

天然高分子科学

陈嘉川 谢益民 李彦春 刘温霞 刘 玉 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书阐述了在工业领域应用较多的几种主要天然高分子材料的来源、结构、组成、性质与应用等。全书共分8章,包括绪论、纤维素、半纤维素、木素、天然橡胶、淀粉、蛋白质、甲壳素和壳聚糖。

本书可供轻化工程、纺织工程、林产化工、生物质资源化学和高分子材料等相关行业、专业的工程技术人员、教师和学生参考,也可作为轻化工程等专业本、专科生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

天然高分子科学/陈嘉川等编著. —北京:科学出版社,2007
ISBN 978-7-03-020189-8

I.天… II.陈… III.高分子材料 IV.TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 169127 号

责任编辑:王志欣 王国华 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:刘士平 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年1月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年1月第一次印刷 印张:27 1/4

印数:1—3 000 字数:520 000

定价:55.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

前 言

天然高分子主要来源于动、植物，属可再生资源，数量十分庞大，取之不尽、用之不竭，是重要的工业原料。

造纸工业所用纸浆由纤维素和半纤维素组成，其伴生物是木素。纸浆来源于植物，包括木材和非木材。据统计，2006年我国的纸浆消耗量已达5992万吨，预计今后几年还将持续增长。

纺织工业消耗大量的天然纤维，包括蛋白质纤维和纤维素纤维。毛、丝、棉、麻构成了天然纤维的主要部分，称为四大纤维。在我国，纺织工业原料的约80%来自天然纤维。

天然橡胶来自于天然产胶植物。天然橡胶因其具有很强的弹性和良好的绝缘性、可塑性、隔水隔气、抗拉和耐磨等特点，广泛地应用于工业、农业、国防、交通、运输、机械制造、医药卫生领域和日常生活等方面，其中轮胎的用量要占天然橡胶使用量的一半以上。

皮革和革制品工业大量应用蛋白质材料，也即胶原蛋白或称动物皮。天然皮革均由动物皮制成。虽然我们生活中最常见的是猪皮、牛皮、羊皮以及马皮，但实际上大多数动物皮都可以用于制革，只是牛皮、猪皮、羊皮和马皮的质量好且产量大，因而作为制革的主要原料。

淀粉/变性淀粉和甲壳素/壳聚糖越来越成为重要的化工原料。它们广泛应用于食品、化工、石油、纺织、医药、造纸等工业领域，其应用前景十分广阔。

本书作者长期从事上述领域的研究工作，在前人工作的基础上结合自己的研究成果，将与上述领域相关的内容编写成此书。其中，第1章绪论及第2章纤维素，由陈嘉川教授编写；第3章半纤维素，由刘玉副教授编写；第4章木素，由谢益民教授编写；第5章天然橡胶及第7章蛋白质，由李彦春教授编写；第6章淀粉及第8章甲壳素和壳聚糖，由刘温霞教授编写。杨桂花教授和王正顺副教授对本书的文字加工和图片绘制做了许多协助工作，在此一并致谢。

由于作者水平有限，不当之处在所难免，敬请各位读者批评指正。

作者

2007年10月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 天然高分子及其来源	1
1.1.1 天然高分子的含义	1
1.1.2 天然高分子的来源	1
1.2 植物纤维原料的组成与形态结构	9
1.2.1 化学组成	9
1.2.2 生物结构	11
1.2.3 纤维形态	21
1.3 动物纤维原料的组织构造	29
1.3.1 皮层的构造	29
1.3.2 毛及毛囊的构造	35
1.3.3 蚕丝	38
1.4 天然高分子材料	40
1.4.1 纸浆	40
1.4.2 纺织纤维	42
1.4.3 橡胶	49
1.4.4 皮革	50
1.4.5 原淀粉和变性淀粉	53
1.4.6 甲壳素	55
参考文献	56
第 2 章 纤维素	57
2.1 纤维素的化学结构	57
2.1.1 纤维素的化学结构式	57
2.1.2 纤维素的分子构象	58
2.2 纤维素的物理结构	59
2.2.1 纤维素单元晶胞的结晶变体	60
2.2.2 纤维素结晶变体的相互转化	65
2.2.3 纤维素的结晶结构理论	67
2.2.4 纤维素的结晶度及其测定方法	71
2.3 纤维素的化学性质	73

2.3.1	纤维素的反应性能	73
2.3.2	纤维素的水解降解反应	76
2.3.3	纤维素的氧化反应	80
2.3.4	纤维素的酯化反应	83
2.3.5	纤维素的醚化反应	87
2.3.6	纤维素的接枝与交联反应	90
2.4	纤维素的物理与物理化学性质	94
2.4.1	纤维素的多分散性	94
2.4.2	纤维素的吸着	102
2.4.3	纤维素的润胀与溶解	103
2.4.4	纤维素的电化学性质	107
2.4.5	纤维素的光、热和机械降解	108
2.4.6	纤维素的离子辐射降解	114
2.5	功能纤维素材料	115
2.5.1	吸附分离纤维素材料	116
2.5.2	膜分离纤维素材料	117
2.5.3	高吸水性纤维素材料	118
2.5.4	微晶纤维素材料	118
2.5.5	液晶纤维素材料	119
2.5.6	医用纤维素材料	120
	参考文献	120
第3章	半纤维素	122
3.1	概述	122
3.1.1	半纤维素的含义	122
3.1.2	半纤维素的分布	122
3.1.3	半纤维素的命名	124
3.2	半纤维素的化学结构	125
3.2.1	半纤维素的分离	125
3.2.2	半纤维素结构的研究方法	133
3.2.3	半纤维素的化学结构式	139
3.2.4	半纤维素与其伴生物的化学连接	145
3.3	半纤维素的化学性质	149
3.3.1	半纤维素的酸性水解反应	149
3.3.2	半纤维素的碱性降解反应	149
3.3.3	半纤维素的化学改性	151
3.4	半纤维素的物理性质	152

3.4.1	半纤维素的溶解度	152
3.4.2	半纤维素的多分散性	153
3.4.3	半纤维素的分支度	154
3.5	半纤维素及其降解产物的利用	154
3.5.1	在食品工业中的应用	154
3.5.2	在生物和医药上的应用	155
3.5.3	降解产物制备低分子产品	156
3.5.4	在其他工业上的应用	159
3.6	果胶	159
	参考文献	160
第4章	木素	161
4.1	木素在植物体内的分布及生物合成机理	161
4.1.1	木素的存在	161
4.1.2	木素的分类及其分布和组成的不均一性	163
4.1.3	木素的生物合成途径	164
4.2	木素的分离和精制	168
4.2.1	天然木素的提取	168
4.2.2	纸浆中木素的分离	169
4.2.3	制浆废液中木素的分离	172
4.2.4	木素-碳水化合物复合体的分离	173
4.3	木素的定量法	174
4.3.1	Klason 木素的测定	174
4.3.2	溶液中木素的测定	175
4.3.3	基于氧化剂消耗量的木素定量方法	178
4.4	木素的化学结构	179
4.4.1	木素结构单元的主要连接方式	179
4.4.2	木素官能团分析	183
4.4.3	化学分解法研究木素的化学结构	186
4.4.4	分光法研究木素的基本结构	195
4.4.5	木素结构的模型图	205
4.5	木素的物理性质	209
4.5.1	一般物理性质	209
4.5.2	木素的相对分子质量及木素分子的存在状态	211
4.5.3	木素的溶解性	213
4.5.4	木素的热性质	214
4.6	木素的化学性质	214

