

УДК 541.64:539. 2:547.458.81

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 1993 г. М. Я. Иоелович

Институт химии древесины Академии наук Латвии
226006 Riga, ул. Академияс, 27

Дата получения 10.09.92 г.

Методами дифракции рентгеновских лучей исследована надмолекулярная структура целлюлозы хлопковых волокон селекционного сорта "Регар-1" на различных этапах ее биосинтеза. В незрелых волокнах, отобранных через 10 - 20 сут после цветения, образуется целлюлоза первичной оболочки с пониженной степенью кристалличности, протяженными некристаллическими участками и мелкими дефектными кристаллитами. По мере созревания и формирования вторичной оболочки хлопковых волокон в течение 50 сут происходит увеличение степени кристалличности целлюлозы, размеров и плотности ее кристаллитов. Параметры a , b и β моноклинной элементарной кристаллической ячейки целлюлозы-I при этом практически не изменяются, а параметр c уменьшается вследствие снижения межцепочных искажений решетки. Вторичную оболочку волокон формируют более толстые элементарные фибриллы целлюлозы, чем их первичную оболочку.

Целлюлоза является природным полимером, образующим фибрillярный каркас клеточных стенок различных растений. Согласно современным представлениям [1], биосинтез, кристаллизация и формирование элементарных фибрилл целлюлозы осуществляются в межглобулярной полости (люмене) терминалных ферментных комплексов, находящихся на внешней поверхности плазмалеммы. Поперечные размеры образующихся фибрилл определяются диаметром люмена. Имеется также специальный биологический аппарат, регулирующий упаковку и ориентацию фибрилл целлюлозы в оболочках клеточной стенки.

Процесс формирования надмолекулярной структуры целлюлозы растительного происхождения изучался в основном для хлопка. Образование целлюлозы в его волокнах начинается почти сразу же после цветения [2]. Затем в течение 15 - 20 сут происходит преимущественный рост волокон в длину и формирование их первичной оболочки. За период от 15 - 20 до 35 - 40 сут сильно утолщается клеточная стенка вследствие образования вторичной оболочки волокон и накопления в них 85 - 90% целлюлозы с повышенной степенью полимеризации [2 - 4]. В течение последующих 20 - 25 сут происходит полное созревание хлопковых волокон, сопровождающееся увеличением содержания целлюлозы до 93 - 95%.

Присутствие на рентгенограммах хлопковых волокон кристаллических рефлексов целлюлозы было обнаружено через 5 - 10 сут после цветения [3]. Оценочные рентгенографические исследования показали, что по мере созревания хлопковых волокон возрастают индексы кристалличности целлюлозы и эффективные поперечные раз-

меры кристаллитов [5, 6], а также показатели их ориентации [7]. Однако полученные в указанных работах результаты дают лишь приближенную картину процесса формирования надмолекулярной структуры целлюлозы в стенке волокон. Это связано с тем, что использованные индексы кристалличности являются условными показателями, зависящими не только от кристалличности, но и от содержания целлюлозы в волокнах [8]. Эффективные размеры кристаллитов, определенные по методике Шеррера, существенно отличаются от их истинных размеров [9] и поэтому мало пригодны для характеристики реальной надмолекулярной структуры целлюлозы.

В работе [10] было установлено, что целлюлоза незрелых хлопковых волокон уже через 5 сут после цветения имеет кристаллическую структуру с модификацией Ц-I. С этими результатами не согласуются данные работы [11], согласно которым целлюлоза незрелых хлопковых волокон содержит кристаллическую модификацию Ц-III, а модификация Ц-I характерна только для зрелых волокон.

Приближенность и противоречивость литературных данных затрудняют выяснение закономерностей формирования надмолекулярной структуры хлопковой целлюлозы в процессе биосинтеза. Для уточнения этих закономерностей в настоящей работе были использованы прецизионные рентгенографические методики [8, 9, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являлись волокна средневолокнистого хлопка селекционного сорта "Регар-1", возраст которых составлял от 10 до

65 сут. Перед исследованиями образцы очищали от экстрактивных веществ по стандартной методике [13].

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-2 на отражение в диапазоне углов 2θ от 5° до 50° . Использовали $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda = 0.1542$ нм. Межплоскостные расстояния d кристаллической решетки целлюлозы находили по уравнению Вульфа-Брэгга. При этом углы 2θ , соответствующие максимумам рефлексов, измеряли с точностью $\pm 10^{-3}$ рад.

