

УДК 541.64 : 537.533.35

**МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,  
ПОДВЕРГНУТЫХ СТРУКТУРНЫМ И ХИМИЧЕСКИМ  
ПРЕВРАЩЕНИЯМ**

***К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, И. И. Исамухамедова,  
М. Б. Намазов, Х. У. Усманов***

Известно, что процессы структурной и химической модификации целлюлозных волокон сопровождаются структурными превращениями целлюлозы [1–10]. Выявление общих закономерностей изменения микроструктуры природных целлюлозных волокон при их модификации представляет теоретический и практический интерес. В данной работе предпринята попытка обобщить результаты микроскопических и электронно-микроскопических исследований ряда природных целлюлозных волокон: хлопка, льна и рами, подвергнутых процессам структурной и химической модификации.

**Экспериментальная часть**

Изучены образцы природных целлюлозных волокон, их модифицированные препараты и условия обработки. Все эти образцы исследовали в одних и тех же условиях методами световой и электронной микроскопии.

С помощью светового микроскопа изучали внешнюю форму волокон на поперечных срезах.

Для исследования изменений тонкой структуры целлюлозных волокон, происходящих в результате различных обработок и реакций привитой сополимеризации, применяли электронную микроскопию. Для этого использовали следующие методы preparation: двухступенчатые полистирол-углеродные (в случае привитых образцов: поливиниловый спирт-углеродные) реплики, поперечные и продольные ультратонкие срезы, механическое диспергирование (фрагментация) в сочетании с ультразвуковым воздействием, гидролиз 2,5 н.  $H_2SO_4$  при кипячении и др. Для контрастирования препаратов пользовались оттенением в вакууме: платиной (реплика), палладием (диспергированные и гидролизованные препараты) и хромом (ультратонкие срезы).

**Результаты и их обсуждение**

При микроскопических наблюдениях были установлены особенности внешней формы волокон хлопка, льна и рами до и после их обработки, а также изменения размеров их поперечных сечений. Интересные результаты были получены при изучении волокон, обработанных различными набухающими реагентами [11].

Исходя из прямых микроскопических наблюдений, можно заключить, что эффекты, наблюдаемые при обработке целлюлозных волокон различными набухающими реагентами, могут быть двух типов: в одном случае волокно сильно набухает в ширину, его форма резко меняется, а в другом — хотя эффект набухания обнаруживается, исходная внешняя форма волокна сохраняется полностью. Надо полагать, что и механизмы процессов набухания в этих случаях будут различными.

Следует указать, что при химической модификации (частичное цианэтилирование и привитая сополимеризация) хлопковых и лубяных волокон происходит их набухание, что отчетливо видно при микроскопических наблюдениях. С увеличением степени цианэтилирования и прививки винильных мономеров эффект набухания волокон проявляется в значительно большей степени. Сечение волокна становится более круглым: спиральная скрученная форма волокна переходит в ровную, стержневую. Наибольший эффект был обнаружен в тех случаях, когда волокна предварительно обрабатывали едким натром и инклюдирующими веществами (изоамиловый и гептиловый спирты). Было установлено, что предварительные обработки в значительной степени увеличивают возможность проникновения акрилонитрила внутрь волокна во время реакций цианэтилирования и привитой сополимеризации [11].

При электронно-микроскопических исследованиях различных препаратов (реплика поверхности, ультратонкие срезы, диспергированные фрагменты и т. д.) были установлены структурные различия исходных волокон хлопка, льна и рами.

Так, при изучении ультратонких срезов указанных волокон было обнаружено, что первичная и третичная стенки в случае лубяных волокон, в отличие от хлопкового, выражены менее ясно (рис. 1, а).

Обработка 18%-ным едким натром на холоду ( $0^{\circ}$ ; 2 часа, промыто водой, высушено) вызывает набухание структурных элементов хлопкового волокна (рис. 1, б). Подобная картина характерна и для волокон, обработанных мочевиной. Эффект набухания фибрillлярных элементов хлопкового волокна при щелочной обработке проявляется еще более сильно после инклюзии изоамиловым или гептиловым спиртом.

В случае обработки 50%-ным водным раствором глицерина в течение 1 часа при кипячении (рис. 1, в), а также четвертичным аммониевым основанием (ЧАО) происходит расслоение вторичной стенки.

Наличие двух типов набухания подтверждается и при исследовании фрагментов фибрillлярной структуры с использованием метода диспергирования (рис. 1, г – е).

Итак, можно сделать заключение, что под действием различных набухающих реагентов происходит изменение фибрillлярной структуры хлопкового волокна. При этом могут быть два эффекта – внутрифибрillлярный и межслоевой (межфибрillлярный).

