

УДК 678.01:53:661.728

**НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ  
ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА И ЕГО ФИБРИЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ**

*К. Х. Разиков, А. Сидиков, А. Муратов, Х. У. Усманов*

В работах [1–8] достаточно подробно описаны вопросы биосинтеза и накопления хлопковой целлюлозы в природе, изменения ее молекулярного веса и плотности упаковки макромолекул. Однако для наиболее полного описания основных этапов формирования хлопкового волокна и генезиса его фибрillлярной структуры известные литературные данные являются недостаточными. Кроме того, в литературе отсутствуют результаты прямых структурных исследований волокон, подвергнутых длительному воздействию ультрафиолетовых лучей солнца и кислорода воздуха.

В связи с отмеченным выше возникает необходимость проведения исследований хлопковых волокон различной зрелости с помощью методов оптической и электронной микроскопии с привлечением многих других подходов структурной оценки волокон: проведения кислотного гидролиза, сравнительного набухания в многочисленных жидкостях и т. д. Все это в значительной мере способствует более полной характеристике формирования хлопкового волокна и его тонкой структуры.

**Экспериментальная часть**

Объектами исследования служили образцы волокон хлопка различной зрелости — от 10 до 100-дневных возрастов, отобранные с 5-дневным интервалом как в исходном, так и в очищении от гемицеллюлозы состояниях. Кроме того, были изучены два образца волокон хлопка, выращенные при круглосуточном освещении; первый со дня появления ростка хлопчатника и второй с момента массового цветения.

С помощью оптического микроскопа МБИ-6 проводили сравнительное исследование этих волокон после набухания в воде, в 50%-ном водном растворе глицерина, 2 и 10%-ных растворах едкого натра, 5%-ном растворе четвертичного аммониевого основания (ЧАО). Обработку волокон указанными реагентами проводили при комнатной температуре в течение 2 мин.

Кроме того, образцы хлопковых волокон, взятые для исследований, подвергали кислотному гидролизу 2,5 н.  $H_2SO_4$  при кипячении до так называемой «пределной степени полимеризации» целлюлозы [5], что позволяло определить содержание плотных участков (высокоупорядоченных областей) целлюлозы в зависимости от возраста хлопкового волокна.

Наконец, с помощью электронного микроскопа были тщательно изучены диспергированные (фрагментированные) и гидролизованные препараты, приготовленные из исследуемых волокон хлопка по описанным в литературе способам [5]. Результаты исследований позволили получить данные о формировании фибрillлярной структуры целлюлозы в природе, о характере взаимной упаковки фибрillлярных элементов в зависимости от возраста волокна, а также влиянии неподвижных веществ на наблюдаемые электронно-микроскопические картины фибрillлярной структуры. Кроме того, были установлены картины агрегации анизодиаметрических частиц (плотных участков) целлюлозы в зависимости от возраста и времени нахождения хлопковых волокон под действием солнечных лучей.

