

Выводы

Кристаллизующиеся полимеры с большими периодами могут рассматриваться как гетерогенные системы из фибрилл (области, где неупорядоченный материал входит в большепериодную структуру) с постоянной объемной степенью кристалличности, равной $\langle \kappa_{\Phi} V \rangle = 0,666$, и аморфных прослоек, не входящих в большие периоды. Относительный объем, занимаемый последними, и их плотность определяют экспериментально измеряемые изменения степени кристалличности.

Киевский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
25 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. R usch e g, Faserforsch. und Textiltechn. 15, 513, 1964.
2. Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., 6, 2078; 2083, 1964; Кристаллография, 12, 555, 1967.
3. Ю. Д. Анидриченко, Т. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., 7, 2126, 1965.
4. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещако, С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., A10, 1191, 1968.
5. W. O. Statton, G. M. Godard, J. appl. Phys., 28, 1111, 1957.
6. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., 6, 2131, 1964.
7. H. Starkweather, J. Whitney, D. R. Johnson, J. Polymer Sci. A1, 715, 1963.
8. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., 7, 1848, 1965.
9. А. Ш. Гойхман, Н. П. Мацебора, Высокомолек. соед., A14, 47, 1972.
10. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
11. И. И. Переяреко, В. А. Гречишкян, Л. Г. Казарян, Ж. Г. Вasilенко, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., A12, 438, 1970.
12. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2025, 1970.
13. А. А. Ястребинский, Диссертация, 1965.
14. R. Bonagut, R. Nosemann, Kolloid-Z und Z. für Polymere, 186, 16, 1962.

УДК 541.64 : 547.458 : 621.385.833

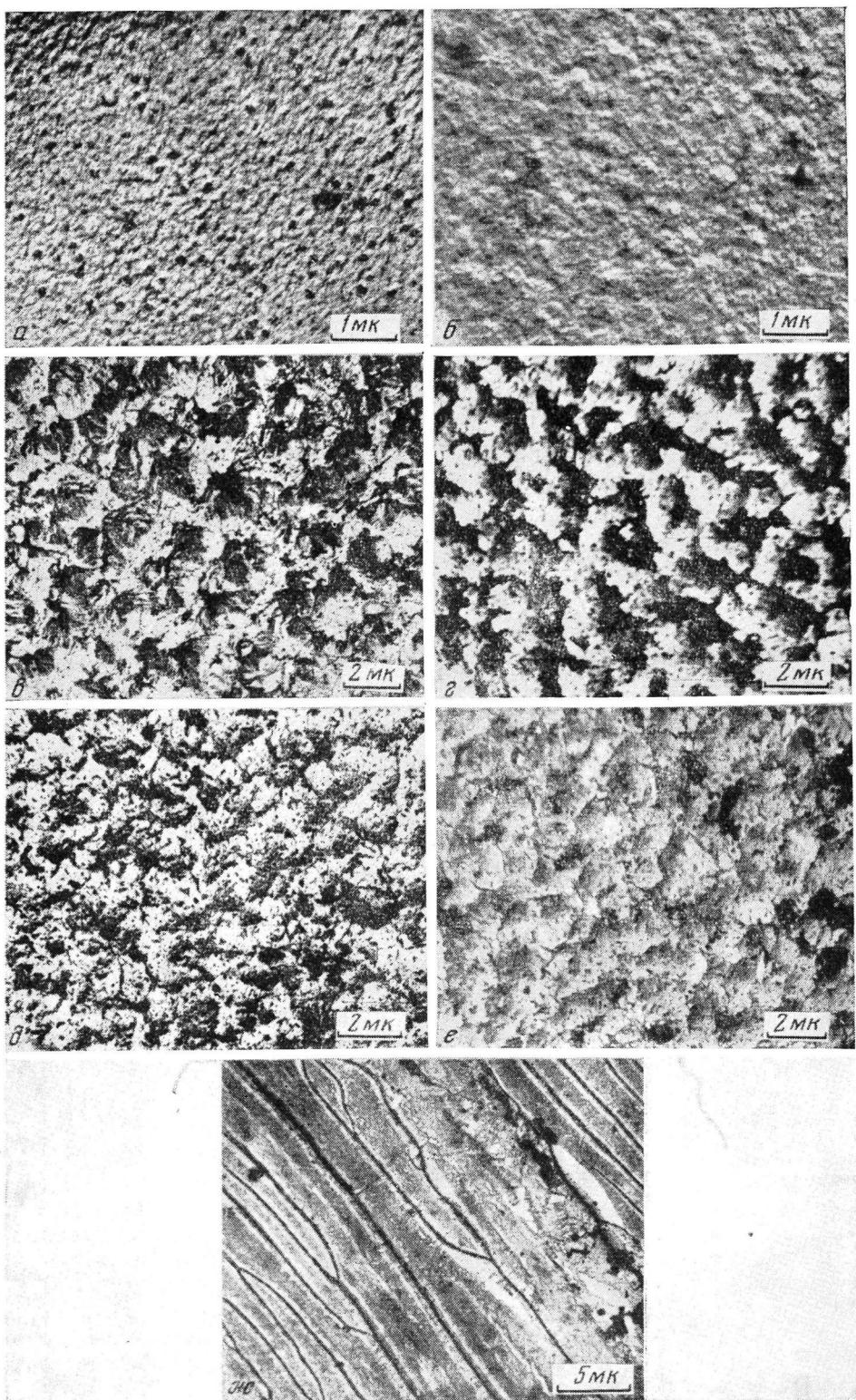
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРАЦЕЛЛЮЗНЫХ ПЛЕНОК

