

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Юлдашев, У. М. Муратова, Докл. АН УзССР, 1966, № 1, 42.
2. А. Юлдашев, У. М. Муратова, М. А. Аскarov, Высокомолек. соед., 7, 1923, 1965.
3. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд-во АН СССР, 1952.
4. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 29.
5. А. И. Поляков, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 3, 1027, 1961.
6. А. И. Поляков, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 70.
7. Т. В. Владимирова, Л. С. Гальбрайх, Х. С. Пекер, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 786, 1965.
8. А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 5, 11, 1963.
9. Н. Холмурадов, Ю. С. Козлова, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 439, 1965.
10. З. А. Роговин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 154, 1962.
11. А. Н. Пудовик, М. М. Фролова, Ж. общ. химии, 22, 2052, 1952.
12. Т. С. Myers, S. Preis, E. V. Jensen, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4172, 1954.

УДК 678.7:537.533.35

## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СТУДНЕЙ

*М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков*

Превращение раствора в студень связано со структурными изменениями. Однако проследить экспериментально эти изменения чрезвычайно сложно из-за методических трудностей. По-видимому, этим объясняется тот факт, что в обширной литературе, посвященной изучению студней, имеются очень ограниченные сведения, касающиеся прямого электронно-микроскопического наблюдения их структуры [1, 2]. В то же время исследования в этом направлении представляют не только теоретический, но и практический интерес.

В данной работе, проводившейся в связи с изучением механизма формирования искусственных волокон, сделана попытка найти по возможности простые приемы электронно-микроскопического наблюдения структуры некоторых полимерных студней.

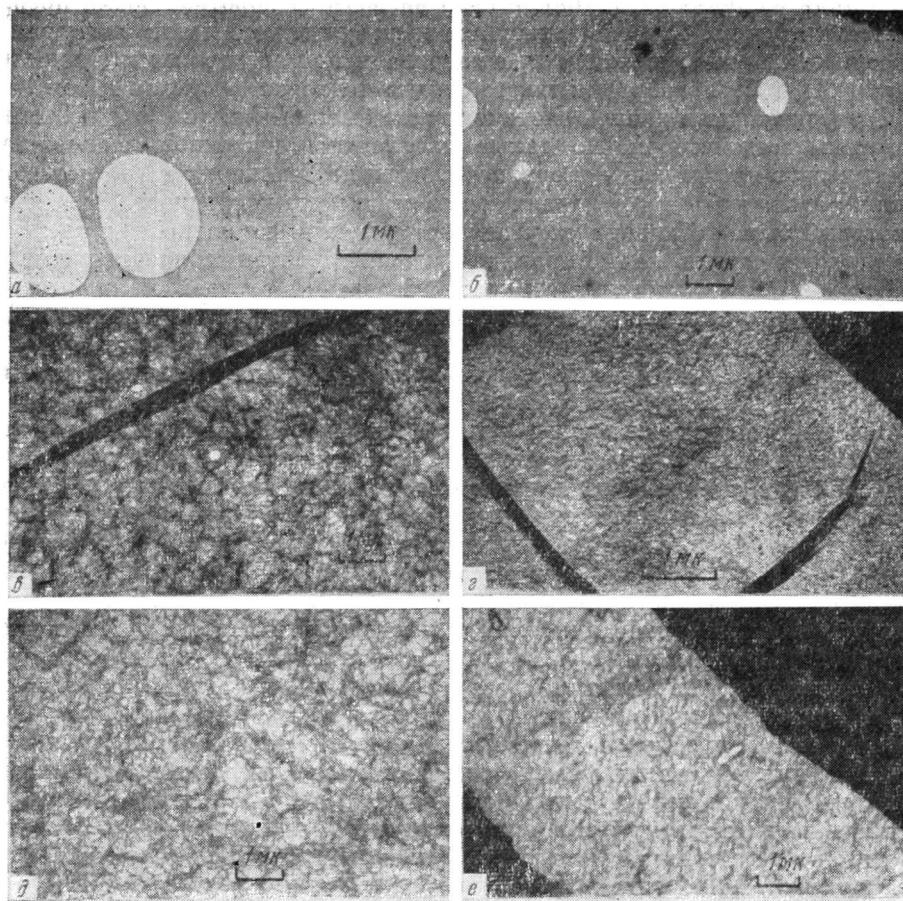
### **Экспериментальные данные и их обсуждение**

В качестве объектов исследования были взяты 3—8%-ные студни ацетата целлюлозы, содержащей 53—55% связанной уксусной кислоты в бензиловом спирте и 2—3% студни ксантогената целлюлозы в разбавленной щелочи (вискозные студни).