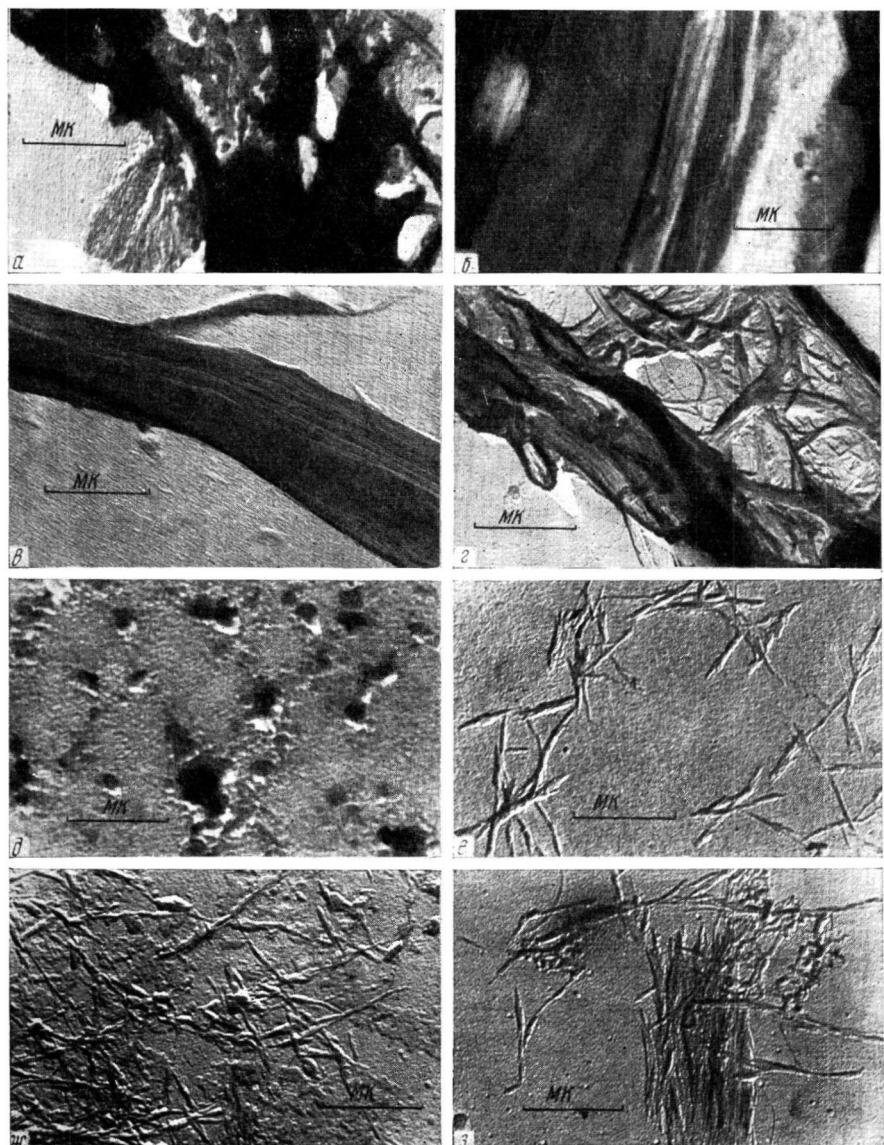


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии фрагментов фибриллярной структуры волокон хлопка (*a*—*e*) и гидролизованных препаратов (*d*—*z*) в возрасте 15 (*a*, *d*), 20 (*e*), 30 (*f*), 50 (*g*, *h*) и 100 (*e*, *z*) (*d*, *h*, *z* — неочищенное, *e* — очищенное волокно)

## Результаты и их обсуждение

Результаты исследований хлопковых волокон в возрасте от 10 до 100 дней как в исходном, так и очищенном от гемицеллюлозы состояниях показали, что по мере развития волокна происходит видоизменение его геометрии (внешней формы и степени скрученности). На основе данных, полученных с помощью оптического микроскопа, относящихся к ширине волокон, составлена гистограмма, представленная на рис. 1, а. Видно, что

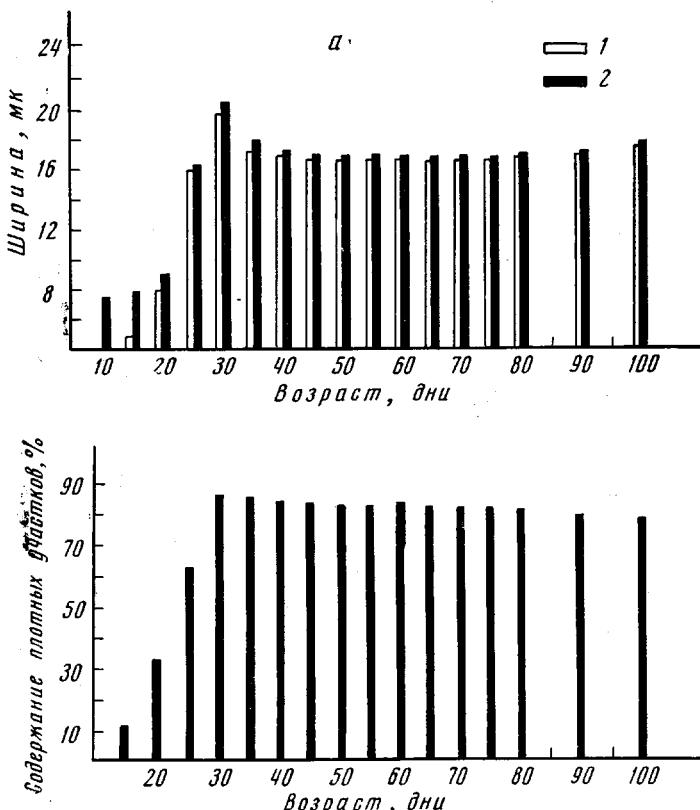


Рис. 1. Гистограммы изменений ширины хлопкового волокна (а) и содержания плотных участков целлюлозы (б) в период его роста для очищенных (1) и неочищенных волокон (2)

