

BADANIE MIKROSTRUKTURY WŁÓKIEN W MIKROSKOPIE ELEKTRONOWYM

Milena Vondráková

Instytut Rozwoju i Racjonalizacji Przemysłu Papierniczo-Celulozowego w Pradze

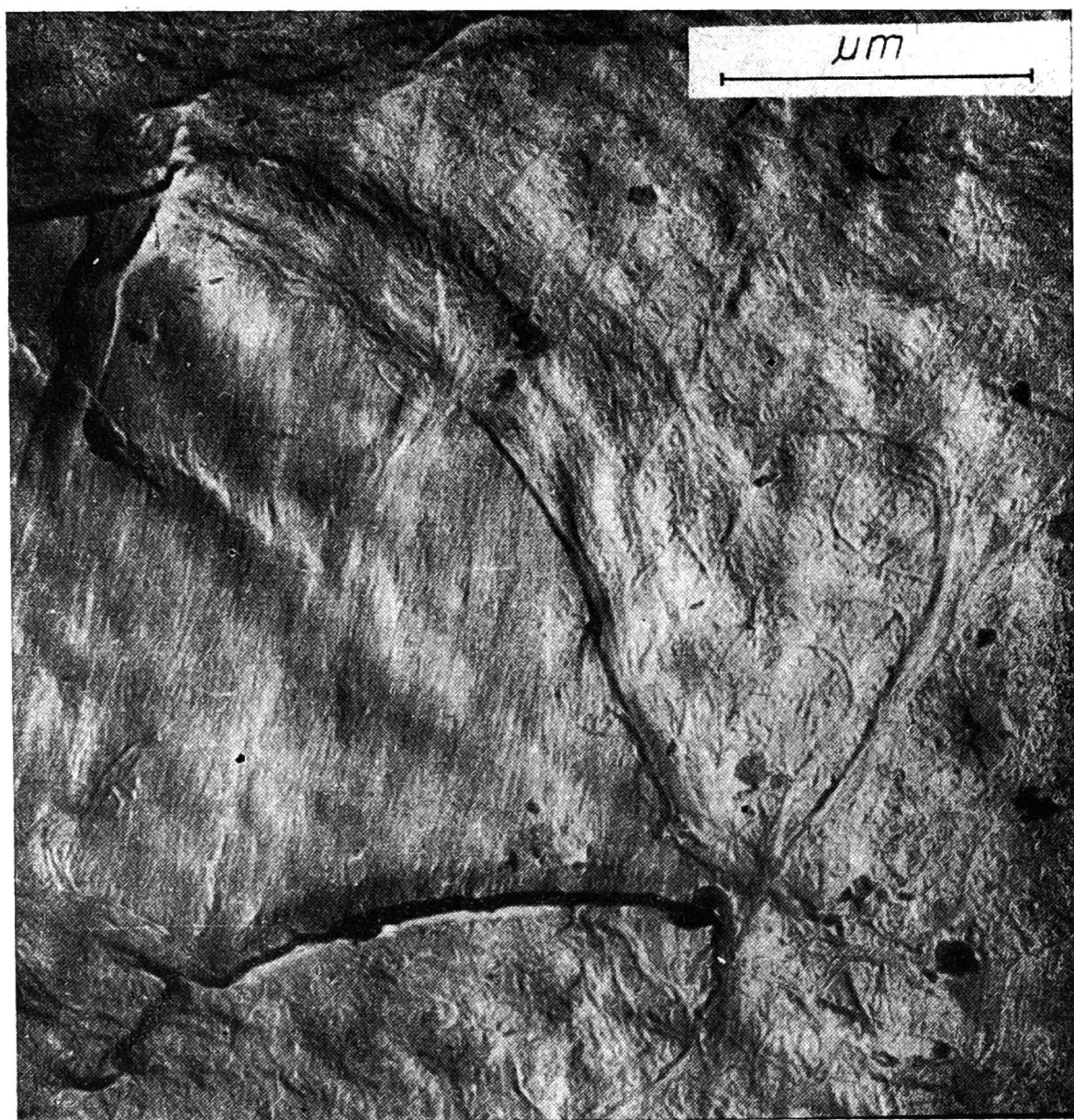
Do metod analitycznych umożliwiających poznanie surowców należy zaliczyć coraz powszechniej stosowane badanie mikrostruktury za pomocą mikroskopu elektronowego. Dotyczy to także badania włókien używanych do produkcji papieru.

