

А. Л. ЗАЙДЕС и И. Г. СТОЯНОВА-СИНИЦКАЯ

**ОБ УПОРЯДОЧЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК
ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 VII 1953)

Степень упорядоченности высокомолекулярных соединений весьма различна. В ряде случаев можно говорить о кристаллической структуре полимера, в других — об аморфной. Существует ряд полимеров с различной степенью упорядоченности. Высокомолекулярные соединения в основном не образуют монокристаллов, и поэтому о кристаллическости или аморфности данного соединения судят по характеру полученной диффракционной картины на основании рентгеновского и электронографического методов структурного анализа. Если внутри тела не наблюдается дальнего порядка в расположении элементов структуры (обнаруживается только ближний порядок), то такое тело называют аморфным. При этом под дальним порядком понимают наличие периодичности в распределении вещества.

Исследование природной целлюлозы — рами (1) методами электронографического и рентгеновского структурных анализов показало, что в природной целлюлозе имеются геометрически упорядоченные области с микрокристаллическим строением. Вопрос о возможности распространения этих представлений на производные целлюлозы, в нашем случае на пленки гидратцеллюлозы, выделенной из раствора, оставался до настоящего времени открытым. Данные по рентгеновскому структурному анализу показывают, что в пленках гидратцеллюлозы имеются упорядоченные области с трехмерным порядком. Но результаты рентгеновского структурного анализа до настоящего времени не удавалось подтвердить другим аналогичным методом — электронографическим. Данная работа посвящена сопоставительному исследованию пленок гидратцеллюлозы методами электронографического и рентгеновского структурных анализов.

Структура высокомолекулярных соединений обладает целым рядом специфических особенностей. Как указывает А. И. Китайгородский (2), степень трехмерного порядка в высокополимерах для ориентированных и беспорядочно расположенных кристаллитов значительно ниже, чем в кристаллах. Это следует из быстрого спада интенсивности интерференций с углом рассеяния и большого диффузного фона, присутствующего на рентгенограмме. На эти обстоятельства необходимо обратить особое внимание при исследовании, так как присутствующий некогерентный фон на электронограмме может затемнить слабо выраженные интерференционные максимумы. В связи с этим при электронографическом исследовании высокомолекулярных соединений необходимо снизить диффузный фон электронограммы. Известно, что величина диффузного фона на электронограмме уменьшается с увеличением ускоряющего напряжения (3). Нами проверялось влияние ускоряющего напряжения на величину некогерентного фона. Оказалось, что в области данных толщин при увеличении ускоряющего напряжения от 45 до 80 кв величина диффузного фона уменьшается в 3—4 раза. Кроме того, с повышением напряжения увеличивается интенсивность интерференционных максимумов.

мов. С этой точки зрения при исследовании высокомолекулярных соединений целесообразно использовать более быстрые электроны. Наряду с необходимостью выделения интерференционных максимумов на диффузном фоне они должны быть еще и разрешены на электронограмме. Разрешение интерференционных максимумов зависит от размеров угловой ширины пучка. Для исследования этой зависимости нами снимались электронограммы гидратцеллюлозы при угловой ширине пучка $1,5 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ радиана. Малая угловая ширина пучка обеспечивалась высокой стабилизацией ускоряющего напряжения 0,01—0,02% и диафрагмой 0,03 мм, помещенной на расстоянии 100 мм над объектом.

Гидратцеллюлоза была получена из медно-аммиачного раствора, содержащего 0,5% линтера*. Этот раствор выливался на предметное стекло. Помещая стекло под углом к плоскости стола, давали избытку раствора свободно стечь с поверхности. Для удаления меди полученная после высухания пленка промывалась несколько раз, сначала 1% раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой.

