

(\bar{R}^2 / M_w) для них остаются постоянными в довольно широком диапазоне степеней превращения (рис. 1, кривые 4 и 5). Такой характер изменения характеристической вязкости может быть обусловлен тем, что молекулярный вес и размеры частиц увеличиваются с сохранением подобия их формы. Следует также отметить, что даже при $\sim 93\%$ превращения весовая доля золь-фракции составляет $\sim 58\%$ (см. таблицу). Было также замечено, что при получении золь-фракций в этих диапазонах степеней превращения путем экстракции образцов нерастворимая часть получается в виде отдельных микроблоков, а не сплошного сетчатого каркаса. Все эти факты свидетельствуют о том, что полностью спищый продукт получается в основном на последних стадиях отверждения и состоит из отдельных микроблоков, связанных редкими химическими связями, что подтверждается данными электронной микроскопии [2].

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают, что процесс образования сетчатого продукта на основе олигомеров существенным образом отличается от аналогичного для мономерных систем. Процесс формирования сетки происходит неравномерно, полностью спищый полимер получается в основном на последних стадиях отверждения и состоит из отдельных микроблоков, связанных редкими химическими связями.

Выводы

1. Изучено изменение молекулярных весов, молекулярно-весового распределения, характеристической вязкости и размеров макромолекул продуктов реакции макродиизоцианата на основе полипропиленгликоля с $M = 2000$ и $4,4'$ -дифенилметандиизоцианата с trimетилолпропаном как до точки геля, так и золь-фракций.

2. На основе полученных данных сделан вывод о том, что формирование монолитной полиуретановой сетки происходит из «сетчатых» микроблоков, спивающихся между собой химическими связями.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
20 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, В. К. Ивашенко, А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A11, 601, 1969.
2. Т. Э. Липатова, В. К. Ивашенко, Л. И. Безрук, Докл. АН СССР, 178, 1116, 1968.

УДК 66.095:678.01

О МЕМБРАНЕ УЛЬТРАТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

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

Одной из главных стадий формования волокон по мокрому методу, как известно, является выделение полимера из раствора путем введения нерастворителя. При этом однофазный прядильный раствор превращается в двухфазную систему, состоящую из низкоконцентрированной фазы, которая отделяется в результате синерезиса, и высококонцентрированной, образующей непрерывный остов.

Процесс фазового перехода от раствора к осажденному полимеру происходит во времени и неодновременно по всему сечению волокна, в результате чего образуется хорошо известная слоистость волокна. Среди

этих слоев особую роль играет первый слой, возникающий непосредственно на границе раздела прядильного раствора и осадительной ванны. Этот слой, называемый кутикулой [1] или первичной мембраной [2], регулирует процесс диффузии осадителя в волокно и синеретической жидкости из волокна в ванну и оказывает, очевидно, существенное влияние на формирование всей структуры коагулирующей нити. Поэтому изучение физических параметров (толщина, плотность и др.), закономерностей в изменении этих параметров в зависимости от конкретных условий формования, а также собственной структуры первичной мембранны, представляет несомненный интерес. Однако данных такого рода имеется мало.

В этой работе приведены некоторые сведения, относящиеся к электронно-микроскопическому наблюдению ультратонких пленок, имеющих первичную мембрану.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Объектами исследования служили ультратонкие пленки, полученные из 2%-ного раствора диацетата целлюлозы (54,8% связанный уксусной кислоты, мол. вес 87 000) в уксусной кислоте и из вискозы (содержание α-целлюлозы 0,3–2%). Пленки получали путем растекания капли раствора полимера на поверхности осадителя [3].

В результате диффузии «нерасторовителя» и распада однофазного раствора на две фазы тонкий жидкий слой раствора на поверхности осадителя превращается в пленку, которую вылавливали на опорные электролитические сетки (без подложки) и изучали под электронным микроскопом УЭМБ-100. Фотографии сделаны с объектом, оттененным хромом.

На рис. 1, а (см. вклейку к стр. 141) приведена фотография пленки из диацетата целлюлозы, полученной при использовании осадителя, состоящего из 35% уксусной кислоты и 65% воды. Фотография демонстрирует два слоя, каждый из которых имеет свои морфологические особенности. Нижний слой, очень тонкий, мелкопористый, собственная структура которого не разрешается, является первичной мембраной. На ней располагается второй слой, имеющий сетчатую структуру с крупными ячейками.

Двухслойную структуру пленки аналогичного типа мы наблюдали, получая пленки с использованием осадительных смесей, содержащих 20, 25, 30% уксусной кислоты. При содержании уксусной кислоты 40% в осадителе образуется также двухслойная пленка, но несколько отличающаяся по своей морфологии (рис. 1, б). На первичной мемbrane в виде отдельных «островов» располагаются глобулярные образования. Появление такой картины становится понятным, если учесть, что при высоком содержании растворителя в осадителе возникающая двухфазная система содержит в качестве основной фазы набухший полимер относительно низкой концентрации. Эта фаза легко разрушается под действием напряжений и элементы ее, имея достаточную подвижность и пластичность, превращаются в глобулярные образования.

Важно, по-видимому, обратить внимание на то обстоятельство, что в этом случае в отличие от случая, представленного на рис. 1, а, нарушена непрерывность второго слоя и благодаря этому особенно отчетливо видно, что элементы этого слоя расположены на тонкой плотной мемbrane.

Следует заметить, что присутствие мембранны легко обнаруживается электронно-микроскопически на пленках, сформованных на поверхности осадительных композиций, содержащих достаточно большое количество растворителя (от 20% и выше). Такие условия формования, когда в осадительную ванну введены добавки растворителя, принято считать «мягкими». По данным Гребе и Манна, чем мягче условия формования (чем больше растворителя в осадителе), тем тоньше, но плотнее первичная мембрана [2]. Вероятно поэтому становится возможным зафиксировать электронно-микроскопически наличие первичной мембранны даже на ультратонких пленках.

