

УДК 661.728.8:678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
РАЗЛИЧНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПРЕПАРАТОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ**

Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Х. У. Усманов

Формальдегид и его производные являются реагентами, широко используемыми для модификации целлюлозных материалов. В литературе имеются многочисленные данные о механизме реакции формальдегида с целлюлозой, роли катализаторов и методах модификации [1—4]. Однако изменения надмолекулярной структуры целлюлозы при обработке формальдегидом почти не исследованы. Только в некоторых работах Триппа и Роллинса [5, 6] содержатся указания на зависимость растворимости срезов хлопковых волокон, обработанных формальдегидом, от величины привеса после модификации. Между тем многие исследователи предполагают, что решающую роль в наблюдаемых изменениях свойств целлюлозы при реакции с формальдегидом (повышение несминаемости и хрупкости волокон, уменьшение необратимой деформации и т. п.) играют структурные изменения, обусловленные образованием поперечных связей между целлюлозными макромолекулами. Изучение препаратов, обработанных формальдегидом, представляет интерес и с той точки зрения, что здесь происходит спшивка без образования сетчатых гомополимеров, обычно затрудняющих исследование структуры модифицированной целлюлозы.

Наконец, те немногочисленные структурные исследования, о которых говорилось выше, проведены на образцах хлопковой целлюлозы и было бы интересно выяснить характер изменений надмолекулярной структуры при обработке формальдегидом целлюлозных препаратов, различающихся по своим структурным характеристикам.

Нами были проведены исследования различными методами электронной микроскопии надмолекулярной структуры ряда целлюлозных препаратов, подвергнутых модификации формальдегидом, отличающихся по своим структурным характеристикам.

Кроме того, были определены некоторые физико-механические характеристики образцов: прочность, удлинение, несминаемость, а также получены кривые удлинения волокон в щелочи.

Экспериментальная часть

Для модификации были выбраны препараты целлюлозы с различной надмолекулярной структурой: хлопковая целлюлоза, несколько образцов полицеллюлозных и кордных волокон, сформованных по различным режимам, а также вискозный и медноаммиачный шелк.

Образцы целлюлоз погружали на 15 мин. в 10%-ный раствор CH_2O с добавкой 12% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в качестве катализатора, отжимали от 100% привеса, сушили при 80° 6 мин. и подвергали термообработке 10 мин. при 145°. Затем образцы отмывали, сушили до постоянного веса и определяли привес после модификации. В результате

получены образцы с привесом от 0,8 (хлопковая целлюлоза) до 4,0% (вискозный шелк). Для большинства искусственных волокон привес колеблется в пределах 2,5—3,5%. Был также получен препарат хлопковой целлюлозы с привесом 2,6% путем изменения условий модификации (катализатор $MgCl_2$, термообработка при 160°).

Все образцы были предварительно изучены методами обычной микроскопии. Определяли набухание волокон в четвертичном основании и кадоксене, обычный вид волокна и поперечных срезов. Для электронно-микроскопических исследований были использованы следующие методы: механическое диспергирование, получение ультратонких продольных и поперечных срезов, обработка последних растворителями, получение ультратонких срезов с волокнами, подвергнутых набуханию, и метод травления в газовом безэлектродном разряде. Детальное описание использованных методов содержится в соответствующих работах [7—11]. Срезы получали на ультрамикротоме УМТ-2. Для травления была собрана установка по схеме, предложенной Лукьяновичем с сотр. [12]. Физико-механические свойства образцов определяли как для волокон, так и для тканей, кроме несминаемости, которую определяли только для тканей. Последняя характеристика, как известно, непосредственно связана с эластичностью волокон. Кривые удлинения получали по методу, описанному Балцержиком [13]. Метод состоит в определении изменения длины волокон под постоянной нагрузкой при действии реагента, вызывающего набухание. Для всех волокон приведены данные, полученные в 5%-ном растворе $NaOH$, кроме волокна ВХ, для которого измерения проводили в 8%-ном растворе $NaOH$. После измерения абсолютных значений длины находили величины $l_0 - l_t = \Delta l$ и затем строили кривые зависимости $\Delta l / l_0 \cdot 100 = f(t)$.

Результаты эксперимента и обсуждение

Микроскопические исследования препаратов целлюлозы, модифицированных формальдегидом, показывают, что внешний вид волокна не меняется по сравнению с исходным. Не происходит также какого-либо изменения формы и размеров поперечного сечения. Однако все модифицированные волокна почти полностью перестают набухать и растворяться в кадоксене и четвертичном основании, что указывает на образование поперечных связей.

