

Полимеры растворяли в кипящем дихлорэтане до получения прозрачного раствора.

При растворении полимера с $M \sim 150\,000$ в растворе наблюдалось небольшое количество нерастворенных геликов (набухших частиц), поэтому горячий раствор тщательно отфильтровывали на мелкогористом фильтре до отсутствия геликов, наблюдавшихся при боковом свете. Отфильтрованный раствор накапывали с помощью специального приспособления — колбы под вакуумом (10^{-2} мм) с воронкой — на дырчатую угольную подложку.

Растворитель очень быстро испарялся и частично протекал через отверстие в подложке на плотную фильтровальную бумагу,ложенную под сетку. Далее образцы вакуумировали в течение нескольких часов до исчезновения следов растворителя с фильтровальной бумаги. Затем образцы помещали в вакуумно-распылительную установку и оттеняли платиной под углом 45° . Оттененные образцы изучали с помощью электронного микроскопа «Тесла» при прямом увеличении в 5800 раз.

Изучали свежеприготовленные растворы, растворы после 100 часов хранения при комнатной температуре и растворы через 300 час. хранения.

При изучении растворов ПВХ с $M \sim 30\,000$ ни в свежеприготовленном растворе, ни при длительном хранении (300 час.) видимых структур не обнаружено.

На рисунке, а, б представлен препарат, полученный из раствора, хранившегося 100 час. Повторное кипячение раствора приводило во всех случаях к получению оптически пустых препаратов.

На рисунке, в представлен тот же раствор через 300 час. хранения. Из рисунка видно, что при хранении растворов происходит изменение структуры. В свежеприготовленном растворе видимых структур не наблюдается. В растворе, хранившемся 100 час., наблюдаются структуры двух типов, различенные крупные и мелкие образования (рисунок, а) и те же образования, объединенные друг с другом (рисунок, б). В растворе, хранившемся 300 час., наблюдались только объединенные структуры (рисунок, в).

Таким образом, использованный нами метод, хотя и не позволяет детально исследовать структуру ассоциатов, все же дает возможность утверждать, что ПВХ в растворах способен образовывать крупные агрегаты, размеры которых зависят от времени выдерживания растворов.

Выводы

Методом электронной микроскопии рассмотрена структура препаратов, полученных при очень быстром испарении растворов ПВХ в дихлорэтане и показано, что структура растворов изменяется с течением времени.

Поступила в редакцию
29 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Шаркман, Сб. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, изд-во «Химия», 1968, стр. 227.
2. Б. П. Шаркман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская, Высокомолек. соед., **B11**, 412, 1969.
3. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Берковец, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., **A10**, 2044, 1968.
4. A. N. J. Heyn, J. Polymer Sci., **41**, 23, 1959.
5. M. J. Richardson, Proc. Roy. Soc. **A279**, 50, 1964.

УДК 668.317:620.183:539.2

СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СТУДНЕЙ ЖЕЛАТИНЫ

И. И. Мальцева, Г. Л. Слонимский, Е. М. Белавцева

Проведенное нами ранее [1] электронно-микроскопическое исследование структуры водных желатиновых студней с содержанием желатины от 10 до 55 % показало наличие в них трехмерной сетки, образованной фибриллярными структурами диаметром до 1000 Å и менее.

Общий вывод из этой работы об изменении характера надмолекулярной структуры студня с изменением концентрации качественно был подтвержден нами при исследовании тепловых и термоупругих свойств студней желатины [2].

Изучение тепловых и термоупругих свойств желатиновых студней позволило косвенным методом проследить процесс образования и распада структуры студней различной концентрации при различных временах студнеобразования, а также определить изменение их физических свойств при переходе от разбавленных студней к концентрированным. В связи с этим большой интерес представляет нахождение корреляций между видимыми структурными изменениями студней и изменениями их физических свойств при условии роста концентрации желатины в студне и времени его образования.

С этой целью мы исследовали при помощи электронного микроскопа студни с содержанием желатины 10—98% при различных временах студнеобразования.

При исследовании использовали методику сколов в сочетании с фиксацией замораживанием. Этот метод, применявшийся нами в работе [1], ко времени проведения настоящего исследования был в некоторой степени модифицирован.

С помощью описанного метода были исследованы студни, содержащие 10—55% желатины, студнеобразование которых продолжалось от 2 час. до 20 суток.