Были исследованы химически модифицированные образцы хлопковых волокон (цианэтилированные и продукты привитой сополимеризации). При электронно-микроскопическом исследовании препаратов, полученных путем механического диспергирования с ультразвуковым воздействием, показано отсутствие фибрillации в образцах цианэтилированных хлопковых волокон степенью замещения  $\gamma = 71,3$  и 175. Для волокон с меньшей степенью замещения ( $\gamma = 25$ ) эффект фибрillации сильно затруднен [12], что связано с повышением их гидрофобных свойств.

Исследования ультратонких срезов также показали резкие отличия в структуре различных цианэтилированных образцов. Сравнивая структуры срезов цианэтилированных волокон, электронно-микроскопические изображения которых приведены в работе [12], с исходным хлопком, можно заметить, что при цианэтилировании происходит расслоение вторичной стенки. С увеличением степени цианэтилирования волокон этот эффект становится больше.

Были исследованы также цианэтилированные образцы хлопковых волокон, предварительно обработанных едким натром и указанными выше инклюдирующими веществами. Выявлены особенности в размерах структурных элементов и характер их взаимной упаковки в этих образцах.

Показано, что изменение структуры волокна при цианэтилировании зависит от структуры предварительно обработанного препарата.

В процессах прививки различных синтетических полимеров к хлопко-

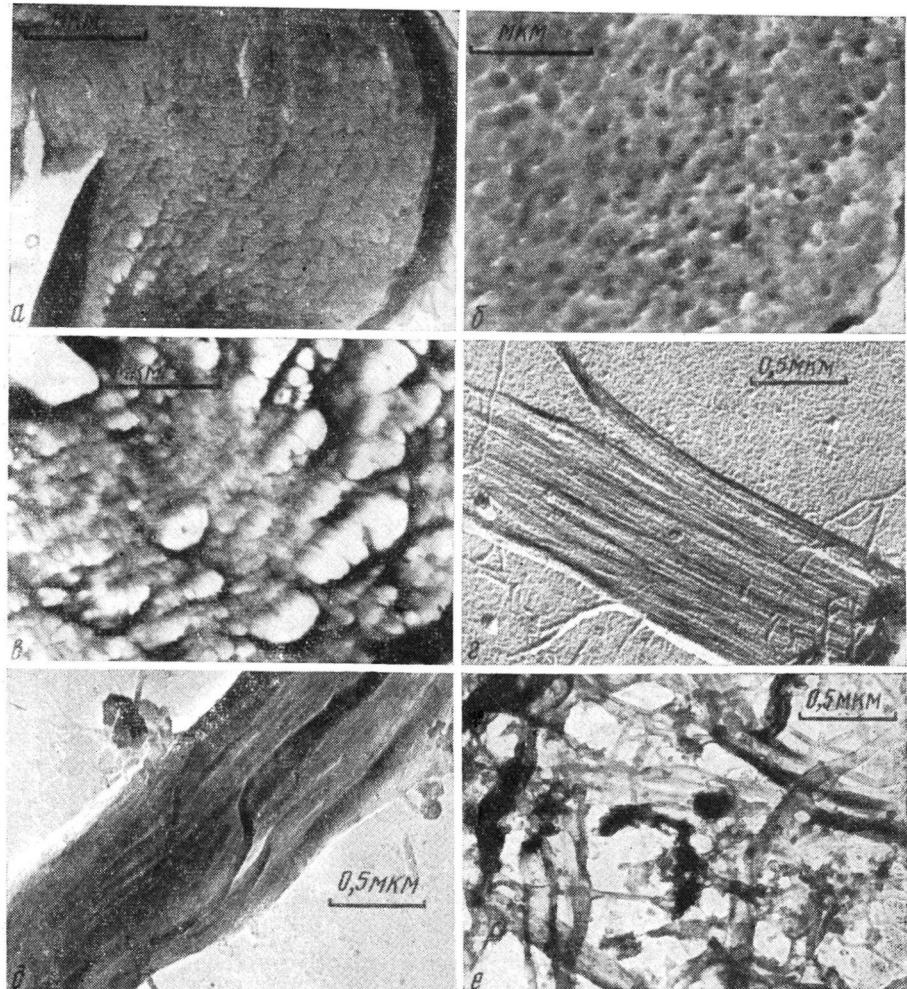


Рис. 1. Электронные микрофотографии части поперечного среза (*a* — *c*) и фрагменты фибрillлярной структуры (*c* — *e*) исходного хлопкового волокна (*a*, *c*) и после обработки 18%-ным раствором NaOH (*b*, *d*) и 50%-ным раствором глицерина (*e*, *f*)

вым волокнам, существенно видоизменяется структура их поверхности, а также вторичной стенки.