4.6.1	木素结构单元的化学反应性能	214
4.6.2	木素的亲核反应	216
4.6.3	木素的亲电取代反应	231
4.6.4	木素的氧化反应	235
4.6.5	木素的呈色反应	244
	参考文献	249
第5章	天然橡胶	251
5.1	概述	251
5.1.1	天然橡胶概况	251
5.1.2	天然橡胶的历史	252
5.1.3	制胶方法及分类	252
5.1.4	天然橡胶的组成和结构	254
5.1.5	天然橡胶的配合	256
5.1.6	天然橡胶的加工	256
5.1.7	天然橡胶的用途	257
5.2	天然橡胶的物理状态	257
5.2.1	高弹态	257
5.2.2	玻璃态	258
5.2.3	黏流态	258
5.3	橡胶的品质指标	258
5.3.1	可塑性	258
5.3.2	门尼黏度	259
5.3.3	门尼焦烧	259
5.3.4	抗张强度、定伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形	259
5.3.5	磨耗	261
5.3.6	弹性	261
5.3.7	耐低温性能	262
5.4	天然橡胶的性质和改性	262
5.4.1	物理力学性能	263
5.4.2	化学性质	264
5.4.3	天然橡胶的改性	265
	参考文献	270
第6章	淀粉	272
6.1	淀粉的化学结构	272
6.1.1	淀粉的基本结构单元	272
6.1.2	糖基之间的连接键	273

6.1.3	直链淀粉与支链淀粉	273
6.2	淀粉的物理结构	275
6.2.1	直链淀粉与支链淀粉的分子结构	275
6.2.2	淀粉颗粒的分子结构	276
6.2.3	淀粉颗粒的环层结构	277
6.2.4	淀粉颗粒的形态和大小	278
6.3	淀粉的物理性质	279
6.3.1	淀粉的一般物理性质	279
6.3.2	淀粉的糊化	280
6.3.3	淀粉的回生或老化	282
6.4	淀粉的化学性质	284
6.4.1	淀粉的水解	284
6.4.2	淀粉的氧化反应	285
6.4.3	淀粉的酯化反应	288
6.4.4	淀粉的醚化反应	289
6.4.5	淀粉的接枝反应	291
6.5	变性淀粉的制备与应用	292
6.5.1	酸变性淀粉	292
6.5.2	酶转化淀粉	293
6.5.3	氧化淀粉	293
6.5.4	酯化淀粉	296
6.5.5	醚化淀粉	298
6.5.6	接枝淀粉	301
6.5.7	交联淀粉	303
	参考文献	304
第7章	蛋白质	306
7.1	蛋白质化学基础	306
7.1.1	氨基酸及其性质	306
7.1.2	蛋白质的结构	320
7.1.3	蛋白质的分类	335
7.1.4	蛋白质的物理化学性质	337
7.1.5	蛋白质的分离纯化及相对分子质量测定	344
7.2	生皮蛋白质化学	355
7.2.1	胶原蛋白	355
7.2.2	弹性蛋白	371
7.2.3	角蛋白	373

7.3	蚕丝蛋白	380
7.3.1	丝蛋白的化学组成和结构	380
7.3.2	丝的物理机械性能	383
7.3.3	丝的化学性质	384
7.3.4	丝蛋白的用途	386
	参考文献	387
第8章	甲壳素和壳聚糖	389
8.1	概述	389
8.2	甲壳素和壳聚糖的化学结构	390
8.2.1	甲壳素和壳聚糖的基本组成单元	390
8.2.2	甲壳素和壳聚糖的分子结构式	391
8.2.3	甲壳素和壳聚糖的基本结构单元	392
8.2.4	甲壳素和壳聚糖的聚合度	393
8.3	甲壳素和壳聚糖的化学性质	393
8.3.1	甲壳素和壳聚糖的碱化	393
8.3.2	甲壳素和壳聚糖的酰化反应	394
8.3.3	甲壳素和壳聚糖与含氧无机酸的酯化反应	396
8.3.4	甲壳素和壳聚糖的醚化反应	398
8.3.5	甲壳素和壳聚糖的 <i>N</i> -烷基化	401
8.3.6	甲壳素和壳聚糖的氧化	404
8.3.7	甲壳素和壳聚糖的水解	406
8.3.8	甲壳素和壳聚糖的交联	406
8.3.9	甲壳素和壳聚糖的接枝共聚	408
8.3.10	甲壳素和壳聚糖与酸的作用	409
8.3.11	甲壳素和壳聚糖对过渡金属离子的吸附	409
8.4	甲壳素和壳聚糖的物理性质	410
8.4.1	一般物理性质	410
8.4.2	甲壳素和壳聚糖的物理结构	411
8.4.3	溶解性和溶液稳定性	414
8.4.4	溶液黏度与相对分子质量	416
8.5	甲壳素和壳聚糖制备和利用	418
8.5.1	甲壳素和壳聚糖的制备原理	418
8.5.2	甲壳素和壳聚糖的制备工艺	420
8.5.3	甲壳素和壳聚糖的应用	421
	参考文献	424

第 1 章 绪 论

1.1 天然高分子及其来源

1.1.1 天然高分子的含义

高分子分为天然高分子和人工合成高分子。纤维素、天然橡胶等都属于天然高分子。人工合成高分子主要包括化学纤维、合成橡胶和合成树脂（塑料），也称为三大合成材料。此外，大多数涂料和黏合剂的主要成分也是人工合成高分子。

天然高分子是生命起源和进化的基础。人类社会很早就利用天然高分子材料作为生活资料和生产资料，并掌握了其加工技术。如利用蚕丝、棉、毛织成织物，用竹、棉、麻造纸等，其中造纸术是我国古代的四大发明之一。另外，利用桐油与大漆等高分子材料作为油漆、涂料制作漆制品也是我国古代的传统技术。

在自然界，通过有机体自然生长而形成的高分子物质统称为天然高分子。有机体的生长是无限可重复的，因此，天然高分子资源是自然界中取之不尽、用之不竭的可再生资源。其次，天然高分子大都具有生物可降解性，因此天然高分子材料属于绿色材料。天然高分子的上述特点使其具有广阔的开发和应用前景。

实际上，天然高分子的种类很多。按物质属性可分为有机天然高分子、无机天然高分子和金属天然高分子，但通常所说的天然高分子往往专指有机天然高分子；按生物来源可分为植物天然高分子、动物天然高分子和微生物天然高分子等；按自然环境来源可分为陆地天然高分子和海洋天然高分子；等等。

本书将天然高分子的范围限定在工业应用领域，这类天然高分子主要是纤维素、半纤维素、木素、天然橡胶、淀粉、蛋白质和甲壳素/壳聚糖等。

1.1.2 天然高分子的来源

用作工业原料和材料的天然高分子主要来源于动物和植物。

1.1.2.1 纤维素的来源

纤维素是由许多 D-葡萄糖基通过 1,4- β -苷键连接而成的线状高分子化合物。植物通过光合作用，每年产生亿万吨的纤维素，因此植物纤维素迄今仍然是工业

纤维素的唯一来源。当然，这并不意味着只有植物界才有纤维素。例如，细菌纤维素已有较多的研究，动物纤维素已在某些海洋生物的外膜中被发现，据说宇宙空间中也有纤维素存在。但无论如何，在未来很长的一段时间内，植物纤维素仍最具研究和利用价值。