Фрагменты диспергированных препаратов, подвергнутых модификации, обнаруживают глубокие отличия от необработанных, причем это характерно для всех типов целлюлозных волокон. Нужно подчеркнуть, что модификация в какой-то степени нивелирует структурные различия исходных образцов, хотя специфические особенности надмолекулярной структуры каждого препарата влияют на характер его изменений при модификации.

Для хлопковой целлюлозы продукты фрагментации представляют собой тонкие слои с микрофибриллярной структурой значительной длины [7]. Кордные волокна образуют при диспергировании неоднородные слои; в которых микрофибриллярная структура почти не обнаруживается, и значительное количество бесструктурной массы [14]. Для полинозных волокон более характерна слоистая микрофибриллярная структура, и в этом отношении они более сходны с нативной целлюлозой (особенно волокна типа ВХ и мериль) [8]. У вискозного медноаммиачного шелка слоевая микрофибриллярная структура выражена очень слабо.

После модификации формальдегидом большинство целлюлозных препаратов образует при диспергировании довольно короткие фрагменты с очень неравными зубчатыми краями (щепкообразные частицы). Толщина этих фрагментов, как правило, гораздо больше, чем у необработанных препаратов. Микрофибриллярная структура фрагментов хлопковой целлюлозы резко изменяется; структурные элементы становятся более грубыми, как бы сливаются друг с другом. Эти изменения особенно четко выражены у препарата с привесом 2,6%. Из рис. 1, а ясно видно, что фрагмент состоит из большого числа более тонких слоев, плотно связанных друг с другом. Очевидно, здесь образовалось достаточно большое число поперечных связей между субслоями и даже слоями вторичной стенки, приводящих к увеличению толщины и образованию грубых фрагментов при диспергировании. Для всех таких фрагментов характерны рваные зубчатые края, что никогда не наблюдалось для немодифицированной целлюлозы,

и может быть объяснено повышенной хрупкостью спицых препаратов. В результате при измельчении происходит не распад по естественным плоскостям расщепления между слоями, а разламывание волокна с неравномерным распределением нагрузки, что приводит к образованию фрагментов с зубчатыми краями и мелких удлиненных частиц.

Для препаратов хлопковой целлюлозы с меньшим привесом (0,8%) структура фрагментов еще не имеет таких четко выраженных признаков модификации. Они тоньше, чем у препаратов с привесом 2,6%. Впрочем, увеличение ширины структурных элементов путем связывания их в боковом направлении выражено и в этом случае вполне отчетливо, т. е. количество межфибрillлярных поперечных связей достаточно велико (рис. 1, б).

Характер структурных изменений гидратцеллюлозных волокон, в основном, сходен с теми, которые наблюдаются для природной целлюлозы, хотя, безусловно, нужно еще раз подчеркнуть, что особенности надмолекулярной структуры того или иного препарата отражаются и на структуре модифицированных образцов. Так, для кордных волокон, где слоевая и микрофибрillлярная структуры выражены недостаточно определенно, процессы образования поперечных связей, очевидно, происходят в наименее упорядоченных, бесструктурных областях и в граничной зоне между структурными элементами и бесструктурной массы, сшивая их между собой. В результате, в модифицированных кордах после диспергирования обнаруживается значительно меньше мелких бесструктурных частиц, а фрагменты намного короче и плотнее по сравнению с исходными. В этом случае также характерны неровные зубчатые края фрагментов (рис. 1, в).

Интересно, что по своему эффекту на надмолекулярную структуру и свойства гидратцеллюлозных волокон сшивка сходна с непродолжительным гидролизом, после которого препараты также распадаются на короткие щепкообразные фрагменты. При гидролизе происходит в первую очередь деструкция и удаление цепей из наиболее доступных участков, обеспечивающих достаточно высокую пластическую деформацию волокна до его разрушения. Это приводит к резкому возрастанию хрупкости волокна. Образование поперечных связей, т. е. сшивка цепей, вызывая иммобилизацию доступных участков, влияет аналогичным образом на свойства и поведение волокна при механическом разрушении.

Полинозные волокна, обработанные формальдегидом, также образуют при диспергировании более короткие фрагменты, чем необработанные, но они тоньше и длиннее, если сравнить их с фрагментами других модифицированных волокон (рис. 1, г, д). Это особенно заметно для волокон BX и мериль.

