

# 第一章 亚麻纤维的理化性能

## 第一节 引言

天然纤维可分三大类,即植物纤维、动物纤维和矿物纤维。

亚麻纤维属于植物纤维,亚麻纤维主要由纤维素和非纤维素两大类组成。非纤维素成分包括果胶、半纤维素、木质素、脂蜡质、水溶物质等。亚麻纤维与人们使用最多的植物纤维——棉纤维相比,有许多特殊性。

1. 亚麻纤维中纤维素含量比棉纤维低得多,而非纤维素含量比棉纤维高得多。

2. 亚麻纤维中含有对纺织染整加工自始至终都产生不利影响的物质——木质素,而棉纤维中几乎不含木质素。

3. 亚麻纤维中含有对纺织染整加工自始至终都产生重要影响的物质——果胶,而棉纤维中几乎不含果胶。

4. 亚麻纤维特有的微观结构、机械物理性能和化学反应性能对亚麻纤维的生物化学加工和染整加工具有重要意义。

因此,系统地分析和了解亚麻纤维的化学成分、微观结构、机械物理性能和化学反应性能是正确制定亚麻纤维生物化学加工工艺和染整工艺的重要理论基础,也是剖析工艺执行过程中出现的各种问题、寻找其解决方法的重要依据。

全世界有二十多个国家和地区种植纤维用亚麻,不同国家和地区

生产的亚麻纤维的理化性能差异很大。由于中国、法国、俄罗斯这三个国家亚麻纤维的产量占全世界亚麻纤维总产量的 80% 以上,因此选择这三个国家的亚麻纤维对其化学成分进行分析测试。

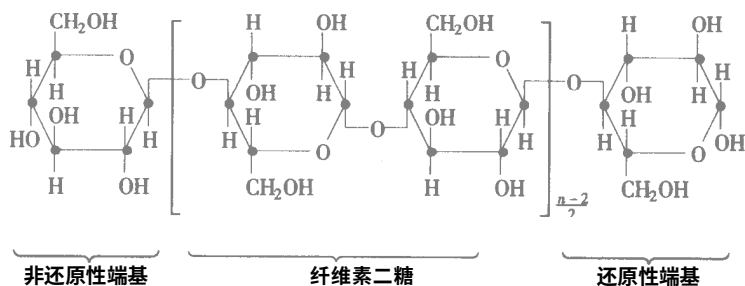
## 第二节 亚麻纤维的化学成分

### 一、纤维素

所有植物纤维都属于纤维素纤维,纤维素是一种多糖物质。它们是在自然界中借光合作用得到的。



对于纤维素的结构式,虽然还有争论和补充,但人们对其大部分结构已取得一致意见。纤维素是由一个  $\beta$  葡萄糖剩基借 1,4 - 苷键连接起来的大分子。其分子式为  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , 结构式为:



纤维素的化学结构具有以下特点：

(1)在纤维素大分子中,每个葡萄糖剩基中均含有 3 个游离羟基。分别在 2、3、6 碳原子上,其中 2、3 碳原子上的羟基为仲羟基,6 碳原子上的羟基为伯羟基。该葡萄糖剩基具有的 5 个 C 原子和 1 个 O 原子组成六元环。每个 C 原子连同它所连接的伯羟基,交替地位于该环所构成平面的上方或下方,呈现对称分布。纤维素大分子葡萄糖剩基中的三个羟基的化学反应能力不同,因此对纤维素的性质有决定性影响,可以发生氧化、酯化、醚化、吸湿、溶胀反应,在分子间形成氢键以及交联、接枝等。

(2) 纤维素为结构均匀的直线大分子,分子表面没有与大分子垂直的基团,表面平滑,所以反应能力较强。

(3)由于纤维素的链节之间有苷键,所以纤维素分子链对水解作用的稳定性不高,在酸、碱或高温下与水作用的苷键容易断裂而使大分子降解。

有些研究者认为,纤维素大分子中除葡萄糖剩基外,还可能含有一些糖基、糖醛酸基或开环的单元基,它们的反应能力与葡萄糖基不同。事实上,如果天然纤维素纤维的聚合度低到 200~400,则几乎没有强度,或者以粉末状存在。而粘胶纤维在这个聚合度范围属正常纤维,这就是超分子结构不同的缘故。