Чтобы избежать артефактов, которые могут возникнуть при получении сколов с объектов в виде студня, получали тончайшие слои студней, пригодные для электронно-микроскопического исследования, путем растекания и застудневания капли полимерного раствора на поверхности различных жидкостей. Выбор жидкости и всех условий препарирования определялся особенностями застудневания каждой из указанных систем.

Известно, что ацетат целлюлозы при нагревании (температура 50° и выше) в бензиловом спирте образует гомогенный раствор, который при охлаждении превращается в студень. Если каплю горячего раствора аце-

тата целлюлозы в бензиловом спирте нанести на поверхность бидистиллированной воды, насыщенной бензиловым спиртом, имеющей комнатную температуру, то капля растекается, образуется тончайший жидкий слой раствора, который через несколько минут застудневает. Полученный студень вылавливали на электролитические сетки и просматривали в электронном микроскопе УЭМВ-100 и УЭМВ-100Б, конструкция которого позволяет



Электронно-микроскопические фотографии студней ацетата целлюлозы в бензиловом спирте, полученные без газовой камеры (а) и в газовой камере (б); студни ксантогената целлюлозы, полученные на поверхности глицерина при  $70^{\circ}$  (в) и при комнатной температуре в присутствии уксусной кислоты (г); полученные на поверхности 15%-ной серной кислоты без газовой камеры (д) и в газовой камере (е)

сохранять растворитель в студне при просмотре. Для сохранения растворителя в объекте в указанном микроскопе служит так называемая газовая микрокамера. Метод газовой микрокамеры был разработан и применен при исследовании влажных биологических объектов Стояновой и сотр. [3]. В газовой микрокамере в момент просмотра объекта можно оставлять давление воздуха до 1 атм, однако практически работают при меньших остаточных давлениях, чтобы избежать больших потерь в контрастности изображения объекта, а также из-за опасности разрыва формваровых пленок, которые являются стенками камеры. В момент наблюдения мы поддерживали давление 150 мм рт. ст., что давало возможность сохранить в объекте такой труднолетучий растворитель, как бензиловый спирт (упругость пара бензилового спирта при  $25^{\circ}$  составляет 0,6 мм рт. ст.).

Студень, полученный по вышеописанной методике, представлял электронно-микроскопически гомогенную систему без видимой структуры (рисунок, а, б).

Иную картину мы наблюдали в случае студней вискозы. При нагревании вискозы растворимость ксантогената целлюлозы понижается [4] и при температуре 70° и выше вискоза застудневает. С учетом этого факта каплю разбавленной вискозы наносили на поверхность глицерина, нагретого до 70°. Капля растекается, и тонкий слой вискозы за короткое время превращается в студень. Студень вылавливали на сетки, отмывали глицерин и тиосоли этиловым спиртом и просматривали под электронным микроскопом УЭМВ-100. Фотография такого студня приведена на рисунке, в.

Застудневание в данной системе может быть вызвано не только температурным воздействием, но также частичным омылением ксантогената целлюлозы в кислой среде и одновременным изменением состава растворителя. Учитывая это, мы получали серию студней на поверхности глицерина, в который была добавлена уксусная кислота, при комнатной температуре. Фотография студня, полученного в указанных условиях, представлена на рисунке, г. Оба варианта методики приготовления студней не исключают возможности их быстрого обезвоживания в процессе препарирования. Поэтому для сравнения были получены тончайшие слои вискозного студня на поверхности водной 15%-ной серной кислоты и просмотрены как под микроскопом УЭМВ-100, так и УЭМВ-100Б (рисунок, д и е). Следует обратить внимание на то, что вискозный студень содержит более 90 вес.% воды — сравнительно летучего растворителя. Поэтому в этом случае при работе с газовой микрокамерой были приняты дополнительные меры предосторожности против высыхания студня: в газовую микрокамеру в непосредственной близости от студня помещали кусочек полимера, набухшего в воде.