Ранее было показано [11], что полинозные волокна можно приближенно представить в виде системы плотно упакованных слоев с интенсивным межслоевым и межфибрillлярным взаимодействием. Кроме того, волокна BX и мериль содержат большое число субмикроскопических пор диаметром менее 300 Å. Сочетание плотной упаковки структурных элементов и слоев с наличием развитой системы пор приводит к тому, что модификация в значительной степени проходит на внутренней поверхности этих пор, тогда как межслоевая и межфибрillлярная сшивка менее эффективны по сравнению с другими типами волокон. Этот вывод подтверждается образованием большого числа тонких и узких фрагментов при диспергировании волокон BX и мериль. Для волокон, структура которых более сходна со структурой высокопрочного корда (поликот, супер-1), фрагменты хотя и не слишком уплотненные, но все же заметно отличаются от исходных. Из-за плотной упаковки слоев и микрофибрill, затрудняющей сшивку, в продуктах фрагментации полинозных волокон реже наблюдаются щепкообразные частицы с зубчатыми краями.

Наконец, модифицированный вискозный и медноаммиачный шелк образует при измельчении бесформенные фрагменты, заметно плотнее тех,

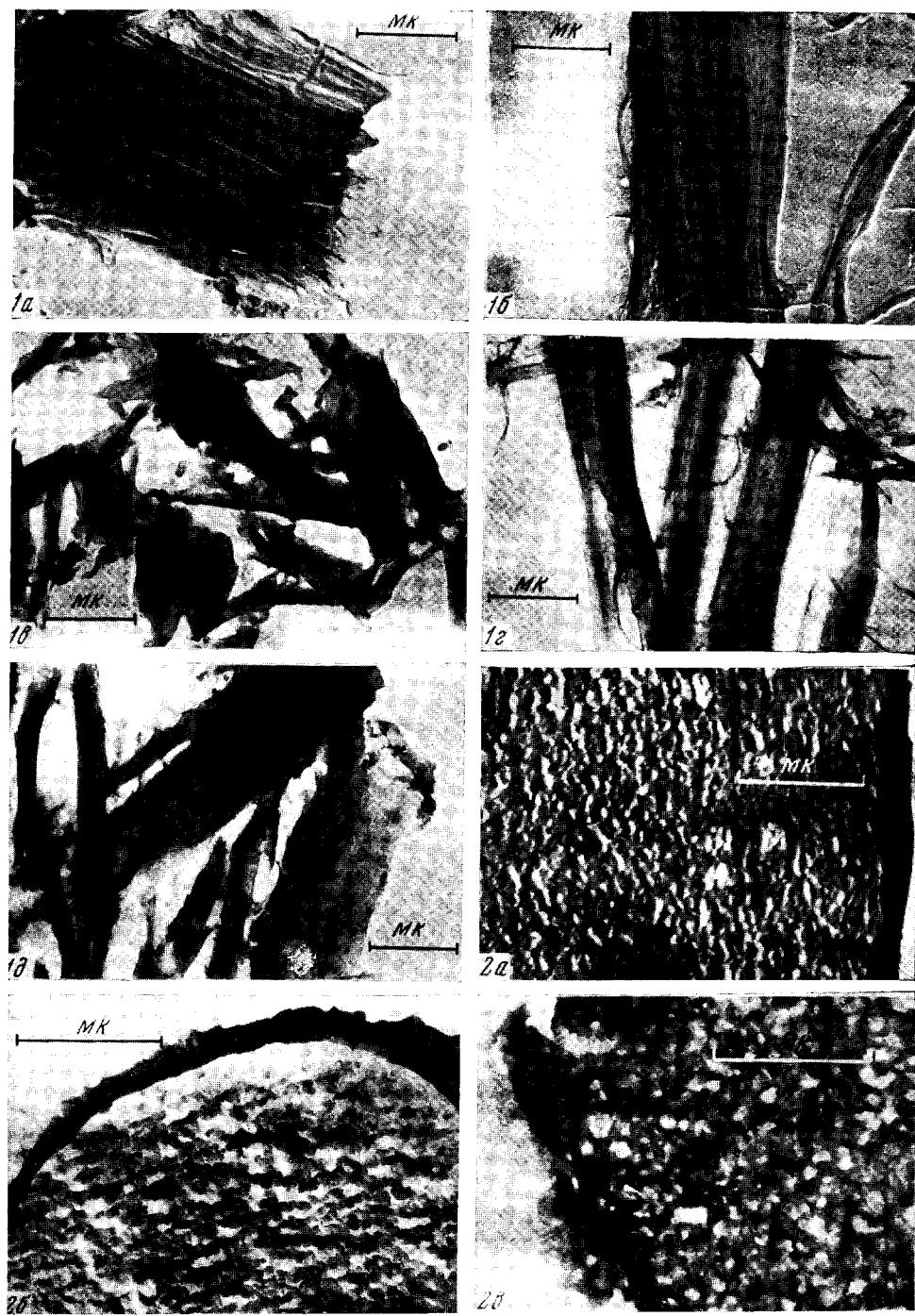


Рис. 1. Фрагменты модифицированных CH_2O целлюлозных препаратов:
а — хлопок, 2,6%; б — хлопок, 0,8%; в — высокопрочный корд; г — мериль; д — поликот