植物纤维素主要来源于木材，部分来源于非木材。

1. 木材

木材依其性状可分为两大类：针叶树材和阔叶树材。针叶树属种子植物门裸子植物亚门。多数针叶树是常绿树，其叶窄而锐尖，或小而呈鳞片状，常带香味。针叶树的花没有花瓣，雌花具色彩鲜明的鳞片，雄花带有花粉。多数针叶树的果实是毬果，由木质鳞片组成，成熟时为褐色。但桧属类的针叶树具肉质鳞片，果实似浆果，如罗汉松、桧、南洋杉等。最常用的针叶树是松、柏、杉三科。

阔叶树属种子植物门被子植物亚门，也分为常绿树或落叶树，叶有单叶或复叶，以对生或互生两种方式排列，扁平而有明显细网状脉，叶形有很大的差异。阔叶树的花常是两性的，雌雄蕊同处一花，花有花瓣，且有香味。果实有多种类型，可能是浆果、蒴果、坚果或荚果等，有木质或肉质的果皮，表面具刺、粗糙或光滑，成熟时色彩多样。常用的阔叶树有杨树、桦树、桉树、椴树、相思树等。

针叶树材因其材质一般较松软，故又称为软木；阔叶树材因其材质一般较坚硬，故又称为硬木。当然，软木中也有较为坚硬的，硬木中也有较为松软的。

木材通过化学方法将其非纤维素成分去掉，即可获得纤维素，这些纤维素大都以纤维的形态存在。通常木材中的纤维素含量为 50% 左右。

2. 非木材

非木材包括草类（或称禾本科，如麦草、稻草、芦苇、竹子等）、韧皮类（麻类、桑皮、枸皮、檀皮等）、种毛类（棉花）等。

草类植物种类较多，数量庞大，相当一部分属农业剩余物。一般该类植物纤维素含量在 50% 左右，接近木材。但由于该类植物纤维素分子及其纤维的不均一性，其利用价值远不如木材。

韧皮类主要是利用植物的皮作为纤维素材料，这部分原料数量相对有限，主要用作纺织纤维和高档造纸纤维原料。其纤维素含量为 40%~80%。

棉花是棉属种子植物种子的表皮毛，属重要的植物纤维素资源。刚采摘的带种子的称为籽棉，经轧花机除去种子的称为皮棉，再经弹花机弹松的称为棉花。从轧花机分出的棉花种子，其表面仍残留许多短绒，可再经轧花机处理一次，得

到的短绒称为棉短绒。棉花的纤维素含量高达95%以上，是自然界中纯度最高的纤维素纤维，且质地柔软、强度大，是重要的纺织原料。棉短绒可制成溶解浆，作为人造纤维和纤维素衍生物的原料。棉短绒也是高档的造纸纤维原料。

3. 有关纤维素的名词、术语

纤维素因其分离、制备方法的不同而被赋予多个名称和含义。

1) 综纤维素

综纤维素是植物纤维原料除去抽出物和木素后所留下的部分，亦即纤维素和半纤维素的总称。其制备方法有氯化法、亚氯酸钠法、二氧化氯法、过乙酸法等。

木素和糖类（碳水化合物）之间存在一定的化学连接，因此，所得到的综纤维素中通常含有少量的木素，并且在制备过程中往往会有少量碳水化合物被溶出。

2) 克-贝纤维素

由英国人 Cross 和 Bevan 于 1880 年提出的分离纤维素的方法所制得的纤维素称为克-贝纤维素（或称为 C-B 纤维素）。该法用氯气处理润湿的无抽提物试样，使其中的木素转化为氯化木素，然后用亚硫酸及约 2% 亚硫酸钠溶液洗涤以溶出木素。

与上述综纤维素制备方法相比，该方法在制备过程中溶出更多的半纤维素，故同一原料的克-贝纤维素量低于其综纤维素量。

3) 硝酸-乙醇纤维素

法国人 Kurschner 和 Hoffer 提出，用 20% 硝酸和 80% 乙醇的混合液，在加热至沸腾的条件下处理无抽提物的植物纤维原料样品，使其中的木素变为硝化木素，并溶于乙醇之中，所得残渣即为硝酸-乙醇纤维素。该方法测定纤维素含量时，原料中大部分半纤维素水解，并有部分纤维素被降解，故同一原料的硝酸-乙醇纤维素量低于克-贝纤维素量，性质也有所差异。

4) α -纤维素、 β -纤维素、 γ -纤维素和工业半纤维素

用 17.5% NaOH（或 24% KOH）溶液在 20℃ 下处理综纤维素或漂白化学浆 45 min，将其中的非纤维素的碳水化合物大部分溶出，留下的纤维素及抗碱的非纤维素碳水化合物，称为综纤维素的 α -纤维素或化学浆的 α -纤维素。用漂白化学浆时，在上述处理中所得到的溶解液，用乙酸中和沉淀出来的部分，称为 β -纤维素，不沉淀部分称为 γ -纤维素。

在漂白化学浆中， α -纤维素包括纤维素及抗碱的半纤维素， β -纤维素为高度降解的纤维素及半纤维素， γ -纤维素全部为半纤维素。 β -纤维素及 γ -纤维素包含植物纤维原料制成漂白浆后留在浆中的天然半纤维素，也有一部分是纤维素在制

浆过程的降解产物。习惯上，将 β -纤维素和 γ -纤维素合称为工业半纤维素，以示与天然半纤维素有别。

化学浆的 α -纤维素含量，对纤维素衍生物等生产过程及产品质量有很大影响。

1.1.2.2 半纤维素的来源

通常，将植物中由多种糖基、糖醛酸基所组成的带有支链的复合聚糖统称为半纤维素。半纤维素并非是一个十分准确的概念，但由于这一称谓由来已久，至今仍在沿用。植物中常见的糖基有木糖基、葡萄糖基、甘露糖基、半乳糖基、阿拉伯糖基、鼠李糖基等，此外，还含有糖醛酸基和乙酰基。有的半纤维素仅由一种单糖组成，如聚木糖、聚半乳糖或聚甘露糖，有的半纤维素由一种以上的单糖或糖醛酸组成。前者为同聚糖，后者为异聚糖。

草类植物半纤维素通常属于聚木糖类，即是一类以聚木糖为主链的带有支链的多聚糖，其中只有少数植物所包含的聚木糖（如西班牙草）是完全由失水木糖单元构成的均一聚糖，其他大多数的聚木糖都含有由一个或几个糖基组成的短支链。

阔叶木半纤维素的主要成分是聚 4-*O*-甲基- α -D-吡喃式葡萄糖醛酸木糖，也有少量聚葡萄糖甘露糖。

针叶木中半纤维素主要由聚半乳糖葡萄糖甘露糖组成，也含有聚木糖类和可溶性聚阿拉伯糖半乳糖。针叶木半纤维素中聚木糖类主要是聚阿拉伯糖-4-*O*-甲基葡萄糖醛酸木糖。

