

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1959

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. II

А. И. Китайгородский, Д. Я. Цванкин

В предыдущей статье [1] было изучено явление одномерной дифракции на рентгенограммах целлюлозных волокон.

Было показано, что причиной возникновения одномерной дифракции является статистический разброс центров цепей в экваториальной плоскости ($\overline{\Delta\rho_c^2}$) и отклонения от правильных сдвигов цепей вдоль оси ($\overline{\Delta\eta_c^2}$).

В настоящей работе продолжено рассмотрение дифракционных эффектов на рентгенограммах различных образцов целлюлозы.

Ширина линий и степень упорядоченности

Помимо статистических разбросов в экваториальной плоскости и вдоль оси волокна, являющихся причиной одномерной дифракции, в структуре возможны другие нарушения трехмерного порядка.

Рассмотрим коротко некоторые возможные типы нарушений и дифракционные эффекты, связанные с ними. Если отклонения центров цепей от правильных положений растут по мере приближения к границам упорядоченной области (радиально-прогрессирующий беспорядок), то, как можно показать, кроме одномерной дифракции, даваемой формулами (1) и (2) из [1], на рентгенограмме обнаружится более быстрый спад интенсивности и расширение рефлексов. Далее, если рассмотреть нарушения азимутального порядка, то окажется, что при прочих равных условиях, результатом также будет более быстрый спад интенсивности с увеличением угла и изменение относительной интенсивности рефлексов [3]. К расширению линий ведет также изменение размеров упорядоченных областей. Наконец, спад интенсивности, но не расширение линий, вызывается и статистическим разбросом, так как интенсивность рефлексов должна уменьшаться на

$$\exp - \left(\frac{1}{2} s_r^2 \overline{\Delta\rho_c^2} + 4\pi^2 \xi^2 \overline{\Delta\eta_c^2} \right).$$

Таким образом, целый ряд причин может вызвать быстрый спад интенсивности и расширение рефлексов*.

Рассмотрим несколько детальнее расширение линий для случая радиально-прогрессирующего беспорядка в расположении центров цепей в экваториальной плоскости. Для грубой оценки ширины линий, вызванной нарушениями такого типа, можно предложить следующий способ. Аргументом функций, входящих в формулу интенсивности, является произведение $s \cdot \rho_{mm'kk'}$ [3]. Пусть нарушения таковы, что отклонение от правильного межцепного расстояния $\rho_{mm'}$ возрастает по мере удаления

* Не до конца ясным остается пока влияние нарушений параллельности осей цепей внутри областей. Такие нарушения, несомненно, вызовут статистические разбросы $\sqrt{\overline{\Delta\rho_c^2}}$ и $\sqrt{\overline{\Delta\eta_c^2}}$. Качественное рассмотрение показывает также, что должны быть сильнее ослаблены слоеевые с большим номером.

цепей m и m' друг от друга (радиально-прогрессирующий беспорядок):

$$\Delta \rho_{mm'} = k \rho_{mm'}.$$

Так как $\rho_{mm'} > \rho_{kk'}$ будем приближенно считать

$$\Delta \rho_{mm'kk'} = \Delta \rho_{mm'}.$$

Аргументом функций является произведение $s\rho$, поэтому усреднение по ρ эквивалентно усреднению по s в таких пределах, что

$$\Delta s\rho = s\Delta\rho.$$

Отсюда имеем

$$\frac{\Delta s_r}{s_r} = \frac{\Delta \rho_{mm'}}{\rho_{mm'}} = k.$$

Поскольку мы считаем k постоянной, то вся кривая интенсивности должна быть усреднена в каждой точке в пределах

$$\Delta s_r = ks_r.$$

Таким образом, наше предположение сводится к тому, что расширение линий, обязанное своим происхождением нарушениям дальнего порядка в расположении центров цепей в экваториальной плоскости, должно быть пропорционально s_r . Для нулевой слоевой линии $s_r = s$ и $\beta(s) = ks$.

