Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. А. КАРГИН, В. Л. КАРПОВ, Ю. С. ЛИПАТОВ, Г. С. МАРКОВА и Т. А. КОРЕЦКАЯ

О ФАЗОВОМ СОСТОЯНИИ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК

Вопрос о фазовом состоянии целлюлозы давно привлекает внимание исследователей. Со времени появления работ Амбронна (1) и особенно Г. Марка и К. Майера (2) для целлюлозы и ее производных принималось кристаллическое строение. Однако уже И. Р. Катц (3) указал на возможность истолкования картин рентгеновской диффракции от полимеров как картин рассеяния от жидкостей. В период 1933—1936 гг. был опубликован ряд работ, где исследовались производные целлюлозы методом электронной диффракции, причем были получены электронограммы с резкими линиями. Это было истолковано как результат рассеяния электронов на кристаллах производных целлюлозы (4).

В 1936 г. в работе З. Г. Пинскера (5) и др. (6) было показано, что возникновение этих резких линий обусловленно загрязнениями исследованных препаратов парафином и другими примесями, а позже, в работах В. А. Каргина и сотр. (7), путем применения совместного рентгеновского и электронографического исследования и анализа кривых молекулярного рассеяния было доказано, что гидратцеллюлоза и ряд других производных целлюлозы имеют аморфное строение.

Эти представления получили дальнейшее подтверждение в ряде других работ (8).

В 1953 г. была опубликована работа А. Л. Зайдес и И. Г. Стояновой-Синицкой (9), где при исследовании пленок гидратцеллюлозы путем применения электронов большой энергии (100 кэв) было обнаружено появление диффракционных картин с резкими линиями, истолкованных как доказательство кристалличности гидратцеллюлозы. Авторы этой работы полагали, что при применении электронов с меньшей энергией (40 кэв) резкие линии не проявляются из-за наличия маскирующего диффузного фона.

Для проверки этого предположения нами были исследованы электронами с энергией 90 кэв препараты гидратцеллюлозы, полученные тремя способами. Часть препаратов готовилась денитрацией тонкой пленки коллоксилина 4% водным раствором сульфгидрата натрия. Другая часть приготовлялась омылением ацетилцеллюлозы раствором аммиака и из медноаммиачного раствора отбеленного хлопка. Исходные вещества тщательно обезжиривались экстракцией растворителями и в процессе приготовления пленок принимались все необходимые меры для предотвращения их загрязнения.

После приготовления пленок обычным путем на поверхности воды или 0,5% водного раствора сернокислого аммония они длительно и многократно промывались разбавленной соляной кислотой и водой.

Электронномикроскопический контроль полученных препаратов показал, что в ряде случаев даже после 3-суточной промывки на многих препаратах имелись посторонние включения в виде кристал-

ликов. Во всех случаях, когда препараты содержали посторонние включения, на электронограммах, наряду с диффузными кольцами от гидратцеллюлозы, наблюдались также и резкие кольца, обусловленные наличием примесей. Расчет картин с резкими линиями, полученных от препаратов гидратцеллюлозы, приготовленных омылением ацетилцеллюлозы, показал, что наблюдаемые резкие кольца относятся к уксуснокислому аммонию. Резкие линии от препаратов, полученных денитрацией коллоксилина, относятся, судя по расчету, к элементарной сере.

В тех случаях, когда препараты не содержали посторонних включений, на электронограммах, полученных как при напряжении 57 кв, так и при напряжении 90 кв, наблюдались только диффузные гало. Результат промеров максимумов интенсивностей гало при различных напряжениях дал совпадающие значения d* (см. табл. 1).

Отличие картин для 57 и 90 кв заключается лишь в том, что при более высоком напряжении несколько уменьшается фон и диаметры колец становятся меньше. На рис. 1 приведены электронограммы гидратцеллюлозы, полученной денитрацией коллоксилина при напряжении 90 кв и при наличии и отсутствии загрязнений.

Таблица 1

Значения d для двух напряжений

Напряжение в кв	d_1	d_2	d_3
90	4,6	2,20	1,19
57	4,7	2,22	1,19

Таким образом применение электронов с энергией 90 кв при исследовании гидратцеллюлозы не показывает присутствия на электронограммах интерференций, обусловленных кристаллической природой исследовавшихся препаратов. Появление картин с резкими линиями в отдельных случаях, в том числе и в работе Зайдес и Стояновой-Синицкой, как и в ряде других работ, обусловлено, повидимому, наличием загрязнений.

Таким образом, аморфность пленок из гидратцеллюлозы не вызывает сомнений. В настоящее время прослежен весь переход от изотропной, набухшей гидратцеллюлозы до высокоориентированных волокон ([10]) и показано, что фазовые превращения отсутствуют во всей области перехода. Следовательно, у нас есть все основания утверждать, что все известные целлюлозные препараты аморфны.