Z różnych metod przygotowywania replik do obserwacji w prześwietlającym mikroskopie elektronowym stosuje się bezpośrednio napyłanie błony węglowej z późniejszym jej oklejaniem lub bardziej złożone metody wielostopniowe. Bardzo dobrą dla naszych potrzeb okazała się metoda: metakrylan metylu-alkohol poliwinylowy-węgiel [6]. Metoda ta jest stosunkowo czasochłonna. Polega na odcisnięciu próbki w metakrylanie i napyleniu warstwy węglowej. Ma ona tę zaletę, że pozostaje zachowana pierwotna matryca z metakrylanu metylu dla ewentualnego powtórzenia preparatu. Według Page (cyt. [12]) odcisk w matrycy jest trwały przez okres jednego roku. Dodatkową zaletą tej metody jest duża powierzchnia matrycy, a przez to możliwość obserwowania dużej liczby włókien. Rysunek 1 przedstawia dobrą reprodukcję mikrostruktury włókien.

W celu obserwacji poszczególnych włókien, również dobrze nadaje się replika wykonana między dwiema foliami acetylocelulozy lub triafolu, z których następnie sporządza się replikę węglową.

Niniejsze metody replik lub praca techniką ultracienkich skrawków są bardzo pracochłonne, a pod względem wykonania stosunkowo uciążliwe.

Dużym postępowaniem w zakresie badania włókien i papieru był rozwój scanningowej mikroskopii elektronowej. Praca w tym przypadku jest znacznie prostsza ze względu na mniej złożone metody przygotowania