

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. I

А. И. Китайгородский, Д. Я. Цванкин

Введение

1. В настоящее время уже не вызывает сомнений, что представления о линейных полимерах как о системах, состоящих из кристаллитов и аморфного войлока перепутанных молекулярных цепей, не могут передать своеобразия этих структур. Описание «элементарной ячейки» упорядоченной области полимера и задание «процента кристалличности» вещества являются крайне бедными характеристиками полимера, зачастую и вовсе не имеющими прямого отношения к его физическим и технологическим свойствам.

В ряде работ Каргина с сотрудниками указывалось, что правильного понимания структуры полимера мы достигнем, если обратим внимание на аналогию в строении линейных полимеров и жидкых кристаллов. Общие идеи в области плотной упаковки органических молекул также приводили к мысли о том, что в любой системе длинных цепных молекул основной структурной единицей должна являться группа молекул, сложенных в пачку. Исходя из этих соображений, Каргин, Китайгородский и Слонимский сформулировали «пачечную гипотезу» о строении полимеров [1]. Характер расположения молекул внутри пачек был рассмотрен в работе Китайгородского [2]. На основании рентгенографических признаков можно утверждать, что внутри пачек цепей возможны различные степени упорядоченности звеньев цепных молекул — кристаллическая, жидкостная и газокристаллическая. Последнее название было предложено для такого расположения, при котором оси молекул образуют правильную решетку при беспорядочном азимутальном распределении.

Вероятно, что пачка полимерных молекул не однородна по своей длине. Пачка разбита на блоки, в каждом из которых звенья цепи могут быть уложены в различных порядках. Таким образом, характеристика строения линейного полимера заключается в описании его пачечного строения (морфология), блочного строения пачек (величина блоков, их распределение вдоль и поперек пачки) и строения отдельного блока (размер «ячейки», упаковка звеньев).

Весьма интересным и подлежащим еще всестороннему исследованию вопросом является вопрос о характере перехода друг в друга блоков с различной степенью упорядоченности (внутри пачки).

Несмотря на большое своеобразие понятия фазы для полимеров [3], мы полагаем, что, как и в низкомолекулярных веществах, переходы от «кристаллического» упорядочения звеньев к «жидкостному» или «газокристаллическому» должны происходить скачком. Соответственно с этим при одновременном существовании в пачке блоков различной степени упорядоченности нам кажется естественным полагать, что границы между блоками должны быть резкими. Наличие фазовых превращений и границ раздела во многих синтетических полимерах доказывается многочисленными экспериментами и не вызывает споров [4].

Таким образом, мы представляем себе структуру синтетических полимеров как конденсированную систему, в которой пачки цепей играют ту же роль, что и кристаллы в поликристаллическом металле. Само собой разумеется, что в таких материалах границы между пачками вполне четко выражены вне зависимости от блочной структуры пачек.

Мы считаем, что целлюлоза, структуре которой посвящена эта работа, находится в особом положении — в том смысле, что в целлюлозе нет пачек молекул, как некоторых отдельностей. Многочисленные электронно-микроскопические фотографии показывают сплошную массу молекул, напоминающую асбест [4, 5, 6].

Наличие в целлюлозе упорядоченных областей, в которых существует трехмерный порядок, не вызывает сомнения. Уже давно установлены размеры этих областей, примерный характер расположения звеньев макромолекул в них. Из самого факта существования упорядоченных областей еще нельзя сделать никакого вывода о фазовом состоянии целлюлозы. Прежде нужно решить следующий вопрос: имеют ли области достаточно резко очерченные границы, так что структура распадается на упорядоченные и неупорядоченные блоки, или одна область упорядочения непрерывно переходит в другую. В первом случае целлюлоза двухфазна, в ней существуют два типа областей с разным порядком в укладке молекул. Во втором случае целлюлоза является однофазной системой типа паракристалла Хоземана [7]. Заметим, что мы не согласны с этим автором в том, что паракристалл может служить универсальной схемой, годной для всех полимеров. Из двух вариантов, о которых мы только что сказали, первый соответствует тому, что мы писали о синтетических полимерах, в которых имеются различного вида блоки, соответственно второй вариант не совместим с наличием фазовых переходов.

Вопрос о возможности фазовых переходов в целлюлозных материалах является предметом длительной дискуссии [3, 8, 9].

Как известно, в ряде работ было показано, что в широком диапазоне изменения внешних условий фазовые переходы отсутствуют (см. резюмирующую статью [10]). Изучение дифракционных эффектов на рентгенограмме целлюлозы, которому посвящена эта работа, дает, как нам кажется, ряд существенных доводов в пользу непрерывности структуры (однофазности) целлюлозы.

