

УДК 678.01:53:661.728.31

СТРУКТУРА УЛЬТРАТОНКИХ СРЕЗОВ ВОЛОКОН ХЛОПКА  
РАЗЛИЧНОЙ ЗРЕЛОСТИ

*К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова,  
Х. У. Усманов*

Для выяснения весьма интересного и важного вопроса синтеза целлюлозы в природе и формования ее в виде волокна был проведен целый ряд исследований.

Изучая кинетику синтеза целлюлозы, Шаткина [1] выявила три стадии развития: период роста волокна в длину (до 20—25-дневного возраста), период интенсивного накопления целлюлозы (до 35—40-дневного возраста) и период дозревания волокна (до раскрытия коробочки), характеризующийся небольшой скоростью накопления целлюлозы.

Ранее [2] было показано, что площадь полосы поглощения гидроксильных групп, включенных в водородную связь хлопкового волокна, изменяется с возрастом и на 35-й день развития достигает максимума. Это означает, что максимальная площадь полосы поглощения гидроксильных групп, включенных в водородную связь, приходится на этот период роста, чем и объясняется прохождение кривых свойства — возраст через экстремумы в 35-дневном возрасте.

Известно, что непрерывное накопление целлюлозы в процессе биосинтеза сопровождается увеличением ее молекулярного веса. Общий вес волокна и содержание целлюлозы возрастают до 70—80 дней периода вегетации, тогда как средний молекулярный вес у некоторых сортов, например 108-Ф, достигает максимальной величины к 30—35 дням, после чего практически не меняется [3].

Определение термодинамических свойств (сорбции, теплот смачивания и плотности) целлюлозы выявляет наличие экстремальных точек на кривых зависимости того или иного свойства от возраста волокна [4].

Следовательно, можно заключить, что постепенный процесс накопления целлюлозы приводит к качественным изменениям морфологической структуры волокна.

Усманов и Никонович [5] применили метод диспергирования для электронно-микроскопического изучения характера фибриллярной структуры хлопкового волокна по мере его развития. Показано, что во вторичной стенке хлопкового волокна в вегетационном периоде происходят интенсивные изменения структуры: взаимное упорядочение и уплотнение элементов надмолекулярной структуры (микрофибрилл, фибрилл и т. д.). Причем, наиболее интенсивные изменения фибриллярной структуры наблюдаются между 17-м и 20-м днем вегетационного периода. Это увеличение происходит за счет интенсивного отложения целлюлозы во вторичной стенке волокна в указанный период. Наибольшая плотность упаковки структурных элементов достигается значительно раньше времени созревания хлопка, что хорошо согласуется с результатами других исследований [1—4].

Однако следует указать, что для наиболее полного описания генезиса структуры целлюлозы в природе очень важно проследить возникновение

и дальнейшее усовершенствование сложной надмолекулярной структуры (морфологическое строение) хлопкового волокна. Первые работы по изучению макроструктуры хлопкового волокна проводились еще 60—70 лет назад с помощью методов световой микроскопии. Примерно к 30-м годам нашего столетия уже были сделаны определенные выводы о морфологическом строении хлопкового волокна. Боллс, а за ним и ряд других исследователей, изучая волокна хлопка, пришли к заключению о его слоистой структуре [6—11]. Вместе с тем долгое время оставались невыясненными вопросы о кинетике образования, а также о тонкой структуре последних.

Работы последних лет показали, что, используя различные условия предварительной обработки, с помощью оптического и электронного микроскопов можно получить важные сведения о тонкой структуре слоев вторичной стенки хлопкового волокна. Однако имеющиеся в литературе данные по этому вопросу посвящены, главным образом, зрелому волокну. В связи с этим возникает необходимость детального изучения морфологической структуры хлопкового волокна в период его роста, что способствовало бы более ясному представлению о процессе формирования сложной надмолекулярной структуры целлюлозы в природе.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования служили волокна хлопка 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 65, 70, 75, 80, 95 и 100-дневной зрелости, сорта 108-Ф, 2—3 симподии, очищенные стандартным методом от различных спутников целлюлозы.

Указанные образцы далее подвергали следующей обработке: 1) набуханию в 5%-ном водном растворе четвертичного аммониевого основания (ЧАО); 2) химическому превращению (модификации) с помощью реакции цианетилирования.

