

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том XII (Б)

1970

№ 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 620.183:678.54

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ СТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ОСАЖДЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ РАСТВОРИМОЙ ЦИАНЭТИЛИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*К. Х. Разиков, Х. Т. Перемкулова, Х. У. Усманов,
В. И. Садовникова, И. Н. Ким*

Известно, что эксплуатационные характеристики полимерных материалов, в том числе и целлюлозных, во многом определяются надмолекулярной организацией полимера в растворе, которая, в частности, зависит от концентрации раствора [1]. Отсюда и возникает необходимость исследования структурных полимерных образований в растворе.

Не так давно появились работы [2—4], в которых были описаны результаты исследований структуры и некоторых свойств осажденных препаратов ацетат- и гидратцеллюлозы. Полученные данные позволили охарактеризовать структуру вышеуказанных целлюлоз на надмолекулярном уровне при различных их физических состояниях.

В наших работах [5—8] были описаны морфологическое строение и тонкая надмолекулярная структура цианэтиловых эфиров целлюлозы со степенью *o*-алкилирования до $\gamma = 30—200$, имеющих волокнистое строение, которые не растворялись в обычных органических растворителях. Путем использования низкотемпературного режима цианэтилирования [9] недавно были получены обладающие растворимостью высокозамещенные цианэтиловые эфиры целлюлозы. С получением таких препаратов целлюлозы появилась реальная возможность производства и использования высокозамещенной цианэтилированной целлюлозы в конденсаторостроении и электротехнике, а также в производстве новых типов искусственных волокон.

В связи с изложенным, в данной работе была сделана попытка изучить особенности надмолекулярной организации высокозамещенных цианэтиловых эфиров целлюлоз в разбавленных растворах с помощью электронно-микроскопического метода путем получения свежеосажденных препаратов.

Объектами наших исследований были два типа образцов цианэтилированной целлюлозы — А и Б, синтезированных на основе хлопковых целлюлоз фирмой «Бакай» и НИИХТЦ соответственно (хлопковая целлюлоза получена по технологическому режиму, описанному в работе [9]). В таблице приведены некоторые характеристики исходных целлюлоз и их цианэтилированных образцов.

Методика приготовления свежеосажденных препаратов цианэтилированных целлюлоз А и Б заключалась в следующем: сначала соответственно для обоих образцов были приготовлены их растворы в диметилформамиде (ДМФ) с концентрацией 0,004; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 и 1 %. Затем на поверхность воды, которая служила осадителем, наносили каплю раствора. Через некоторое время на поверхности осадителя образовывалась пленка. Далее эту пленку прикрепляли на поверхность све-

жерасщепленной слюды, оттеняли палладием, напыляли углеродом и полученную таким образом реплику с поверхности осажденных пленок отделяли от слюды на поверхность дистиллированной воды. Затем реплики вылавливали на сетки и рассматривали с помощью электронного микроскопа.

Кроме того, в наших исследованиях с целью изучения структуры самих растворов цианетилированной целлюлозы до осаждения была использована методика «теплового прикрепления», разработанная Стефановым для биологических объектов [10].

Характеристика исходных и цианетилированных целлюлоз

Исходные целлюлозы				Цианетилированные образцы				растворимость *	
вид	содержание α, %	зольность, %	степень превращения	образцы	связанный азот, %	степень замещения, γ		в ацетоне	в ДМФ
«Бакай»	98,6	0,05	730	A	12,8	287	наб	x. р	x. р
НИИХТЦ	99,5	0,04	800	B	12,8	287	x. р	x. р	x. р

* наб — набухает; х. р — хорошо растворяется.

Результаты электронно-микроскопических исследований осажденных препаратов цианетилированных целлюлоз А и Б показали, что для них до концентрации раствора 0,01% не обнаруживается надмолекулярная структура. На пленках, полученных из растворов, начиная с концентраций от 0,01 до 1%, наблюдаются фибриллярные структуры (рис. 1).

Из приведенных электронно-микроскопических снимков видно, что пленки А и Б, осажденные из растворов 0,01 %-ной концентрации, содержат длинные фибриллярные образования с хаотичным расположением (рис. 1, а, в). Количество фибрилл значительно больше, но плотность их упаковки низкая. Надо полагать, что в межфибриллярных областях осажденных пленок А и Б находится связующая среда — полимер рыхлой структуры. С повышением концентрации для осажденных препаратов обоих образцов наблюдается увеличение количества фибриллярных образований, и также заметно растет плотность их упаковки (рис. 1, б). Но, вместе с тем, обнаруживается некоторое отличие в морфологии структурных образований из осажденных препаратов А и Б. По сравнению с А в пленках Б наблюдается более рыхлая фибриллярная упаковка, в то же время фибриллярные образования образцов Б более совершенны, чем для А.

Далее представлялось важным решение вопроса о том, являются ли фибриллярные образования, наблюдаемые в изотропных пленках А и Б, надмолекулярными агрегатами, возникающими при осаждении цианетилированных целлюлоз из их растворов или же они существуют в растворах еще до осаждения.