На поперечных ультратонких срезах волокон отчетливо проявляется слоистая структура вторичной стенки. Причем в одних случаях наблюдается очень сильное расслоение, а в других — меньшее. Следовательно, в зависимости от прививаемого полимера эффект расслоения может быть различным [13].

При рассмотрении диспергированных препаратов было найдено увеличение ширины микрофибрилл и плотности их взаимной упаковки после процесса прививки. Можно полагать, что привитые молекулы полимера, располагаясь в межфибрillлярных областях и в структурных элементах, выполняют роль связующего и способствуют более плотному расположению их.

Электронно-микроскопические исследования ультратонких срезов показали, что процесс прививки осуществляется равномерно по всему объему волокна.

Весьма интересные результаты наблюдались при изучении привитых полистиролом (ПС) и поливинилтолуолом (ПВТ) хлопковых волокон с различным содержанием привитого компонента. Наряду с возрастанием ус-

тойчивости волокон к едкому натру и ЧАО больше проявлялась их способность к расслаиванию [10].

На основании многочисленных электронно-микроскопических данных о структуре привитых волокон с полиметакриловой кислотой (ПМАК), полиметакриламидом (ПМАА), полиметакрилатом (ПМА), полиметилметакрилатом (ПММА) и др., полученных в различных условиях, были сделаны некоторые общие выводы о возможности протекания реакций привитой сополимеризации. В частности было установлено, что целлюлоза вступает в реакции привитой сополимеризации двояко. Если прививке подвергают предварительно набухшую целлюлозу или имеет место набухание целлюлозы и ее структурных элементов в самом процессе (прививка из растворов мономеров), то в реакции будут участвовать все молекулы, даже те, которые расположены внутри структурных элементов. Подтверждением этому, обычно, служит значительное увеличение ширины микрофибрилл и других элементов после прививки. Если же реакции подвергается целлюлоза без предварительных обработок и прививка идет из паровой фазы, то в реакции привитой сополимеризации участвуют главным образом те молекулы, которые расположены в рыхлых (межфибрillлярных и межслоевых) участках волокна и те, которые расположены на поверхности структурных элементов. В последнем случае почти не наблюдается увеличение ширины структурных элементов.

На примере привитых волокон ПМАК, обработанных 2%-ным водным раствором четырехокиси осмия при комнатной температуре в течение 2 час., на ультратонких срезах были определены места локализации привитого полимера. Отчетливо наблюдались поперечные сечения микрофибрилл, контрастированные OsO<sub>4</sub>. Предполагается, что в случае прививки из раствора молекулы ПМАК проникают внутрь микрофибрилл и располагаются в межцепочном пространстве. На наличие их указывает связывание ионов Os карбоксильными группами ПМАК внутри микрофибрилл [14]. Таким образом, еще раз была подтверждена равномерность протекания процесса радиационно-химической прививки во всех частях волокна.

Рассмотрим результаты электронно-микроскопических исследований образцов волокон льна и рами, подвергнутых некоторым физико-химическим обработкам, а также радиационно-химической привитой сополимеризации ПММА.

При механическом диспергировании для исходных волокон льна характерно образование небольших фрагментов фибрillлярной структуры (рис. 2, а). Фибрillлярные элементы, не обладая достаточной жесткостью и линейностью, упакованы достаточно плотно.

После щелочной обработки происходит облагораживание волокон. На микрофотографии можно отчетливо разглядеть форму и оценить размеры структурных элементов (рис. 2, б), которые достаточно плотно упакованы. Однако следует указать, что микрофибриллы после щелочной обработки извиты и mestами переплетены друг с другом.

Установлено, что после радиационно-химической прививки ПММА появляются достаточно широкие фрагменты с плотной упаковкой фибрillлярных элементов (рис. 2, в). Очевидно, привитые цепочки ПММА, располагающиеся в межфибрillлярных пространствах льна, выполняют роль связующего.

На ультратонких срезах указанных образцов льняных волокон наблюдается эффект набухания структурных элементов и расслоения вторичной стенки волокна.