关于植物纤维对纺织染整加工的适应性能,有人用其所含纤维素的多少为有利条件、所含木质素的多少为不利条件进行划分,并给出了相关排列顺序。在这个排列顺序中,棉纤维以含纤维素高而位居第一,亚麻纤维位居第四。因此,对植物纤维来说,纤维素含量越多其纺织染整性能越好,木质素含量越高其纺织染整性能越差。

对从中国、法国、俄罗斯生产的亚麻原茎上剥取的亚麻韧皮纤维的纤维素含量测试结果如下:

中国亚麻纤维素含量 67.55%

法国亚麻纤维素含量 67.38%

俄罗斯亚麻纤维素含量 65.07%

而对属于植物纤维的亚麻纤维来说,除木质素之外的其他非纤维素成分对纺织染整加工的影响是多方面和非常复杂的。

## 二、果胶

果胶是以  $\alpha-1,4$ -糖苷键连接几百个半乳糖残基的高分子化合物,大多以其钙盐、镁盐的形式存在,是酸性的高聚合度胶状多糖类物质。

亚麻纤维的果胶组织和分布极为复杂,果胶可分可溶性果胶和不可溶性果胶两种。亚麻植物在幼苗期和快速生长期时,其果胶物质大部分是可溶性的,其含量占整个韧皮纤维的 15% 以上。但随着植物生长的继续,果胶一部分转化为纤维素、半纤维素和木质素,另一部分转化为不溶性果胶。一般所说的果胶是指成熟亚麻中的不溶性果胶。

不溶性果胶难溶于水,可溶于浓度 1% 以上的碱液,能被酸水解。应该特别指出的是,果胶极易被 0.5% 的草酸铵溶液溶解,其原因是草酸铵破坏了果胶酸钙盐和果胶酸镁盐的网状结构而生成草酸钙和草酸镁的沉淀物。存在于纤维细胞壁及细胞间的果胶容易被去除,而存在于单纤维之间的果胶结合比较坚固,不易被去除。

果胶中含有游离的羟基和羧基,在纤维的细胞壁间,若无空隙阻碍时,就可依靠这些游离的羟基、羧基进行物理结合、氢键连接或化学键结合,使果胶之间相互连接,形成复杂的胶质复合体。

用聚半乳糖醛酸内切酶处理细胞壁,或用分离的细胞壁进行部分

酸水解,都能得到含有半乳糖醛酸残基的低聚体。从分析中得出在聚半乳糖醛酸链中含有 2 位连接的鼠李糖基(图 1-1),鼠李糖基使聚半乳糖醛酸链变为锯齿形。实验也证明,在鼠李糖基的碳 4 位上连接着阿拉伯半乳聚糖,这表明是鼠李糖将半乳聚糖以共价键连接起来了。

以  $\beta-1,4$ -糖苷键连接的半乳聚糖是以一个直线型的链存在的,它的还原性末端连接在鼠李半乳糖醛酸聚糖链的主链上,阿拉伯糖基以分支的形式连接到半乳糖聚糖链的骨架上,或直接连接到鼠李半乳糖醛酸聚糖的主链上。

用聚半乳糖醛酸内切酶处理细胞壁,可释放出木葡聚糖,将此木葡聚糖分级分离时,发现木葡聚糖是作为一个酸性多聚体存在的。这表明在木葡聚糖组分和果胶物质之间存在共价键连接。进一步研究认为:木葡聚糖连接到阿拉伯半乳糖聚糖的半乳聚糖骨架上。由于大多数阿拉伯半乳糖聚糖是以共价键连接到鼠李半乳糖醛酸聚糖上,所以阿拉伯半乳聚糖充当了木葡聚糖和鼠李半乳糖醛酸聚糖之间的交联物(图 1-2)。