средняя ширина хлопкового волокна увеличивается с возрастом и на 30-й день развития достигает максимальных значений. В этот период наблюдается уменьшение степени скрученности волокон. Очевидно, период развития волокон до 30-дневного возраста соответствует этапу интенсивного отложения целлюлозы в виде фибриллярных образований во вторичной стенке хлопкового волокна.

В дальнейшем наступает следующий этап формирования волокна и его фибриллярной структуры, что соответствует 30–45 дням.

При этом наблюдается некоторое уменьшение параметров волокна, что очевидно, обусловлено возможными структурными превращениями, т. е. изменением характера упаковки структурных элементов (микрофибрилл, фибрилл и их слоев), вследствие отложения новых порций целлюлозы, синтезирующейся в этот период.

В период 50–75 дней обнаруживается постоянство указанных параметров волокна, что свидетельствует о завершении процессов формирования хлопкового волокна и его структуры.

В соответствии с описанными выше данными находятся и результаты исследований содержания плотных участков целлюлозы в развивающихся волокнах, полученных при их гидролизе 2,5 н.  $H_2SO_4$ . На рис. 1, б эти данные отражены в виде гистограммы.

Из полученных данных следует, что в раннем возрасте количество целлюлозы в волокне (и, следовательно, содержание ее плотных участков) является наименьшим и по мере роста волокна увеличивается, достигая в 30-дневном возрасте максимальных значений. Установлено, что в период 15–30 дней содержание плотных участков целлюлозы соответственно возрастает от 12 до 88%.

В дальнейшем от 30 до 50 дней происходит уменьшение содержания плотных участков целлюлозы от 88 до 84%. Этот факт находится в соответствии с приведенными выше данными относительно внешней формы и размеров развивающегося волокна.

В период 30–50 дней, наряду с образованием новых фибрillлярных слоев во вторичной стенке волокна, происходит также возникновение некоторого количества целлюлозы в ранее образовавшихся упорядоченных участках волокна, возможно, даже внутри отдельных структурных элементов. Следовательно, в упорядоченных участках будет иметь место процесс разрыхления за счет расклинивающего действия вновь образующихся макромолекул целлюлозы. Вероятно этим можно объяснить уменьшение содержания плотных участков целлюлозы в возрасте 30–50 дней.

Как показывают данные, в период 50–75 дней содержание плотных участков в хлопковом волокне остается без изменений и составляет ~84%. Это указывает на то, что в этом периоде, вследствие завершения процесса биосинтеза целлюлозы, не происходит существенных структурных изменений в хлопковом волокне. Однако замечено, что при длительном воздействии на волокна ультрафиолетовых лучей солнца и кислорода воздуха, наблюдается значительное уменьшение содержания плотных участков целлюлозы (например, для 100-дневного хлопкового волокна содержание целлюлозы составит 80%). Последнее свидетельствует о протекании структурных превращений под действием солнечных лучей и кислорода воздуха.

Сравнительные данные об особенностях микроструктуры хлопковых волокон различных возрастов были получены при их микроскопическом наблюдении в процессах набухания в различных жидкостях.

Наименьшая величина набухания обнаружена в воде, наибольшая – в 10%-ном растворе едкого натра и 5%-ном ЧАО. Однако при любом способе обработки наблюдается одна и та же картина; т. е. изменение ширины волокна по мере его формирования осуществляется в соответствии с той общей закономерностью, которая была установлена выше для необработанных волокон. Во всех случаях обработки установлено, что изменение ширины волокон в зависимости от возраста проходит через максимум на 30-й день развития.