replik. Przygotowanie próbki polega na prostej metalizacji powierzchni próbki złotem, złotopalladem, srebrem itp. Duża głębia ostrości, a obecnie także duża zdolność rozdzielcza umożliwia obserwację mikrostruktury



Rys. 1. Przykład odbicia struktury ścian komórkowych włókna

włókien i otrzymanie obrazu bardziej przestrzennego aniżeli przy stosowaniu odbicia, które powoduje pewnego rodzaju nieuniknione zniekształcenie. Niektóre nowoczesne mikroskopy elektronowe z tłem punktowym (scanningowe) są dodatkowo wyposażone w urządzenia do mechanicznych obciążeń próbek i umożliwiają rejestrację obrazu struktury zmieniającej się wraz z obciążeniem mechanicznym. Niniejsza technika szczególnie nadaje się do badania przełomu włókien i papieru.

W IRAPA zajmowano się problematyką mikrostruktury włókien i papieru od 1960 r. tj. od chwili powstania pracowni mikroskopii. Pracownia ta oprócz wyposażenia do mikroskopii świetlnej posiada także prześwietlający mikroskop elektronowy Tesla, aparaturę do metalizacji Zeissa i ultramikrotom Reicherta. Własnego elektronowego mikroskopu scanningowego Instytut obecnie nie posiada.

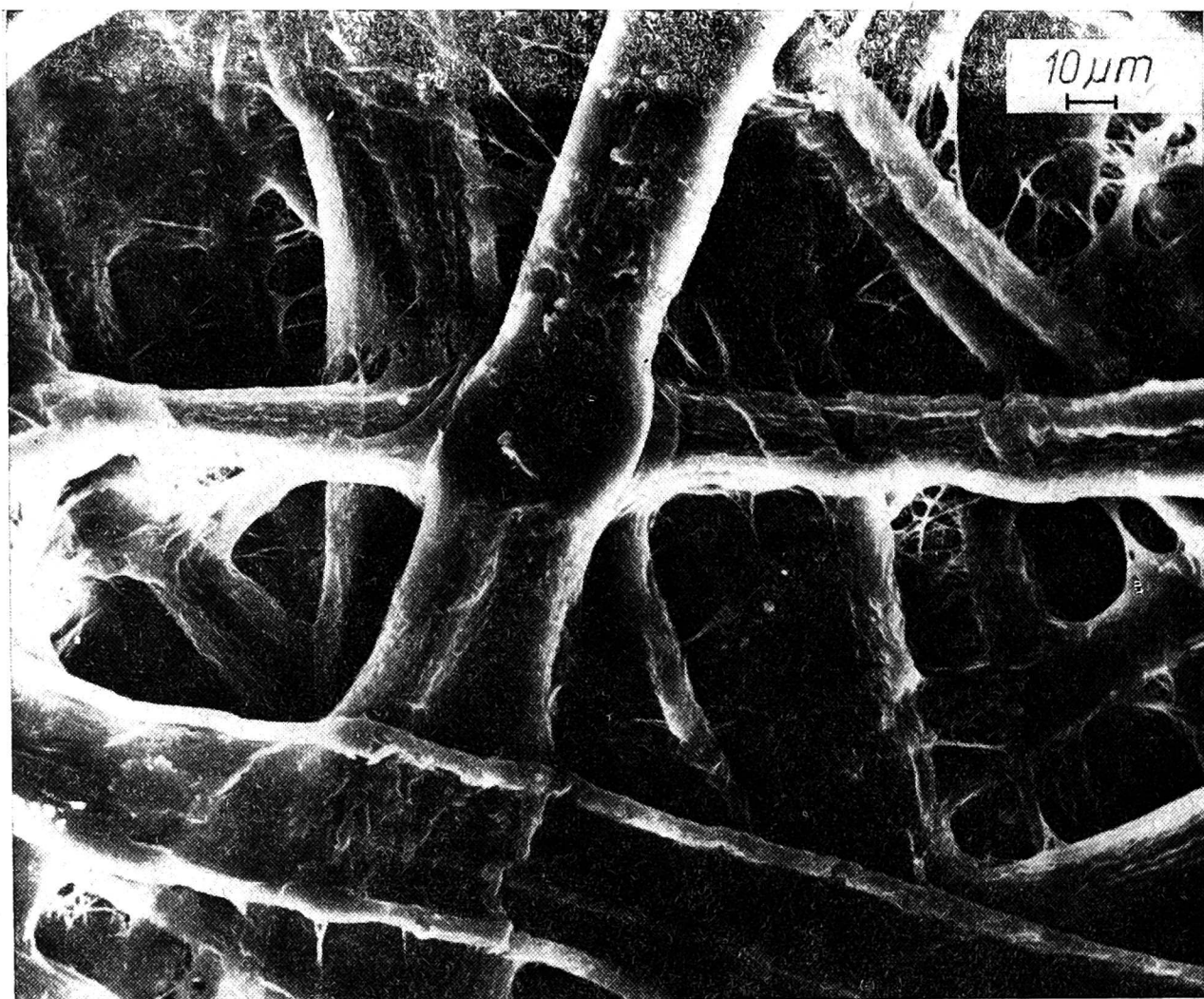
Pracownicy Instytutu mają jednak możliwość korzystania z wyposażenia innych placówek w ramach odbywania stażów zagranicznych oraz współpracy z krajowym Instytutem Techniki Przyrządowej.