Рис. 2. Ультратонкие срезы модифицированной CH_2O хлопковой целлюлозы:
а — 0,8% привеса; б — 2,6%; в, г — то же, обработанные четвертичным основанием

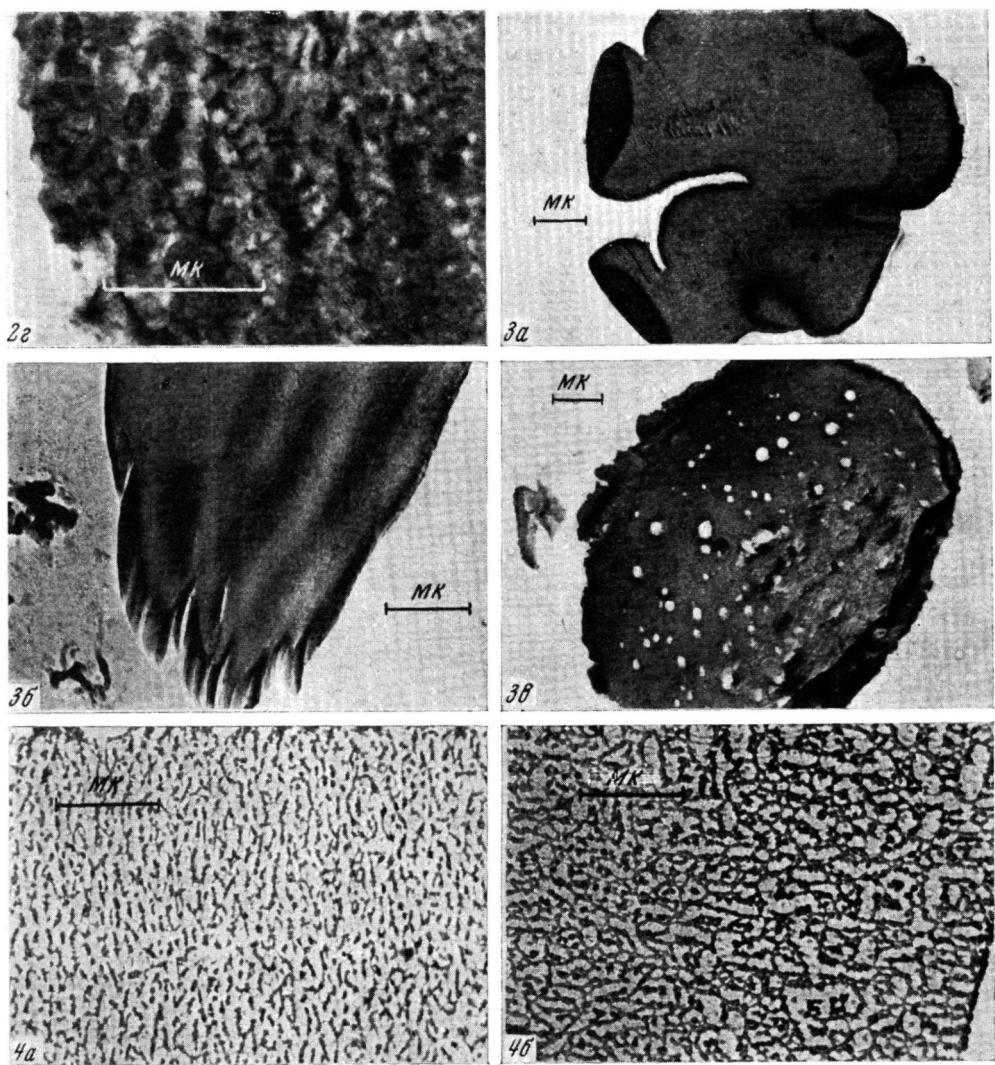


Рис. 3. Ультратонкие срезы модифицированных CH_2O гидратцеллюлозных волокон:

a — вискозный шелк; *b* — мериль; *c* — фабельта (обработан КЭД)

Рис. 4. Ультратонкие срезы гидратцеллюлозных волокон, подвергнутые травлению в газовом разряде:

a — суперкордюра; *b* — то же, модифицированная CH_2O

которые наблюдаются для исходных волокон. В этих препаратах, очевидно, сшивке подвергаются цепи в участках с низкой степенью упорядоченности, составляющих основную часть волокна.

