

УДК 661.728.85+678.01:53+678.744

**ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ
УСЛОВИЙ ПРЕПАРИРОВАНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ СРЕЗОВ
НА МИКРОСТРУКТУРУ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И МЕТИЛАКРИЛАТА ***

K. X. Разиков, X. Ю. Усманов

Проведенные ранее исследования [1, 2] показали, что характер и форма фибрillлярных структур привитого сополимера хлопковой целлюлозы с полиметилакрилатом (ПМА) отличаются от таковых чистой хлопковой целлюлозы и даже ее других привитых сополимеров. Представлялось интересным использовать метод ультратонких срезов в электронномикроскопических исследованиях микроструктуры привитого сополимера целлюлозы и установить характер влияния условий получения ультратонких срезов [3] и их подготовки [4] на надмолекулярные структуры привитого сополимера. Ранее было обнаружено, что на микроструктуру привитого сополимера целлюлозы и метакриловой кислоты некоторое влияние оказывает условие препарирования ультратонких срезов [5].

С целью более полного разрешения вопросов, отмеченных выше, были проведены электронномикроскопические исследования ультратонких срезов сополимера, полученного путем радиационной прививки [6], на основе хлопковой целлюлозы и метилакрилата.

Условия получения и некоторые физико-химические свойства этого сополимера были описаны ранее [1]. Поперечные и продольные срезы были получены на ультрамикротоме УТМ-2. Электронномикроскопические наблюдения структуры срезов проводили на приборе «Tesla» при различных электроннооптических увеличениях.

С целью выяснения влияния условий препарирования образцов на характер микроструктуры привитого сополимера, выявляемый ультратонкими срезами, были использованы два метода получения срезов и их подготовки к исследованию. 1. При получении срезов волокон в качестве закрепляющей среды была использована смесь н-бутил- и метилметакрилатов. Метод получения срезов был аналогичен описанному ранее [3], с тем отличием, что препараты отмывали далее от закрепляющей среды метилатилкетоном по методике [4] и контрастировали оттенением хромом. 2. В качестве закрепляющей среды была использована эпоксидная смола (ЭД-5) с добавлением незначительного количества полизтиламина и дибутилфталата для ускорения процесса затвердевания, и получения блока с определенной степенью твердости. Полученные срезы сразу же оттеняли хромом в присутствии закрепляющей среды. Результаты исследований ультратонких срезов привитого сополимера целлюлозы с ПМА, подготовленных способами 1 и 2, представлены соответственно на рис. 1, 2.

Было обнаружено, что в условиях препарирования способом 1 закрепляющая среда (смесь н-бутил- и метилметакрилатов) и метилэтилкетон, используемый как растворитель закрепляющей среды, вызывают эффект набухания сополимера. Из приведенной электронной микрофотографии поперечного среза (рис. 1, а) видно, что слой вторичной стенки волокна,

* 8-е сообщение из серии «Электронная микроскопия целлюлозы и ее привитых сополимеров».

представляющие собой обычно поперечные сечения плотноупакованных концентрических фибриллярных слоев полимера, сильно раздвинуты. Более того, отдельные слои местами разрушены, и их непрерывность нарушена. Очевидно, это происходит из-за сильного набухания образца. Такая картина не характерна ни для чистой целлюлозы, ни для ее сополимера на основе метакриловой кислоты [2, 5].

На продольных срезах изучаемого сополимера эффект набухания обнаруживается еще отчетливее. Обычно, как было показано ранее [5], на продольных ультратонких срезах волокна хлопка наблюдается слой плотноупакованных фибрилл. В случае сополимера целлюлозы с метакриловой кислотой вид фибриллярного слоя несколько изменяется, резче проявляются фибриллы и можно судить даже о форме их [5], но картина продольных срезов, обнаруженная сейчас для сополимера с ПМА, для других сополимеров не наблюдается. Как видно из приведенной электронной микрофотографии (рис. 1, б), на продольных срезах исследуемого сополимера наблюдается достаточно сильно набухший слой фибрилл, причем отдельные фибриллы местами разрушены, что может быть результатом также действия процесса набухания. Чтобы судить, хотя бы приближенно, о степени набухания надмолекулярных агрегатов привитого сополимера в условиях препарирования способом 1, измеряли ширину отдельных фибрилл. Установлено, что их ширина составляет 1500—2000 Å, тогда как ширина фибрилл сополимера в его диспергированных препаратах [1] имела значение порядка 150 Å. Следовательно, в условиях препарирования ультратонких срезов способом 1 привитый сополимер целлюлозы с ПМА сильно набухает, и на срезах мы обнаруживаем не истинную картину микроструктуры сополимера.