用  $8\text{mol/L}$ 脲提取,经聚半乳糖醛酸内切酶处理了的细胞壁,可释放出含木葡聚糖的片段。但若不用脲处理,只用聚半乳糖醛酸酶处理,或反过来,只用脲处理,不用聚半乳糖醛酸酶处理,均不释放出木葡聚糖。因为脲经常用来破坏氢键,不能引起共价键的断裂;同时也发现相当小的木葡聚糖碎片(片断)与纤维素有很大的亲和力,所以认为果胶物质与木葡聚糖之间有密切关系,而木葡聚糖是不以共价键连接到纤维素上。

从对葡聚糖内切酶水解产生片断的分析中获得了关于木葡聚糖相当多的信息。从研究中得出,在该结构中葡萄糖位于主链上,当侧

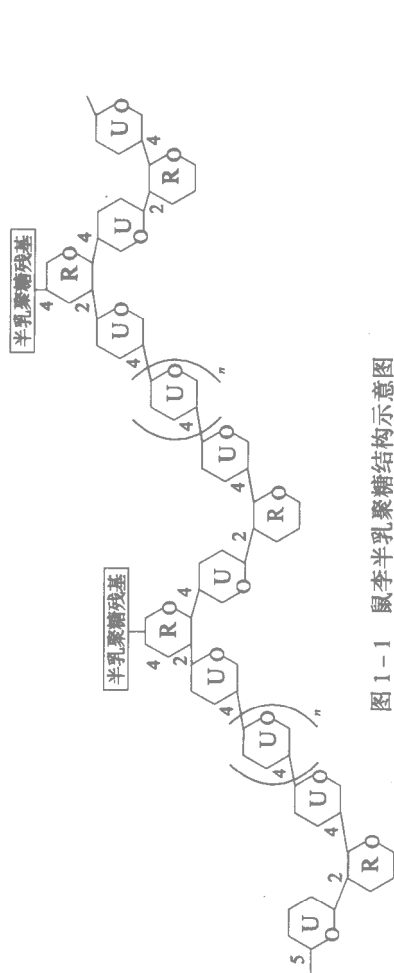


图 1-1 鼠李半乳糖结构示意图

U—鼠李糖残基

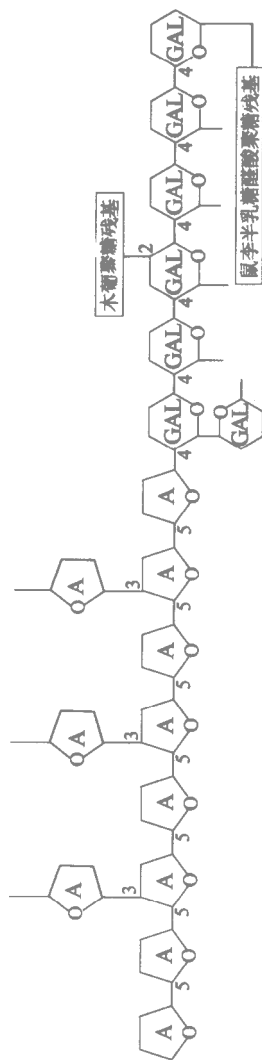


图 1-2 阿拉伯半乳糖结构示意图

A、GAL 分别表示阿拉伯糖残基和半乳糖残基

链偏于主链的一侧时，另一侧可靠近纤维素大分子并以氢键及其他物理方式连接起来。

果胶物质对亚麻纤维的纺织染整性能影响很大。但是必须指出，这些影响有不利的一面，也有有利的一面。在亚麻植物全株中，其根部的果胶含量最少，木质素含量最多，而梢部的果胶含量最多，木质素含量最少。在亚麻纺纱系统中，亚麻工艺纤维——亚麻打成麻经第一道预处理设备梳理后，分为长麻（梳成麻）和短麻（机器短麻）两大类。这两大类原料中果胶的含量也是不同的，长麻中约含有果胶总量的 57% ~ 62%。而短麻中只含有果胶总量 38% ~ 43% 的果胶。