Но тогда угловая ширина линий будет равна

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda}{4\pi \sin \theta} \cdot \beta(s) = k \operatorname{tg} \theta. \quad (1)$$

Аналогичная зависимость получается при рассмотрении искаженной решетки [4].

В то же время зависимость ширины линий от размеров упорядоченной области выражается формулой

$$\beta_1(2\theta) = \frac{\lambda}{l \cos \theta},$$

где l — линейный размер области.

Таким образом, расширение линий в зависимости от этих двух факторов отличается не только характером угловой зависимости, но и тем, что расширение от искажений не зависит от длины волны. Каргин с сотрудниками исследовали зависимость ширины линии от длины волны и нашли, что для некоторых полимеров, в том числе ряда образцов гидратцеллюлозы и некоторых производных целлюлозы, ширина линии почти не зависит от λ [5]. Это показывает, что в данном случае ширина линии обусловлена в основном нарушениями порядка, а не размерами областей.

Дифракция на разрушенных образцах целлюлозы

В литературе описан ряд случаев, когда в результате различных обработок уменьшается число рефлексов на рентгенограмме, меняется их интенсивность, линии расширяются. Это говорит о разрушении трехмерного порядка. Если разрушение структуры происходит, когда волокно находится под напряжением, то во многих случаях резко усиливается одномерная дифракция [6]. Один из примеров рентгенограмм такого рода дан на рис. 1 (вклейка к сообр. I на стр. 272). На наших рентгенограммах и на снимках, приведенных в литературе, незаметно усиление одномерной дифракции газового типа на нулевой слоевой. Поэтому возможно, что разрушение происходит не путем постепенного отщепления макромолекул или их частей от областей трехмерного порядка, но путем увеличения статистического разброса около средних положений.

В некоторых случаях рентгенограмма разрушенной целлюлозы состоит только из одного гало типа жидкостного [7, 8]. Во всех случаях максимум гало находится в области $\theta \approx 10^\circ$ (Си-излучение). На рис. 6 в [1] мы приводили уже кривую распределения интенсивности вдоль нулевой слоевой линии, соответствующую группе из девяти цепей с беспорядочными азимутальными поворотами. Исходя из геометрических соображений, межцепные расстояния в этом случае должны быть не менее 8 Å и соответственно кривая имеет максимум при $\theta \approx 6^\circ$. Если имеется изотропная система таких групп, то на рентгенограмме мы получим аморфное гало. (Одномерная дифракция на остальных слоевых слабее, чем на нулевой слоевой, и поэтому здесь мы говорим только о нулевой слоевой.) Максимум гало находится при углах θ , несколько меньших тех, которые соответствуют первому рефлексу. Именно таково положение центра гало на рентгенограммах найлона, полиэтилена и ряда других полимеров.

В литературе уже неоднократно отмечалось, что это свидетельствует, очевидно, о параллельности цепей и о том, что расстояния между ними не намного больше, чем в областях трехмерного порядка.

Таким образом, если бы причиной аморфного гало, например, у измельченной целлюлозы были группы параллельных цепей с отсутствием азимутального порядка, то максимум должен был бы находиться где-то в области $\theta \approx 5-6^\circ$. В параллельности же цепей вряд ли могут быть сомнения, так как при смачивании измельченной целлюлозы мы получаем рентгенограмму гидратцеллюлозы, соответствующую параллельным группам цепей. Появление же отчетливого максимума гало при $\theta \approx 10^\circ$ можно объяснить только в том случае, если предположить сохранение в какой-то степени азимутального порядка в системе параллельных цепей. Очевидно, это является одной из существенных особенностей структуры целлюлозы: в то время как в неупорядоченных аморфных областях таких полимеров, как полиэтилен и найлон, азимутальные повороты цепей беспорядочны, то даже в сильно деструктированных образцах целлюлозы имеются, очевидно, группы цепей, сохраняющих азимутальный порядок. Видимо, при размоле, несмотря на сильное разрушение порядка, небольшие группы цепей остаются связанными водородными связями и сохраняют взаимную ориентацию. Этим можно объяснить «необычное» положение центра аморфного гало у размолотой целлюлозы.