Цианетилирование проводили по двухступенчатому режиму. На первой стадии образцы волокон различного возраста обрабатывали 0,5%-ным раствором едкого натра в течение 20 мин. Последующая стадия заключалась в обработке этих образцов после отжима от щелочи акрилонитрилом в течение 30 мин. при 60°.

Далее из исследуемых волокон получали ультратонкие поперечные и продольные срезы и просматривали их на электронных микроскопах марки «Tesla» и УЭМВ-100.

Одновременно указанные образцы изучали с помощью оптического микроскопа, как непосредственно в виде волокна, так и получая их поперечные срезы.

### Результаты и их обсуждение

При изучении хлопковых волокон, обработанных ЧАО, и их срезов с помощью светового микроскопа наблюдается расслаивание вторичной стенки на кольца роста, число которых зависит от возраста волокна (рис. 1, а, б). Кроме того, слоевая структура хлопкового волокна также четко проявляется при набухании небольших отрезков волокна («гантелей») (рис. 1, в). Ниже приведены данные об изменении числа колец роста хлопкового волокна с возрастом, подсчитанных из указанных трех типов микроскопических картин.

Возраст хлопкового волокна, дни	20 25 30 35 40	45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 95 и 100
Число колец роста хлопкового волокна	10 15 20 25 30 35	37

Рассмотрим результаты электронно-микроскопических исследований ультратонких срезов волокон, предварительно обработанных ЧАО, по периоду вегетации. На рис. 2, а—д приведены электронные микрофотографии поперечных срезов 20, 25, 30, 35, 45-дневных волокон хлопка.

Известно, что благодаря наличию межмолекулярных водородных связей целлюлозные цепочки обладают способностью к плотной упаковке

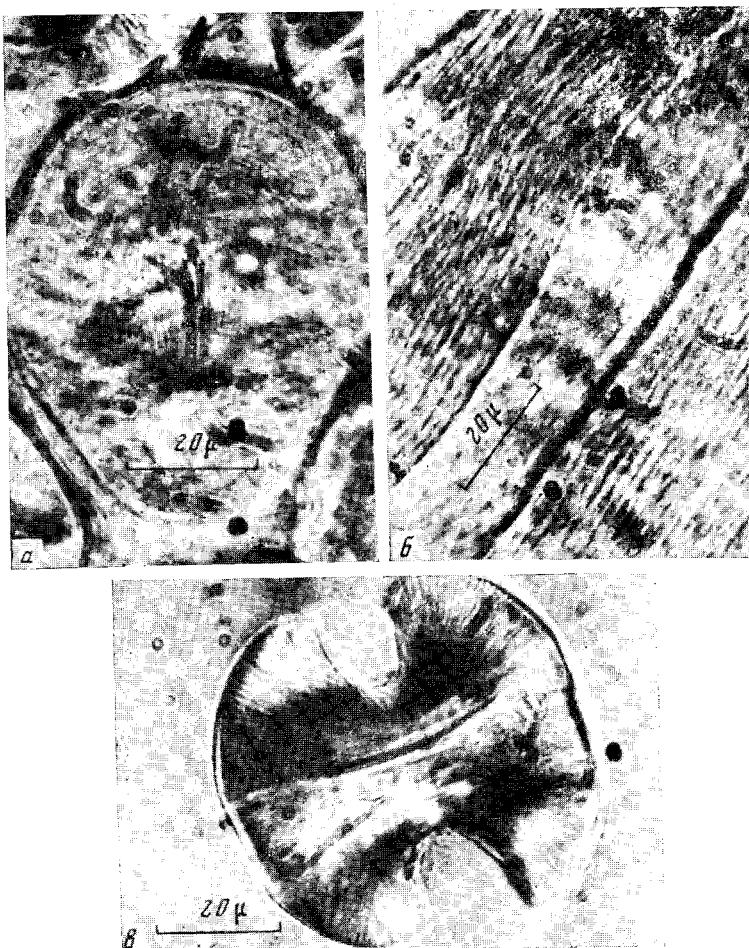


Рис. 1. Микрофотографии:  
а — поперечного и б — продольного срезов зрелого хлопкового волокна, в — отрезка хлопкового волокна

