104 (1951). ⁴ Б. В. Дерягин и Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949, стр. 240.



Рис. 1. Электрограмма рами



Рис. 2. Рентгенограмма рами



Рис. 4. Сильвинитовый прослой с отчетливо зональными лодочками галита. Соликамский рудник, шлиф 35-г, без анализатора. Увел. 3×8