В некоторых случаях появляется диффузное рассеяние на экваторе рентгенограммы, которое можно объяснить дифракцией на системе цепей, отстоящих достаточно далеко друг от друга и беспорядочно повернутых по азимуту. Примеры такого рода имеются в [9]. При сильном йодировании целлюлозы на экваторе появляются диффузные максимумы с $\theta \approx 9-10$ Å. Очевидно, атомы йода, проникая в упорядоченные области, разрывают водородные связи и азимутальный порядок нарушается.

Оценка степени упорядоченности в расположении макромолекул

Остановимся вначале на количественной оценке величины статистического разброса центров цепей в экваториальной плоскости $\sqrt{\Delta \rho_c^2}$, а также характеристике нарушений правильных сдвигов вдоль оси $\sqrt{\Delta \eta_c^2}$. Обозначим экспериментальные значения одномерной дифракции в некоторых точках на нулевой, первой, второй и третьей слоевых линиях рентгенограммы через $\bar{I}_0, \bar{I}_1, \bar{I}_2, \bar{I}_3$.

Пусть P_0, P_1, P_2, P_3 будут теоретические значения функции

$$f(\theta) \sum_{kk'} f_k f_{k'} J_0(s_r \rho_{kk'}) \exp i 2\pi \xi \eta_{kk'}$$

в тех же точках слоевых, в которых измерялись величины \bar{I}_0 , \bar{I}_1 , \bar{I}_2 , и \bar{I}_3 .

На первой, второй и третьей слоевых линиях точки, в которых измеряется интенсивность одномерной дифракции, выберем так близко к меридиану, чтобы $\exp - (\frac{1}{2} s_r^2 \Delta \rho_c^2) \approx 1$.

Тогда \bar{I}_0 и \bar{I}_1 выражаются следующим образом:

$$\bar{I}_0 = nP_0 [1 - \exp - (\frac{1}{2} s_r^2 \Delta \rho_c^2)], \quad (2)$$

$$\bar{I}_1 = nP_1 [1 - \exp - (4\pi^2 \xi^2 \Delta \eta_c^2)]. \quad (3)$$

Выражения для \bar{I}_2 и \bar{I}_3 аналогичны формуле для \bar{I}_1 . Отношение интенсивности одномерной дифракции на разных слоевых можно записать в виде

$$\frac{\bar{I}_2}{\bar{I}_1} = \frac{P_2}{P_1} \frac{1-x^4}{1-x}, \quad (4)$$

$$\frac{\bar{I}_3}{\bar{I}_2} = \frac{P_3}{P_2} \frac{1-x^9}{1-x^4}, \quad (5)$$

$$x = \exp - (4\pi^2 \Delta \eta_c^2).$$

Оценив по рентгенограммам величины \bar{I}_2/\bar{I}_1 , \bar{I}_3/\bar{I}_2 и рассчитав P_2/P_1 и P_3/P_2 , можно вычислить x и затем $\sqrt{\Delta \eta_c^2}$. Оценка интенсивности одномерной дифракции проводилась по наклонным снимкам для отделения крыльев рефлексов от одномерной дифракции на второй и третьей слоевых линиях. Оценка интенсивностей затруднена тем, что сами интенсивности малы и на рентгенограммах имеется фон с переменной интенсивностью, который нужно вычесть.

Значения P_0 , P_1 , P_2 и P_3 также нельзя точно вычислить из-за усреднения по ориентациям, о котором мы писали выше. Трудности в оценке x и $\sqrt{\Delta \eta_c^2}$ по формуле (5) усугубляются тем, что функция $1-x^9/1-x^4$ мало чувствительна к изменениям x . Естественно поэтому, что величины x и $\sqrt{\Delta \eta_c^2}$ можно определить очень приближенно.