Из полученных данных также видно, что степень набухания (увеличения ширины волокна после обработки) существенно влияет наличие непцеллюлозных компонентов в хлопковом волокне. Об этом отчетливо свидетельствуют результаты набухания волокон, особенно, ранних возрастов, в которых содержание спутников целлюлозы обычно наибольшее. Можно предположить, что при проведении обработки спутники целлюлозы – гемицеллюлоза, пектиновые и жировосковые вещества набухают наиболее сильно (некоторая доля их растворяется) и, вследствие этого, в волокне возникает избыточное давление, что и способствует значительному увеличению ширины волокна. Хлопковое волокно раннего возраста (10–20 дней) больше набухает и в исходном, и в очищенном состояниях по сравнению со зрелыми образцами, что свидетельствует о несовершенстве структуры волокон ранних возрастов.

Проведенные электронно-микроскопические исследования фрагментов

фибриллярных структур волокон в период развития показали, что в раннем возрасте фибриллярные образования целлюлозы представляются менее совершенными и их обволакивает большая масса нецеллюлозных компонентов (рис. 2, см. вклейку к стр. 1055). Поэтому очень трудно судить о форме и размерах отдельных фибриллярных элементов. По мере увеличения возраста (до 30 дней) фибриллярная структура совершенствуется: растет плотность упаковки структурных элементов. На микрофотографиях можно наблюдать все более широкие фрагменты фибриллярной структуры, из которых легко оценить характер взаимного расположения структурных элементов (рис. 2, б).

Далее было установлено, что после 30-дневного возраста в основном обнаруживаются небольшие по ширине фрагменты вторичной стенки волокна, имеющие довольно плотную фибриллярную упаковку (рис. 2, в). Составляющие элементы этой упаковки (микрофибриллы) имеют ширину порядка 120 Å.

При изучении препаратов, относящихся к хлопковым волокнам, долгое время выдержаных на воздухе под действием солнечных лучей, наблюдали фрагменты фибриллярной структуры с заметно нарушенной упаковкой структурных элементов. Это особенно ясно видно для 100-дневного хлопкового волокна (рис. 2, г). Из рисунка виден эффект разупорядочения фибриллярной структуры, что обусловлено, вероятно, изменением химического состава и строения макромолекул целлюлозы, расположенных в фибриллярных образованиях, под действием ультрафиолетовых лучей солнца и кислорода воздуха. Очевидно процесс деструкции целлюлозы приводит к нарушению связи между структурными элементами (микрофибрилл, фибрилл).

Описанные результаты электронно-микроскопических исследований относятся к исходным (неочищенным) волокнам хлопка и хорошо согласуются с данными, полученными при исследовании очищенных от гемицеллюлоз волокон [5]. Различие состоит лишь в том, что для фибриллярной структуры очищенных хлопковых волокон не наблюдается наличия частиц нецеллюлозных компонентов, обволакивающих фибриллярные агрегаты.

Результаты исследования гидролизованных препаратов как исходных, так и очищенных волокон хлопка различных возрастов представлены на рис. 2, д – з. И в этом случае показано, что в раннем возрасте хлопкового волокна (до 15 дней) фибриллярные образования являются несовершенными и поэтому при кислотном гидролизе (до так называемой «пределальной СП» целлюлозы) не обнаружаются элементы с анизодиаметричной формой (рис. 2, д). Видны лишь остатки разрушенных при гидролизе рыхлых фибриллярных агрегатов целлюлозы. Начиная с 20-дневного возраста, как для исходного, так и очищенного волокна начинают наблюдаться плотные частицы анизодиаметричной формы (рис. 2, е). Надо отметить, что для исходного волокна, в отличие от очищенного, наблюдается менее отчетливое распределение частиц главным образом из-за окружающего их большого количества нецеллюлозных веществ. Процесс очистки абсолютно не влияет на размеры наблюдаемых частиц.

С возрастом волокна характер распределения плотных частиц становится все более и более отчетливым. В этой связи весьма интересны электронные микрофотографии, полученные для исходных (неочищенных) хлопковых волокон. На рис. 2, ж приведены электронно-микроскопические картины плотных частиц целлюлозы 50-дневного возраста. Установлено, что длина частиц находится в интервале 600–1200 Å.

Исследования гидролизованных препаратов как исходных, так и очищенных хлопковых волокон, находившихся продолжительное время на воздухе под действием солнечных лучей, показали наличие большого числа анизодиаметричных частиц длиной порядка 300 Å (рис. 2, з). Это указывает на процессы разрушения некоторой части плотных участков целлюлозы, протекающие под действием атмосферных условий.