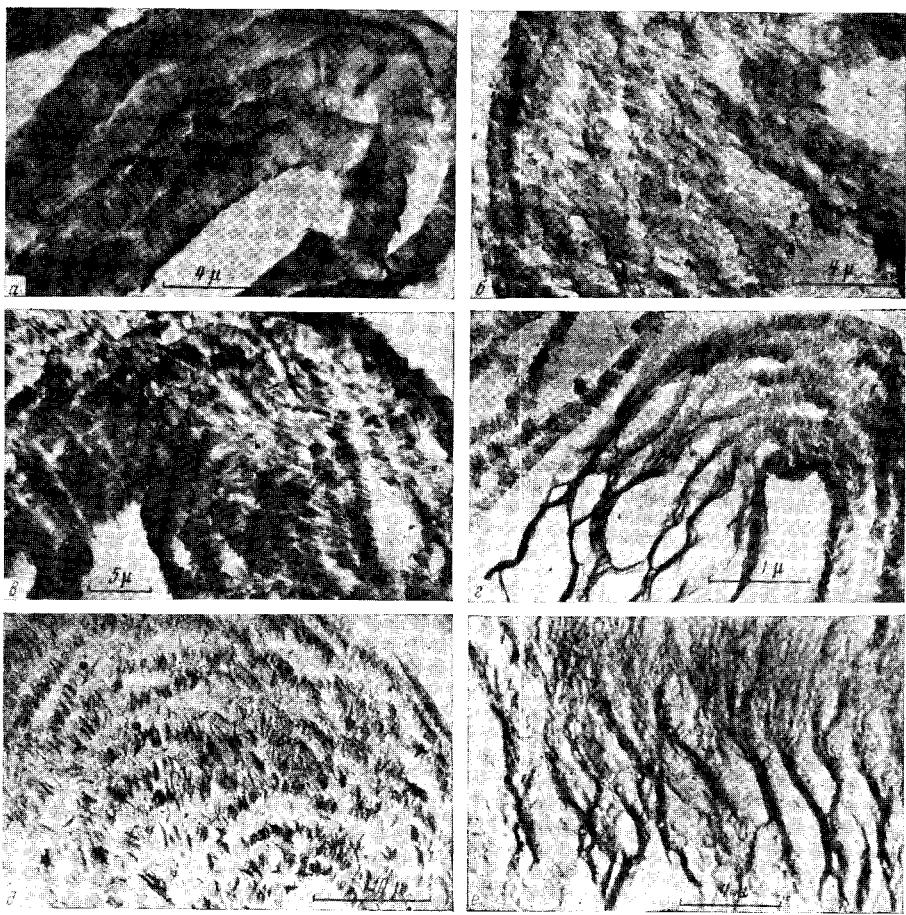


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии части поперечных срезов хлопковых волокон, обработанных 5%-ным раствором ЧЛО различной зрелости:  
 $\alpha$  — 20,  $\beta$  — 25,  $\gamma$  — 30,  $\delta$  — 35,  $\vartheta$  — 45-дневное волокно,  $\varepsilon$  — часть продольного среза 45-дневного волокна