Для решения этого вопроса был использован метод теплового прикрепления [10], с помощью которого изучали растворы препарата А. Наблюдения показали, что, начиная с концентрации 0,01%, структура растворов цианетилированной целлюлозы А не представляется однородной. В этих растворах обнаружены надмолекулярные агрегаты — микрофибриллы, хорошо рассматриваемые на электронных микрофотографиях, представленных на рис. 2 и полученных для 0,01 и 0,1 %-ных концентраций растворов препарата А в ДМФ. Для 0,01 %-ных концентраций обнаруживаемые агрегаты различны по длине, а по толщине — примерно одинакового порядка, около 100 Å (рис. 2, а). С увеличением концентрации раствора эти асимметричные частицы агрегируют друг с другом, образуя более крупные и совершенные фибриллярные структуры. На рис. 2, б показан электронно-микроскопический снимок, характерный для 0,1 %-ного раствора препарата А в ДМФ. Толщина некоторых агрегатов при этой концентрации достигает 400 Å, а длина — намного больше микрона. Мож-

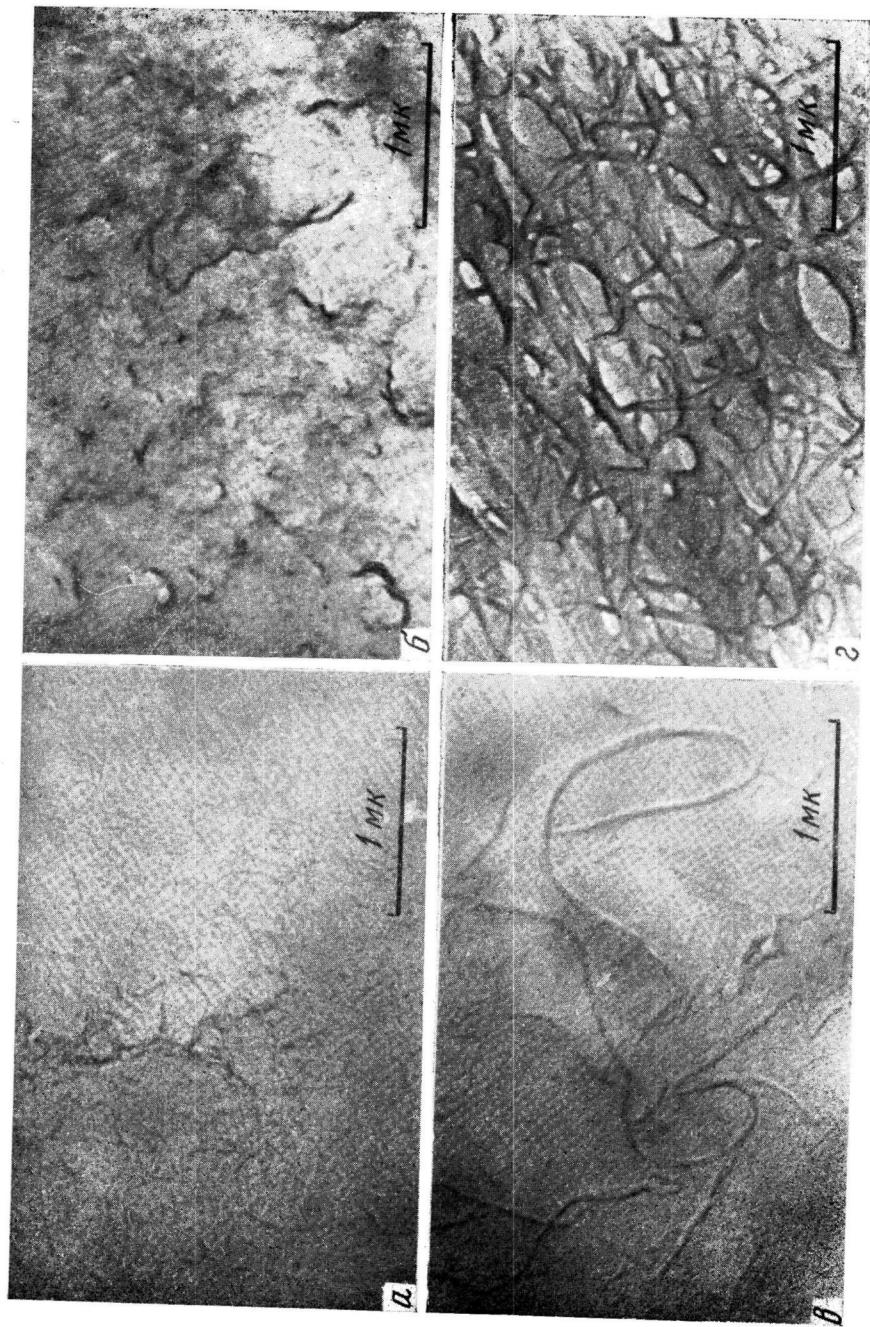


Рис. 1. Электронные микрографии пленок цианоэтилированных целлюлоз А (а, б) и Б (1, 2), приготовленных осаждением из их растворов в ДМФ. Концентрация, %: а — 0,01, б — 1, 1 — 0,01, 2 — 0,1