2. Рентгеноструктурное исследование целлюлозы ведется давно, ему посвящено большое число работ [6]. Большинство из них направлено на решение чисто структурных задач по отысканию координат атомов в элементарной ячейке.

Нашей задачей является сейчас не поиски координат атомов, а рентгеноструктурная характеристика степени порядка в структуре целлюлозных волокон. Мы хотим выяснить, что можно сказать, судя по рентгенограмме, о том, какие типы порядков в укладке звеньев цепи возможны в структуре, насколько велики нарушения порядка.

Остановимся коротко на некоторых результатах, достигнутых в этом направлении. Ряд интересных примеров по изменению упорядоченности, выражаящейся в изменении числа и ширины интерференций, приведен в [11, 12, 13]. Интересно, что изменение ориентации и ширины интерференций иногда происходит независимо друг от друга [12]. В частности, при вытяжке гидратцеллюлозных волокон сначала, в основном, меняется ориентация, а потом ширина линий.

Авторы связывают изменение ширины линий с изменением размеров упорядоченных областей и говорят в связи с этим о дополнительной «кристаллизации». С этим трудно согласиться. Скорее изменение ширины линий связано в данном случае с изменением степени порядка в укладке цепей.

Как мы покажем ниже, улучшение степени порядка в структуре также может быть причиной уменьшения ширины линий.

Наиболее интересным дифракционным эффектом на текстуррентгенограммах высокоориентированных волокон является одномерная дифракция. Хотя этот эффект отмечен давно [14], его интерпретации посвящена лишь работа Заутера [15], который считает одномерную дифракцию доказательством существования небольших неупорядоченных групп цепей. Вопросу происхождения одномерной дифракции посвящена большая часть данной работы и сейчас мы не останавливаемся на этом.

Интересно отметить, что в монографиях последних лет [4, 6], где много места отводится рентгеновскому исследованию целлюлозы, одномерная дифракция не упоминается. К вопросам изучения порядка в структуре относятся и рентгеновские методы определения процента кристалличности [16]. Несмотря на большую условность в отделении рефлексов от остальной части рассеяния, полученные экспериментальные результаты интересны, и мы к ним вернемся при обсуждении вопроса о происхождении одномерной дифракции. Само же вычисление процента кристалличности вряд ли имеет смысл, так как прежде необходимо выяснить происхождение непрерывно распределенной интенсивности.

Рентгеновская дифракция целлюлозы

Рентгенограммы целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон хорошо известны. Наши рентгенограммы были получены на медном излучении, монохроматизированным отражением от центаэритрита (рис. 1, 2). На текстуррентгенограммах высокоориентированных целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон (рис. 1) наблюдается, как правило, несколько дифракционных эффектов: трехмерная дифракция (отдельные пятна), одномерная дифракция (интенсивность непрерывно распределенная вдоль слоевых линий), непрерывное рассеяние при малых углах, характеризующее поперечные размеры упорядоченных областей, сплошной фон газового типа, усиливающийся к центру рентгенограммы. Еще один дифракционный эффект — «аморфное гало», характерное для рентгенограмм многих полимеров, у очищенной от примесей целлюлозы не наблюдается. Одномерную дифракцию на нулевой слоевой следует отличать от появляющихся иногда дополнительных рефлексов, относительно которых велась дискуссия [17]. На снимках с никелевым фильтром мы также получали иногда на нулевой слоевой дополнительные почернения, похожие на рефлексы. Однако на монохроматических снимках отчетливо видно лишь непрерывное почернение вдоль слоевой. Одномерная дифракция видна на рентгенограммах лишь высокоориентированных волокон (лубяные волокна, фортизан). Поскольку ее интенсивность меньше интенсивности трехмерных рефлексов и непрерывно распределена вдоль слоевых линий, при ухудшении ориентации одномерная дифракция быстро исчезает, входя в состав общего фона рентгенограммы. Поэтому на рентгенограмме мало-ориентированной вискозы она заметна лишь на второй слоевой линии (рис. 2) и там ее трудно отличить от крыльев отражения 021. На рентгенограмме же фортизана (рис. 1) одномерная дифракция отчетливо выделяется на нулевой, первой, второй и третьей слоевых линиях. Возможно, что она присутствует и на слоевых линиях с большим номером, но там ее трудно отличить от крыльев линий. Заметим, что на седьмой слоевой нет ни одномерной дифракции, ни крыльев линий.