При сравнении электронных микрофотографий плотных частиц целлюлозы, характерных для различных возрастов волокон с теми, которые были получены для волокон хлопка, находившихся долгое время под воздействием атмосферных условий, также были замечены существенные различия в степени агрегации частиц. В последнем случае частицы в большей степени агрегированы друг с другом и окружены большим количеством разрушенной массы.

С помощью электронного микроскопа были изучены также фрагменты фибриллярной структуры и характер распределения плотных частиц двух типов хлопковых волокон, выращенных при постоянном освещении (первый — постоянное освещение со дня появления ростка хлопчатника, второй — с момента массового цветения хлопчатника). Следует указать, что для обоих типов волокон установлена фибриллярность структуры и наличие анизодиаметрических частиц. При сравнении результатов наблюдений с данными для волокон, выращенных в нормальных условиях (чередование дня и ночи), обнаружены одинаковые размеры фибриллярных элементов и анизодиаметрических плотных частиц, наблюдаемых на гидролизованных препаратах. Вместе с тем видно различие в фибриллярной структуре этих образцов, которое выражается в характере взаимной упаковки структурных элементов (микрофибрилл, фибрилл).

При исследовании хлопкового волокна, выращенного при постоянном освещении (первый образец), наблюдаются фрагменты фибриллярной структуры, в которых структурные элементы сильно разупорядочены. Отсутствуют слои фибрилл с упорядоченно расположенным элементами, которые обычно характерны для препаратов нормально выращенных хлопковых волокон. Это, по-видимому, объясняется слабостью связи между фибриллярными элементами целлюлозы рассматриваемого образца хлопка. Характерно, что для волокон, выращенных при освещении лишь после цветения хлопчатника (второй образец), наблюдаются небольшие по ширине фрагменты фибриллярной структуры, в которых элементы структуры расположены сравнительно плотно и параллельно друг относительно друга.

### Выводы

1. В результате комплексных исследований, проведенных методами оптической и электронной микроскопии, установлены закономерности формирования хлопкового волокна и его фибриллярной структуры. Обнаружен период наиболее интенсивного фибрillогенеза волокна до 30-дневного возраста.

2. Процессы формирования хлопкового волокна и конечной фибриллярной структуры полностью завершаются примерно к 50-дневному возрасту. Дальнейшее пребывание его на воздухе под действием солнечных лучей приводит к некоторой деструкции целлюлозы, следовательно, и разрушению фибриллярной структуры.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии  
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
26 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Б о л л с, Хлопчатник в Египте, ОГИЗ, 1937.
2. K. M u h l e t h a l e r, Biochim. et Biophys. acta, 3, 527, 1949.
3. В. П. Ш а т к и н а, Диссертация, 1959.
4. А. А. Юльчибаев, Диссертация, 1959.
5. Х. У. Усманов, Г. В. Никонович, Электронная микроскопия целлюлозы, Изд-во АН УзССР, 1962.
6. A. F r e y - W y s s l i n g, K. M u h l e t h a l e r, Makromolec. Chem., 62, 25, 1963.
7. К. Х. Р а з и к о в, Э. Д. Т я г а й, Х. У. Усманов, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, изд-во «Фан», вып. 4, 1969, стр. 180.
8. К. Х. Р а з и к о в, Э. Д. Т я г а й, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Высоко-молек. соед., А11, 1717, 1969.

SOME GENERAL REGULARITIES OF FORMATION  
OF COTTON FIBERS AND FIBRILLAR STRUCTURE

*K. Kh. Razikov, A. Sidikov, A. Muratov,  
Kh. U. Usmanov*

S u m m a r y

The results of investigation by optical and electron microscopy of developing cotton fibers from 10 days until complete ripening are presented. Some regularities have been established: up to the age 30 days, the width of the fiber increases, its twistedness decreases and its fibrillar structure becomes more compact; from 30 to 50 days, the fiber width decreases, its twistedness becomes greater, which is the result mainly of certain loosening of dense sections of cellulose caused by the disjoining action of its newly formed macromolecules. The results of the electron microscopic studies of the fine structure of the samples are agreement with those of other investigations.