植物组织中半纤维素的含量很高，仅次于纤维素。不同植物种类中所含半纤维素的量也各有不同，一般一年生草本植物半纤维素含量为 25%~40%，木材为 20%~35%。

1.1.2.3 木素的来源

木素是一种具有各向异性的三维空间结构的无定形芳香族天然高分子聚合物，其基本结构单元是苯基丙烷单元。木素广泛地存在于较高等的维管束植物门（羊齿植物、裸子植物、被子植物）中。特别在木本植物中，木素是木质部细胞壁的主要成分之一，在木材中，木素作为一种填充和黏结物质，在木材细胞壁中能以物理或化学的方式使纤维素纤维之间黏结和加固，增强木材的机械强度和抵抗微生物侵蚀的能力，使木本植物直立挺拔和不易腐朽。也就是说，木素的生理功能主要体现在以下几个方面：①维持纤维之间的黏结作用；②维持植物刚性，使之保持直立；③为植物体内输水通道包覆一层疏水外壳，保证水分从根部顺利送达花、叶等植物末梢；④抵抗病虫害侵害。

研究表明，植物中的木素都具有苯基丙烷单元的基本骨架，但其芳香核部分有所不同，根据数量的差别，大致有三种类型：愈创木基型木素、紫丁香基型木

素和对羟基苯基型木素。通常针叶木主要含愈创木基型木素，阔叶木含有愈创木基型木素和紫丁香基型木素，禾本科除愈创木基型木素和紫丁香基型木素之外还含有对羟基苯基型木素。

不同种类植物纤维原料中木素含量不同：一般以针叶木中木素含量为最高，为25%~35%；阔叶木次之，木素含量为20%~25%；木素含量较少的是禾本科植物，一般含木素15%~25%。有些原料如棉花纤维中，基本不含木素。植物原料中木素的含量随不同植物品种而有很大变化，即使是同一品种，在不同部位木素含量也有很大差异。

1.1.2.4 天然橡胶的来源

天然橡胶是一种以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物，分子式为 $(C_5H_8)_n$ ，主要成分为橡胶烃（聚异戊二烯），含量在90%以上，还含有少量的蛋白质、脂肪酸、糖分及灰分等。通常我们所说的天然橡胶，是指从巴西橡胶树上采集的天然胶乳，经过凝固、干燥等加工工序而制成的弹性固状物。

地球上能进行生物合成橡胶的植物不下400种，但具有采集价值的只有几种，其中主要是巴西橡胶树，这种树也称为三叶橡胶树，其次是银菊、橡胶草、杜仲等。

巴西橡胶树是一种热带地区生长的高大乔木，树干直径可达几十厘米，高达10~20m，树叶是三个为一支，也称为三叶橡胶树。这种树原产于亚马孙河流域，1876年英国人成功地把它移植在东南亚地区。1904年我国开始引植。中华人民共和国成立后在两广、海南、云南等地都有种植。

银菊是多年生灌木，主要生长在墨西哥的荒漠地区。银菊橡胶是以胶乳形式存在于植株的茎皮及根部，采用磨碎分离的方法提取银菊胶。

杜仲橡胶树生产的橡胶为反式聚异戊二烯，这种橡胶称为杜仲橡胶，与国外的古塔波胶、巴拉塔胶均属一类，也都是野生资源。

天然橡胶中的橡胶烃一般为92%~95%，而非橡胶烃占5%~8%。由于制法不同，产地不同乃至采胶季节不同，这些成分的比例可能有差异，但基本上都在上述范围以内。

含有的少量蛋白质可以促进橡胶的硫化，延缓老化。另外，蛋白质有较强的吸水性，可引起橡胶吸潮发霉、绝缘性下降，蛋白质还有增强生热性的缺点。

其中的丙酮抽出物是一些高级脂肪酸及固醇类物质，有一些可起天然防老剂和促进剂的作用，还有的能帮助粉状配合剂在混炼过程中分散并对生胶起软化的作用。

所含灰分中主要是磷酸镁和磷酸钙等盐类，有很少量的铜、锰、铁等金属化合物，因为这些变价金属离子能促进橡胶老化，所以应控制它们的含量。

干胶中的水分不超过 1%，在加工过程中可以挥发，但水分含量过多时，不但会使生胶在储存过程中易发霉，而且还会影响橡胶的加工，如混炼时配合剂易结团，压延、压出过程中易产生气泡，硫化过程中产生气泡或呈海绵状等。

1.1.2.5 淀粉的来源

淀粉，仅次于纤维素，是世界上第二大碳水化合物来源。作为一种天然的高分子多糖，它通过光合作用积累能量，并在新陈代谢中产生、释放能量，因此它是植物储存营养的一种形式。淀粉由 D-葡萄糖所组成，广泛分布于植物的种子、根、茎等部位。一般来说，大体上可分为谷物淀粉和薯类淀粉，代表性的有玉米淀粉、小麦淀粉、木薯淀粉和马铃薯淀粉等。

天然淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成，大多数淀粉含直链淀粉 10%~12%，含支链淀粉 80%~90%。玉米淀粉含 27%直链淀粉；马铃薯淀粉含 20%直链淀粉（两者的其余部分均为支链淀粉）；糯米淀粉几乎全部是支链淀粉；有些豆类的淀粉则全是直链淀粉。直链淀粉又称可溶性淀粉，溶于热水后成胶体溶液，容易被人体消化。支链淀粉是一种具有支链结构的多糖，它不溶于热水。

玉米淀粉的主要供应国为美国、中国、巴西等。2005 年全球玉米淀粉产量为 5400 万 t，2006 年预计增长幅度会加大。其中变性淀粉及淀粉糖的大量投产及扩产是主要原因。2005 年我国玉米淀粉产量为 900 万 t，居世界第二位，但人均消费淀粉只有 7.2kg，仅仅是美国人均消费淀粉的 8%、欧盟的 32%。2006 年我国年产玉米淀粉量约 1050 万 t，增幅仍在 16%以上。从区域分布情况看，我国生产玉米淀粉的省份主要为吉林、山东、河北、河南，其产量占全国总产量的 70%以上，生产地域较为集中。

小麦加工淀粉，是综合利用小麦的一个重要内容。中国是世界上种植小麦面积最大的国家，也是小麦产量最大的国家。小麦种植面积最高达到 3000 万 hm^2 ，占世界小麦总种植面积的 13.3%，小麦产量达到 1.1 亿~1.2 亿 t，占世界总产量的 19%。中国的小麦主要产区在河南、山东与河北，这三个省占了全国产量的一半以上。而这三个省的人口，不足全国的 20%。在粮食未完全过关前，作为主要口粮的小麦，仍然主要限于直接食品，极少用于制造淀粉或其他用途。近年来，作为主粮的小麦，在主产区已经出现过剩，就全国来说，也已经是产大于销。因此，小麦淀粉的生产与深加工，将成为中国下一轮淀粉发展的热潮。

木薯淀粉主要产于广西。木薯又称树薯、树番薯、木番薯，属大戟科，木薯为学名。木薯是热带作物，原产于南美亚马孙河流域。我国于道光元年（即公元 1820 年）从南洋引种木薯。广西地处亚热带，荒坡荒山面积大，土地资源丰富，对发展木薯十分有利，种植面积约占全国的一半，木薯产业成为广西的支柱产业之一。木薯淀粉经济价值较高，用途很广，是食品、饲料、造纸、纺织、医药、