Следует отметить, что в работе А. Л. Зайдес и И. Р. Синицкой ([11]), опубликованной в 1951 г., была сделана попытка применить для доказательства кристалличности нативной целлюлозы рами критерий фазового состояния, предложенный В. Л. Карповым и В. А. Каргиным ([12]). Однако в этой работе делается необоснованное утверждение о возможности пренебречь поправкой на геометрическое расширение линий на том основании, что эта поправка велика и соизмерима с наблюдаемой полуширотой диффракционных линий. Очевидно, что при таком допущении применение указанного критерия не может дать правильных результатов. Вообще этот критерий пригоден для оценки фазового состояния лишь в равновесных системах. Применяя его к неравновесным системам (к которым относятся ориентированные

* В данном случае d не является межплоскостным расстоянием, но характеризует лишь угол при вершине конуса диффузно рассеянных электронов.

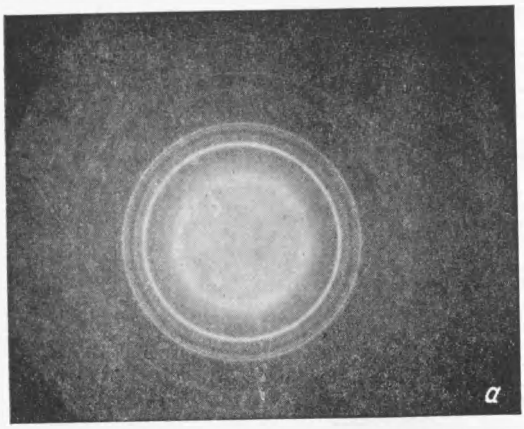


Рис. 1 *а*

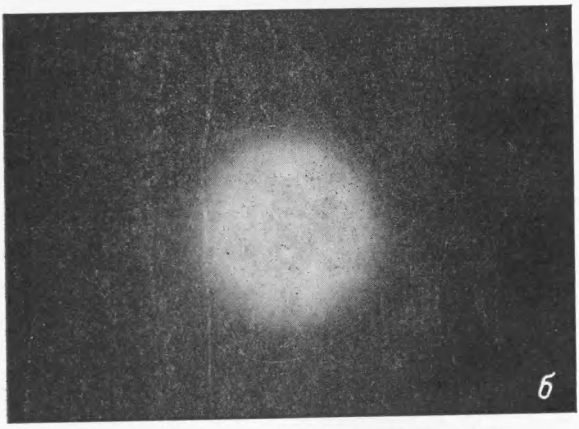


Рис. 1 *б*

волокна), можно получить представление о степени упорядоченности, но отнюдь не о фазовом состоянии. Возможность высокой упорядоченности ориентированных аморфных волокон целлюлозы была давно показана ([13]).

Поступило
11 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Ambronn, Koll. Zs., **21**, 185 (1917). [2] Г. Марк, К. Майер, Строение молекулярных природных органических соединений, 1934. [3] И. Р. Катц, Рентгенография высокомолекулярных веществ, коллоидов, животных и растительных тканей, М., 1937. [4] F. Kirchner, Naturwiss., **19**, 463 (1931); I. I. Trillat, Koll. Zs., **69**, 378 (1934); Zs. Kristall., 91, 248 (1945). [5] З. Г. Пинскер, Л. И. Татаринова, Acta Physicochim. USSR, **5**, 381 (1936). [6] I. I. Trillat, H. Motz, Trans. Farad. Soc., **31**, 1127 (1935). [7] В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, ЖФХ, **15**, 1011 (1941); **14**, 312 (1940); В. А. Каргин, В. Л. Карпов, З. Г. Пинскер, Acta Physicochim, USSR, **7**, 646 (1937). [8] В. А. Каргин, И. В. Михайлов, ЖФХ, **14**, 195 (1940); В. А. Каргин, П. В. Козлов, Кино-фото-хим. пром., № 4, (1940); Z. Kakinoki, Proc. Phys. Mat. Soc. Jap., **21**, 66 (1939); **22**, 1010 (1940); **25** 358 (1943). [9] А. Л. Зайдес, И. Г. Стоянова-Синицкая, ДАН, **92**, 601 (1953). [10] В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, В. И. Елинек, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949. [11] А. Л. Зайдес, И. Г. Синицкая, ДАН, **86**, 213 (1951). [12] В. Л. Карпов, В. А. Каргин, ЖФХ, **23**, 1502 (1949). [13] В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, ЖФХ, **14**, 195 (1940); В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, ЖФХ, **13**, 850 (1939); Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, В. И. Елинек, Исследования в области высокомолекулярных соединений, 1949, стр. 281.