В результате оценок по формулам (4) и (5) для рами и фортизана $\sqrt{\Delta \eta_c^2}$ оказалось равным

$$\sqrt{\Delta \eta_c^2} \approx 0,07 - 0,14.$$

Поскольку период вдоль оси $b = 10,35 \text{ \AA}$, отклонения цепей от правильных положений, возникающие благодаря беспорядочным сдвигам, вдоль оси достигают 1 \AA

$$b \sqrt{\Delta \eta_c^2} = 10,35 \cdot 0,1 \approx 1 \text{ \AA}.$$

Для оценки нарушений порядка в экваториальной плоскости $\sqrt{\Delta \rho_c^2}$ надо сравнить интенсивность одномерной дифракции на второй и нулевой слоевых.

Полагая $\Delta \eta_c^2 = 0,01$ и оценивая отношения \bar{I}_0/\bar{I}_2 и P_0/P_2 , получим при помощи формулы

$$\frac{\bar{I}_0}{\bar{I}_2} = \frac{P_0}{P_2} \frac{1 - \exp - (1/2 s_r^2 \Delta \rho_c^2)}{1 - \exp - (16\pi^2 \Delta \eta_c^2)}$$

следующую оценку величины $\sqrt{\Delta \rho_c^2}$:

$$\sqrt{\Delta \rho_c^2} \approx 0,6 - 0,9 \text{ \AA}.$$

Имея в виду, что одномерная дифракция и трехмерные рефлексы создаются одними и теми же группами цепей, можно определить число цепей n в такой области. Интенсивность какого-либо рефлекса на рентгенограмме — I_{hkl} пропорциональна квадрату числа ячеек в выделенной области; так как в ячейке две цепи, то

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \frac{n^2}{4}.$$

Поскольку интенсивность одномерной дифракции \bar{I} пропорциональна $n(2)$, (3), то

$$\frac{I_{hkl}}{\bar{I}} \sim \frac{|F_{hkl}|^2}{P} \frac{n}{4}. \quad (6)$$

Отношение интенсивности трехмерного рефлекса к интенсивности одномерного погружения пропорционально числу цепей n .

То, что число n цепей мало, очевидно сразу: при большом n одномерная дифракция была бы очень слаба по сравнению с рефлексами и незаметна на рентгенограмме.

Уравнение (6) можно использовать для приближенной оценки n . Отношение интенсивности рефлекса 020 и одномерной дифракции на второй слоевой будет равно

$$\frac{I_{020}}{\bar{I}^2} = \frac{|F_{020}|^2}{P_2} \frac{n}{4} \frac{x^4}{1-x^4}. \quad (7)$$

Для вычисления $|F_{020}|^2$ необходимо знать относительный сдвиг цепей. Мы занимались определением сдвига в структуре целлюлозы, который по нашим данным оказался равным 0,27 *.

Принимая $\Delta \eta_c^2 = 0,01$ при помощи (7) получим

$$n \approx 150 - 300.$$

Поскольку в экваториальной плоскости в области с поперечником $80 \times 80 \text{ \AA}$ содержится 220 цепей, полученное значение n согласуется с результатами определения размеров областей упорядочения другими методами [11], хотя многие авторы придают этой цифре иной смысл, считая, что n относится только к кристаллическим областям, в то время как в структуре наряду с кристаллическими имеются аморфные области. Поскольку мы считаем, что упорядоченные участки не имеют резких границ и непрерывно переходят друг в друга, такие величины, как число цепей n и поперечные размеры областей, характеризуют, по нашему мнению, типичный элемент структуры, включающий высокоупорядоченную сердцевину и мало упорядоченные края.