Теория одномерной дифракции на системе цепных молекул

Одномерная дифракция наблюдается на рентгенограммах многих полимеров. Под одномерной дифракцией мы понимаем дифракционное явление, приводящее к непрерывному распределению интенсивности вдоль слоевых линий. Можно предложить следующие структурные схемы для объ-

яснения этого явления (предполагается, что вдоль цепи имеется строгая периодичность).

1. В системе цепей, образующих решетку, имеются беспорядочно расположенные отдельные цепи, как бы вытянутые из решетки. В этом случае одномерная дифракция является результатом рассеяния на одиночной цепи и рассчитывается по формулам:

для нулевой слоевой линии

$$\bar{I} = nf(\theta) \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{kk'}) \quad (1)$$

для ξ -й слоевой линии

$$\bar{I} = nf(\theta) \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{kk'}) \exp i2\pi\xi\eta_{kk'} \quad (2)$$

Здесь k и k' номера атомов в ячейке цепи; $\rho_{kk'}$ — проекция межатомного рассеяния на экваториальную плоскость; $\eta_{kk'}$ в проекции на ось цепи (b — период вдоль оси); s_r — проекция s на экваториальную плоскость, $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$, n — число цепей, $f(\theta)$ — угловой фактор (вопрос об угловом факторе в случае одномерной дифракции рассмотрен в [18]).

2. За явление одномерной дифракции ответственны области, в которых цепи произвольным образом сдвинуты вдоль оси и беспорядочно распределены по азимуту. При этом центры цепей в экваториальной плоскости могут образовывать правильную решетку. Это так называемое нематическое газокристаллическое состояние [2]. Одномерная дифракция в этом случае будет только на ненулевых слоевых. На нулевой слоевой будут резкие рефлексы. В другом варианте центры цепей в экваториальной плоскости могут быть расположены с ближним порядком (нематическое жидкокристаллическое состояние [2]). Формулы интенсивности для этого случая получены Андреевой и Ивероновой [19]. В обоих случаях для ненулевых слоевых справедлива формула (2). Для нулевой слоевой линии, создаваемой газокристаллической областью, можно воспользоваться следующим выражением [20]:

$$\bar{I} = f(\theta) \left\{ n \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{kk'}) + \left[\sum_k f_k J_0(s_r \rho_{kk}) \right]^2 \sum_{mm'} J_0(s_r \rho_{mm'}) \right\} \quad (3)$$

Здесь m и m' — номера цепей в области.

Рассчитанная по формуле (3) интенсивность рассеяния для небольшой группы цепей хорошо передает особенности одномерной дифракции на нулевой слоевой линии для случая нематического жидкокристаллического состояния, если не говорить об области малых углов *.

3. До сих пор не обращалось внимания на то, что одномерная дифракция возникает в случае, если расстроить область трехмерного порядка (кристаллическую область) путем беспорядочных сдвигов цепей от правильных положений. При этом для возникновения одномерной дифракции на ненулевых линиях необходимы сдвиги вдоль оси, а для появления ее на нулевой слоевой линии требуются сдвиги в экваториальной плоскости. При этом предполагается, что цепи сдвинуты, как целое.

Можно показать, что соответствующие формулы имеют следующий вид:

* Это упрощение имеет следующий смысл: мы заменяем непрерывную кривую вероятности распределения центров цепей в экваториальной плоскости на дискретное распределение центров вблизи данной цепи и равномерное распределение на больших расстояниях. Расчет показывает, что интеграл, учитывающий рассеяние от более удаленных цепей, влияет лишь на рассеяние в области малых углов [21].

К сообщению I



Рис. 1. Рентгенограмма фортизана. Ось волокна под углом 8°30' к пучку. В отражающем положении 020. Стрелки показывают одномерную дифракцию

Рис. 2. Рентгенограмма мало ориентированной вискозы. Стрелками показана одномерная дифракция. Наклон волокна — 8°30'. Отражающее положение для 020

К сообщению II

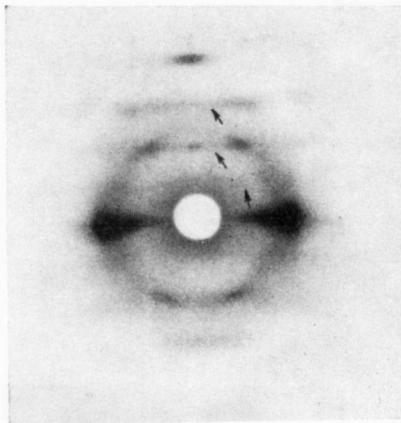


Рис. 4. Рентгенограмма волокна, разрушенного под натяжением. Усиленна одномерная дифракция. Ось волокна под углом 8°30' к пучку лучей. Структура переходного типа, на рентгенограмме имеются целлюлозные и гидратцеллюлозные рефлексы