Электронные микрофотографии поперечных и продольных срезов, полученных по методике 2, намного отличаются от предыдущих (рис. 2, а, б). Можно отметить, что на поперечном срезе в случае 2, в отличие от 1, не наблюдается сильного расслоения вторичной стенки волокна (рис. 2, а), хотя границы слоев в некоторой степени удается различить. Слои плотно упакованы, правда, структура оптически неоднородна; наряду с плотными участками содержатся и пустоты. На продольном срезе (рис. 2, б) также отсутствует та рыхлая упаковка фибрилл, которая наблюдалась обычно в случае 1. Фибриллы взаимосвязаны. Наличие пустот в микроструктуре сополимера, по-видимому, можно объяснить как результат очистки привитого сополимера от гомополимера ПМА, образующегося в процессе получения привитого сополимера [6]. Можно полагать, что в условиях препарирования по методике 2 не происходит набухания надмолекулярной структуры и полученные электронно-микроскопические картины (рис. 2, а, б) соответствуют реальной картине микроструктуры привитого сополимера хлопковой целлюлозы с ПМА.

Представляется интересным установить характер влияния тех или иных стадий препарирования срезов по методике 1 на микроструктуру сополимера. Другими словами, необходимо было выяснить характер набухания и степень видоизменения сополимера отдельно в метилэтилкетоне. С этой целью поперечные и продольные срезы, полученные по способу 2, подвергали действию метилэтилкетона, затем их исследовали под электронным микроскопом. Любопытно отметить, что под влиянием метилэтилкетона надмолекулярная структура привитого сополимера приобретает третий вид (рис. 3, а, б), заметно отличающийся как от картины в условиях 2, так и 1. При сравнении полученных электронных микрофотографий (рис. 3, а, б) с картинами срезов, исключающих обработку с метилэтилкетоном (рис. 2, а, б), можно заметить эффект набухания образца и расслоение вторичной стенки волокна. На продольных срезах также обнаружили эффект набухания фибриллярного слоя привитого сополимера. Пустые пространства между фибриллами значительно увеличились (рис. 3, б). В последнем случае наблюдаемый эффект набухания не очень