Исследования ультратонких срезов модифицированной хлопковой целлюлозы также позволяют обнаружить существенные структурные изменения после модификации формальдегидом. На срезах необработанного хлопкового волокна обычно наблюдаются структурные элементы (пучки микрофибрилл), видимые «с торца», причем на площади среза в 1 мк^2 число таких элементов достигает 100—120 [10]. У модифицированного формальдегидом (привес 0,8%) препарата диаметр структурных элементов заметно возрастает, а количество их на 1 мк^2 уменьшается до 60—70. Одновременно изменяется форма поперечного сечения структурных элементов; из округлых они становятся эллипсоидальными (рис. 2, а). С увеличением привеса до 2,6% диаметр структурных элементов еще более возрастает, тогда как их число на 1 мк^2 падает до 20—30 (рис. 2, б). Для модифицированных препаратов характерна гораздо большая неоднородность структурных элементов по диаметру и форме сечения по сравнению с исходными.

Все наблюдаемые изменения обусловлены, очевидно, образованием поперечных связей между микрофибрillами, что приводит к существенному увеличению диаметра фибрillлярных пучков. Эллипсоидальную форму структурных элементов в спицах препаратах можно объяснить тем, что короткие метиленовые мостики более эффективны и легче образуются в боковом, перпендикулярном к длинной оси микрофибрill направлении в пределах одного и того же субслоя, чем между структурными элементами в соседних субслоях. Поэтому «торцы» структурных образований более узкие в направлении радиуса волокна и вытянутые в тангенциальном направлении.

Обработка срезов модифицированной хлопковой целлюлозы растворителями не вызывает существенных изменений размеров и форм срезов. Однако на их поверхности выявляются многочисленные углубления и даже отверстия различного диаметра (от 0,05 до 0,3 мк) как результат травления и растворения части целлюлозы, недостаточно или совершенно не сшитой (рис. 2, в). Равномерность распределения отверстий по поверхности среза свидетельствует об однородной модификации волокна по объему даже при малых привесах. С ростом привеса выше 2%, даже после длительной обработки растворителем, наблюдается лишь слабое травление и набухание, но отверстий не образуется (рис. 2, г). Высокая эффективность сшивки в данном случае подтверждается данными исследования диспергированных препаратов.

Участки, подвергающиеся травлению, представляют собой сечение внутренних областей фибрillлярных образований, точнее их наиболее плотных участков, которые благодаря малой доступности модифицированы менее интенсивно по сравнению с другими областями волокна.

Из-за недостаточно четкой дифференциации структурных элементов гидратцеллюлозных волокон их поперечные срезы выглядят гладкими и бесструктурными. Поэтому трудно наблюдать на таких срезах увеличение размеров структурных образований после модификации. Характерной деталью срезов модифицированных гидратцеллюлозных волокон является появление мелких параллельных трещин. По-видимому, это связано с наличием сильных внутренних напряжений в спицах препаратах (рис. 3, а). Очень характерны продольные срезы модифицированных формальдегидом волокон; они обладают зубчатыми концами, сходными с концами фрагментов, что обусловлено, очевидно, той же причиной, т. е. повышенной хрупкостью препаратов (рис. 3, б). На продольных срезах удается также наблюдать укрупнение структур, расположенных вдоль оси волокна. Указанные структурные особенности продольных срезов характерны только для препаратов, содержащих поперечные связи, и не наблюдаются при других модификациях целлюлозы (прививка, этерификация).

Модифицированные формальдегидом гидратцеллюлозные волокна как в виде срезов, так и фрагментов очень устойчивы к действию растворителей и практически не набухают (рис. 3, в).

Обработка волокон реагентами, вызывающими набухание до получения срезов, также не вызывает каких-либо изменений структуры модифицированных волокон. Это свидетельствует о высокой эффективности сшивки формальдегидом и ее однородности по объему волокна.

Исходя из количества связанного формальдегида, можно примерно оценить число поперечных связей в различных препаратах. При этом, естественно, делается ряд допущений, а именно: 1) поперечная связь представляет собой мономерный метиленовый мостик; 2) равновероятно образование интра- и интермолекулярных связей; 3) формальдегид не образует нерастворимых или связанных с целлюлозой продуктов полимеризации.

Расчеты дают следующие значения числа глюкозных остатков, на которые приходится одна поперечная связь: хлопок (привес 0,8%) — 9,2; хлопок (привес 2,6%) — 2,8%; вискозный шелк — 1,0; кордные волокна — 2,5; шелкоизные — 2—2,6. Концентрация поперечных связей, как видно из этих результатов, достаточно высокая даже для привеса 0,8%. Во всяком случае, она превышает в несколько раз ту, которая необходима для перевода полимера в полностью нерастворимое состояние [15]. Следует напомнить, что несмотря на полную потерю растворимости волокон в макромасштабах, в нем остаются участки, которые модифицированы недостаточно эффективно, о чем свидетельствуют результаты исследования ультратонких срезов, обработанных растворителем. Таким образом, реальное число поперечных связей должно быть намного меньше рассчитанного. Это может быть обусловлено образованием полиметиленовых поперечных связей, а также простым присоединением формальдегида с образованием метиленовых эфиров.