Степень кристалличности нативной хлопковой целлюлозы рассчитывали с точностью ± 0.02 по формуле [8].

$$X = \Phi_k [1 + K(w_u^{-1} - 1)],$$

где Φ_k – относительный показатель кристалличности волокон хлопка, w_u – массовая доля целлюлозы в них, $K = 0.3$ – коэффициент [8, 9].

Действительные поперечные размеры кристаллитов целлюлозы, усредненные по образцу, находили с помощью уравнения [9]

$$L_k = 1 / \sqrt{\left(\frac{B \cos \theta}{\lambda} \right)^2 - \left(\frac{\delta}{d} \right)^2}$$

Здесь B – исправленная ширина рефлекса (002), δ – показатель относительных искажений кристаллической решетки целлюлозы в направлении, перпендикулярном плоскости (002) [9, 12].

Минимальные и максимальные поперечные размеры кристаллитов целлюлозы находили по методике [14]. Точность определения поперечных размеров составляла ± 0.1 нм.

Среднюю длину кристаллитов целлюлозы l_k (нм) рассчитывали с точностью ± 2 нм по предельной степени полимеризации P после гидролиза [9, 12]

$$l_k = 0.515 P$$

Для нахождения средних продольных размеров некристаллических участков целлюлозы использовали уравнение

$$l_n = (\rho_k / \rho_n) l_k (X^{-1} - 1),$$

где ρ_k , ρ_n – удельная масса кристаллических и некристаллических областей целлюлозы. Точность определения l_n составляла ± 3 нм.

Согласно расчетам по методу аддитивных вкладов [15], значение ρ_n целлюлозы составляет 1440 кг/м³. Значение ρ_k находили с точностью ± 1 кг/м³ по формуле

$$\rho_k = 4kM_3 / N_A abc \sin \beta$$

Здесь a , b , c , β – параметры моноклинной элементарной кристаллической ячейки целлюлозы, k – коэффициент размерности, M_3 – молекулярная масса глюкопиранозного звена, N_A – число Авогадро.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные исследования незрелых хлопковых волокон (возраст 10 - 20 сут), у которых имеется только первичная оболочка, показали (табл. 1), что для целлюлозы этой оболочки характерна пониженная степень кристалличности и несовершенные, мелкие кристаллиты. Средняя ширина кристаллитов составляет 4.3 - 4.5 нм, а средняя их длина 80 - 85 нм. Искажения кристаллической решетки δ в направлении, перпендикулярном плоскостям (002), достигают 5.3%, а соответствующие межплоскостные расстояния $d = 0.395$ нм.

Поперечные размеры кристаллитов не строго постоянны, а распределены в интервале от 3.8 до 7.0 нм. Дифференциальная кривая распределения является асимметричной и имеет максимум в области 4.3 - 4.5 нм.

Некристаллические внутрифибриллярные участки целлюлозы первичной оболочки хлопковых волокон имеют значительную протяженность ($l_n = 78$ - 79 нм), сопоставимую с длиной кристаллитов. На рентгенограммах этой целлюлозы, очищенной от экстрактивных веществ, обнаружены рефлексы в области углов $2\theta = 14.6^\circ$, 16.6° , 22.5° и 34.7° , характерные для кристаллической модификации Ц-I. Заключение, сделанное в работе [11], согласно которому в незрелых хлопковых волокнах находится целлюлоза с кристаллической модификацией Ц-III, не подтвердилось. Установленные в этой работе рефлексы, отличающиеся от рефлексов Ц-I, относят-

Таблица 1. Структурные характеристики целлюлозы хлопковых волокон разного возраста

Возраст волокон, сут	X	L_k , нм	l_k	l_n	d , нм	δ , %	ρ_k , кг/м ³
			нм	нм			
10	0.53	4.3	80	79	0.395	5.3	1610
20	0.55	4.5	85	78	0.395	5.2	1610
34	0.66	5.6	96	56	0.393	5.0	1619
50	0.67	6.0	100	55	0.391	4.7	1626
65	0.68	6.0	100	53	0.391	4.7	1626

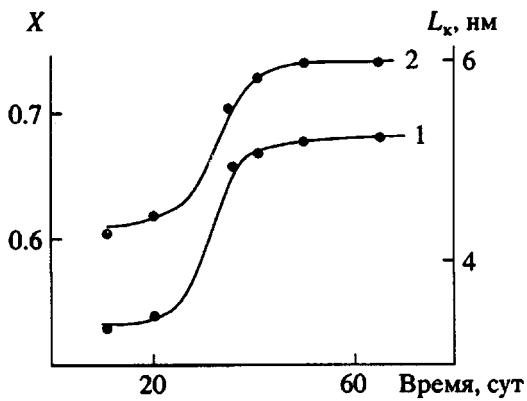


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности (1) и поперечных размеров кристаллитов (2) целлюлозы хлопковых волокон от продолжительности их созревания.