化工等工业的重要原料。

马铃薯淀粉也是比较优良的淀粉品种。马铃薯俗称土豆、洋山芋，因其外形酷似马铃薯而得名。马铃薯原产于南美的智利和秘鲁的安第斯山区，19世纪初传遍欧洲。目前马铃薯的栽培范围已遍布全世界，尤以气候寒冷、昼夜温差大的地区所产马铃薯的品质为佳。马铃薯是最适宜生产淀粉的植物之一，品质也可以做得很好。马铃薯淀粉的糊化温度为 $58\sim 65^{\circ}\text{C}$ ，峰值黏度可达2000BU，支链淀粉含量约80%。与其他品种的淀粉相比，马铃薯淀粉的优良品质和独特性能主要体现在高黏度、高聚合度（约3000）、高含磷量、高白度以及较低的蛋白质和脂肪残留量等。目前，国内外对马铃薯淀粉的研究已取得长足进步，马铃薯变性淀粉的开发也已经进入到大范围、高层次的阶段，同时各种领域的需求也促使其更快、更深入地发展。

1.1.2.6 蛋白质的来源

这里所说的蛋白质是指具有工业利用价值的蛋白质材料，如胶原蛋白（动物皮等）和蛋白质纤维（羊毛、蚕丝等）。

胶原，英文名 collagen，源于希腊文，意思是“生成胶的产物”。现在胶原的科学定义是：细胞外基质（EMC）的结构蛋白质，分子中至少应该有一个结构域具有 α 链组成的三股螺旋构象（即胶原域）。胶原一般为白色、透明、无分支的原纤维，具有四级结构。胶原的单体是原胶原。原胶原分子为细长三股螺旋链，电镜下测得直径为 $15\times 10^{-10}\text{m}$ ，长约 $280\times 10^{-10}\text{m}$ ，呈棒状结构，相对分子质量近300 000。

长时间以来，人们一直将胶原看作一种分子，实际上胶原涵盖了一类范围很宽的分子，其主要结构都是相同的三股螺旋构型。直到20世纪70年代，人们才逐渐认识到不同组织中遗传各异的胶原的多样性。迄今为止，已定义了18种在遗传学上是独特的胶原类型，包括32种具有各自遗传特征的多肽链。它们在组织内的分布具有一定的组织特异性，如肌腱中主要含有Ⅰ型胶原，软骨中主要含有Ⅱ型胶原，而血管壁、皮肤和各种软组织或器官的间质中却同时含有Ⅰ型胶原和Ⅲ型胶原，只是在不同的器官中，这两种胶原含量的比例不同。

胶原蛋白是动物体内含量最多、分布最广的蛋白质，主要分布在结缔组织中，对动物和人体皮肤、血管、骨骼、牙齿和软骨的形成十分重要，是这些结缔组织的主要物质基础。皮肤总重的70%为胶原蛋白，软骨中几乎都是胶原蛋白，正常骨骼中也含有80%的胶原蛋白（骨骼中，胶原蛋白的功能主要是利用其网状结构将钙、磷、矿物质等成分黏着，构成骨质）。

毛是动物（禽兽）身上长出的细长覆盖物，可用于纺织的称为毛纤维，有发毛（hair）和绒毛（wool）两种。发毛粗、硬、长；绒毛细而柔，很适合衣用。

其中用量最大的是绵羊毛，简称羊毛，其他的动物毛则统称为特种动物毛，如山羊绒、马海毛、兔毛、驼绒、牦牛绒等。

羊毛是人类在纺织上最早利用的天然纤维之一。史前 4000 年前（新石器时代）就开始使用了。羊毛纤维柔软而富有弹性，有天然形成的波浪形卷曲，可用于制造呢绒、绒线、毛毯、毡呢等生活用品和工业用品，其衣料具有手感丰满、保暖性好、穿着舒适等特点。在纺织上羊毛狭义常专指绵羊毛。根据纺织使用价值，通常按细度和长度，将绵羊毛分为细羊毛、羊细毛、长羊毛、杂交种毛和粗羊毛 5 类。

蚕丝是天然蛋白质类纤维，是自然界唯一可供纺织用的天然长丝，分为家蚕丝与野蚕丝两大类。家蚕丝（桑蚕）是最早在我国利用的天然纤维，被织成绫罗绸缎等许多织物，久负盛名，是高级纺织原料。纤维细柔平滑，富有弹性、光泽，吸湿性好。野蚕丝种类很多，常见有柞蚕丝、蓖麻蚕丝、柞蚕丝、樟蚕丝、天蚕丝等。其中柞蚕丝为主要产品，也是最早在中国利用的蚕丝。它的强伸度要比桑蚕丝好，耐腐蚀性、耐光性、吸湿性等方面也比桑蚕丝好，但它的细度差异大，丝上常有天然色，缫丝比较难，杂质也多，适合做中厚丝织物，质量好一些的丝可做薄型织物。

蚕丝是由蚕体内绢丝腺分泌出的丝液凝固而成的。蚕吐出的丝结成茧，对于一粒茧来说，可分为茧衣、茧层、蛹衬三个部分。茧衣与蛹衬的丝细度细、强度小，适于绢纺，茧层为茧的主体，丝的质量最好。

1.1.2.7 甲壳素和壳聚糖的来源

甲壳素（chitin）因主要来源于节肢动物（如虾、蟹等）的甲壳而得名。甲壳素又名甲壳质、壳多糖。壳蛋白，是法国科学家布拉克诺（Braconno）在 1811 年首先从蘑菇中提取到的一种类似于植物纤维素的六碳糖聚合物，被命名为 Fungine（蕈素）。1823 年，法国科学家欧吉尔（Odier）在甲壳动物外壳中也提取了这种物质，并命名为 chitoïn（几丁质），chitoïn 希腊语原意为“外壳”、“信封”的意思。甲壳素属于直链氨基多糖，学名为 [(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-β-D-葡萄糖]_n，分子式为 (C₈H₁₃NO₅)_n，是一种重要的天然高分子聚合物，其结构与纤维素相似。若把组成纤维素的单个分子——葡萄糖分子第二个碳原子上的羟基（OH）换成乙酰氨基（NHCOH₃），纤维素就变成了甲壳素，通常甲壳素相对分子质量为几百万，是多糖化合物中最重要的一种聚氨基葡萄糖。

自然界中，甲壳素广泛存在于低等植物菌类、藻类的细胞，节肢动物虾、蟹、蝇蛆和昆虫的外壳，贝类、软体动物（如鱿鱼、乌贼）的外壳和软骨，高等植物的细胞壁等中。其每年生物合成的资源量高达 100 亿 t，是地球上仅次于植物纤维的第二大生物资源，其中海洋生物的生成量在 10 亿 t 以上，可以说是一

种用之不竭的生物资源。由于水圈（海洋、湖泊、江河）、岩石圈（陆地和海底）、生物圈（动植物）和气圈中的甲壳素酶、溶菌酶、壳聚糖酶等可将甲壳素完全生物降解，参与生态体系的碳和氮循环，这对地球生态与环境起着重要的调控协同作用。