Pierwotna mikrostruktura włókna drzewnego przechodzi określone zmiany w czasie warzenia celulozy, jak również przy przerobie mechanicznym na masę włóknistą i papier. Wszystkie te zmiany, łącznie z oddzielaniem ligniny w czasie produkcji celulozy, oddzielaniem błony pierwotnej, oraz wpływy mechaniczne procesu mielenia na strukturę, są ważnym czynnikiem w określaniu ostatecznych właściwości włókien i papieru z nich wyprodukowanego. Wymienione zmiany i sposób w jaki przebiegają podczas powstawania papieru oraz ich wpływ na właściwości techniczne papieru zajmują obecnie czołowe miejsce w badaniach z zakresu papiernictwa. Interesują nas przede wszystkim wiązania pomiędzy włóknami oraz nowoczesne badania przełomu we włóknach. Właśnie w tych dwóch zakresach badań szczególnie przydatna jest mikroskopia elektronowa. Dla przykładu, istnienie zewnętrznych wiązań między włóknami przy pomocy wiązek fibrylowych i mikrofibryli zostało wykazane właśnie przy pomocy mikroskopii elektronowej [2].

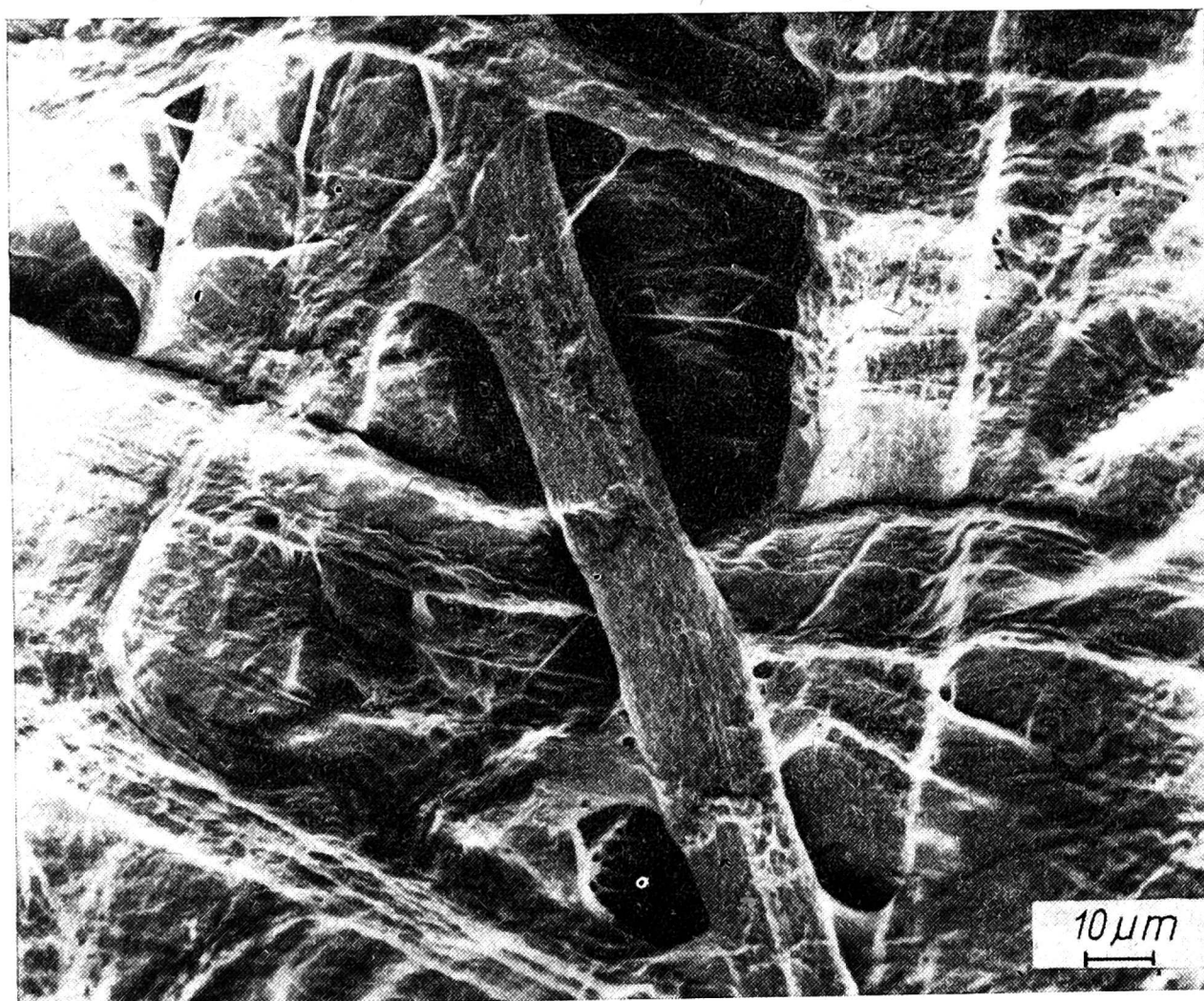
Elastyczność włókien, ich zdolność przyczepienia się do innych i przyjmowania włókien spodnich w wyniku skrzyżowania oraz zwiększanie w ten sposób powierzchni styku — to właściwości mikrostruktury włókien, które możemy wykazać poprzez obraz w mikroskopie elektronowym, a które interesują nas z punktu badań powstawania papieru i jego właściwości. Na rysunku 2 i 3 widoczna jest dobrze różnica pomiędzy włóknami niemielonymi a mielonymi, która występuje przy skrzyżowaniu się dwóch włókien i przysychaniu do siebie. Włókno nie mielone jest sztywniejsze i nie przyjmuje kształtu włókna dolnego. Przeciwnie jest przy włóknach intensywnie mielonych i elastycznych.

Na rysunku 4 widoczne są włókna syntetyczne, które przy skrzyżowaniu (nałożeniu) nie przylegają do siebie tak, żeby zmienił się kształt włókna górnego. Z podobnym zagadnieniem mamy także do czynienia w przypadku ścieru drzewnego. Włókna, które przy ścieraniu zostały dobrze oddzielone od masy drzewnej i od siebie, są elastyczne i stanowią dobrej jakości średnią i drobną frakcję zdolną do wytwarzania arkusza o wytrzymałej strukturze. Natomiast włókna niedokładnie od siebie oddzielone (rys. 5) w dalszych fazach procesu ścierania łamią się na kawałki i tworzą nieodpowiedniej jakości drobne frakcje o strukturze mączki, które w efekcie powodują obniżenie mechanicznych własności ścieru drzewnego.