Гидролизуемость модифицированных формальдегидом целлюлозных препаратов резко падает. В случае искусственных волокон не удается выделить «плотные участки» целлюлозных микрофибрилл. Хлопковая целлюлоза с привесом 0,8% гидролизуется с трудом, и плотные участки, несколько короче обычного, что подтверждает предположение о возможности модификации в граничной зоне между наиболее плотными и рыхлыми областями микрофибрилл.

Дополнительная информация о структуре модифицированных формальдегидом целлюлозных препаратов была получена при помощи метода травления в безэлектродном газовом разряде. На рис. 4 показаны продольные срезы некоторых необработанных и модифицированных образцов, подвергнутых травлению в одинаковых условиях. Картина травленых срезов необработанного волокна представляет собой совокупность мелких частиц неправильной формы, как правило, изолированных друг от друга. Поскольку предполагается, что травление целлюлозы начинается с самых доступных участков, которые окисляются в первую очередь, то можно наблюдать частицы считать наиболее плотными и устойчивыми к окислению. Нужно учитывать, что толщина среза превышает толщину субслоя (одной микрофибриллы), и мы наблюдаем суммарную картину травления, являющуюся результатом наложения нескольких субслоев. Кроме того, вряд ли можно настолько точно регулировать условия травления с тем, чтобы оно прошло только в доступных участках, совершенно не затронув плотные.

После модификации картина травления срезов существенно меняется. Вместо дискретных мелких частиц наблюдается сетчатая структура в виде системы участков, связанных между собой. Модификация проходит более интенсивно в доступных участках и повышает их устойчивость, приближаясь в этом смысле к плотным участкам. В результате интенсивность травления существенно снижается и сохраняется связь между отдельны-

ми участками среза. Обращает внимание тот факт, что в модифицированных препаратах неразрушенные участки заметно больше, чем в необработанных. Существенно также, что травление происходит равномерно по всей площади среза. Это подтверждает вывод о достаточно однородном распределении поперечных связей в волокне, учитывая, безусловно, его структурную микрогетерогенность.

Представляет интерес сравнить наблюдаемые структурные изменения при модификации формальдегидом с характером изменений некоторых физико-механических характеристик целлюлозных материалов (таблица).

Некоторые физико-механические характеристики целлюлозных волокон до и после модификации формальдегидом

Образцы	Прочность		Удлинение		Несминаемость ткани (угол разгибаия, градусы)
	волокна, кг/м	ткани, кГ	волокна, м/м	ткани, м/м	
А. Необработанные					
Хлопок	24,5	24,4	7,0	5,5	145
Полинозное волокно типа ВХ	45,0	31,8	8,0	4,0	153
Полинозное волокно стандартное	38,3	21,3	11,4	3,0	137
Корд упрочненный	36,0	—	12,0	—	—
Корд серийный	32,4	—	10,0	—	—
Шелк вискозный	17,8	16,8	21,9	7,0	102
Б. Модифицированные					
Хлопок (0,8%)	14,5	15,7	4,5	3,0	220
Хлопок (2,6%)	11,7	10,0	2,8	2,5	306
Полинозное волокно типа ВХ	38,5	24,7	7,0	3,5	245
Полинозное волокно стандартное	30,2	12,0	5,4	2,0	265
Корд упрочненный	29,7	—	7,5	—	—
Корд серийный	25,0	—	9,4	—	—
Шелк вискозный	20,6	11,2	12	5,0	152

Из таблицы видно, что модификация приводит к резкому повышению несминаемости образцов, особенно заметному для хлопкового волокна с привесом 2,6% (более чем в 2 раза по сравнению с исходным). Даже для образца с небольшим привесом (0,8%) угол разгибаия увеличивается на 75°. Одновременно наблюдается существенное снижение прочности (до 40% от исходной величины) и удлинения. Такая высокая эффективность поперечных связей, очевидно, обусловлена специфическими особенностями надмолекулярной структуры хлопковой целлюлозы и характером ее изменений при спшивке. Образование поперечных связей между слоями и субслоями вторичной стенки, взаимное перемещение которых играет решающую роль при деформации волокна, а также между микрофибрillами внутри указанных структурных элементов, приводит к их иммобилизации. В результате при деформации волокна возможность взаимного перемещения структурных элементов крайне ограничена, что вызывает падение удлинения и рост несминаемости. Отмеченная выше неравномерность распределения нагрузки при механической деструкции, повышенная хрупкость и образование поперечных связей между слоями приводят к наблюдаемым электронно-микроскопическим структурам в виде плотных щепкообразных фрагментов, состоящих из нескольких сшитых между собой слоев. Эффективность спшивки хлопковой целлюлозы обеспечивается высокой взаимной ориентацией элементов структуры, низким содержанием структурно-неорганизованной целлюлозы, а также высоким молеку-

лярным весом. Большую роль играет значительная протяженность структурных элементов в хлопке по сравнению с другими волокнами, что также повышает эффективность сшивки.

