

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) ХІІІ

# СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 7

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 678.54:537.533.35

### О МЕТОДИКЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ГИДРАТЦЕЛЛЮЗНЫХ ВОЛОКОН

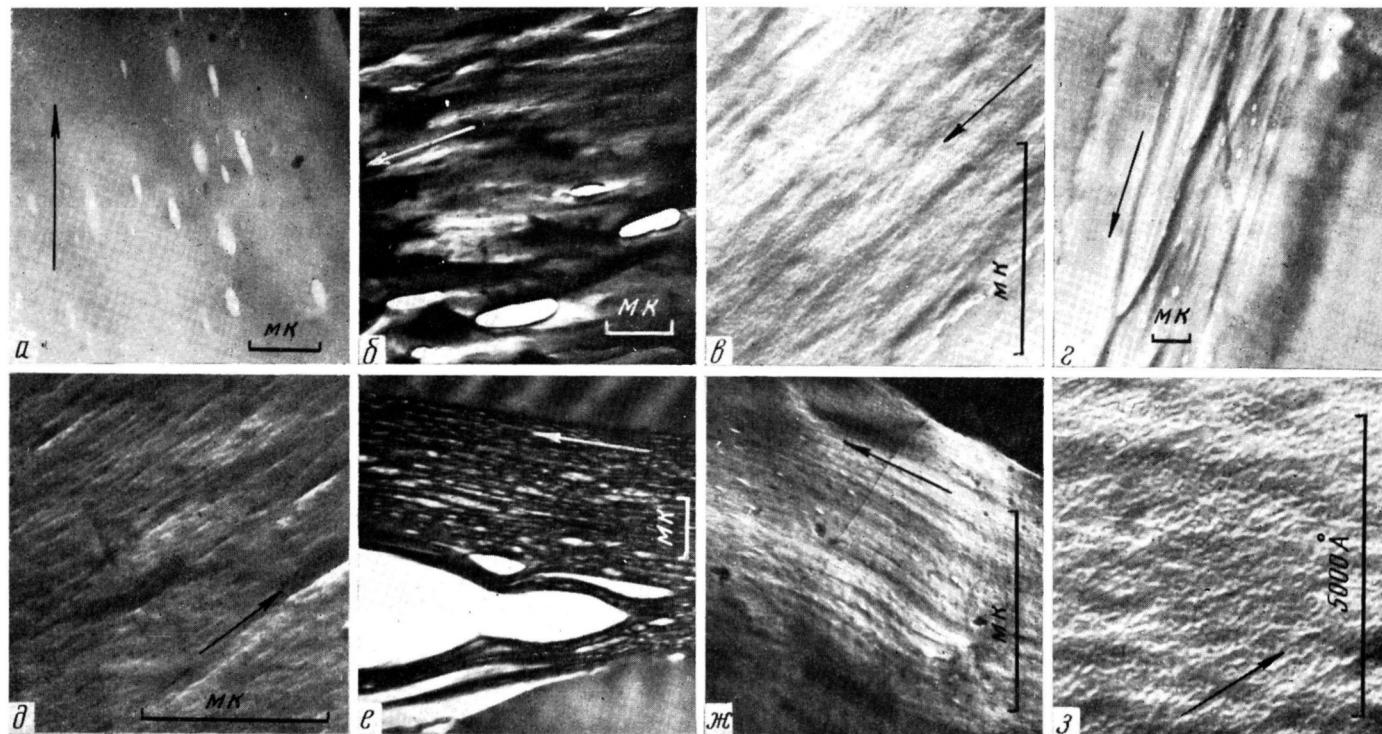
*Н. В. Михайлов, Г. А. Михелева*

Метод электронной микроскопии широко применяется для изучения структуры химических волокон. Однако для гидратцеллюзных волокон с помощью этого метода до настоящего времени не удавалось получить достаточно надежной информации о надмолекулярной структуре внутренних слоев. Обычная методика получения ультратонких срезов далеко не совершенна и не позволяет выявить структурно-морфологические особенности этого волокна. Более или менее однозначно этот метод позволяет получить данные, относящиеся к оценке пористости волокна и морфологии его поверхности. Попытки применить контрастирование, например введение атомов тяжелых металлов, также не приводят к положительным результатам. Правда, некоторые сведения о морфологической структуре волокон и, в частности о фибрillизации волокна, получают при измельчении объекта [1]. К сожалению, присущий этому методу недостаток, заключающийся в механических повреждениях волокон при препарировании, вносит неопределенность в интерпретацию получаемых данных. Поэтому обычно при изучении гидратцеллюзных волокон ограничиваются снятием реплик с их поверхности [2]. Однако такие реплики отражают рельеф поверхности волокна, и в этом случае мы далеки от решения структурно-морфологических задач, требующих знания морфологии глубинных слоев волокон.

Вероятно, более подробную информацию можно получить на «сколах», поверхности которых относятся к внутренним слоям волокна. Интересные результаты о структуре моноволокон из полистилентерефталата получены при использовании метода сколов волокон с последующей репликацией [3]. Недавно были получены первые сведения о структурных особенностях гидратцеллюзных волокон с помощью метода ультратонких сколов [4]. Однако, к сожалению, авторы не продолжили исследования в этом направлении. Неоднократные наши попытки получения ультратонких сколов гидратцеллюзных волокон были безуспешными из-за относительно малой жесткости волокна. Разработанная в институте новая технология получения высокопрочных кордных волокон при достижении высоких степеней ориентации позволила получать более жесткие волокна. На этих образцах нам удалось получить сколы волокон, более полно отражающие состояние глубинных слоев волокна.

#### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для получения электронно-микроскопических препаратов волокно помещали в среду, состоящую из смеси эпоксидов ЭА (75%), ДЭГ (10%) и полиэтиленамина (15%). Блоки затвердевали при комнатной температуре в течение 12 час. Ультратонкие срезы и сколы, полученные на ультрамикротоме УМТ-2, помещали на электролитические сетки и затем просматривали в электронном микроскопе ЭМ-5 при увеличениях 10 000—15 000. В проводимой работе по электронно-микроскопическому изучению структурных особенностей гидратцеллюзных волокон мы обратили внимание на то, что в некоторых случаях удается получить на ультрамикротоме отдельные участки с отчетливо выраженным фибрillярным строением волокна. Это, по-видимому, связано с тем, что в определенных условиях имеет место образование новой поверхности не в результате среза, а в результате скола волокна. На таких участках проявляется фибрillярное строение ориентированных волокон и отчетливо видно их тонкое строение. Одним из условий образования таких сколов является, по-видимому, наличие очень больших внутренних напряжений в волокне, что особенно заметно на сверхпрочных гидратцеллюзных волокнах, получаемых при применении высоких ориентационных вытяжек. В качестве примера на рисунке *а* и *б* (см. вклейку к стр. 1642) приводятся электронные микрофотографии ультратонких объектов, получаемых путем среза (*а*) и скола (*б*). Участок волокна, изображенный



Микрофотографии ультратонкого продольного среза ориентированного гидратцеллюлозного волокна (a) и продольных сколов сверхпрочных гидратцеллюлозных волокон, получаемых при применении высоких ориентационных вытяжек (б — г, ж, з), ориентированного полинозного волокна (д) и гидратцеллюлозного волокна, полученного на основе нитрата целлюлозы (е)

на рисунке, *a*, представляет собой типичную картину обычно получаемых срезов волокон, на которых разрешаются только поры. Участок волокна, изображенный на рисунке, *b* (стрелкой указана ось волокна), получен при микротомном препаратировании того же объекта, но в данном случае, как нам представляется, благодаря наличию сохранившихся в волокне больших внутренних напряжений произошло не обычное срезание, а скол. Параллельно расположенные вдоль оси волокна (направление ориентации) фибрillлярные образования имеют большую протяженность и характеризуются поперечными размерами в пределах 150–200 Å. Для повышения контраста в обоих случаях проводилось вакуумное напыление хрома. Нами было замечено, что во многих случаях скальвание происходит по отдельным плоскостям (рисунок, *c*, *g*) и можно предположить, что ориентированное гидратцеллюлозное волокно имеет тонкое слоеобразное строение. С помощью этого метода нам удалось получить информацию о структурных особенностях гидратцеллюлозных волокон, получаемых при различных технологических режимах. На рисунке, *d* — *ж* представлены электронные микрофотографии ультратонких сколов различных гидратцеллюлозных волокон (полинозное волокно; волокно, полученное на основе нитрата целлюлозы; волокно, полученное при высоких ориентационных вытяжках). Во всех случаях выявляется фибрillлярное строение, но для различных волокон характер структурных образований неодинаков. Более грубое строение проявляется в случае полинозных волокон (рисунок, *d*) и волокон, полученных на основе нитрата целлюлозы (рисунок, *e*), которые состоят из фибрill, имеющих поперечные размеры около 1000 Å, в то время как для волокон, изготовленных при высоких ориентационных вытяжках, фибрillы имеют поперечные размеры около 150–200 Å (рисунок, *ж*). При больших увеличениях удается выявить тонкое строение этих фибрill (рисунок, *з*), состоящих из бусовидных образований размером около 200 Å.

Таким образом, разработана и освоена новая методика получения ультратонких сколов гидратцеллюлозных волокон, которая в отличие от ранее применяемых методик позволяет выявить тонкие различия в структуре волокон в зависимости от способа их получения.

#### Выводы

1. Разработана и освоена методика получения ультратонких «сколов» гидратцеллюлозных волокон.
2. Выяснены структурные особенности внутренних слоев гидратцеллюлозных волокон в зависимости от способа их получения.
3. Предлагается применение данной методики для выявления структурных особенностей гидратцеллюлозных волокон в зависимости от способа формования и процесса ориентации.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
21 I 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Никонович, Х. У. Усманов, Химич. волокна, 1967, № 6, 39.
2. А. И. Меос, М. Н. Вишнякова, Химич. волокна, 1960, № 5, 20.
3. Ж. Г. Василенко, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., Б10, 2405, 1968.
4. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., 5, 1156, 1963.

#### ELECTRON-MICROSCOPIC TECHNIQUE FOR HYDRATE CELLULOSE FIBRES

N. V. *Mikhailov*, G. A. *Mikheleva*

#### Summary

Technique for preparation of ultrathin «raptures» of hydrate cellulose fibers has been developed. The method enables to reveal differences in the fiber structure in dependence on method of manufacturing and orientation of the fiber.