亚麻纤维中的果胶物质是亚麻单纤维成束的必要物质，它使单纤粘结成束，达到工艺长度。亚麻纺纱中采用的是半脱胶工艺，为了提高纤维的分裂度，增加工艺纤维的可纺性和纺纱支数，必须去除多余的果胶，但是脱胶总量要控制好。果胶去除过多，纱的毛羽增多，强力下降大，但是细纱的毛细管效应增加，染料上染率和色牢度都会增加。若果胶去除过少，纱的手感粗硬，染整加工时染料上染率下降，色牢度下降。因此，亚麻纺纱工艺要求亚麻纤维的脱胶程度要适中。而对后序的染整加工来说，在保证纱线强度、织物强度以及织物聚合度要求的情况下，亚麻纱和亚麻布中果胶含量越少越好。

作者对从中国、法国、俄罗斯生产的亚麻原茎上剥取的亚麻韧皮纤维中，果胶含量的分析测试统计结果如下：

中国亚麻果胶含量：3.53%

法国亚麻果胶含量：5.55%

俄罗斯亚麻果胶含量：5.62%

### 三、半纤维素

半纤维素是指聚合度较低(聚合度在 200 左右),较易溶于稀碱溶液的多糖类物质中除果胶之外物质的统称。半纤维素主要以共聚物的形式存在,完全水解产物中有以下单糖 葡萄糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖、半乳糖醛酸、鼠李糖、岩藻糖等。

半纤维素不是由一种糖基组成的均一聚糖,而是由几种糖基组成的共聚物。半纤维素就是这样一群共聚物的总称。大部分半纤维素的相对分子质量不大,聚合度不高,大分子主要为线型结构,主链上带有不长而数量较多的支链,主链一般不超过 150~200 个糖基,与纤维素相比,半纤维素是相对分子质量很小的高分子物。

(1)半纤维素与纤维素同属于多糖,同为苷键联结,共存于细胞壁内,具有某些相近的性质,如氧化、酯化、醚化等,在适当的条件下可水解和生物降解。

(2)在分子结构上,纤维素是单一的葡萄糖剩基所组成的均一聚糖,半纤维素是由两种以上不同量的糖基组成的非均一聚糖。此外,半纤维素含有较多的还原性末端基,因此易被氧化成羧基。

(3)在分子形态上,纤维素是典型的线型高分子,只有直链。而半纤维素主要是线型的,但常常带有支链。纤维素与半纤维素的聚合度差异很大。

(4)纤维素是细胞壁的重要组成部分,纤维素是纵向比横向大许多倍的纤细结构的高分子,各大分子之间能形成氢键,它在细胞壁中起骨架作用。半纤维素是包围在骨架周围的物质,起粘结作用。

(5)从超分子结构上看,纤维素是由结晶区和无定形区交错联结而成的。纤维素以微原纤状态存在于细胞壁中,而半纤维素则不具备这种结晶和原纤形态。



(6)从物理性质上看,半纤维素和纤维素均含有游离羟基,都具有亲水性能,但是半纤维素的吸湿性和溶胀性比纤维素高得多。因为纤维素吸着的水分容易进入其无定形区而不易进入其结晶区,半纤维素一般都是无定形物质,易于水分的进入。

(7)从化学性质上看,半纤维素比纤维素更易于被酸水解,而且两者的水解产物不同。纤维素在适当时可以完全水解,最终产物为葡萄糖,半纤维素的水解产物比较复杂。

半纤维素中各种糖类物质与果胶、木质素一起构成复杂的胶质复合体结合。而很多连接纤维素与半纤维素(木葡聚糖)的氢键使这种结合与共价键一样牢固,从而维持了胶质复合体与纤维素结构之间的相对稳定。图 1-3 给出了胶质复合体结构简图(图中未标出氢键连接与物理结合)。