для нулевой линии

$$\bar{I} = n f(\theta) [1 - \exp - (1/2 s_r^2 \Delta \rho_c^2)] \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{kk'}) \quad (4)$$

для ξ -й слоевой линии

$$\bar{I} = n f(\theta) [1 - \exp - (1/2 s_r^2 \Delta \rho_c^2 + 4\pi^2 \xi^2 \Delta \gamma_c^2)] \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{kk'}) \exp i 2\pi \xi \eta_{kk'}. \quad (5)$$

Здесь $\Delta \rho_c^2$ — среднее квадратичное отклонение от правильного положения центра цепи в экваториальной плоскости, $\Delta \gamma_c^2$ — отклонение от правильного сдвига вдоль оси цепи.

Сопоставление всех приведенных формул показывает, что характер распределения интенсивности на всех слоевых линиях, кроме нулевой, примерно одинаков для всех структурных схем.

Дело в том, что отличие формул (5) и (2) сводится к члену

$$[1 - \exp - (1/2 s_r^2 \Delta \rho_c^2 + 4\pi^2 \xi \Delta \gamma_c^2)].$$

Однако этот множитель для точек рентгенограммы вблизи меридиана, т. е. для малых s_r ($\xi \neq 0$), почти не меняется, а одномерная дифракция на ненулевых слоевых линиях наблюдается только вблизи меридиана. Поэтому выбор между перечисленными структурными возможностями должен происходить в основном анализом распределения интенсивности на нулевой слоевой линии.

Одномерная дифракция на ненулевых слоевых целлюлозы

Одномерная дифракция на первой, второй, третьей и четвертой слоевых линиях появляется в основном вблизи меридиана, и поэтому важно отделить ее от рефлексов ОК0. Рассмотрим сначала слоевые с нечетным номером. Если молекула обладает винтовой осью, то должны отсутствовать 010 и 030. По нашему мнению, на меридиане первой и третьей слоевых, несомненно, имеются пачернения. Вопрос, однако, заключается в том, имеется ли на первой и третьей слоевых только одномерная дифракция или одномерная дифракция вместе с рефлексами 010 и 030. Основным отличием трехмерного рефлекса от одномерной дифракции является более резкий спад интенсивности. Поэтому для выделения рефлексов мы сравнили интенсивности на слоевых на серии наклонных снимков, когда волокно ставилось последовательно в отражающие положения, соответствующие рефлексам 010, 020, 030 и 040 (табл. 1, 2).

Таблица 1

Изменение интенсивности на меридиане различных слоевых линий целлюлозы (рами) при наклоне волокна к пучку

Номер слоевой	Угол наклона оси волокна к пучку, соответствующий отражающим положениям рефлексов				
	010	020	030	040	Вертикальное положение
1	1,0	1,0	0,8	1,1	1,1
2	1,0	2,0	0,9	1,2	0,9
3	1,0	0,8	1,3	1,1	*
4	1,0	3,7	100,0	1000,0	*

* Одномерная дифракция перекрыта крыльями немеридиональных рефлексов.

Таблица 2

Изменение интенсивности на меридиане различных слоевых гидратцеллюлозы (фортизан) при наклоне волокна к пучку

Номер слоевой	Угол наклона оси волокна к пучку, соответствующий отражающим положениям рефлексов				
	010	020	030	040	Вертикальное положение
1	1,0	0,7	0,8	1,1	0,9
2	1,0	2,3	2,1	0,3	0,2
3	1,0	0,8	1,0	1,0	*
4	1,0	1,3	0,6	11,0	*

* Одномерная дифракция перекрыта крыльями немеридиональных рефлексов.

Из приведенных данных видно, что у целлюлозы интенсивность на третьей слоевой при постановке в отражающее положение, соответствующее рефлексу 030, немного увеличивается.