Далее, при помощи формулы типа (6) можно повторно определить величину $\sqrt{\Delta \rho_c^2}$. Для этого с интенсивностью одномерной дифракции на нулевой слоевой можно сравнить интенсивность рефлекса 002, структурная амплитуда которого известна более точно (плоскости глюкозных

* Поскольку целлюлозные цепи «полярны», в отношении направления цепей возможны два варианта: или все цепи направлены в одну сторону или половина цепей направлена в одну сторону и половина в другую. Мы считаем, в отличие от мнения, высказанного в [10], что более вероятным является первый вариант. Поэтому $|F_{020}|^2$ рассчитывался для сдвига 0,27 в случае, когда все цепи направлены в одну сторону.

колец параллельны (002)). Используя значение интенсивности рефлекса 002 по формуле, аналогичной (7), зная n , можно оценить $\sqrt{\Delta \rho_c^2}$. Оказывается

$$\sqrt{\Delta \rho_c^2} \approx 0,5 - 1,0 \text{ \AA}.$$

Как мы уже отмечали, на рентгенограммах мало ориентированных образцов вискозы, одномерная дифракция видна лишь на второй слоевой. Отношение I_{020} / I_2 у вискозы приблизительно в 3 — 4 раза меньше, чем у фортизана. Это может быть вызвано уменьшением n или увеличением $\sqrt{\Delta \eta_c^2}$. Если считать n неизменным, то для вискозы

$$\sqrt{\Delta \eta_c^2} \approx 0,10 - 0,17.$$

Обратимся теперь к оценке величины $k = \Delta \rho_{mm'} / \rho_{mm'}$, характеризующей степень радиально-прогрессирующего беспорядка в экваториальной плоскости.

Приближенное сравнение величины k для фортизана (k_Φ) и для вискозы (k_v) можно провести следующим образом. На рентгенограмме вискозы линии более широкие, чем у фортизана. Это расширение линии, очевидно, связано с ухудшением порядка — $k_v > k_\Phi$. $\Delta k = k_v - k_\Phi$ можно найти по расширению какой-либо линии:

$$\Delta k = \frac{1}{s} (\Delta s_v - \Delta s_\Phi) \approx \frac{\Delta \theta}{\operatorname{tg} \theta}.$$

$\Delta \theta$ — разница ширины какой-либо линии у вискозы и фортизана. По изменению ширины 101 можно получить $\Delta k = 0,04$. В то же время 101 и 002 у вискозы разделены, и это ограничивает величину k_v , $k_v \leq 0,05$.

Для оценки k по ширине линий лучше использовать слабые рефлексы. При сравнении нулевых слоевых на рентгенограммах фортизана и вискозы видно, что слабая интерференция $s = 3,15 \text{ \AA}^{-1}$ у вискозы сливается с рефлексом $s = 2,85 \text{ \AA}^{-1}$. Считая ширину $\Delta s = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$, получим

$$k_v = \frac{\Delta s}{s} = 0,05.$$

Таким образом, можно считать, что

$$k_\Phi \approx 0,01 - 0,02 \text{ и } k_v \approx 0,04 - 0,05.$$

Тот факт, что $k_v > k_\Phi$, показывает, что центры цепей в экваториальной плоскости у вискозы расположены менее упорядоченно, чем у фортизана. Величина k ограничивает размеры областей. Если $\rho_{mm'} = 80 \text{ \AA}$ и $k = 0,03$, то $\Delta \rho_{mm'} = k \rho_{mm'} = 2,4 \text{ \AA}$. Очевидно, что в таком случае нельзя говорить о правильном расположении цепей, и для размеров областей мы получаем те же цифры, что и раньше.

Оценки величин $\sqrt{\Delta \rho_c^2}$, $\sqrt{\Delta \eta_c^2}$ и k показывают, что в структуре целлюлозы существуют значительные отклонения осей цепей от правильных положений. Заметим, что величины $\Delta \rho_c^2$ и $\Delta \eta_c^2$ характеризуют (наряду с рядом других факторов) быстроту спада интенсивности рефлексов по меридиану ($\Delta \eta_c^2$) и по экватору ($\Delta \rho_c^2$) рентгенограммы*.