人们对亚麻纤维中半纤维素对纺织染整加工影响的认识有一个重要的转变过程。

20 世纪 90 年代以前,人们认为亚麻纤维中半纤维的存在对亚麻纺织染整加工是不利的。1995 年,就提出了半纤维素对亚麻纺织染整加工的影响,其有利的一面占主导地位,半纤维素的存在可以提高亚麻的纤维可挠度,降低纺纱断头率,提高亚麻粗纱化学脱胶时的制成功率。半纤维素的存在有利于提高亚麻纱和亚麻织物染色的上染率和染色牢度。虽然半纤维素大量存在对亚麻纤维的染色后的光泽有一定影响,但这一缺点可以通过其他技术手段弥补,并研究出在亚麻粗纱化学脱胶工艺中对半纤维素进行微观化学保护的新理论和新技术。

这一理论的提出使人们对亚麻纤维中半纤维素的认识产生了根本的变化。由于半纤维素占总分析成分的 14% 以上,占全部非纤维素

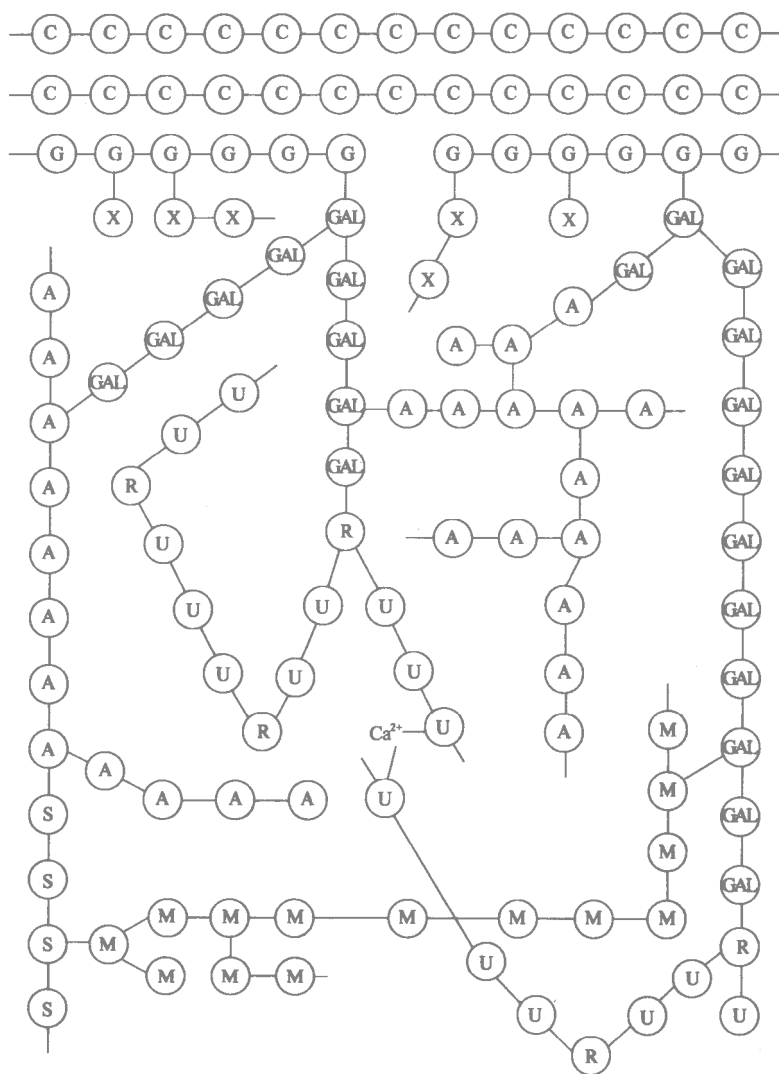


图 1-3 胶质复合体结构简图

C—纤维素分子中的葡萄糖残基 G—半纤维素分子中的葡萄糖残基

X—木糖残基 A—阿拉伯糖残基 R—鼠李糖残基 U—半乳糖醛酸残基

GAL—半乳糖残基 S—甘露糖残基 M—木质素结构单元

成分 50% 以上, 因此, 对半纤维素在亚麻纺织加工中的作用和影响的研究就显得尤为重要。

半纤维素的存在可以提高亚麻纱的可挠度, 降低纺纱断头率, 提高粗纱化学加工时的制成率。即只有在亚麻原料的配料强度满足纺纱支数标准要求的前提下, 这些优点才能得以体现和发挥。而半纤维素的存在有利于提高亚麻细纱和亚麻织物染色时染料上染率和染色牢度。