На рентгенограмме фортизана такого увеличения не отмечено. На первой слоевой интенсивность вообще очень мала, так что ее увеличение заметить трудно. Таким образом, помимо одномерной дифракции на первом и третьем слоевых, на третьей слоевой линии целлюлозы имеется, возможно, рефлекс 030, причем его интенсивность составляет 30 % от интенсивности одномерной дифракции на этой слоевой. Поэтому в вопросе о наличии у молекулы целлюлозы оси 2₁, о существовании которой велиась длительная дискуссия [22], очевидно, правильно мнение, высказанное [23]. Молекула целлюлозы обладает винтовой осью. Слабый же рефлекс 030 может быть связан с небольшими нарушениями винтовой структуры

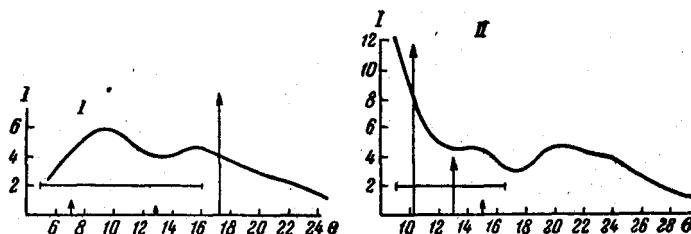


Рис. 3. Кривые одномерной дифракции на первой и второй слоевых линиях целлюлозы, рассчитанные по уравнению (2). Стрелки показывают положения и относительные интенсивности рефлексов; горизонтальные прямые обозначают пределы, в которых отмечается одномерная дифракция.

I — первая слоевая; стрелки — рефлексы целлюлозы; II — вторая слоевая; стрелки — рефлексы гидратцеллюлозы. Интенсивность в произвольных единицах, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$,

Одномерная же дифракция уверенно отмечается как на второй и четвертой, так и на первой и третьей слоевых, вблизи меридиана. Интенсивность постепенно уменьшается по мере удаления от меридиана. Сравнены одномерной дифракции на первой и второй слоевых с теоретическими кривыми, вычисленными по формуле (2), производится на рис. 3. Для расчетов по нашим формулам необходимо иметь набор $r_{kk'}$ и $\eta_{kk'}$, который был взят из построенной нами модели молекулы. Модель строилась по известным атомным радиусам к валентным углам. Координаты атомов даны в приложении.

Заметим сразу, что расчеты, на которые мы будем ссылаться в дальнейшем, проводились также при помощи этих координат атомов. Кривы

которые были получены, носят плавный характер (как это видно из рисунков 3, 4, 5) и поэтому мало зависят от небольших вариаций координат.

Кроме теоретических кривых на рис. 3 приведены рефлексы целлюлозы и гидратцеллюлозы и показаны приблизительно пределы, в которых отмечается одномерная дифракция на этих слоевых (профотометрировать вдоль ненулевых слоевых практически очень трудно). Теоретические кривые имеют очень плавные максимумы. Это является еще одним подтверждением того, что рассеянием на отдельных цепях нельзя объяснить рентгенограмму волокна. Теоретическое распределение интенсивности, показанное на рис. 3, не осуществляется из-за усреднения, связанного с тем, что из-за морфологической структуры волокна отклонение осей отдельных областей от оси волокна составляет минимум 5—7°. При этом на нулевой слоевой влияние дезориентации оказывается в том, что теоретическое распределение распыливается в направлении, перпендикулярном к слоевой линии. Это приводит к более быстрому падению интенсивности

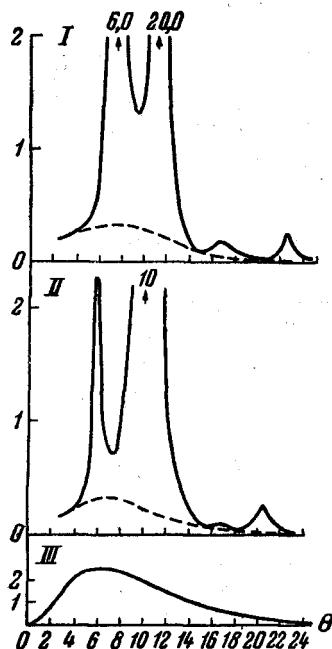


Рис. 4

Рис. 4. Сравнение экспериментальной и теоретической кривых одномерной дифракции на нулевой слоевой линии

I — распределение интенсивности на нулевой слоевой линии рентгенограммы рамы; пунктиром приблизительно выделена одномерная дифракция; II — то же для рентгенограммы фортизана; III — теоретическая кривая одномерной дифракции на нулевой слоевой линии, рассчитанная по формуле (4), $\sqrt{\frac{\Delta \rho^2}{c}} = 0,8 \text{ \AA}$. Интенсивность в произвольных единицах, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

Рис. 5. Сравнение кривых рассеяния на нулевой слоевой линии одиночной цепью и группой из девяти цепей. Наименьшее расстояние между цепями 8 Å

I — рассеяние одиночной цепью, рассчитанное по формуле (1); 2 — дифракция на группе цепей, рассчитанная по формуле (3), $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

при увеличении угла. На меридиане и вблизи него на ненулевых слоевых нарушение ориентации вызывает сглаживание максимумов, так как усреднение в этом случае происходит вдоль слоевой, а не поперек, как в случае нулевой линии, что и объясняет приблизительное постоянство интенсивности одномерной дифракции вдоль ненулевых слоевых линий.