Электронные микрофотографии показывают (рис. 1, см. вкл. к стр. 195), что со временем надмолекулярная трехмерная сетка студней видоизменяется в сторону увеличения ее однородности. Эти изменения заканчиваются примерно к 10 суткам. Полученные данные коррелируют с калориметрическими данными по кинетике студнеобразования, согласно которым структурирование студней 10—55%-ной концентрации заканчивается через 7 суток (см. вклейку к стр. 195).

Электронно-микроскопическое исследование студней с содержанием желатины более 55% при времени студнеобразования 7 суток показало, что в области концентраций 60—80% происходит постепенное исчезновение видимой структуры студня. Но при дальнейшем уменьшении содержания воды в студне, в области концентраций желатины 80—98% возникает структура фибриллярного типа, отличная от трехмерной фибриллярной сетки 10—55%-ного студня (рис. 2). На снимке видны разветвленные фибриллярные структуры, на которых в отдельных случаях различаются глобулы.

Важно отметить, что изменение типа надмолекулярной структуры происходит в той же области концентраций, где по термоупругим данным работы [2] осуществляется переход студня желатины из высокоэластического состояния в стеклообразное. Это означает, что возникновение описанной фибриллярной структуры вместо трехмерной надмолекулярной сетки совпадает с появлением у желатинового студня энергетической упругости, о чем свидетельствуют данные [2] энергетических характеристик процесса деформации желатиновых пленок.

Относительно природы упругости желатиновых студней в высокоэластическом состоянии существуют весьма противоречивые точки зрения [3—7]. Так, с точки зрения энтропийной упругости этих студней хорошо объясняются их механические свойства [3] и уменьшение модуля упругости студней при понижении температуры [4, 5]. Данные работы [6] по релаксации напряжения студней свидетельствуют об аналогичном характере кривых релаксации напряжения студней желатины и кристаллических полимеров. Ряд особенностей механических свойств студней так же хорошо объясняется, если исходить из предположения энергетического характера упругости студней [7].

При изучении термоупругих свойств студней с содержанием желатины 50—72% нами было показано [2], что их растяжение сопровождается выделением тепла, а сокращение — поглощением. Это качественно соответствует поведению деформируемых каучуков. Однако, при деформации же-