ся, по-видимому, к нецеллюлозным компонентам волокон. Вообще образование Ц-III в присутствии воды, имеющейся в живых клетках, невозможно вследствие термодинамической нестабильности этой фазы в данных условиях.

Параметры моноклинной элементарной кристаллической ячейки Ц-I первичной оболочки волокон, рассчитанные по межплоскостным расстояниям, составляют: $a = 0.818$ нм, $b = 1.034$ нм (ось волокна), $c = 0.796$ нм, угол $\beta = 83^\circ$. Для несовершенной кристаллической структуры Ц-I характерна заниженная удельная масса ρ_c , составляющая 1610 кг/м 3 . Существенный вклад в искажения решетки мелкодисперсных кристаллитов целлюлозы могут вносить поверхностные напряжения $\sigma = 2\gamma_k / L_k$ (где γ_k – поверхностная энергия кристаллитов), достигающие, согласно расчетам, $80 - 100$ МПа.

При увеличении продолжительности созревания хлопковых волокон выше 20 сут, когда начинается формирование вторичной оболочки, наблюдается резкий рост степени кристалличности целлюлозы, сопровождающийся одновременным увеличением размеров кристаллитов и уменьшением размеров некристаллических внутрифибриллярных участков (рис. 1, 2). После 50 сут созревания волокон изученные структурные показатели достигают предельных значений, что указывает на завершенность процесса формирования надмолекулярной структуры целлюлозы.

Из полученных данных следует, что вторичная оболочка волокон образуется из целлюлозы с более совершенной кристаллической структурой, чем первичная оболочка. Степень кристалличности целлюлозы при формировании вторичной оболочки достигает 0.68 м. д., средняя ширина кристаллитов возрастает до 6 нм, их длина до 100 нм, а протяженность некристаллических внутрифибриллярных участков сокращается до 53 нм. Для этой целлюлозы по сравнению с цел-

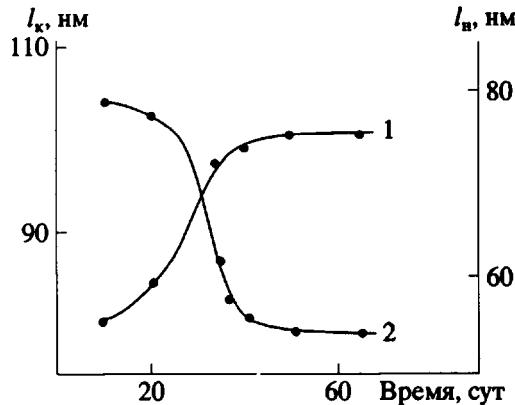


Рис. 2. Зависимость длины кристаллитов (1) и некристаллических внутрифибриллярных участков (2) целлюлозы хлопковых волокон от продолжительности их созревания.

люлозой первичной оболочки выше также минимальные (5 нм) и максимальные (9 нм) поперечные размеры кристаллитов.

Параметры элементарной ячейки Ц-I вторичной оболочки зрелых хлопковых волокон составляют: $a = 0.819$ нм, $b = 1.034$ нм, $c = 0.787$ нм, угол $\beta = 83.5^\circ$. Снижение кривизны поверхности и поверхностных напряжений кристаллитов при формировании надмолекулярной структуры целлюлозы вторичной оболочки способствует уменьшению межцепных искажений кристаллической решетки и межплоскостных расстояний, что в свою очередь вызывает уменьшение параметра c элементарной ячейки и возрастание удельной массы кристаллитов (табл. 1).

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что различные оболочки хлопковых волокон формируются из элементарных фибрилл целлюлозы неодинаковых размеров. Их первичная оболочка образуется из тонких фибрилл со средними поперечными размерами ~4 нм, а вторичная оболочка – из более толстых фибрилл размерами ~6 нм. У зрелых хлопковых волокон выше 90% всей целлюлозы находится во вторичной оболочке, поэтому ее структурные показатели определяют структуру хлопковой целлюлозы в целом.