Заметим, что в случае идеальной ориентации и наличия винтовой оси у молекулы одномерная дифракция на меридиане слоевых с нечетным номером должна была бы исчезнуть. Действительно, интенсивность одномерной дифракции на меридиане, т. е. при $s_r = 0$

$$\bar{I} \sim \sum f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{kk'}) \exp i2\pi\xi\eta_{kk'} = \sum f_k f_{k'} \exp i2\pi\xi\eta_{kk'} = |F_{0\xi 0}|^2.$$

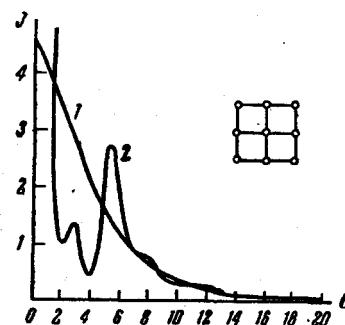


Рис. 5

Здесь $F_{0\xi_0}$ — структурная амплитуда цепи и при наличии оси 2_1 $|F_{0\xi_0}| = 0$ для нечетных ξ . Появление же одномерной дифракции на меридиане первой и третьей слоевых также можно объяснить нарушением параллельности областей. Очевидно, что отклонения оси области от оси текстуры на 5° достаточно, чтобы ликвидировать минимум на меридиане. К этому же результату приведут и нарушения винтовой структуры, о которых мы говорили в связи с рефлексом 030.

Таким образом, качественное сравнение теоретических кривых с данными эксперимента показывает, что одномерной дифракцией вполне можно объяснить непрерывное почертнение на меридиане и вблизи него на ненулевых слоевых линиях.

Что касается выбора модели структурной схемы (пп. 1, 2, 3 предыдущего параграфа), то мы уже говорили, что по распределению интенсивности вдоль ненулевых слоевых линий это сделать трудно. Поэтому обратимся сейчас к одномерной дифракции на нулевой слоевой линии.

Одномерная дифракция на нулевой слоевой линии

На рис. 4 показаны фотометрические кривые нулевых слоевых рами и фортизана. При фотометрировании вдоль слоевой мы непрерывно вычитали из суммарной интенсивности интенсивность общего фона рентгенограммы. Фон определялся по точкам, рядом со слоевой, не попадающим на трехмерные рефлексы. Отделение одномерной дифракции от трехмерных рефлексов (рис. 4) показывает, что одномерная дифракция на нулевой слоевой — это плавная кривая, спадающая как к большим, так и к малым углам.

Отделение трехмерных рефлексов от остальной части интенсивности было проведено Германсоном и Вейдингером по рентгенограммам большого числа волокон [16]. В результате для «аморфной» части рассеяния была получена кривая без четного максимума, характерного для аморфного гало.

Надо отметить, однако, что фотометрировалась не нулевая слоевая линия текстуррентгенограммы, а дебаеграмма, полученная от клубка волокон. При этом одномерная дифракция всех слоевых усредняется и смешивается с общим фоном рентгенограммы. Однако интенсивность одномерной дифракции на нулевой слоевой значительно превосходит интенсивность ее на других слоевых. Кроме того, при переходе к дебаеграмме интенсивность уменьшается пропорционально $1/\sin\theta$ так, что «прибавления» к нулевой слоевой могут быть компенсированы этим фактором. Можно считать, что кривые, полученные Германсоном и Вейдингером, подтверждают отсутствие четкого максимума в одномерной дифракции на нулевой слоевой и спад интенсивности к большим и к малым углам*. Кривая такого типа на нулевой слоевой может возникнуть в том случае, если одномерная дифракция является следствием нарушения трехмерного порядка в упорядоченных областях волокон, ответственных за рефлексы на рентгенограмме. Это — третий случай, рассмотренный во втором параграфе.