壳聚糖是甲壳素脱乙酰化而得到的一种生物高分子。由于壳聚糖分子中有大量游离氨的存在，其溶解性大大优于甲壳素，兼具有甲壳素的天然、无毒、生物相容性好以及易于降解等优点，所以壳聚糖有良好的经济应用价值。人们对壳聚糖的研究十分活跃，其应用领域也不断拓宽。我国有着丰富的甲壳素/壳聚糖资源，加强对甲壳素/壳聚糖的开发、研究及产业化是我国甲壳素/壳聚糖化学工业发展的重要趋势。

1.2 植物纤维原料的组成与形态结构

1.2.1 化学组成

植物纤维原料的主要组分是纤维素、半纤维素和木素，质量占植物纤维原料的80%~95%。其含义和来源前已述及，不再赘述。

植物纤维原料中除上述三大主要组分外，还含有一些次要组分，这些组分主要是能够被水、稀酸、稀碱或中性有机溶剂抽提出的有机物，也含有少量无机物。一些次要组分主要包括：①果胶，属聚半乳糖醛酸；②芳香族化合物，主要是单宁（水解单宁和缩合单宁）、芪、立格南和黄酮类物质；③萜烯类化合物，主要是来源于异戊间二烯的各种萜烯；④酸，高级脂肪酸以相应的酯和甘油三酸酯（脂肪和油）或高级醇（蜡）的形式存在；⑤醇，主要以酯基化合物的形式存在，属于甾族化合物的芳香甾醇，主要以苷的形式存在。无机物成分主要是钾、钙、钠、镁的碳酸盐、硅酸盐和磷酸盐等。下面以果胶和单宁为例做以简单介绍。

1) 果胶

果胶（pectin）是一组聚半乳糖醛酸，具有水溶性，相对分子质量5万~30万，溶液易形成凝胶和部分发生甲氧基化，主要成分是部分甲酯化的 α -(1,4)-D-聚半乳糖醛酸。详见第三章“半纤维素”。

2) 单宁

单宁（tannin）俗称鞣质，相对分子质量大，性能不稳定，易与蛋白质、碱性化合物和其他高分子化合物结合，能够产生稳定的氢自由基，具有捕获生物体内过氧自由基的能力，因而被认为具有抗衰老、防癌等功效。1920年，德国化学家弗劳登堡根据单宁的化学结构将其分为水解单宁和缩合单宁两类。前者是碳水化合物与多元酚酸以酯键相结合的产物，其中的糖一般是葡萄糖或糖醇，构成单宁结

构的中心部分。后者在酸、碱条件下易缩合形成大分子，无内酯键，不易溶于水。

3) 其他成分

次要组分中除上述果胶和单宁之外，还有各种其他组分，如主要存在于针叶材中的松香（主要成分为树脂酸和少量脂肪酸、中性物）、萜烯类化合物（松节油）和不皂化物等。阔叶材抽出物主要存在于木射线细胞和木薄壁细胞中，主要含游离的已酯化的脂肪酸、中性物，不含或含有少量的松香酸（一般小于1%）。上述组分中，树脂酸是松香的主要成分（一般在85%以上），分子式为 $C_{19}H_{29}COOH$ ，共同的结构特点是均具有1个三环菲骨架，含有2个双键和1个羧基。根据双键和取代基位置不同，树脂酸主要包括枞酸、海松酸、四氢枞酸等12个异构体，这些化合物易与金属离子生成金属皂进而产生沉积，是引起制浆造纸工业中树脂障碍的主要原因。脂肪酸在松香中的含量较小，主要成分为月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等。研究结果表明，马尾松塔罗油的酸性组分可分为以枞酸、海松酸为代表的树脂酸和以油酸、亚油酸为代表的饱和脂肪酸两大类。针叶木有机溶剂抽出物中，除了含有74%~77%的固形物（松香）之外，还含有18%~21%的松节油和少量水分与杂质。松节油是萜烯类的混合物，可以视为树脂酸的“溶剂”，其通式为 $(C_5H_8)_n$ 。对马尾松松节油的研究结果显示， α -蒎烯和 β -蒎烯是构成松节油的主要成分。

常见的针叶木、阔叶木和禾本科纤维原料的化学组成见表1-1。如表中数据所示，针叶木的木素含量较高，因此，在制浆和漂白过程中，所需的处理条件更加强烈；而禾本科植物原料由于木素含量较低（竹子除外），故制浆和漂白条件也较为温和；阔叶木的制浆、漂白强度则一般介于以上两种原料之间。草类原料的半纤维素含量较高，因此，纸浆纤维具有紧度高、透明度高、易吸水润胀等特点，但草类原料的灰分含量较高（特别是稻草、麦草、芦苇、龙须草等），对于废液（通常是黑液）碱回收工段将造成十分不利的影响。韧皮纤维原料中果胶质含量明显高于木材原料，如果不能在制浆过程中予以有效去除，将引起泡沫过多等问题。

表 1-1 几种植物纤维原料的化学组成 (单位:%)

种 类	产 地	灰 分	热水抽出物	苯醇抽出物	纤维素	聚戊糖	木 素
云杉	川西	0.73	2.68	—	46.92	4.62	28.43
红松	东北	0.42	4.15	—	53.12	10.46	27.69
湿地松	广东	0.29	—	1.03	42.98	12.64	28.40
毛白杨	北京	0.84	3.10	2.23	78.85*	20.91	23.75
三倍体毛白杨	山东	0.53	3.98	3.25	50.15	21.93	18.17
毛竹	福建	1.10	5.96	—	45.50	21.12	30.67
蔗渣	四川	3.66	15.88	0.85	42.16	23.51	19.30
芦苇	东北	5.82	—	—	41.57	25.13	19.26
麦草	陕西	7.88	—	3.31	72.24*	22.94	17.61

* 表示综纤维素。

1.2.2 生物结构

1.2.2.1 木材纤维原料的生物结构

木本植物具有多年生的根和茎，木质化细胞发达，绝大多数能由形成层形成次生木质部和次生韧皮部。

树木由树冠、树干、树根组成，其中树干是树木的主要组成部分，占树木体积的50%~90%，包括树皮、形成层、木质部和髓4个主要部分。

1. 木材纤维原料的宏观结构

木材的宏观结构指用肉眼或借助10倍放大镜所能见到的木材的构造特征，又称为粗视结构。此外，木材的颜色、气味、纹理等一些物理特征也列入宏观构造的范畴，作为木材识别的辅助依据。木材宏观结构如图1-1所示。

1) 木材的三个切面

木材在不同的切面上呈现构造、形态各异，因此木材的结构分析与研究需要从木材的三个切面分别进行：①横切面，垂直于树干长轴或纹理的切面；②径切面，通过髓心与木射线平行而与年轮垂直的纵切面；③弦切面，垂直于木射线与年轮相平行的纵切面。

2) 树皮

树木形成层以外的组织统称为树皮(bark)。树皮外侧的死组织称为外树皮，由死细胞构成，内侧活细胞构成的次生韧皮部叫内树皮，包括形成层之外的全部生活的韧皮部。树皮的各种不同的颜色、形态、厚度、气味等特征可以作为识别原木的重要依据。

3) 形成层

形成层(cambium)是指韧皮部和木质部之间的一层分生组织，向外分裂产生次生韧皮部，向内分裂产生次生木质部，即我们通常所说的木材。该分生组织含有两类原始细胞，分别形成木质部增生和木射线。