К статье Разикова К. Х. и др., к стр. 387

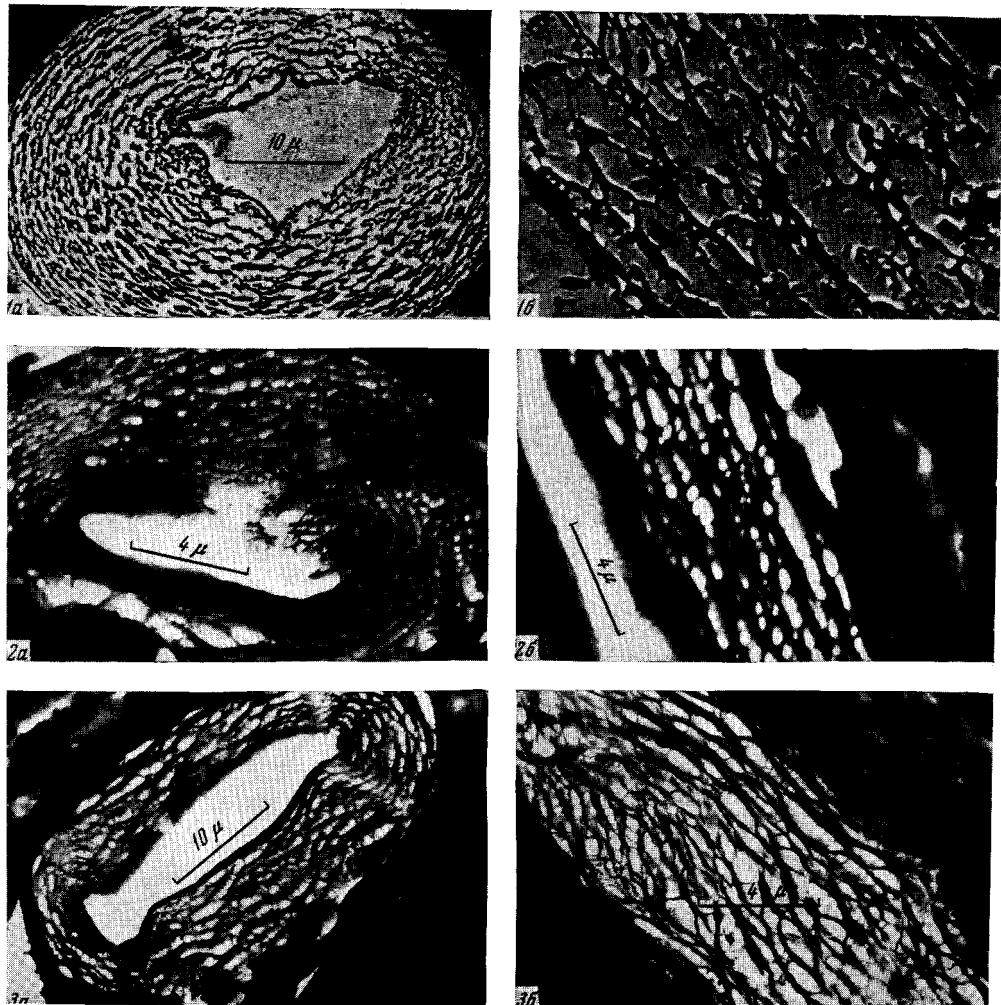


Рис. 1.—3. Электронные микрофотографии ультратонких срезов привитого сополимера хлопковой целлюлозы с ПМА: 1 — препарированных в условиях 1; 2 — препарированных в условиях 2; 3 — препарированных в условиях 2 с последующей обработкой в метилэтилкетоне:

а — поперечный срез, б — продольный срез

сителен, что видно при сравнении электронных микрофотографий (рис. 1 и 3).

При тщательном изучении электронных микрофотографий поперечных и продольных срезов сополимера целлюлозы с ПМА было установлено, что процесс прививки ПМА к целлюлозе протекает однородно по поперечно-му сечению волокна. Однородное распределение слоев вторичной стенки волокна на поперечных срезах и фибрillard на продольных и результаты их набухания могут служить доказательством приведенного выше заключения.

Выводы

Под электронным микроскопом были изучены ультратонкие срезы сополимера на основе хлопковой целлюлозы и метилакрилата, preparedированных различными способами. Обнаружен эффект набухания привитого сополимера в смеси н.бутил- и метилметакрилатов и в метилэтилкетоне. По-видимому, эффект набухания в этих условиях характерен для всех привитых сополимеров хлопковой целлюлозы, полученных на основе виниловых мономеров, и на их ультратонких срезах будет наблюдаться не истинная картина надмолекулярной структуры сополимеров.

При использовании эпоксидной смолы в качестве закрепляющей среды для получения ультратонких срезов сополимера целлюлозы с полиметилакрилатом не происходит набухания этого сополимера и поэтому можно наблюдать истинную картину надмолекулярной структуры сополимера.

На основе результатов электронномикроскопических исследований можно сделать заключение о равномерном проникновении метилакрилата в различные области целлюлозы и равной степени его прививки по всему поперечному сечению волокна.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
20 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. А. Азизов, Высокомолек. соед., 7, 1798, 1965.
2. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. А. Азизов, Высокомолек. соед., 6, 1959, 1964.
3. К. Х. Разиков, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 4, 913, 1962.
4. В. А. Смирнова, В. А. Штейн-Марголина, Биофизика, 7, 476, 1962.
5. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. Азизов, Electron Microscopy, 1964, vol. A, p. 409; Proceed. III Europ. Reg. Conf. held in Prague, August 26 — September 3, 1964.
6. У. А. Азизов, Диссертация, Ташкент, 1962.

ELECTRONOMICROSKOPIC STUDY OF THE EFFECT OF ULTRATHIN SECTIONS PREPARATION ON THE CELLULOSE-METHYLMETHACRYLATE GRAFT-COPOLYMERS MICROSTRUCTURE

K. Kh. Rasikov, Kh. U. Usmanov

Summary

By means of electron microscope the diametrical and longitudinal ultrathin sections of the fibers of cellulose and polymethylmethacrylate graft-copolymers were studied. The sections were prepared in two different ways. In the first case the mixture of butyl- and methylacrylate was used to fasten the studied fiber at the sections preparation. Then the sections obtained were treated with methylethylketone to get rid of the fastening medium. In the second case the sections were prepared in epoxy-resin.

Using electron microscope some peculiarities of copolymer structure in dependence with ultrathin sections preparation conditions were elucidated.