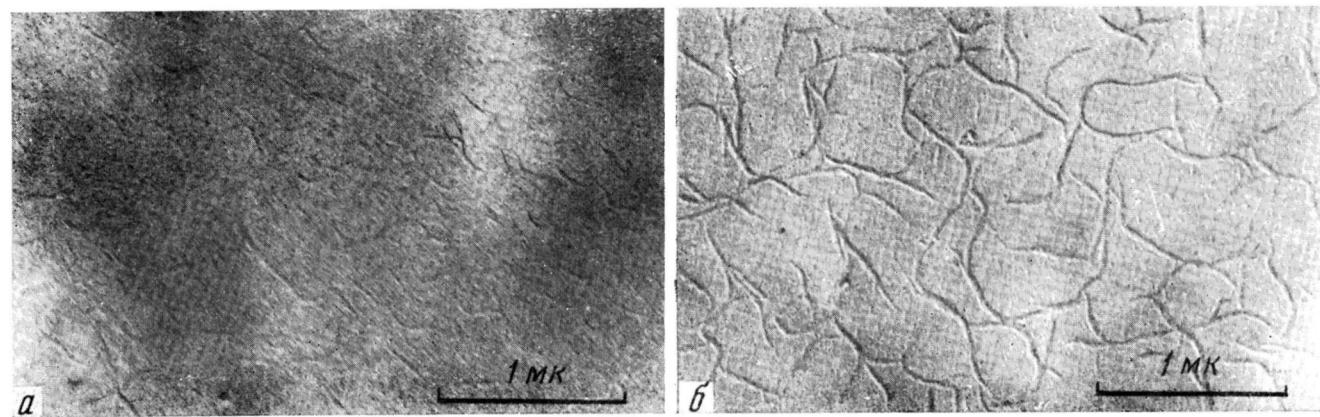


Рис. 2. Электронные микрофотографии надмолекулярных ча стиц цианэтилированной целлюлозы А, наблюдаемые в растворах ДМФ методом теплового прикрепления. Концентрация, %: а — 0,01; б — 0,4

но заметить также, что рядом с крупными фибриллярными образованиями могут находиться более мелкие надмолекулярные агрегаты толщиной порядка 100 Å и длиной значительно меньше одного микрона. Наблюдения показали, что при еще больших концентрациях раствора обнаружаются скопления значительно более крупных фибриллярных агрегатов цианэтилизированной целлюлозы.

На основании результатов проведенных исследований можно заключить, что растворы цианэтилизированной целлюлозы в ДМФ, начиная с концентраций 0,01 %, содержат хорошо сформированные надмолекулярные образования фибриллярного типа, которые, вероятно, и служат основными элементами структуры изотропных пленок (осажденных) цианэтилизированных целлюлоз. Кроме того, следует отметить, что наблюдаемые в растворе микрофибриллы, толщиной около 100 Å, очевидно, не являются первичными надмолекулярными агрегатами. Можно предположить существование еще более мелких образований, которые в условиях нашего эксперимента не обнаруживаются.

Выводы

1. Используя метод осаждения из растворов, были изучены морфологические особенности двух типов высокозамещенных растворимых цианэтилизированных целлюлоз. Электронно-микроскопическими наблюдениями выявлены формы и характер взаимной упаковки фибриллярных агрегатов в свежеосажденных пленках цианэтилизированных образцов целлюлозы.

2. Установлено, что, начиная с концентраций 0,5 %-ных растворов цианэтилизированных целлюлоз в ДМФ, наблюдается примерно одинаковый тип надмолекулярной структуры пленки для каждого осаждаемого препарата цианэтилизированной целлюлозы.

3. Методом «теплового прикрепления» было установлено наличие в растворах цианэтилизированной целлюлозы надмолекулярных частиц — микрофибрилл толщиной порядка 100 Å, которые агрегируют друг с другом, образуя более крупные образования, при увеличении концентрации раствора.

Научно-исследовательский институт химии
и технологий хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
28 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, А. Л. Волынский, Докл. АН СССР, 4, 162, 1965.
2. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б10, 166, 1968.
3. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Химич. волокна, 1968, № 3, 34.
4. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Н. Данилов, С. Я. Френкель, Ж. прикл. химии, 11, 2281, 1968.
5. К. Х. Разиков, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Узб. химич. ж., 1966, № 6, 28.
6. К. Х. Разиков, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., Б9, 822, 1967.
7. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А10, 188, 1968.
8. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, Т. Сайдалиев, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., Б10, 487, 1968.
9. И. Н. Ким, В. И. Садовникова, Н. В. Вострилова, А. М. Зарипова, Х. У. Усманов, Узб. химич. ж., 1968, № 6, 56.
10. Б. С. Стефанов, Биофизика, 6, 725, 1962.