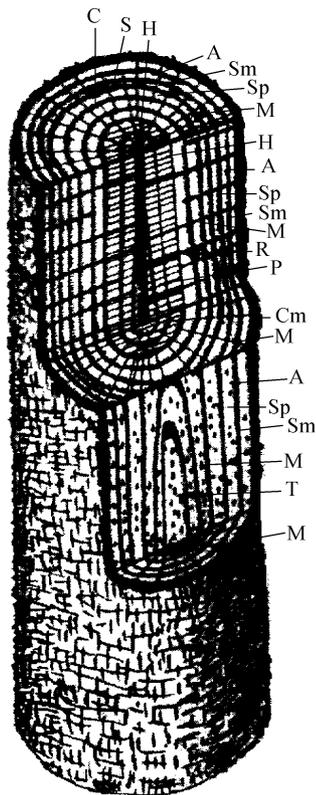


图1-1 木材的宏观结构示意图

C. 横切面 R. 径切面 T. 弦切面
S. 边材 H. 心材 M. 木射线
A. 年轮 Sp. 早材 Sm. 晚材
P. 髓心 Cm. 形成层

4) 木质部

木质部 (xylem) 指形成层和髓之间的部分, 是树干的主要部分, 也是建材、家具制造、造纸等行业中最有利用价值的部分。木质部又可细分为初生木质部和次生木质部。初生木质部在髓心外沿的极小范围, 对木材利用并不重要。次生木质部占树干材积的绝大部分, 为木材利用的最主要部分。

5) 髓

髓 (pith) 由一种柔软的薄壁组织细胞组成。一般位于树干的中心, 故也称髓心。有时受环境条件的影响, 髓心偏离树木的中心, 形成偏心材。偏心是应力材的重要标志。随着材种不同, 髓的大小、颜色、结构和形状都不相同, 因此髓的形态和结构是木材识别的一个重要标志。

6) 春材和秋材

树木一个年轮中靠近髓心部分的颜色浅, 称为春材 (早材, spring wood), 外侧的颜色较深, 称为秋材 (晚材, autumn wood)。产生春材和秋材的原因主要是由于形成层的活动受季节影响很大。温带的春季或热带的湿季, 由于温度高、水分足, 细胞分裂速度快, 细胞径大而壁薄, 故而形成的材质较疏松, 材色淡, 纤维自身强度较低, 但纤维柔软、纤维间结合力好。温带的夏末秋初或热带的干季, 形成层活动逐渐减弱, 因此形成了细胞径小而壁厚、树脂含量较高、材色深、组织较致密的秋材部分, 单根纤维较挺硬, 不利于纤维的结合。

7) 年轮

在树木的横切面上可以看到许多同心圆, 是由于树木形成层在一个生长周期内的周期性活动所造成的。通过年轮 (yearly ring) 可以判定树木的年龄, 但是由于气候条件以及树木生长过程中的其他因素影响, 树木形成层有时会活动异常, 即产生假年轮。有些热带地区, 气候变化不明显, 因此, 年轮也不明显。还有一些树种本身年轮不明显或每年可以产生 2~3 圈生长轮 (growing ring) 等, 均会给树龄判断带来不利影响。此外, 年轮也从一个侧面反映了树木生长过程中外部环境所发生的变化。

8) 边材和心材

有许多树种的木材, 在靠近树皮的部分材色较浅, 水分较多, 称为边材 (sapwood)。边材材质较软、孔道畅通、药液易浸透、纤维易分离。在髓心周围部分, 随着树木生长年份增加, 逐渐被树脂、单宁、色素等物质填充, 失去活性, 成为死细胞, 材色较深, 水分较少, 树脂含量高, 即为心材 (heartwood)。心材性能稳定, 有些带有特殊的色素, 对于木材加工行业 (如家具制造和建材等) 具有重要的作用, 但在造纸行业制浆时不利于药液渗透, 不易均匀成浆, 酸法制浆时易产生树脂障碍。还有一些树种, 树干的中心部分与外围部分的木材颜色无区别, 但含水量不同, 中心部分水分较少称为熟材。具有熟材的树种称熟材

树种或隐心材树种，如冷杉、云杉等。此外，一些树种的树干中心和外围既无材色的差别，又无含水量差别，称为边材树种，如桦木、白杨等。心材和边材区别明显的树种称为心材树种，如柳杉、马尾松、刺槐等。

9) 环孔材、半环孔材和散孔材

导管是绝大多数阔叶材所具有的输导组织，在横切面上导管是直径大而圆的空腔，在纵切面上导管为沟槽状，称为导管线。导管的直径较大，肉眼可见其孔，故称具有导管的阔叶材为有孔材。针叶材无导管，其横切面组织均匀，肉眼观察无孔，故称之为无孔材。有无导管是区别阔叶材和针叶材的重要依据。如图 1-2 所示，根据管孔的分布方式可将阔叶材分为环孔材、半环孔材和散孔材，其中环孔材指一个生长轮内，早材管孔比晚材管孔大得多，并沿生长轮排成一至数列，形成一环明显的带或轮；散孔材指一个生长轮内早晚材管孔的大小没有显著区别，分布也比较均匀；半散孔材介于二者之间，早材管孔大于晚材管孔，呈渐变分布，没有明显界限。图 1-3 为三倍体毛白杨的横切面图，从导管分布看属散孔材。

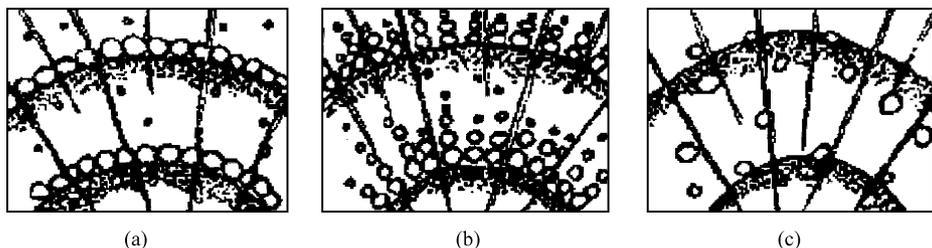


图 1-2 阔叶材管孔的分布类型
(a) 环孔材 (b) 半环孔材 (c) 散孔材

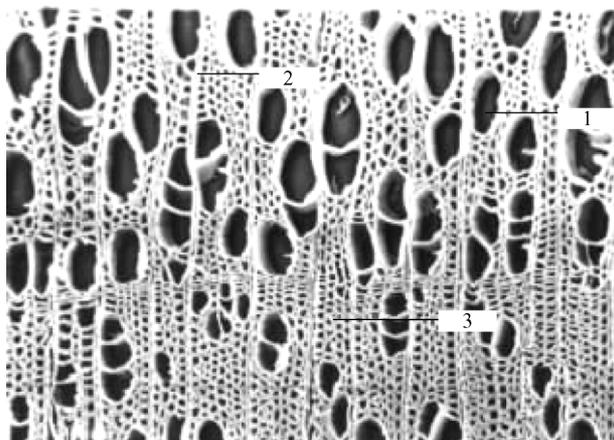


图 1-3 三倍体毛白杨的横切面图
1. 导管 2. 木射线 3. 纤维

2. 木材纤维原料的微观结构

1) 木材细胞的结构

树木的木质部细胞由细胞壁、细胞膜、细胞核以及原生质和各种细胞器组成，能够进行新陈代谢等生命活动，是树木生长发育的基本单位。通常木材的纤维细胞均为厚壁细胞，是停止生长的死细胞，其细胞壁可以分为胞间层、初生壁、次生壁三个层次，如图 1-4 所示。