*В. М. Ирклей, А. П. Очкавский, А. С. Рябченко,
М. П. Носов*

Первые электронно-микроскопические снимки поверхности гидратцеллюзных пленок (целлофана) были получены Воссом и Мейер-Бергом [1]. В последующих работах [2—4] делаются выводы, что в процессе формирования целлофана проиhs одит ориентация ассоциатов ксантофената целлюлозы, которые в форме микрофибрил образуют плотный поверхностный слой, и структура целлофана в основном обусловливается условиями формирования, режимом сушки и видом применяемого пластификатора.

Опубликованные данные не дают достаточной информации о структуре целлофана. В частности, совершенно неясно, какое действие на структуру целлофана оказывает пластификатор. Выяснение этих факторов особенно необходимо для решения технологических задач процесса получения гидратцеллюзных пленок.

Цель данной работы — исследование структуры целлофана методом электронной микроскопии и выяснение роли пластификатора в структурных превращениях целлофана.



Микрофотографии реплик поверхности гидратцеллюлозной пленки, утоненной на $\sim 0,05$ (а, б) и ~ 1 мк (в — е) и поперечного среза гидратцеллюлозной пленки (ж):
а, в — без глицерина; б, е — 14 г — 1,5; д — 5% глицерина

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись целлофановые пленки, полученные в производственных условиях (без пластификатора и с различным содержанием пластификатора — глицерина).

Для выявления морфологии структурных образований в поверхностном слое пленок образцы помещали в камеру для испарения ультратонких поверхностных слоев [5]. Затем на пленки под углом 30° напыляли платину, укрепленную на острие угольного стержня. Металл-угольные реплики укрепляли полистиролом, а объект растворяли в кадоксене. Двухслойную систему реплика — полистирол помещали на медную сетку, где одноступенчатые реплики отмывали бензолом капиллярным методом [6].

Результаты и их обсуждение

На рисунке, *a* представлена микрофотография реплики поверхностного слоя гидратцеллюзной пленки, не содержащей пластификатор, утоненной на 0,05 мк. Поверхность пленки представляет собой плотный зернистый слой. Проведенные исследования на образцах, утоненных на микронный слой (рисунок, *в*), позволили обнаружить под плотным поверхностным слоем более рыхлый слой с упорядоченными глобулярными образованиями.

При исследовании образцов целлофана, содержащих пластификатор (рисунок, *б*, *г* — *е*), видно изменение надмолекулярной структуры пленок под действием пластификатора, при введении которого происходит ослабление водородных связей между макромолекулами целлюлозы за счет того, что три гидроксильные группы глицерина образуют водородные связи с тремя гидроксильными группами глюкозидного остатка целлюлозы. Молекулы пластификатора раздвигают макромолекулы целлюлозы, внедряясь, в первую очередь, в малоупорядоченные области, а затем в глобулоподобные образования, вызывают их набухание и частичное разрушение. Пленки становятся более эластичными. Даже небольшое содержание пластификатора в пленке (рисунок, *г*) приводит к изменению надмолекулярной структуры целлофана, что свидетельствует о большой активности глицерина как пластификатора целлюлозы.

Увеличение содержания пластификатора в гидратцеллюзной пленке (рисунок, *ж*) способствует более интенсивному образованию водородных связей между молекулами пластификатора и целлюлозы и приводит к еще более заметному изменению структуры пленки. При введении глицерина макрозернистость и глубокие складки исчезают, происходит разрушение глобулоподобных образований (рисунок, *е*). Поперечные срезы пленки (рисунок, *ж*) представляют собой многослойную структуру — отчетливо видны 7—9 слоев с уплотненными границами и вакуолями в слоях.

Выводы

1. Показано, что ориентированные гидратцеллюзные пленки имеют сложную морфологию. Основным признаком строения пленки является ее слоистость: непосредственно под плотным поверхностным слоем расположжен более пористый слой с упорядоченными глобулярными образованиями.

2. Пластификатор — глицерин вызывает существенные изменения в структуре целлофановых пленок.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
25 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Voss, O. M e u e g - B e g g e, Papier, 16, 724, 1962.
2. G. Jaumé, Papier, 17, 460, 1963.
3. G. Jaumé, Papier, 18, 394, 1964.
4. G. Jaumé, K. B a l s e r, Papier, 18, 749, 1964.
5. Л. И. Бузук, Г. А. Горюховский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А10, 1934, 1968.
6. М. Г. Миттельман, Л. И. Землянова, А. И. Фример, Заводск. лаб., 25, 62, 1959.