Кривая, вычисленная по формуле (4), показана на рис. 4 для сравнения с экспериментальными кривыми одномерной дифракции на нулевых слоевых рамках и фортизана. Вычисленная по формуле (4) кривая, как и сле-

* Таким образом, отделяемая авторами [16] аморфная часть общей интенсивности состоит, по нашему мнению, в основном из двух частей: общего фона на рентгенограмме и одномерной дифракции. В [16] показано, что аморфная часть интенсивности у всех гидратцеллюлозных волокон одинакова и сильнее, чем у целлюлозных волокон. Очевидно, это связано с различной интенсивностью газового фона, поскольку одномерная дифракция на рентгенограмме фортизана, по крайней мере, не сильнее, чем у рами.

довало ожидать, дает кривую с широким плавным максимумом, похожую на экспериментальную кривую.

Как мы уже говорили, характер распределения интенсивности вдоль нулевой слоевой линии существенно связан с тем, является ли одномерная дифракция результатом нарушений порядка в областях с трехмерным порядком или причиной дифракции является система цепей, не входящих в такие области (случаи 1 и 2 второго параграфа). Если бы причиной одномерной дифракции были разрозненные цепи, не образующие отдельных областей, то на нулевой слоевой мы имели бы кривую, вычисленную по формуле (1). Эта кривая показана на рис. 5. Основной ее особенностью является газовый характер рассеяния в области малых углов, иначе говоря — непрерывный подъем интенсивности при приближении к первичному пучку. Такого подъема на нашей рентгенограмме нет. Наоборот, изучение малоуглового рассеяния [4] показывает спад интенсивности, характерный для областей со средним попечником в 50 Å, но не характерный для рассеяния на отдельных цепях.

Газокристаллическое состояние в целлюлозе вряд ли возможно, так как на рентгенограмме мы не находим характерных для гексагональной ячейки рефлексов [2].

Остается рассмотреть вариант нематического жидкокристаллического состояния. В соответствии со сделанным во втором параграфе примечанием нами была рассчитана по формуле (3) дифракция от группы из девяти цепей. Полученная кривая показана на рис. 5. Особенностью кривой, вычисленной по формуле (3) (рис. 5), является максимум при $\theta \approx 6^\circ$. Расчет, следовательно, показывает, что небольшой группы цепей (всего 9) уже достаточно для появления сравнительно резкого максимума на нулевой слоевой. Такого максимума ни на дифрактограмме [16], ни на нулевой слоевой на текстуррентгенограмме (рис. 4) обнаружить не удается. Если все-таки считать, что кривые, полученные Германом и Вейдингером, являются результатом дифракции на такого рода группах цепей, то максимум в области $10-11^\circ$, полученный в [16], дает значения $d \approx 4,7 \text{ \AA}$, что совершенно нереально в качестве величины межцепочечного расстояния для таких больших и жестких цепей, как целлюлозные*.

Таким образом, рассмотрение различных вариантов распределения интенсивности на нулевой слоевой (рис. 4 и 5) показывает, что наиболее близкой к экспериментальным данным является кривая, рассчитанная по формуле (4), т. е. для одномерной дифракции, связанный с нарушениями порядка в экваториальной плоскости в областях трехмерного порядка (третий вариант). Тот факт, что одномерная дифракция имеет период вдоль оси волокна, точно совпадающий с периодом 10,35 Å в областях трехмерного порядка, является дополнительным аргументом в пользу того, что трехмерные рефлексы и одномерная дифракция есть результат дифракции на одной и той же системе цепей. Трудно представить себе, что в случае аморфных групп, состоящих из цепей, произвольно сдвинутых вдоль оси, и, тем более, для отдельных цепей, сохраняется строго такая же периодичность, как в областях трехмерного порядка. О «строгости», же сохранения порядка свидетельствует малая ширина одномерной дифракции на ненулевых слоевых линиях, которая, по крайней мере, не больше ширины меридиональных рефлексов 020 и 040.

Институт элементоорганических
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 I 1959

* Заметим, что величину d в данном случае правильнее оценивать по уравнению $s \cdot d = 7,0$ соответствующему максимуму функции $J_0(s \cdot d)$, чем по уравнению Бульфа—Брэгга или Эренфеста. Эти три формулы, написанные в одинаковой форме, выглядят следующим образом. Формула Эренфеста — $1,63d \sin \theta = \lambda$, из условия $s \cdot d = 7,0 - 1,8 d \sin \theta = \lambda$ и уравнение Бульфа—Брэгга $2d \sin \theta = \lambda$.