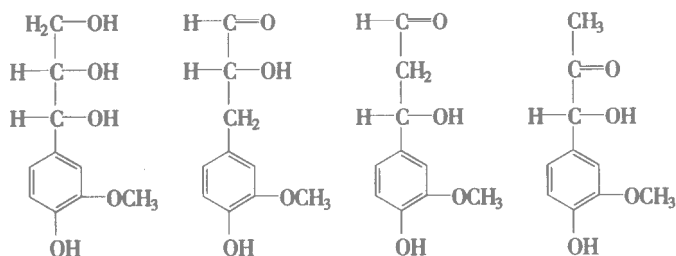
#### 四、木质素

植物纤维中木质素的存在会对纺织染整加工过程产生不利影响, 对亚麻纺织染整加工尤为如此。

木质素是芳香族高分子化合物, 其结构十分复杂, 目前人们还没有测定出木质素的精确结构式。已经公认的是, 木质素是苯环上有 3 个碳原子侧链的芳香族物质。至于其各构造单位上侧链的结构及相互连接方式, 还没有完全弄清楚。

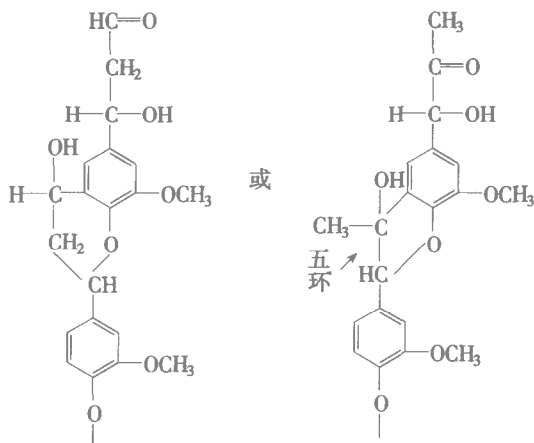
多年来, 人们对木质素的结构进行了长期细致的研究分析, 有许多分析结果和结构已得到人们的认可。

结构 I :



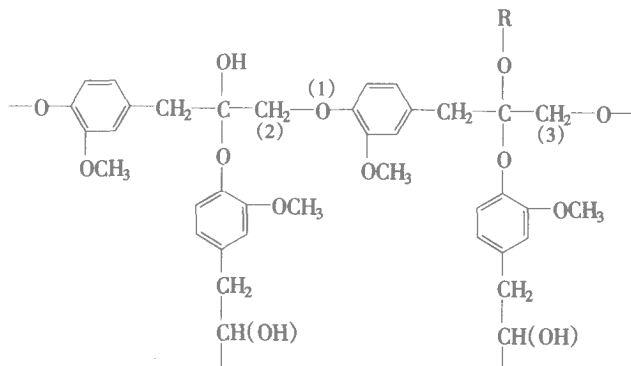
对于各个构造单元间的连接, 认为有  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  型的连接, 也有

C—C 型的连接，并存在五环和六环的连接。



五环连接结构图

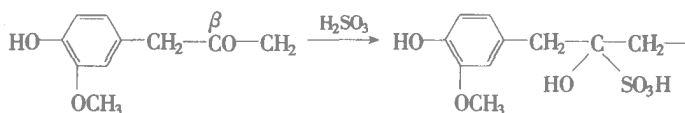
**结构 II：**该理论认为木质素的结构式为醚键、缩醛键与半缩醛键连接的具有支链的结构，其结构式可用下式表示：