Дифракционное поле на меридиане рентгенограммы доходит до 10 слоевой. Это можно связать с сохранением порядка в сдвигах вдоль оси вплоть до $b/10 \approx 1 \text{ \AA}$. Поскольку $b\sqrt{\Delta \eta_c^2}$ тоже дает величину порядка 1 \AA , имеется основание предположить, что нарушения порядка,

* Оценить величины $\Delta \eta_c^2$ и $\Delta \rho_c^2$ по падению интенсивности рефлексов трудно, так как рефлексов мало и структурные амплитуды их точно не известны.

заключающиеся в сдвигах вдоль цепей, носят статистически беспорядочный характер по всей структуре целлюлозы. Иначе обстоит дело с нарушениями порядка в экваториальной плоскости. На экваторе рентгенограммы дифракционное поле доходит до $\theta \approx 30^\circ$. Это соответствует $d = 1,5\text{\AA}$.

Так как $\sqrt{\Delta\rho_c^2} \approx 0,8\text{\AA}$, то очевидно, что нарушения порядка в экваториальной плоскости не ограничиваются статистическим разбросом. Мы уже отмечали, что падение интенсивности вызывается радиально-прогрессирующим беспорядком и нарушениями азимутального порядка.

Величину вклада радиально-прогрессирующего беспорядка в средний разброс центров цепей в экваториальной плоскости можно оценить по минимальному $\Delta\rho_{mm'}$. Если $k = 0,05$ и наименьшее $\rho_{mm'} \approx 6\text{\AA}$, то $\Delta\rho_{mm'} = k\rho_{mm'} = 0,3\text{\AA}$ и величину статистического разброса в экваториальной плоскости $\sqrt{\Delta\rho_c^2}$ надо увеличить минимум на $0,3\text{\AA}$.

Выводы

Подведем итоги исследования дифракционных эффектов на рентгенограммах целлюлозных волокон. Основным результатом является демонстрация следующего положения: в структуре целлюлозы нет областей с различным типом упорядоченности в расположении цепей и звеньев.

Это подтверждается прежде всего изучением одномерной дифракции. Оказывается, что за образование одномерной дифракции и трехмерных рефлексов ответственны одни и те же группы цепей *.

К выводу об однотипности всех областей структуры приводит также отсутствие на рентгенограмме аморфного гало. Наличие на рентгенограммах таких полимеров, как полиэтилен и каучук, аморфного гало, наряду с трехмерными рефлексами, показывает, что в структуре имеются блоки состоящие из параллельных молекул с различными типами порядка в упаковке молекул. При этом появление аморфного гало связано, очевидно с изотропной системой жидкокристаллических пачек цепей. Образование такого рода групп не свойственно молекулам целлюлозы. Даже в сильно деструктированных образцах сохраняется некоторая степень азимутального порядка.

Вторым интересным результатом являются найденные нами характеристики упорядоченности структуры. Сравнение интенсивности одномерной дифракции на разных слоевых линиях позволяет оценить смещения цепей от правильных положений, соответствующих трехмерному порядку. Оказывается, что средние сдвиги вдоль цепи и в поперечном направлении достигают в среднем 1\AA . Таким образом, нарушения на порядок величины больше теплового беспорядка. Вместе с тем, средние положения цепей и элементарная ячейка повторяются с точностью не менее $0,05\text{\AA}$ в образцах самого различного происхождения.

Оценка поперечных размеров упорядоченных областей, проведенная при помощи малоуглового рассеяния и другими методами, дает размеры порядка $50-100\text{\AA}$. Наши подсчеты для структурного элемента целлюлозы дают тот же порядок величины.

Из рентгеновского эксперимента, по нашему мнению, не следует существование границ раздела между областями. Наоборот, отсутствие в структуре областей разных типов упорядоченности, а также обнаруженный в структуре радиально-прогрессирующий беспорядок являются доводами в пользу непрерывности структуры.