При биосинтезе целлюлозы, протекающем в водной среде, происходят сложные структурные превращения, в результате которых однофазная система мономер–вода переходит в гетерофазную систему, включающую кристаллические и гидратированные некристаллические субмикрофазы полимера, связанные проходными цепями, а также водную fazу. Детальное изучение этих структурных превращений не проводилось. Предложены лишь некоторые гипотезы об их механизме. Так, в работе [16] предполагали, что процесс структурообразования при биосинтезе целлюлозы включает переход через промежуточное

жидкокристаллическое состояние. В работе [17] было показано, что полимеризация с образованием промежуточной упорядоченной фазы целлюлозы с последующей ее кристаллизацией не согласуется с экспериментальными данными. Более вероятно протекание полимеризации с одновременной кристаллизацией.

По нашему мнению, существование лиотропного жидкокристаллического состояния возможно лишь на начальном этапе биосинтеза целлюлозы, когда в полостях ферментных комплексов образуются продольно ориентированные цепи низкомолекулярных олигосахаридов – целлодекстринов, частично совместимых с водой. Такое фазовое состояние системы является термодинамически выгодным до тех пор, пока температура плавления целлодекстринов в присутствии воды находится ниже комнатной. При последующем возрастании длины глюкопиранозных цепей в процессе биосинтеза усиливается межмолекулярное взаимодействие и ухудшается совместимость с водой, что приводит к значительному повышению температуры плавления и переходу из жидкокристаллического в термодинамически более устойчивое в этих условиях частично кристаллическое состояние целлюлозы. Для первичной оболочки растущих хлопковых волокон кристаллизация целлюлозы фиксируется рентгенографически уже через 5 сут с момента цветения [3, 10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарчевский И.А., Марченко Г.Н. Биосинтез и структура целлюлозы. М.: Наука, 1985.
2. Усманов Х.У., Разиков К.Х. Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка. Ташкент: Фан, 1974.
3. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972.
4. Marx-Figini M. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1969. N. 28. P. 57.
5. Kulshreshtha A.K., Patel K.F., Patel M.M., Baddi N.T. // Cellul. Chem. Technol. 1973. V.7. N. 3. P. 307.
6. Kulshreshtha A.K., Patel K.F., Patel A.R., Patel M.M., Baddi N.T. // Cellul. Chem. Technol. 1973. V. 7. N. 4. P. 343.
7. Hebert J.J., Boylston E.K., Thibodeaux D.P. // Text. Res. J. 1987. V. 57. N. 12. P. 742.
8. Иоелович М.Я., Тупурейне А.Д., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1989. № 5. С. 3.
9. Ioelovitch M. // Acta Polymerica. 1992. B. 43. N. 2. S. 110.
10. Paralikar K.M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1986. V. 24. N. 8. P. 419.
11. Туйчиев Ш.Т., Лаврентьев В.В., Кузнецова А.М., Гинзбург Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 11. С. 827.
12. Иоелович М.Я. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1786.
13. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л., Аким Э.Л., Коссович Н.Л., Емельянова И.З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Химия, 1965.
14. Иоелович М.Я. Химия делигнификации и целлюлозы. Рига: Зинатне, 1991. С. 62.
15. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Мир, 1976.
16. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
17. Stöckmann V.E. // Biopolymers. 1972. V. 11. N. 2. P. 251.

A Study on Formation of Supermolecular Structure of Cotton Cellulose

M. Ya. Ioelovich

Institute of Wood Chemistry, Latvian Academy of Sciences, Akademiyas iela 27, Riga, 226006 Latvia

Abstract – The supermolecular structure of cotton cellulose at different stages of biosynthesis was examined using X-ray diffraction. In unripe cellulose fibers collected 10 - 20 days after flowering, the cellulose of the primary wall is formed, which shows low degrees of crystallinity, and contains protracted noncrystalline regions and small imperfect crystallites. Ripening of the plant and formation of the secondary wall of cotton fibers (over a 50 day period) is accompanied by an increase in the degree of cellulose crystallinity, and in the dimensions and density of the crystallites. Parameters a and b of the β -monoclinic lattice cell of cellulose I remain the same, whereas periodicity c decreases because of the smaller interchain lattice distortions. The secondary wall of fibers is built of thicker cellulose fibrils than the primary wall.