Введение дополнительных связей при увеличении привеса приводит к сшивке цепей внутри микрофибрилл, что увеличивает их упругость и вызывает дополнительный рост несминаемости. Некоторые различия в физико-механических характеристиках волокон и тканей обусловлены, очевидно, влиянием структуры ткани, а также изменением свойств волокон при переработке в пряжу.

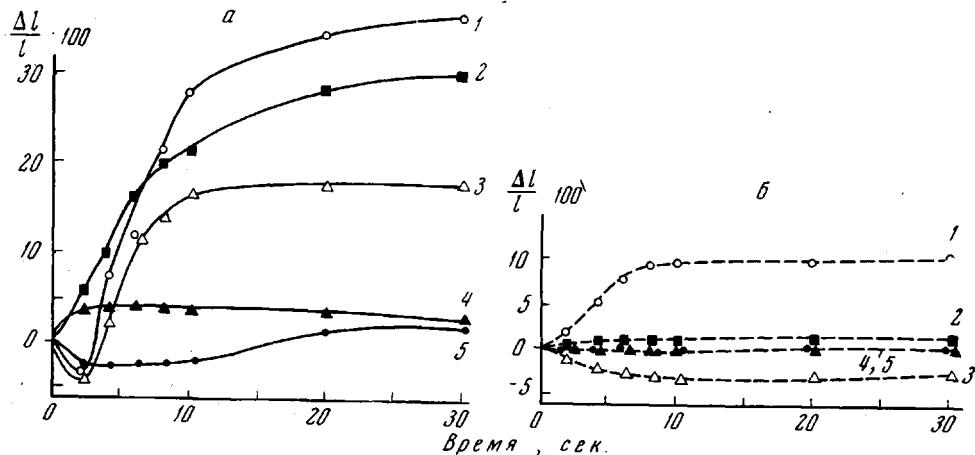


Рис. 5. Кривые удлинения волокон в щелочи при постоянной нагрузке:
 а — необработанные волокна; б — модифицированные CH_2O : 1 — серийный корд; 2 — вискозный шелк; 3 — корд Супер-Супер; 4 — торамон; 5 — ВХ

Для полинозных волокон, несмотря на высокие привесы (порядка 3%), увеличение несминаемости, так же как и падение прочности, происходит в меньшей степени. Это в первую очередь характерно для волокон типа ВХ. Полученные результаты хорошо согласуются с электронно-микроскопическими данными для указанных волокон, обнаруживающими менее заметные структурные изменения по сравнению с другими гидрат-целлюлозными волокнами. Более ясно выраженному изменению структуры полинозных волокон обычного типа соответствует значительное падение прочности и повышение несминаемости.

Примерно те же закономерности наблюдаются и для кордных волокон, т. е. заметное снижение удлинения с потерей прочности.

Интересно, что прочность вискозного шелка (штапеля) не только не снижается после модификации, но наоборот, возрастает примерно на 15%, что сопровождается снижением удлинения почти в 2 раза. Такое поведение обусловлено низкой ориентацией волокна, большим содержанием бесструктурного вещества и низким молекулярным весом. Сшивка шелка приводит к увеличению эффективной длины цепей, структурированию неупорядоченных областей и усилиению в них межмолекулярного взаимодействия. В результате прочность волокна несколько возрастает, а удлинение снижается. Однако несминаемость, несмотря на очень высокий привес (4%), увеличивается незначительно, поскольку малое содержание структурно-организованной целлюлозы и низкая степень ориентации делают сшивку неэффективной.

Таким образом, сравнивая характер изменений структуры и свойств природных и гидратцеллюлозных волокон при модификации, можно сделать вывод, что природные волокна претерпевают более глубокие изменения при меньшем числе поперечных связей, обусловленные спецификой их надмолекулярной структуры — развитой системой высокоориентиро-

ванных структурных элементов, обладающих четкой индивидуализацией. По мере уменьшения индивидуализации элементов структуры и увеличения содержания бесструктурного вещества, сшивка, с точки зрения повышения несминаемости, становится менее эффективной. В слабо ориентированных волокнах с низким содержанием структурно-организованной целлюлозы поперечные связи как бы дополняют недостаточно развитую систему межмолекулярных водородных связей, что приводит к повышению прочности.