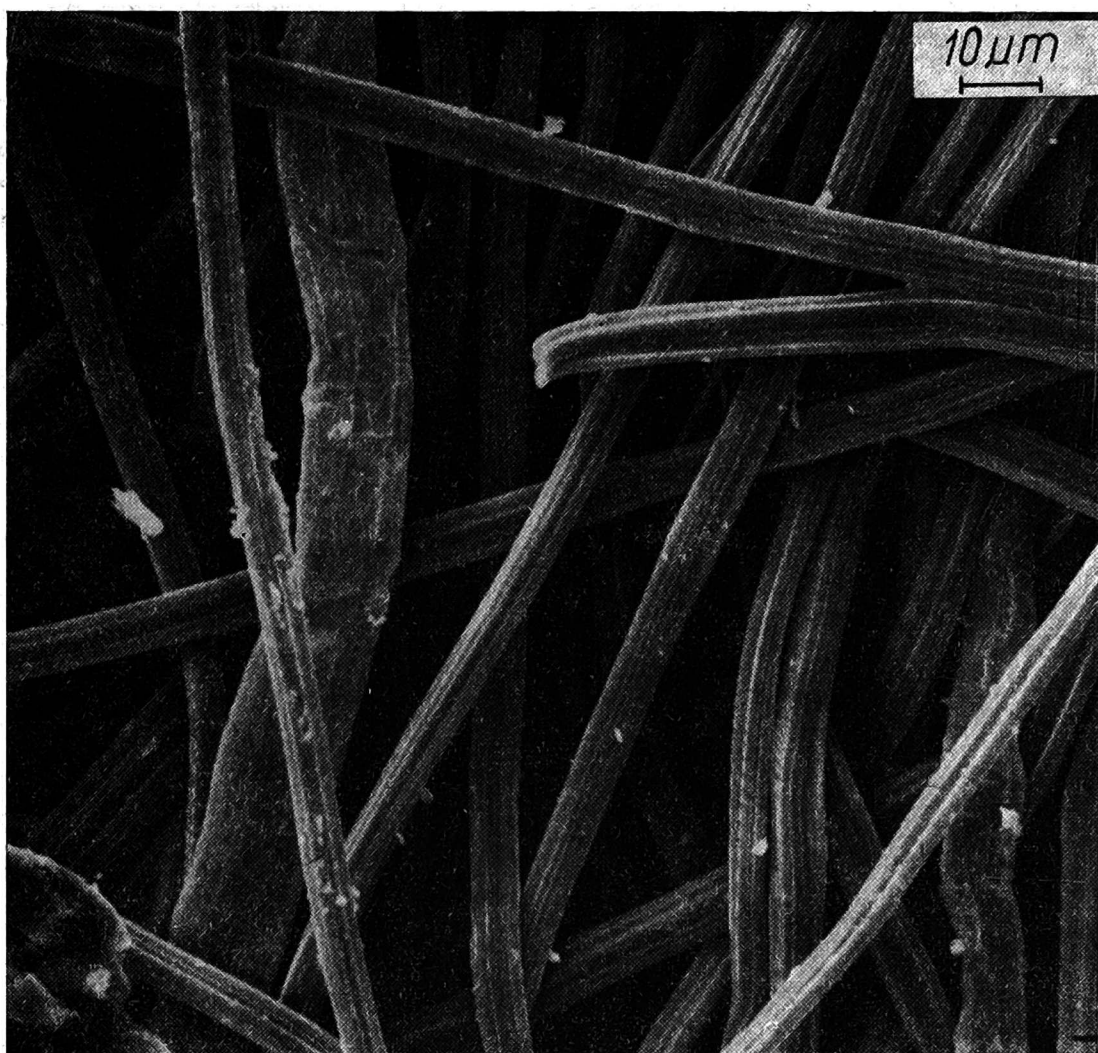
Mikroskopia elektronowa nadaje się również bardzo dobrze do badania wpływu mielenia na strukturę, a przez to na własności włókien. Zagadnieniem tym zajmowali się przede wszystkim Emmerton, Jayme, Page i in. [1, 3, 5, 7, 8], którzy wykazali i opisali stopniowy rozkład ścian komórkowych, ich identyfikację oraz gęstość, jak też delaminację włókna



Rys. 2. Powierzchnia papieru z włókien nie mielonej celulozy siarczanowej



Rys. 3. Powierzchnia papieru z włókien celulozy siarczanowej o stopniu zmielenia 45° SR