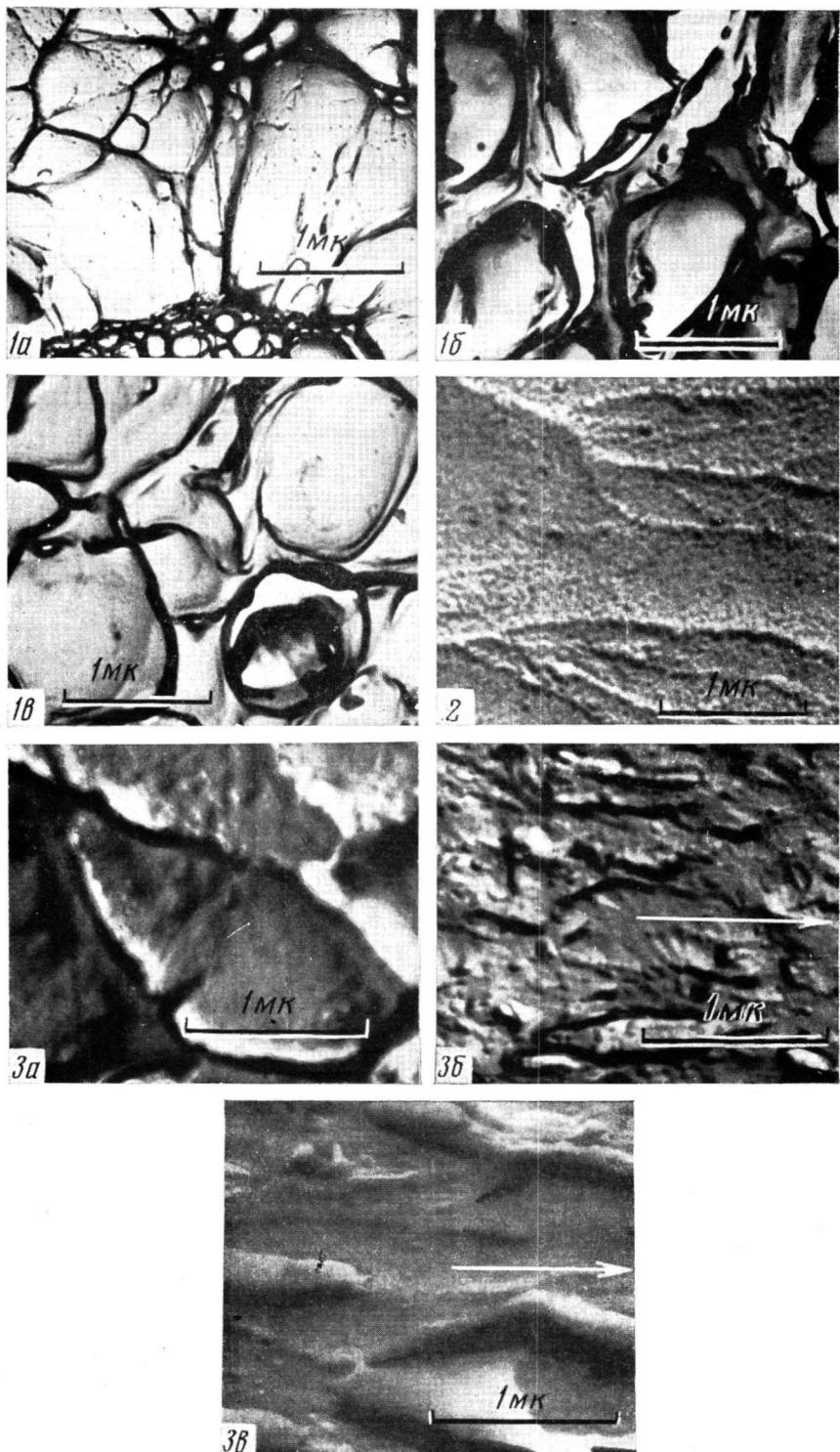


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии 20%-ных водных студней желатины при студнеобразовании в течение 3 час. (а), 10 (б) и 15 суток (в)

Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография водного студня, содержащего 85% желатины

Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии 45%-ных водных студней желатины:
а — исходный; б — в начале растяжения; в — вытянутый до $\varepsilon \approx 180\%$. Стрелкой показано направление вытяжки

а — исходный; б — в начале растяжения; в — вытянутый до $\varepsilon \approx 180\%$. Стрелкой показано направление вытяжки

тиновых пленок выделяемое при растяжении студней тепло значительно превосходит величину механической работы, что согласно первому закону термодинамики означает уменьшение внутренней энергии. Возможной причиной изменения внутренней энергии студней при растяжении может быть возникновение какого-то упорядочения в структуре студня при деформации.

Электронно-микроскопические исследования показали, что растяжение студней желатины в высокоэластическом состоянии сопровождается видоизменением ее трехмерной сетки. В начале деформации наблюдается деформация ячеек сетки (рис. 3, а, б). При больших относительных удлинениях образца, происходит разрушение трехмерной надмолекулярной сетки и последующее упорядочение в расположении фибрилл (рис. 3, в).

Таким образом, данные структурных изменений студня желатины в высокоэластическом состоянии при деформации коррелируют с качественным выводом работы [2] о каучукоподобном поведении студней с содержанием желатины до 72%.

Выводы

1. Электронно-микроскопическим методом показано, что образование надмолекулярной трехмерной сетки 10—55%-ного студня желатины заканчивается к 10 суткам.
2. В области содержания желатины в студне 60—80% происходит исчезновение видимой трехмерной надмолекулярной сетки. При увеличении концентрации желатины до 80—98% в студне возникает разветвленная структура фибриллярного типа.
3. При растяжении студня желатины в высокоэластическом состоянии происходит деформация ячеек трехмерной надмолекулярной сетки с последующим ее разрушением и упорядочением фибрилл.
4. Полученные данные о видимых структурных изменениях в студне желатины при изменении концентрации и времени студнеобразования, а также при деформации коррелируют с изменением физических свойств студней в этих условиях.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
1 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Е. М. Белавцева, В. Б. Толстогузов, И. И. Мальцева, Высокомолек. соед., **Б10**, 640, 1968.
2. Ю. К. Годовский, И. И. Мальцева, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., **A13**, 2768, 1971.
3. N. Higai, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **33**, 21, 1955.
4. D. W. Jopling, Recl. Acta, **2/3**, 133, 1958.
5. L. J. Haworth, R. Roscoe, Brit. J. Appl. Phys., **7**, 441, 1956.
6. K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 2, 1962.
7. H. J. Poole, Trans. Faraday Soc., **21**, 114, 1925.

УДК 541.64:547.458.8

СИНТЕЗ ЛИТИЙ-АЛКОГОЛЯТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л. А. Назарына, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин

Среди разнообразных химических превращений целлюлозы особое место занимает своеобразная реакция целлюлозы с металлами. Исследованию взаимодействия целлюлозы с натрием, растворенным в жидким аммиаке, посвящен ряд работ [1—3].