Определения изменений длины волокон (рис. 5) при постоянной нагрузке дают аналогичные результаты. До модификации волокна обнаруживаются в 5% щелочи заметное удлинение, достигающее некоторой предельной величины. Наиболее значительным является удлинение кордных волокон и вискозного шелка. После сшивки удлинение большинства волокон становится равным нулю, а корда и вискозного шелка заметно снижается, что связано с изменением подвижности структурных элементов при образовании поперечных связей. Некоторые количественные различия в поведении волокон при деформации в щелочи и в обычных условиях испытаний обусловлены, по-видимому, изменением поперечной упорядоченности и структурной реорганизацией при мерсеризации.

Выводы

1. Исследование надмолекулярной структуры различных целлюлозных препаратов, модифицированных формальдегидом, показало, что такая модификация вызывает глубокие структурные изменения, выражющиеся в увеличении размеров и изменении формы структурных элементов. В нативной целлюлозе происходит увеличение толщины слоев и возрастание диаметра фибриллярных пучков благодаря сшивке составляющих их микрофибрилл между собой. Для гидратцеллюлозных волокон характерно образование поперечных связей между различными формами молекулярного упорядочения и бесструктурным веществом. Наименее отчетливо структурные изменения выражены у полинозных волокон, что объясняется специфическими особенностями их надмолекулярной структуры.

2. При малой степени модификации процесс сшивки происходит главным образом между микрофибриллами, тогда как дальнейшая модификация приводит к эффективной сшивке слоев. Образование поперечных связей происходит в среднем достаточно однородно по объему волокна, без какой-либо преимущественной локализации сшивок, в результате чего волокно теряет растворимость. В то же время имеются микроучастки, равномерно распределенные в волокнах и интенсивно растворяющиеся при действии соответствующих реагентов, в которых концентрация поперечных связей существенно ниже по сравнению с другими областями.

3. Наблюдается достаточно удовлетворительное соответствие между наблюдаемой электронно-микроскопическими методами надмолекулярной структурой различных волокон, ее изменениями при модификации и соответствующими изменениями ряда физико-механических показателей (прочность, удлинение, несминаемость).

Научно-исследовательский институт химии
и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
20 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. S. O'Brien, W. van Loo, Text. Res. J., 31, 276, 1961.
2. R. Wagner, E. Pacsu, Text. Res. J., 22, 12, 1952.
3. J. Guthrie, Text. Res. J., 29, 834, 1959.
4. D. Rowland, E. Cousins, D. Mitcham, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3869, 1965.
5. A. Moore, J. Carr, Proc. 5-th International Congr. Electron. Microscopy. Phil. 1962, p. 6.

6. S. Rowland, M. Rollins, J. de Gruy, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 1763, 1966.
7. X. У. Усманов, Г. В. Никонович, Электронная микроскопия целлюлозы, Изд-во АН УзССР, Ташкент, 1962.
8. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Х. У. Усманов, Химич. волокна, 1965, № 3, 46.
9. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Н. Д. Бурханова, Х. У. Усманов, Химич. волокна, 1965, № 5, 54.
10. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Х. Дусмухамедов, Т. Г. Гафуров, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., **8**, 2069, 1966.
11. Г. В. Никонович, Н. Д. Бурханова, С. А. Леонтьева, Х. У. Усманов, Cell. Chem. a. Technol., 1967, № 2, 171.
12. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
13. E. Balzerzyk, K. Nempl, T. Niwinska, Polymer, **10**, 256, 1965.
14. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Н. Д. Бурханова, Х. У. Усманов, Тезисы докл. 5-го Всесоюзного совещания по электронной микроскопии, Сумы, 1965.
15. J. Gardon, R. Steele, Text. Res., J. **31**, 160, 1961.

STUDYING OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF DIFFERENT CELLULOSE SAMPLES MODIFIED WITH FORMALDEHYDE

G. V. Nikonovich, S. A. Leont'eva, Kh. U. Usmanov

Summary

Supermolecular structure of some cellulose samples (native cellulose, hydrate cellulose fibers) modified with formaldehyde had been studied by different electron microscopic techniques. Modification causes considerable change of dimension and size of structural elements. In native cellulose increase of thickness of layers and fibrilles occurs. In artificial fibers crosslinking takes place between strucriless substance and ordered forms. Structural changes in polynotic fibers are less articulate due to their specific supermolecular structure. Studying of ultrathin cross-sections treated with solvents and also in gas discharge prove sufficient homogeneity of modification. Besides with deeply modified regions there are ones with low concentrations of cross-links both being uniformly distributed in fiber. Structural study correlates with data on physico-mechanical properties of the modified cellulose samples.