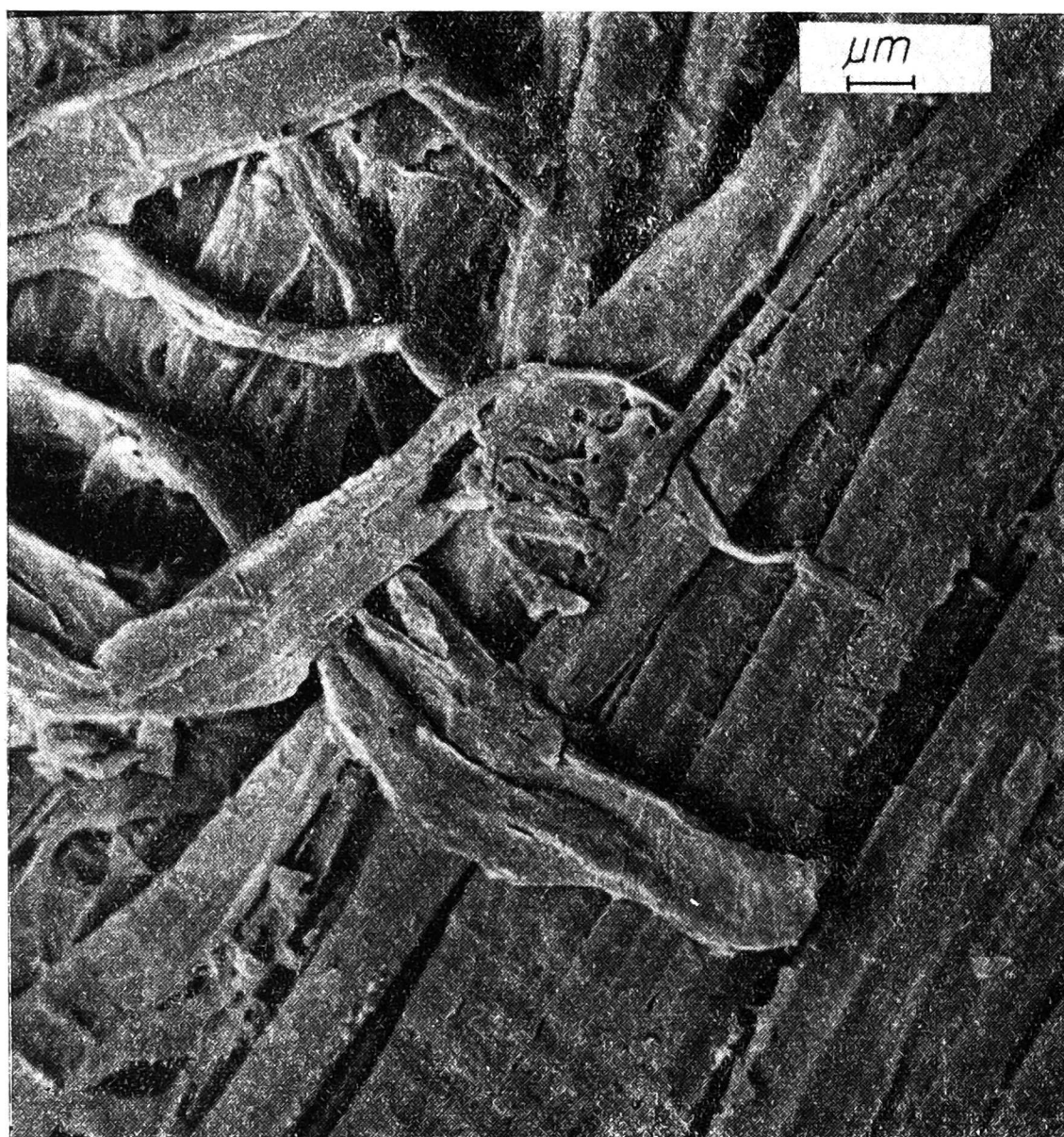


Rys. 4. Powierzchnia papieru z włókien syntetycznych

przez mielenie, w czasie której włókno na powierzchni przekroju zostaje rozdzielone na kilka warstw, co zwiększa jego elastyczność i podatność do kształtowania. Wszystkie wymienione zmiany struktury wpływają na wytrzymałość papieru i są bardzo istotne w badaniach z zakresu papiernictwa.

Nie mniej ciekawy jest wpływ struktury włókna przy jego skracaniu w czasie mielenia [11]. W tym zakresie obserwujemy przebieg dokonywania się przełomu, wpływ budowy włókna, kąta fibrylarnego, rodzaju warzenia itd. W przypadku celulozy siarczynowej dochodzi przeważnie do przełomu „krótkiego” w poprzek włókien, natomiast przy włóknach celulozy siarczanowej przełom zazwyczaj bywa głębszy i znacznie bardziej skomplikowany; obserwuje się przeważnie kąt fibrylarny, co widoczne jest na rys. 6. Do tego rodzaju badań również bardzo dobrze nadaje się scanningowa mikroskopia elektronowa.