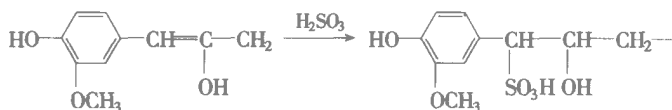
(1)—醚键 (2)—半缩醛键 (3)—缩醛键 R—醌类基

这一结构式，可以很好地解释亚硫酸盐蒸煮时，木质素磺化与缩

合的对立过程。若  $\beta$ - 位置上的酮基发生了磺化, 则不会发生上面的缩合作用。



酮式

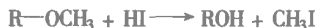


烯醇式

### (一)木质素中的各种特性官能团

1. 甲氧基 木质素中的官能团以甲氧基最多。在木质素中, 每 10 个碳原子就有一个甲氧基。甲氧基在木质素中成醚键连接而不是成酯键连接, 成醚键连接的甲氧基是在木质素分子的苯环上, 而不是在侧链上, 这可由下面的事实加以说明。使用强试剂(如碘化氢)使甲氧基脱离也是困难的, 如使用稀酸、稀碱与之作用, 其甲氧基根本不能脱去。

高浓度碘化氢脱去木质素中甲氧基的过程如下:

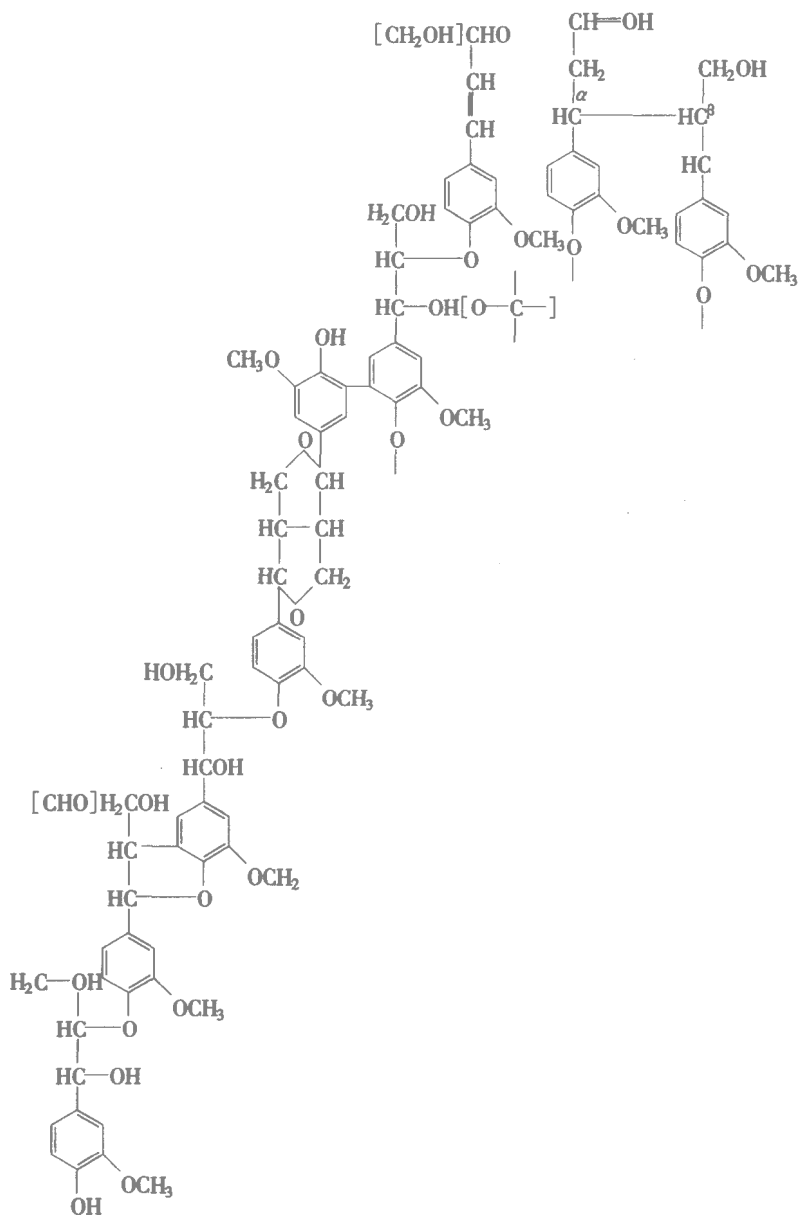


测定生成  $\text{CH}_3\text{I}$  的数量, 就可计算木质素中甲氧基的数量。

2. 羟基 引入乙酰基或其他任何酰基, 然后再测定其化合物(如醋酸)的数量, 就可以知道木质素中游离羟基的数目。

木质素中的羟基有的属于酚羟基, 有的属于醇羟基, 有的属于烯醇基中的羟基。但是酚羟基和烯醇基的数量少于侧链上醇羟基的数量。





实际上,亚麻纺织加工中对亚麻纤维进行化学加工的主要目的和突出矛盾(包括亚麻粗纱的化学脱胶和亚麻织物的练漂)就是研究如何在保护亚麻纤维中纤维素少受损伤的同时,尽可能多地去除亚麻纤维的木质素。

作者对从中国、法国、俄罗斯生产的亚麻原茎上剥取的亚麻韧皮纤维中,木质素含量的分析测试统计结果如下:

中国亚麻木质素含量:5.76%

法国亚麻木质素含量:5.84%

俄罗斯亚麻木质素含量:4.53%

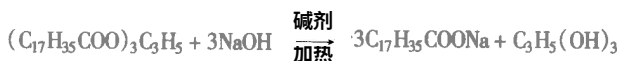