В отличие от льна, фибрillлярная структура исходного волокна рами имеет некоторые разрушенные участки (рис. 2, г), что указывает на значительную их хрупкость. Обработка едким натром приводит к набуханию структурных элементов, уменьшению упорядоченности в их расположении друг относительно друга (рис. 2, д). На поперечных срезах таких волокон, хотя расслоение отсутствует, легко заметить поперечные сечения набух-

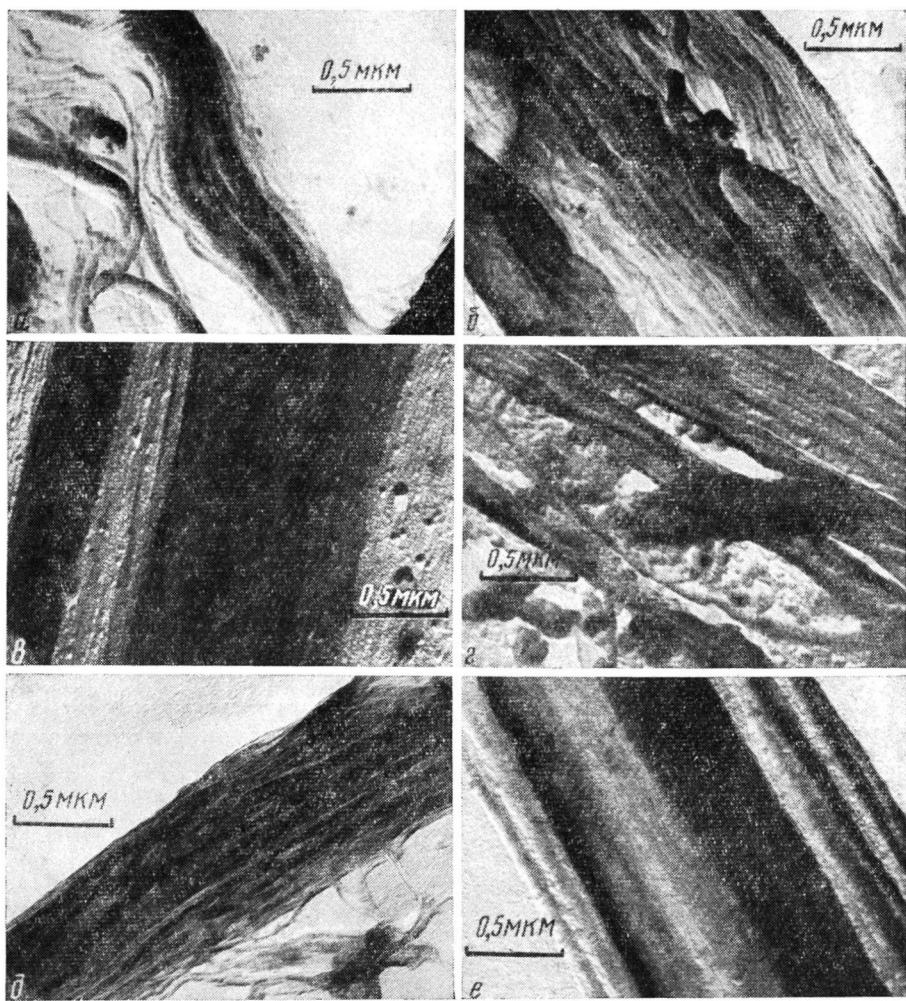


Рис. 2. Электронные микрофотографии фрагментов фибриллярной структуры волокон льна (*a*—*e*) и рами (*а*—*e*):

*a*, *c* — исходные волокна, *b*, *d* — после обработки 18%-ным раствором NaOH; *e*, *f* — после прививки ПММА с привесом 13,6 (*e*) и 12% (*f*)

ших микрофибрилл, а на продольных — слой фибрилл с извилистой формой.

После радиационно-химической прививки ПММА наблюдается эффект взаимного упорядочения фибриллярных элементов. Это хорошо видно из электронных микрофотографий фрагментов фибриллярной структуры (рис. 2, *e*).

Итак, можно заключить, что характер структурных превращений при физико-химических обработках и химических модификациях (привитая сополимеризация с винильными мономерами) для различных типов природных целлюлозных волокон один и тот же. При действии едкого натра на волокна хлопка, льна и рами обнаруживается эффект внутрифибриллярного набухания. Такой же эффект для хлопковых волокон был обнаружен и при обработке мочевиной, а также некоторыми инклюдирующими веществами, а при обработке ЧАО и 50%-ным раствором глицерина наблюдается микрофибриллярное набухание. Процесс радиационной прививки винильных мономеров к целлюлозным волокнам сильно изменяет размеры фибриллярных элементов, а также характер взаимной упаковки. При получении ультратонких срезов наблюдается эф-

фект расслоения, что объясняется, по-видимому, набуханием привитых волокон в условиях препарирования. В зависимости от природы прививаемого мономера и степени прививки (привеса или содержания привитого полимера) расслоение может проявляться в большей или меньшей степени.