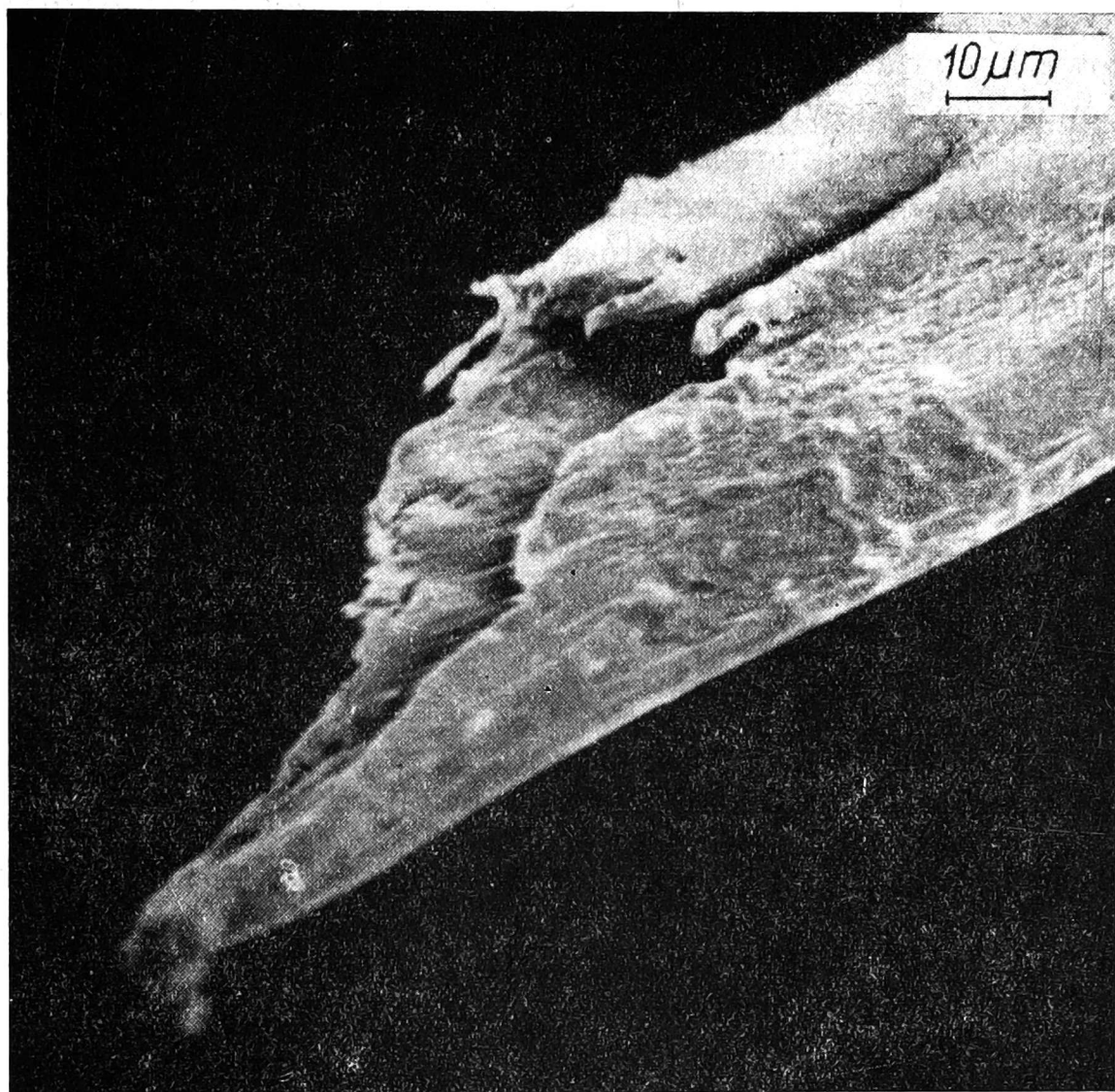
W ostatnich latach niektóre badawcze pracownie papieru zajmują się zachowaniem struktury poszczególnych włókien i papieru w czasie obciążenia mechanicznego. Zakłada się, że istnieje zależność pomiędzy strukturą poszczególnych włókien a ich właściwościami oraz strukturą poszcze-



Rys. 5. Powierzchnia arkusza ścieru drzewnego

gólnych włókien i właściwościami papieru. Szczegółowe poznanie tej zależności mogłoby być podstawą do nowej oceny i podniesienia jakości papieru. Zagadnieniami tymi zajmowali się np. Page i wsp. [4] oraz Vondráková.

Przy obciążeniu mechanicznym włókien uwidacznia się nie tylko sama struktura, ale przede wszystkim wady struktury we włóknach, w których zazwyczaj rozpoczyna się i postępuje dalej przełom. Odpowiednią rolę spełnia tu kąt fibrylarny, rodzaj warzenia itp. Przy obciążeniu mechanicznym papieru interesuje nas powstanie przełomu, jego przyczyna, stosunek włókien wyrwanych do przzerwanych w płaszczyźnie przzerwania papieru oraz wpływ rodzaju warzenia i obróbki mechanicznej włókna na przebieg przełomu, zarówno w poszczególnych włóknach, jak i w strukturze papieru [10]. Do tych celów również bardzo przydatna jest scanningowa mikroskopia elektronowa, która zapewnia różnorodną orientację poszczególnych włókien przy przygotowywaniu preparatu oraz umożliwia uchwycenie głębokich przełomów we włóknach i w papierze.



Rys. 6. Przełom włókien celulozy siarczanowej

Mikroskopia elektronowa papieru i celulozy, w porównaniu z innymi dziedzinami wiedzy, została wprowadzona z pewnym opóźnieniem. W metodzie tej występują często trudności w ocenie fotografii elektronowych. Jest rzeczą oczywistą, że w pracy z mikroskopem elektronowym nie otrzymuje się na ogół wartości liczbowych, w związku z czym oceniamy głównie morfologię obserwowanego obiektu.