## 五、亚麻纤维中伴生的其他非纤维素成分

### (一)脂蜡质

亚麻纤维中的脂蜡质是各种复杂酯类、游离脂肪酸(饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸)、高级醇、碳氢化合物等的混合物,其中包括三十醇( $C_{30}H_{61}OH$ )、二十八醇( $C_{28}H_{57}OH$ )、二十六醇(蜡醇, $C_{26}H_{53}OH$ )、二十四醇( $C_{24}H_{49}OH$ )等。

亚麻纤维中所含的脂蜡质用烧碱—乙醇液皂化时,可得到蜡醇与醋酸,所以亚麻脂蜡质内还含有蜡酸蜡醇酯( $C_{26}H_{53}OCOHC_{25}$ )。

亚麻纤维中脂蜡质的存在影响染色时的均匀性,因此均匀地去除脂蜡对提高亚麻纤维的染色性是有益的。在热碱液的作用下,脂蜡质中的脂肪、硬脂酸等被皂化,而不能皂化的部分可在碱液中乳化,以脂肪为例:



作者对从中国、法国、俄罗斯生产的亚麻原茎上剥取的亚麻韧皮



纤维中,脂蜡质含量的分析测试统计结果如下:

中国亚麻脂蜡质含量 :3.36%

法国亚麻脂蜡质含量 :2.21%

俄罗斯亚麻脂蜡质含量 2.72%

## (二)含氮物质

含氮物质几乎存在于所有植物组织中。在植物细胞的生命活动中,由蛋白质组成的原形质起很大作用,植物细胞衰亡时,原形质的残余部分留在植物体内。因此,蛋白质化合物,即含氮物质在植物体的任何部分都能遇到。

含氮物质与热水共煮,部分蛋白质水解。如用碱煮,水解更完全。含氮物质与次氯酸盐起反应,生成氯胺。含氮物质裂解后生成氨基酸。

亚麻纤维中的含氮物质氯化后不容易被水洗去。氯胺具有氧化能力,能氧化碘化钾析出碘。因此,检查亚麻纤维上是否有氯胺,可用碘化钾淀粉溶液滴在纤维上,有氯胺存在则变蓝。

所以,亚麻经次氯酸盐漂白后,可用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  去氯,这样既去氯又漂白,一举两得。

亚麻纤维中的一部分含氮物质在亚麻粗纱化学加工酸洗工艺环节被水解,生成硫酸氢铵。在氧漂工艺环节,硫酸氢铵溶于锅液中去除。

作者对从中国、法国、俄罗斯生产的亚麻原茎上剥取的亚麻韧皮纤维中,含氮物质分析测试统计结果如下:

中国亚麻氮物质含量 :3.59%

法国亚麻氮物质含量 :3.36%

俄罗斯亚麻氮物质含量 :5.65%