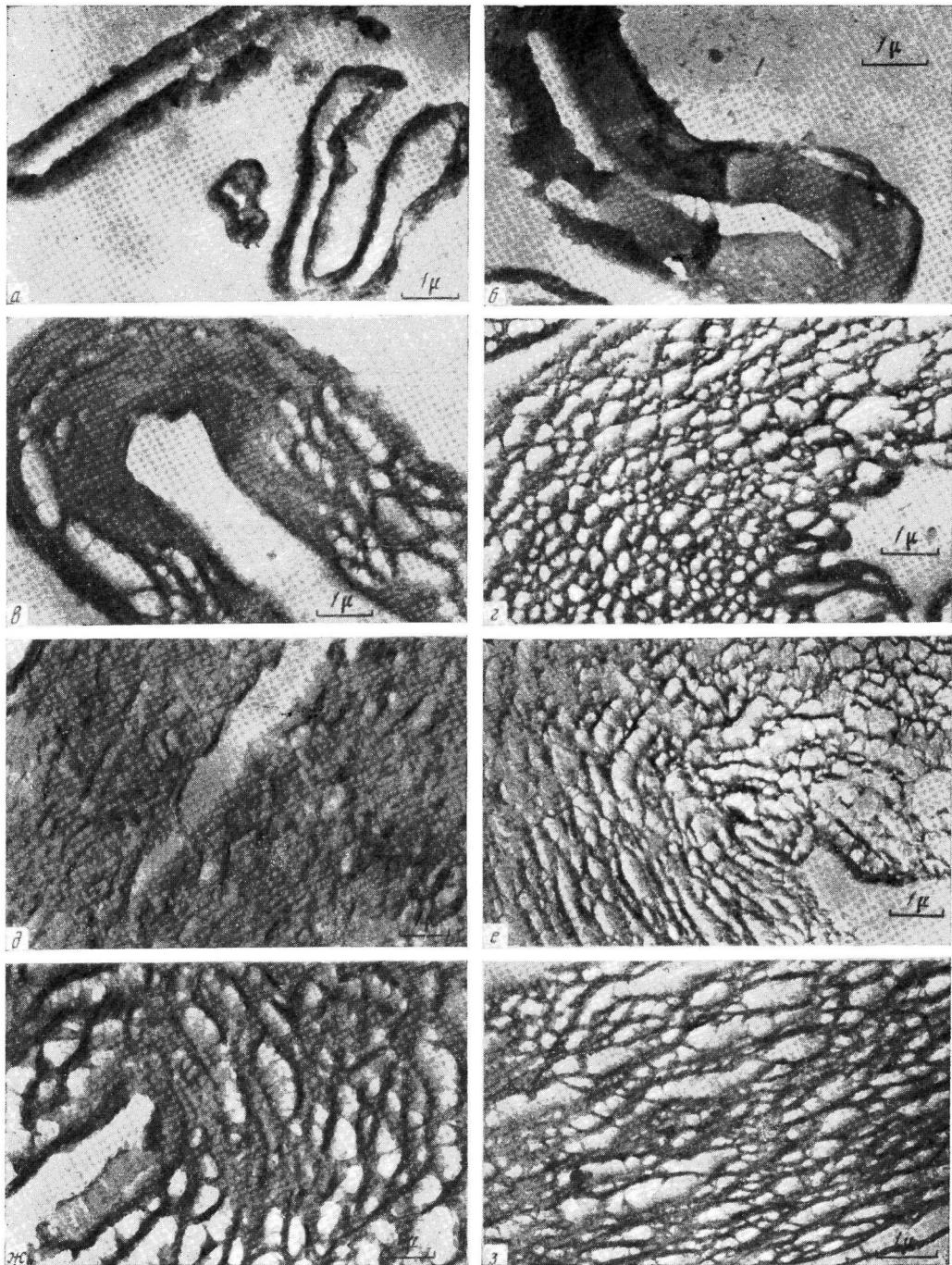


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии ультратонких поперечных срезов цианетилированных хлопковых волокон различной зрелости:

*a — 20, б — 25, в — 30, г — 35, δ — 45, ж — 50, жс — 55-дневное волокно, з — продольный срез 55-дневного волокна*

с образованием высокоупорядоченных надмолекулярных агрегатов (микрофибрилл), которые в свою очередь также агрегируются с образованием субслоев, слоев, колец роста. Эти и другие структурные элементы целлюлозы удается обнаружить только при набухании волокна.

На основании электронно-микроскопических исследований установлено следующее.

Субслой 20-дневного хлопкового волокна настолько гладки, что даже трудно судить об их тонкой структуре. Однако гладкая поверхность субслоев не означает, что в них отсутствуют фибрillлярные агрегаты целлюлозы. Подобная картина является, очевидно, результатом сильного набухания довольно рыхлых фибрillлярных структур и слипания их друг с другом. Сравнительно рыхлая структура микрофибрил ранних образцов была показана ранее [2].

В 25-дневном возрасте наблюдается несколько иная картина. Здесь уже видны тонкая структура субслоев и фибрillлярный характер их строения. В 30-дневном возрасте фибрillлярность выражается еще яснее, и в дальнейшем, по мере созревания волокна, картина становится более совершенной. Таким образом, подтверждается тот факт, что плотность упаковки макромолекул и их надмолекулярных образований в зрелом волокне хлопка достаточно высока по сравнению с незрелыми волокнами. Следовательно, степень набухания таких образцов значительно меньше и в результате этого более четко выявляются форма и характер расположения микрофибрил в субслоях. Было установлено, что фибрillлярность субслоев проявляется, начиная с 25-дневного возраста хлопкового волокна, причем особенно четко в 35-дневном возрасте. Также обнаружено, что в возрасте от 35 до 70 дней на картинах поперечных срезов исследуемых волокон резких различий не наблюдается, т. е. имеет место примерно одинаковый эффект набухания волокна. А это, в свою очередь, подтверждает тот факт, что в возрасте 35 дней хлопковое волокно представляется уже вполне оформленным (зрелым) с точки зрения микро- и макроструктуры.