Приложение

Координаты атомов в ячейке цепи целлюлозы. Винтовая ось совпадает с осью *y*

Атомы	<i>x</i> (Å)	<i>y</i> (Å)	<i>z</i> (Å)	Атомы	<i>x</i> (Å)	<i>y</i> (Å)	<i>z</i> (Å)
O ₁	0,45	0,00	0,80	C ₁	0,25	1,18	0,00
O ₂	2,61	1,63	0,10	C ₂	1,34	2,17	0,39
O ₃	2,13	4,38	-0,10	C ₃	1,11	3,43	-0,39
O ₄	-1,00	1,82	0,35	C ₄	-0,25	3,98	0,00
O ₅	-3,63	2,50	-0,20	C ₅	-1,33	3,00	-0,39
O ₆	-0,45	5,17	-0,80	C ₆	-2,71	3,53	-0,02
O ₇	-2,61	6,80	-0,10	C ₇	-0,25	6,35	0,00
O ₈	-2,13	9,55	+0,10	C ₈	-1,34	7,34	-0,39
O ₉	1,00	7,00	-0,35	C ₉	-1,11	8,60	0,39
O ₁₀	3,63	7,67	+0,20	C ₁₀	0,25	9,15	0,00
				C ₁₁	1,33	8,17	0,39
				C ₁₂	2,71	8,70	0,02

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
3. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Усп. химии, 24, 785, 1955.
4. H. A. Stuart, Die Physik der Polymeren, 3, 1956.
5. K. H. Meyer, Natural and synthetic high polymers, 1950.
6. E. Ott, Cellulose and cellulose derivatives, 1, 1956.
7. R. Hosemann, Zeit. Elen. und Phys. Chemie, 53, 331, 1949; Zur Structur und Materie der Festkörper, 1951, Koll.-Zschr., 125, 149, 1952.
8. З. А. Роговина, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953.
9. R. H. Hermans, Physics and chemistry of cellulose fibers, 1949.
10. Н. В. Михайлов, J. Polymer. Sci., 30, 259, 1958.
11. W. O. Bauer, Ind. Eng. Chem., 37, 246, 1945.
12. H. G. Ingersöll, J. Appl. Physics, 17, 924, 1946.
13. W. Kast, L. Flaschner, E. Winkler, Koll-Zschr., 111, 1, 1948.
14. Г. Марк, Физика и химия целлюлозы, 1935.
15. E. Sauter, Z. phys. Chem., 35, 117, 1936.
16. R. H. Hermans, A. Weidinger, J. Appl. Physics, 19, 491, 1948; J. Polymer Sci. 4, 709, 1949; 4, 135, 1949.
17. S. N. Roy, Nature, 173, 298, 1954; L. Willard, Nature, 174, 135, 1954.
18. Д. Я. Цванкин, Научн. докл. высш. шк. физ.-мат., 1, № 4, 1958.
19. Н. С. Андреева, В. И. Иверонова, Биофизика, 2, 281, 1957.
20. Д. Я. Цванкин, Докл. АН СССР, 120, 1076, 1958.
21. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ кристаллических и аморфных тел, 1952.
22. E. Sauter, Z. phys. Chem., 35, 35, 1936; H. Kissig, Z. phys. Chem., 43, 79, 1939; F. T. Pierce, Trans. Far. Soc., 42, 545, 1939; P. Ch. Legendre, Acta Crystal., 5, 800, 1952.
23. K. H. Meyer, A. J. van der Wyk, J. Polymer Sci., 1, 46, 1946.

ON THE STRUCTURE OF CELLULOSE. I

A. I. Kitajgorodskii, D. Ya. Tsvankin

Summary

The phenomenon of one-dimensional diffraction on cellulose fibers has been studied with a view to the characterization of the degree of ordering in the cellulose structure.

Employing various models, with the aid of the diffraction theory an analysis has been made of the formulas for the intensities of one-dimensional diffraction for the case of parallel chain molecules.

The one-dimensional diffraction on the meridian of non-zero layer lines is discriminated from the reflexes OKO by means of a series of inclined x-radiograms. The presence of one-dimensional diffraction on the meridian and the slow decline in intensity with increasing angle has been explained on the basis of theoretical intensity curves with correction for the deviation of the axes of some regions from the texture axis.

A comparison of the intensity distribution on the zero layer line with the theoretical curves for the different models has shown that the cause of the one-dimensional diffraction is the statistical deviation of chains from the regular positions corresponding to the tri-dimensional ordering.