Приготовленные таким образом пленки дают аморфную картину при угловой ширине пучка $2 \cdot 10^{-3}$ радиана и при ускоряющем напряжении 45 кв (рис. 1). Такая же аморфная электронограмма была получена В. А. Каргиным и Д. И. Лейпунской⁽⁴⁾ при аналогичном режиме работы электронографа**. Уменьшение углового расхождения пучка до $1,5 \cdot 10^{-4}$ радиана или увеличение ускоряющего напряжения позволило обнаружить интерференционные максимумы, присущие кристаллическому веществу.

Электронографические исследования были проведены на электронном микроскопе, переделанном А. И. Фримером в электронограф, при ускоряющем напряжении 100 кв с отклонением от среднего значения 0,01—0,02% и угловой ширине пучка $2 \cdot 10^{-4}$ радиана. Константы электронографа определялись по серебру.

Рентгеновская съемка того же объекта была произведена в камере с плоской кассетой на медном фильтрованном излучении при расстоянии объекта от фотопластинки около 50 мм.

Полученная электронограмма гидратцеллюлозы полностью воспроизводит рентгенограмму этого объекта (рис. 2). Межплоскостные расстояния, рассчитанные по рентгенографическим (d_1) и электронографическим данным (d_2), совпадают:

d_1	7,6	4,5	4,1	3,6	3,24	2,67	2,28	—	—	—	—
d_2	—	4,5	4,25	3,75	3,21	2,58	2,26	2,01	1,75	1,26	1,09

Таким образом, полученные нами результаты по электронографическому исследованию пленок гидратцеллюлозы показали, что и пленки гидратцеллюлозы, так же как и природные волокна рами, обладают дальним порядком в отношении наличия периодичности в распределении вещества и, следовательно, областями 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.

Центральный научно-исследовательский институт кожевенно-обувной промышленности

Поступило
7 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Зайдес, И. Г. Сяницкая, ДАН, 80, 213 (1951). ² А. И. Китайгородский, Рентгенструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, 1952, стр. 222. ³ З. Г. Пинскер, Диффракция электронов, 1949, стр. 70. ⁴ В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, ЖФХ, 14, 312 (1940). ⁵ З. Г. Пинскер, Зав. лаб., 6, 572 (1937).

* Линтер и медно-аммиачный раствор были получены в Московском текстильном институте у проф. З. А. Роговина, за что приносим ему благодарность.

** Указанные авторы работали на электронографе, сконструированном З. Г. Пинскером⁽⁵⁾, при ускоряющем напряжении 30—40 кв с диафрагмой диаметром 0,1 мм.

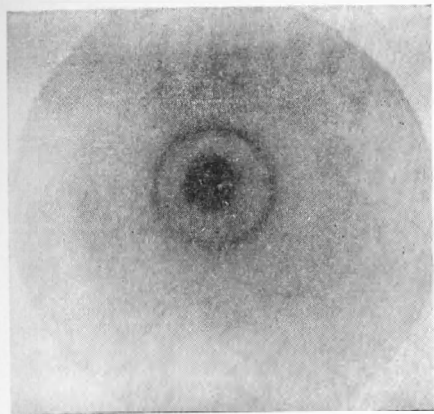


Рис. 1. Аморфная электронограмма гидратцеллюлозной пленки

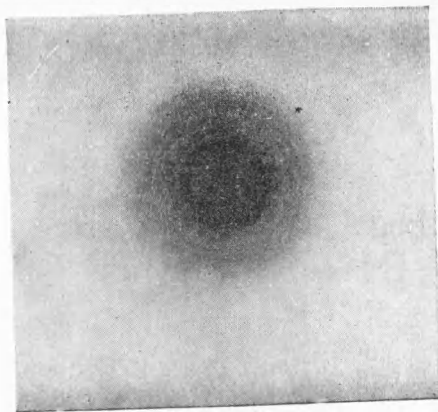


Рис. 2. Электронограмма гидратцеллюлозной пленки с кристаллическими интерференционными кольцами

К статье Н. А. Кротовой и В. В. Карасева, стр. 607



а



б



в



г



д

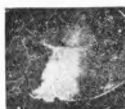


е

Рис. 2



а



б



в

Рис. 3