Исследования продольных срезов свидетельствуют о том, что микрофибриллы целлюлозы уложены в виде пучков и что в результате набухания происходит их разветвление. Такая картина характерна почти для всех волокон хлопка, за исключением ранних возрастов (особенно до 20 дней, рис. 2, e).

На основании данных, приведенных выше, можно предположить время возникновения слоистой структуры хлопковых волокон. Наличие в 20-дневном волокне хлопка сорта 108-Ф вполне оформленной слоистой структуры свидетельствует о том, что возникновение микрофибрилл, и их слоистых агрегатов относится примерно к 10-дневному возрасту, что подтверждают ранее полученные данные о структуре целлюлозы и кинетике ее образования [1—5].

Были проведены также исследования предварительно цианэтилизированных волокон хлопка различной зрелости. Ниже приведены данные по содержанию азота в изученных цианэтилизированных волокнах хлопка различной зрелости.

Возраст хлопкового волокна, дни	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	95	10
Содержание азота, %	2,95	2,66	2,42	2,45	2,60	2,37	2,25	2,22	2,10	2,15	2,10	1,91	1,9

На рис. 3, a — з приведены электронно-микроскопические фотографии поперечных и продольных ультратонких срезов цианэтилизированных хлопковых волокон различной зрелости.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что в случае 20 и 25-дневных цианэтилизированных волокон эффекта разрыхления (расслоения) не наблюдается (рис. 3, a, б). Это объясняется тем, что такие волокна, имея сравнительно рыхлую структуру микрофибрилл, цианэтили-

руются достаточно глубоко. Сравнительно высокая степень цианэтилирования в свою очередь способствует интенсивному взаимодействию между макромолекулами и их агрегатами (микрофибрillами, фибрillами, слоями) благодаря присутствию в макромолекулах целлюлозы большого количества химически связанных цианэтильных групп.

Эффект разрыхления появляется примерно в 30-дневном возрасте, еще более усиливаясь в 35-дневном возрасте (рис. 3, *в*, *г*). Можно заметить раздвижение слоев вторичной стенки волокна на его поперечных срезах. В этих образцах, как видно из результатов по определению азота, цианэтилирование проходит менее глубоко. Отсюда следует, что межмолекулярное взаимодействие в таких волокнах выражено значительно слабее и поэтому наблюдаются нарушения плотной упаковки слоев и даже их раслаивание.

В 45-дневном возрасте снова исчезает эффект расслаивания, что также можно связать с увеличением степени цианэтилирования и повышением плотности упаковки макромолекул и их надмолекулярных образований (рис. 3, *д*).

В волокнах, начиная с 50-дневного возраста, эффект разрыхления надмолекулярной структуры проявляется все более и более отчетливо (рис. 3, *е*, *ж*).

Результаты исследований свидетельствуют, что в соответствии с выше-приведенными данными находятся картины, наблюдаемые на продольных срезах волокон: можно заметить либо плотноупакованную, либо разрыхленную фибрillарную структуру. На рис. 3, *з* представлена картина продольного среза зрелого цианэтилированного хлопкового волокна, на основании которой легко судить о распределении фибрillарных образований целлюлозы в зрелом возрасте.

В волокнах же 70—100-дневного возраста повторяется эффект, наблюдаемый в волокнах раннего возраста, т. е. разрыхление структуры происходит значительно в меньшей степени, что можно объяснить уменьшением плотности молекулярной упаковки в микрофибрillах целлюлозы под действием солнечных лучей, а следовательно, глубоким протеканием цианэтилирования и, наконец, устойчивостью таких цианэтилированных образцов к набуханию в условиях препарирования.