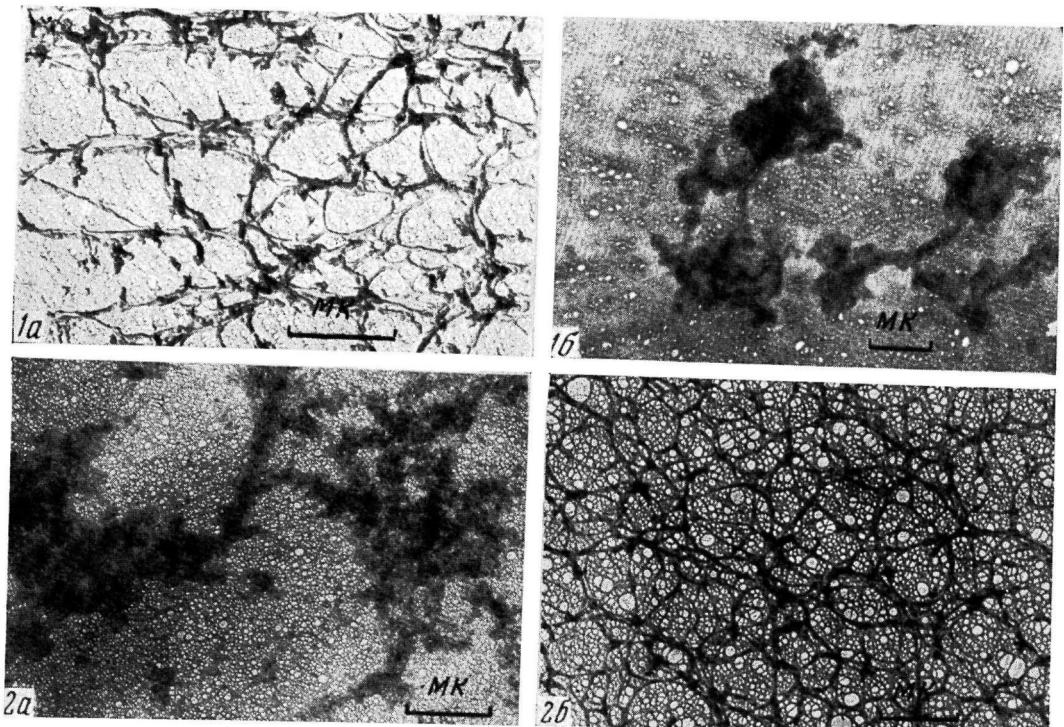


Рис. 1. Пленка диацетата целлюлозы, полученная на поверхности смеси вода — уксусная кислота: *а* — 35 и *б* — 40% уксусной кислоты

Рис. 2. Пленка, полученная из вискозы на смеси вода — серная кислота (*а*) и вода — серная кислота — сульфат цинка (*б*)

В случае вискозных пленок первичная мембрана хорошо просматривается в электронном микроскопе, если пленку получают на поверхности 1—3%-ных растворов серной кислоты (рис. 2, а), или воды, содержащей небольшие добавки серной кислоты (до 3%) и сульфата цинка (порядка 0,01%) (рис. 2, б). Очевидно, указанные условия получения пленок соответствуют «мягким» условиям.

Как видно из рис. 2, элементы второго слоя, подобно пленкам из диацетата целлюлозы, могут иметь различную морфологию, которая зависит от состава, реологических свойств высококонцентрированной полимерной фазы, а также усадочных явлений при синерезисе. Относительно структуры первичной мембранны делать какие-либо заключения не представляется возможным, так как в данных условиях просмотра она практически не разрешается.

Таким образом, получая ультратонкие пленки в определенных условиях, можно с помощью электронного микроскопа наблюдать в них, как и в волокнах, первичную мембрану. По-видимому, образование первичной мембранны является характерной особенностью процесса взаимодействия полимерного раствора с осадителем и не зависит от того, в какой форме (слой, нить) жидкий раствор попадает в осадительную среду. Особенно благоприятствуют возникновению мембранны, видимой в электронном микроскопе, мягкие условия осаждения, т. е. условия, обеспечивающие медленную коагуляцию. Первичная мембрана имеет существенное значение не только в диффузионных процессах и в формировании первичной структуры волокон и пленок, ее присутствие влияет и на процессы ориентационной вытяжки [2]. Эти обстоятельства указывают на необходимость дальнейшего изучения вопросов, касающихся первичной мембранны.

В заключение следует отметить, что аналогия в строении ультратонких пленок и реальных волокон, проявляющаяся, в частности, в слоистости, позволяет рассматривать ультратонкую пленку как модель волокна, вполне пригодную для изучения некоторых структурных вопросов электронно-микроскопическим методом без использования таких трудоемких методов препарирования, как срезы и реплики.

Выводы

1. Показана возможность обнаружения электронно-микроскопическим методом первичной мембранны, возникающей при формировании волокон и пленок по мокрому методу, на примере ультратонких пленок диацетата целлюлозы и вискозы.

2. Подчеркнуто, что образованию первичной мембранны, разрешаемой электронным микроскопом, благоприятствуют «мягкие» условия формирования, т. е. повышенное содержание растворителя в осаждающей ванне.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
20 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Gröbe, R. Magon, K. Rose, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 319, 1968.
2. V. Gröbe, G. Mann, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 48, 313, 1968.
3. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Химич. волокна, 1968, № 3, 34.