Следует отметить, что некоторые отличия в макро- и микроструктуре исходных волокон льна, рами и их модифицированных образцов от волокон хлопка связаны со специфическими особенностями структуры и химического состава этих волокон.

### Выводы

1. Методами световой и электронной микроскопии выявлены особенности структуры природных целлюлозных волокон хлопка, льна, рами и установлены некоторые общие закономерности их структурно-химических превращений на надмолекулярном уровне.

2. Показано, что под действием различных физико-химических обработок осуществляется внутри- или межфибриллярное набухание. Первый процесс может происходить при обработке едким натром, мочевиной и инклютирующими реагентами (изоамиловый или гептиловый спирты), второй — при воздействии растворов глицерина и четвертичного аммониевого основания.

3. Электронно-микроскопическими исследованиями многочисленных продуктов привитой сополимеризации хлопка, льна и рами с винильными мономерами установлено, что процесс прививки сильно видоизменяет фибрillярные элементы структуры целлюлозы: увеличивает их ширину и улучшает характер взаимной упаковки. При получении ультратонких поперечных и продольных срезов этих образцов с использованием *n*-бутили- и метилметакрилатов в качестве закрепляющей среды, обнаруживается эффект раздвижения фибрillярных слоев вторичной стенки волокон.

4. Предложен механизм процессов модификации целлюлозных волокон на надмолекулярном уровне. В тех случаях, когда процессы частичной этирификации и прививки сопровождаются набуханием микрофибрилл, или в случае предварительного набухания целлюлозы до процессов модификации в реакциях будут участвовать и те макромолекулы целлюлозы, которые упакованы глубоко внутри структурных элементов. Если же отмеченное явление набухания отсутствует, то в реакциях участвуют в основном макромолекулы, расположенные в рыхлых участках и на поверхности структурных элементов целлюлозы.

Научно-исследовательский институт химии  
и технологий хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
14 IX 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Химические превращения и модификация целлюлозы, изд-во «Химия», 1967, стр. 9.
2. I. Warwicker, J. Polymer Sci., 5, 2579, 1967.
3. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, П. П. Ларин, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А9, 393, 1967.
4. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., Б9, 742, 1967.
5. M. Rolling, A. Cannizzaro, F. Blowin, I. Agtig, J. Appl. Polymer Sci., 12, 71, 1968.
6. Р. М. Лившиц, Т. С. Сыдыков, З. А. Роговин, Cellul. chem. Technol., 1968, № 1, 3.
7. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А10, 188, 1968.
8. Х. У. Усманов, К. Х. Разиков, И. И. Исамухамедова, У. А. Азизов, Kinetics and Mechanism Polyreacts, vol. 4, Budapest, 1969, p. 165.
9. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова, Kinetics and Mechanism Polyreacts, vol. 5, Budapest, 1969, p. 109.
10. К. Х. Разиков, И. И. Исамухамедова и др., Узб. химич. ж., 1970, № 1, 35.
11. Э. Д. Тягай, К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., Б10, 301, 1968.

12. К. Х. РАЗИКОВ, В. И. САДОВНИКОВА, Х. У. УСМАНОВ, Высокомолек. соед., Б9, 822, 1967.
13. К. Х. РАЗИКОВ, Х. У. УСМАНОВ, Высокомолек. соед., 8, 387, 1966.
14. К. Х. РАЗИКОВ, Х. У. УСМАНОВ, У. А. АЗИЗОВ, Proceeding III European Conference Electr. Micr., Prague, vol. A, 1964, p. 409.

MICROSCOPIC AND ELECTRON-MICROSCOPIC STUDIES  
OF CELLULOSE SAMPLES AFTER STRUCTURAL AND CHEMICAL  
TRANSFORMATIONS

*K. Kh. Razikov, E. D. Tyagai, I. I. Isamukhamedova,  
M. B. Namazov, Kh. U. Usmanov*

S u m m a r y

The results of microscopic and electron-microscopic studies of cotton, flax and ramie fibers, both in initial state and after various treatments have been generalized. It has been found that when cellulose fibers are treated with sodium hydroxide, urea and inclusion compounds (isoamyl or heptyl alcohols), they undergo intrafibrillar swelling, and after treatment with glycerol and quaternary ammonium base, interfibrillar (interlayer) swelling. In the case of cyanoethylation and radiation-chemical graft copolymerization, the structure of cellulose fibers also undergoes significant changes. For these fibers the chemical reactions can occur at the molecular level if the cellulose sample has been previously subjected to swelling, or undergoes swelling during modification. In all other cases the reaction occurs at the supermolecular level.