На основании полученных новых данных представляется еще более очевидной стадийность процесса формирования морфологической структуры целлюлозы. На основании уже имеющихся в литературе и полученных нами новых данных можно предположить следующую картину генезиса надмолекулярной структуры целлюлозы в природе: с момента образования макромолекул начинается процесс их взаимного упорядочения, обусловленный интенсивным межмолекулярным взаимодействием посредством водородных связей и образованием первичных надмолекулярных агрегатов — микрофибрilli. Следующим этапом структурообразования целлюлозы является последующее упорядочение этих агрегатов и возникновение более сложных — вторичных структур, а именно: образование микрофибрillарных слоев (субслоев) или фибрill. Далее из субслоев возникают слои, так называемые кольца роста.

Формирование же морфологического строения слоевой структуры хлопкового волокна в период его развития протекает приблизительно в три этапа: первый этап соответствует периоду со дня синтеза целлюлозы и внешней оболочки волокна до 20—25-дневного возраста, второй — от 30 до 45-дневного возраста и третий — периоду после 45-дневного возраста, т. е. зрелому состоянию волокна.

На основании проведенных прямых электронно-микроскопических исследований также установлено, что образцы волокна в возрасте 70—100 дней имеют несколько разрыхленную структуру, что обусловливается, очевидно, явлением инсолиации (продолжительным действием света и погоды на хлопковые волокна в полевых условиях).

## Выводы

1. Микроскопическими исследованиями хлопка в период его развития установлено, что возникновение слоистой структуры во вторичной стенке хлопкового волокна селекционного сорта 108-Ф относится примерно к 10-дневному возрасту.

2. Электронно-микроскопическими исследованиями ультратонких срезов волокон хлопка различной зрелости, обработанных четвертичным аммониевым основанием (ЧАО), установлено, что по мере созревания волокна происходит совершенствование надмолекулярных образований (микрофибрилл, фибрилл и их слоев) целлюлозы. Показано, что процесс предварительного цианэтилирования хлопкового волокна также (как и ЧАО) способствует электронно-микроскопическому наблюдению характера формирования его надмолекулярной структуры в период роста.

3. Результатами электронно-микроскопических наблюдений ультратонких срезов подтвержден стадийный характер формирования надмолекулярной структуры хлопкового волокна. Показано наличие трех этапов генезиса структуры хлопковой целлюлозы, а именно: первый этап — со дня синтеза целлюлозы и внешней оболочки волокна до 20—25-дневного возраста, второй — от 30 до 45-дневного возраста и третий — от 45-дневного до зрелого состояния волокна. Дано описание структуры срезов волокон хлопка на этих трех этапах.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
8 VII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шаткина, Диссертация, 1959.
2. Т. Сайдалиев, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, изд-во ФАН, 1966, вып. 3, стр. 272.
3. Х. У. Усманов, Т. И. Сушкиевич, Докл. АН УзССР, 1959, № 2, 23.
4. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Докл. АН УзССР, 1956, № 4, 25.
5. Х. У. Усманов, Г. В. Никонович, Узб. химич. ж., 1960, № 3, 12.
6. W. L. Ball, The development and properties of raw-cotton, London, 1915.
7. W. L. Ball, Proc. Roy. Soc., London, 90, 542, 1919.
8. W. L. Ball, H. A. Hancock, Proc. Roy. Soc., London, 93, 426, 1922.
9. Материалы к изучению хлопкового волокна различной степени зрелости, Труды НИХИ, вып. 50, ОГИЗ, 1931.
10. T. Kegg, Protoplasma, 27, 229, 1937.
11. D. B. Anderson, J. H. Moore, Amer. J. of Bot., 24, 503, 1937.

## STRUCTURE OF ULTRATHIN CROSSECTIONS OF COTTON FIBERS IN DIFFERENT STAGES OF RIPENESS

*K. Kh. Razikov, E. D. Tyagat, V. I. Sadovnikova,  
Kh. U. Usmanov*

### Summary

Microscopic and electronmicroscopic studies of structure of crossections of cotton fibers with different ripeness have been carried out. The specimen have been previosly treated by swelling in quaternary ammonium base and by cyanethylation. Proposal about time of layer structures rising in the fibers have been made. In course of the fiber growth its fibrils and layer-like formations are perfected in three stages. The information on forming of the fiber supermolecular structure and on the properties of the fiber is in accord with one obtained by the other techniques.