* Мы говорим здесь только о системе параллельных макромолекул. Что же касается спутанных цепей, являющихся причиной газового фона на рентгенограмме то вероятнее всего, что эти цепи не перепутаны с системой параллельных цепей, но находятся в других областях волокна. У целлюлозного волокна это может быть первичная стенка, у гидратцеллюлозного волокна, наоборот, внутренние области волокна.

Таким образом, структуру целлюлозы можно представить себе как непрерывную систему параллельных молекул, расположенных в «плохом» трехмерном порядке. По мере удаления цепей друг от друга корреляция ухудшается, упаковка расстраивается, затем улучшается вновь и т. д. При этом средний размер единицы структуры по порядку величины равен 50—100 Å. Упорядоченные участки как бы сливаются друг с другом своими неупорядоченными краями. Различного рода дефекты, поры вносят дополнительный беспорядок.

В заключение отметим, что, по нашему мнению, термины «кристаллический» и «аморфный» не могут передать большого своеобразия структур такого рода. Возможно, что в данном случае целесообразнее применять термин «мезоморфная» структура, который в последнее время часто употребляется [11] для широкого круга состояний, промежуточных по своим свойствам между кристаллическим и аморфным.

Авторы выражают искреннюю благодарность З. А. Роговину за помощь в организации работы, а также Е. М. Могилевскому и З. А. Вейнберг за предоставление образцов волокон.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский и Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 1, 269, 1959.
2. L. Willard, J. Polymer Sci., 13, 212, 1954.
3. Д. Я. Цванкин, Докл. АН СССР, 120, 1076, 1958.
4. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, Изд. ин. лит., 1950, стр. 510.
5. В. А. Каргин, З. Г. Пинскер, В. Л. Карпов, Acta physicochimica, 9, 636, 1937; В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, ЖФХ, 15, 1011, 1941; В. Л. Карпов, В. А. Каргин, ЖФХ, 23, 1502, 1949.
6. K. R. Andress, Z. phys. Chem., 4, 190, 1929.
7. K. Hess, H. Kiessig, K. Gundermann, Z. phys. Chem., 49, 64, 1941.
8. K. Hess, C. Trogus, Z. phys. Chem., 61, 1982, 1928.
9. K. Hess, R. Steinmann, H. Kiessig, J. Aviesers, Koll. Z., 153, 128, 1957.
10. K. H. Meyer, M. Mische, Hel. chim. acta, 20, 232, 1937.
11. H. A. Stuart, Die Physik der Polymeren, 1956.

ON THE STRUCTURE OF CELLULOSE. II

A. I. Kitaigorodskii, D. Ya. Tsvankin

Summary

The x-ray analysis of the degree of ordering in the cellulose structure has been continued [1]. It has been shown that a widening of the lines may be caused by the progressive radial disordering in the equatorial plane: $\Delta \rho_{mm'} = k \rho_{m'm'}$. Here $k = \text{const.}$ and ρ_{mm} is the distance between the chains m and m' in the undistorted lattice. In this case the width of the lines is independent of the wave length. An estimation of k from the line width gives a value of about 0.05 for the case of viscose.

A comparison of the position of an amorphous halo appearing on the x-radiograms of disintegrated specimens with the theoretical intensity curve shows that the azimuthal ordering is preserved even in the case of considerable destruction.

Evaluations of the mean squares of the deviation along the axis $b \sqrt{\Delta \eta_c^2} \approx 1 \text{ \AA}$ and in the equatorial plane $\sqrt{\Delta \rho_c^2} \approx 0.8 \text{ \AA}$ were made by measuring the intensities of the one-dimensional diffraction for different layer lines.

A discussion of the results (including data from [1]) has led to the conclusion that in the structure there are no crystalline or amorphous regions separated by boundaries, a typical structural element being a group of chains packed in a «poor» tri-dimensional order.