На рисунке, в — е видно, что вискозные студни, полученные в различных условиях застудневания, имеют гетерогенный характер, в том числе и студни, просмотренные в условиях газовой микрокамеры. Вопрос о строении студней продолжает оставаться дискуссионным [5]. Не лишено основания представление о студнях как о двухфазных системах, в которых процесс слияния микроучастков фаз заторможен из-за высокой вязкости одной из них. «Остовом» в такой системе является высококонцентрированная по полимеру фаза, а между элементами этого непрерывного остова заключены участки низкоконцентрированной по полимеру фазы, близкой по составу к чистому растворителю. Размеры элементов образующихся фаз изменяются в достаточно широких пределах, причем нижний предел может быть близким к размерам флюктуационных образований, и тогда такие студни можно условно рассматривать как однофазные системы. По-видимому, для студней ацетата целлюлозы в бензиловом спирте характерен именно такой, близкой к предельному, случай. Действительно, образование подобных студней сопровождается появлением лишь относительно слабой опалесценции в видимом свете, что свидетельствует о малой рассеивающей способности возникающей гетерогенной системы и соответственно о малых размерах элементов фаз. Только при продолжительном хранении ацетат-целлюлозных студней гетерогенность их проявляется в виде медленного отделения синеретической жидкости.

С другой стороны, в студнях ксантогената целлюлозы (вискозы), особенно если под действием кислой среды подложки, на которой растекается застудневающий раствор, произошло частичное омыление тиокарбоновых групп и соответственно существенно понизилась совместимость полимера и растворителя, протекает более энергичный процесс фазового разделения, и гетерогенность системы проявляется более отчетливо. В этом случае размеры микроучастков фаз оказываются лежащими за пределами размеров флюктуационных изменений концентрации, и электронно-микроскопическая картина демонстрирует гетерогенность системы.

Не исключено также и предположение о том, что во всех случаях размеры первичных элементов, возникающих при застудневании фаз, очень малы и близки к предельным размерам, которые не могут быть отчетливо разрешены в электронном микроскопе, особенно при учете малых электронных плотностей изучаемых полимеров. Но естественно появляющиеся из-за быстрого протекания фазовых превращений большие внутренние напряжения в концентрированной (практически нетекущей) фазе в ряде случаев, особенно для жесткоцепных полимеров в «плохих» растворителях, не успевают отрелаксировать, что приводит к локальному разрушению элементов остова студня и к частичному слиянию участков низкоконцентрированной фазы. Это явление можно было бы назвать скрытым или внутренним синерезисом. В результате этого система приобретает такую степень гетерогенности, которая отчетливо наблюдается при электронно-микроскопическом исследовании. В тех случаях, когда разрушение элементов остова студня оказывается очень значительным, можно констатировать внешние процессы синерезиса с «усадкой» студня по объему. При таком синерезисе наблюдается резкое помутнение студня, вызываемое образованием больших по размеру участков отделяющейся фазы.

Продолжение описанного в настоящей работе электронно-микроскопического исследования студнеобразования может, по-видимому, дать дополнительные сведения о механизме этого процесса.

Авторы выражают благодарность И. Г. Стояновой за постоянный интерес к работе и участие в обсуждении результатов.

### Выводы

1. При помощи электронно-микроскопического метода изучены ацетатцеллюлозные и ксантогенатцеллюлозные студни. Для исследования указанных полимерных систем с целью сохранения в них растворителя в момент наблюдения использован электронный микроскоп УЭМБ-100Б с газовой микрокамерой.

2. Исследованные студни в зависимости от условий их образования показывают при электронно-микроскопическом наблюдении как внешне гомогенное, так и отчетливо гетерогенное строение. Дано объяснение полученных данных на основе гипотезы о студнях как системах с незавершенным фазовым расслоением.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
28 III 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. Рапопорт-Молодцова, Т. А. Богаевская, Т. А. Корецкая, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 155, 1171, 1964.
2. В. А. Евтушенко, Г. В. Барфоломеева, Высокомолек. соед., 5, 1867, 1963; Коллоидн. ж., 28, 504, 1966.
3. И. Г. Стоянова, Изв. АН СССР, серия физич., 23, 490, 1959; 25, 701, 1961; И. Г. Стоянова, Г. А. Михайловский, Биофизика, 4, 483, 1959.
4. С. П. Папков, З. В. Уханова, Химич. волокна, 1966, № 2, 45.
5. С. П. Папков, Диссертация, 1966.