Mimo że mikroskopia elektronowa nie jest metodą analityczną w pełnym tego słowa znaczeniu, to umożliwia wyjaśnienie różnych zjawisk i przedstawienie ich na zdjęciu fotograficznym, będącym jednocześnie dokumentem. Jej dużą zaletą jest bezpośrednie obserwowanie wpływu różnych czynników produkcyjnych na strukturę włókien i papieru.

Interpretacja elektronowych fotografii wymaga przede wszystkim zgromadzenia dostatecznej ilości dokumentacji fotograficznej o włóknach i papierze. Od 1960 r. zajmujemy się w naszym instytucie problemem oceny fotografii elektronowych różnych rodzajów włókien i papieru oraz gromadzeniem fotografii materiałów, których znane są warunki techniczne produkcji i ich właściwości. Odnośnie do niektórych rodzajów papieru

(przede wszystkim papiery uszlachetnione powierzchniowo) opracowano szczegółowe kryteria oceny fotografii elektronowych [10]. Bardzo ważne jest odpowiednie zestawienie serii próbek. Jeżeli celem obserwacji jest zanalizowanie wpływu któregoś z czynników na zmianę struktury włókna, zarówno jeśli chodzi o mechaniczne lub chemiczne działanie, należy przygotować taką serię próbek, która obejmowałaby próbki o stopniowo wzrastającej intensywności oddziaływania na włókno. Zachodzące zmiany oceniamy w stosunku do próbki wyjściowej (położenie zerowe) lub próbki, o której jesteśmy przekonani, że nie nastąpiła żadna zmiana jej struktury.

Uwzględniając wszystkie wymienione założenia, uzyskamy kryteria będące podstawą do oceny wpływu różnych czynników mechanicznych i chemicznych na strukturę włókien [9].

LITERATURA

1. Emmerton H. W.: The Brit. Paper Mak. Assoc., 1957.
2. Jayme G.; Hunger H.: Oxford Symp. on Structure and Formation of Paper, 1961.
3. Nordman L., Laininen P.: Proc. Eur. Conf. on Pulp Paper Techn. Venice, 57—60, 1964.
4. Page D. H., Bain, El-Hosseiny: Meeting on fundamental properties of paper, related to it's use, Cambridge, 1973.
5. Page D. H., De Grace J. H.: Tappi 50, 189, 1967.
6. Page D. H.: Proc. 3 th Int. Conf. on El. Micr., London 285, 1954.
7. Steenberg B.: Svensk Papperstidn. 20, 11, 155, 1947.
8. Stone J. E., Scallan A. M., Aberson G. M.: Pulp Paper Mag. Can. 67, 5, T 161, 1964.
9. Vondráková M.: Elektronová mikroskopie papiru. VŠCHT, Pardubice 1974.
10. Vondráková M.: Metody optyczne stosowane w pracach badawczych papieru i cellulozy. Poděbrady, 97—106, 1974.
11. Vondráková M.: Papir Celuloza (w druku)
12. Vondráková M.: Sbornik VUPC 8, 55 (1963).

M. Вондракова

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ВОЛОКОН С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Резюме

Одним из актуальных аналитических методов исследования материалов является изучение их микроструктуры. Исследования микроструктуры древесины и целлюлозных волокон проводят с применением методов электронной микроскопии. Позволяют они несложным способом определить изменения происшедшие в процессе выделения или химической обработки целлюлозных волокон. В исследованиях проломов волокон и изменении их микроструктуры при ме-

ханическом или химическом воздействии особенно пригоден электронный сканирующий микроскоп.

В докладе изложены некоторые способы подготовки образцов, их достоинства и недостатки, а также принципы оценки электросъемки структуры волокон. Изменения микроструктуры клеточной стенки являются существенным фактором при определении конечных свойств волокон и изготовленной из них бумаги.

M. Vondráková

INVESTIGATION OF FIBRES ULTRASTRUCTURE IN ELECTRON MICROSCOPY

Summary

Investigation into the microstructure of materials is one of actual analytical methods of their testing. The assessment of wood and cellulose fibres is carried out by means of electron microscopy methods, which allow for easy identification of changes occurring during the process of isolation or chemical treatment of cellulose fibres. Scanning electron microscope is particularly useful device for investigating fractures in fibres and changes in their microstructure under mechanical or chemical action.

The paper deals with some techniques of microscopic section preparation, advantages and drawbacks of these techniques, as well as with principles of assessment of electron photomicrographs obtained in the examination of fibre structure. Changes in the microstructure of cell walls are very important factors in the determination of final properties of fibres and produced from them paper.