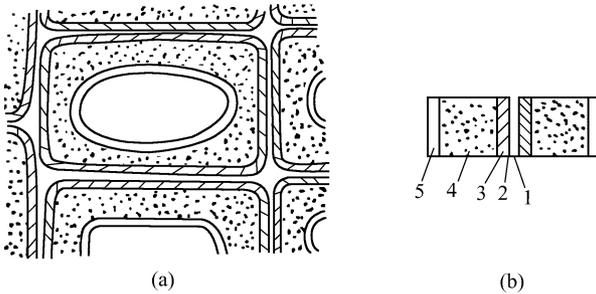


图 1-4 木材纤维细胞壁结构

(a) 细胞横切面 (b) 细胞壁

1. 胞间层 2. 初生壁 3~5. 次生壁外、中、内层

(1) 胞间层 (ML 层)。位于两个细胞之间，为两个细胞所共有，是细胞之间最早的分隔部分，木素浓度最高。胞间层既使相邻两细胞黏合，又给相邻两细胞独立生长提供了一个初始空间。

(2) 初生壁 (P 层)。厚度仅 $0.1\mu\text{m}$ 左右，通常与胞间层一起统称为“复合胞间层” (CML 层)，占胞壁总厚度的 1%，初生壁发育完毕，细胞的形状和大小随之固定。

(3) 次生壁 (S 层)。在初生壁生长的同时，胞腔内继续供给纤维素、半纤维素和木质素等物质使初生壁内侧加厚，细胞停止增大以后，这种胞壁内侧的附着生长继续进行直至细胞死亡。在初生壁内侧由附着生长而形成的胞壁部分称为次生壁。次生壁的形成过程即是细胞木质化的过程。次生壁是细胞壁的主要部分，占胞壁总厚度的 70% 以上。按次生壁上沉积物质排列方向不同，S 层还可分为外、中、内三层：外层 (S_1 层) 靠初生壁，占 S 层厚度的 10%~20%；内层 (S_3 层) 靠胞腔，占 S 层厚度的 2%~8%；中层 (S_2 层) 要占 S 层总厚度的 70%~90%。因此，S 层成为决定细胞壁厚度的主要部分，整个 S 层决定着木材的物理、力学及化学性质。

2) 细胞壁的微细结构

木材细胞壁的微细结构可分为亚-原细纤维 (sub-elementary fibril)、原细纤

维 (elementary fibril)、微细纤维 (microfibril) 等层次。微细纤维构成了纤维细胞壁的骨架, 其中原细纤维径向宽度 3.5nm, 切向宽度 2nm, 是由大小为 1nm 的亚-原细纤维所组成的, 而 4 个原细纤维又形成了一个微细纤维。由于所采用的原料来源和分离方法的差异, 微细纤维的大小为 10~30nm。针叶木管胞微细纤维在细胞壁中的排列方式如图 1-5 所示。

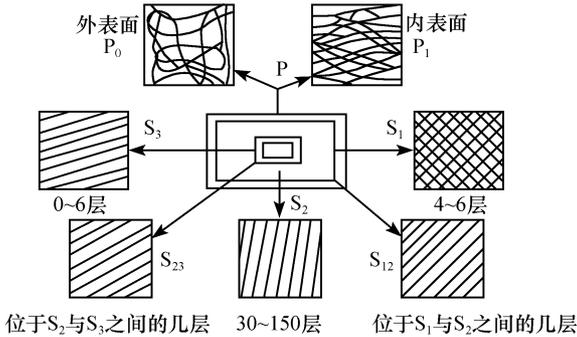


图 1-5 微细纤维在细胞壁中的排列方式

由图 1-5 可见, ML 层没有微细纤维。P 层外侧的微细纤维做杂乱无章的排列 (也称网状排列), P 层内侧为与纤维轴向近乎垂直的交叉螺旋排列。S₁ 层由 4~6 层的微细纤维交叉螺旋排列, 其倾角为 30°~60°; S₂ 层由几十到一百多层微细纤维按单向螺旋排列, 螺旋方向逆时针爬升, 角度为 10°~20°, 近乎与细胞长轴平行; S₃ 层微细纤维呈单向螺旋排列, 但角度较大, 为 60°~90°。三倍体毛白杨细胞壁的分层结构见图 1-6。

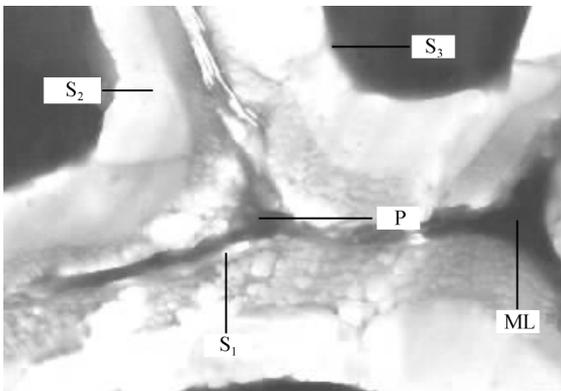


图 1-6 三倍体毛白杨细胞壁的分层结构

纤维细胞壁与纤维素分子之间的关系可以用图 1-7 来描述。

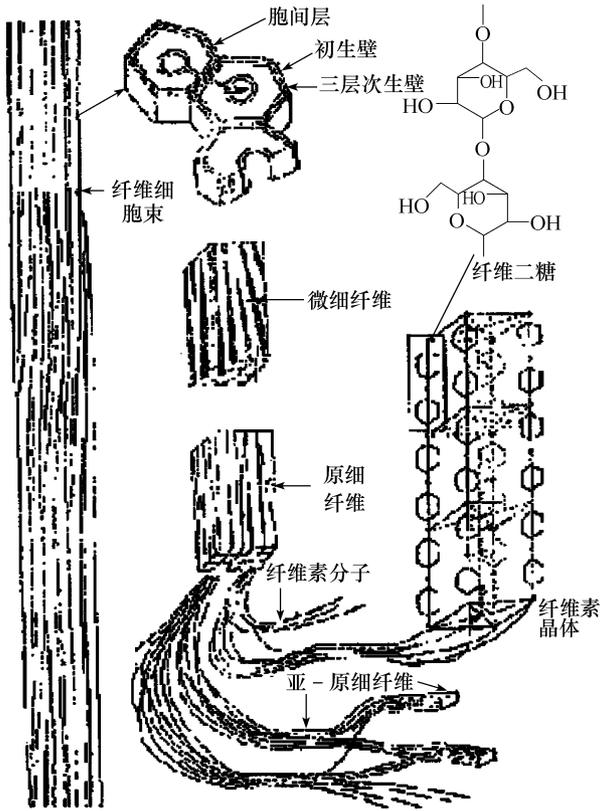


图 1-7 纤维细胞壁中微细纤维的微细结构示意图

3) 纹孔的形态和结构

植物生长过程中，细胞壁的次生壁并非均匀增厚，其次生壁未被增厚的圆形部分细胞壁较薄，在显微镜下呈孔状，故称为纹孔。因此，纹孔的基本形状是细胞壁上的一种凹坑，直径为 $3\sim 8\mu\text{m}$ ，这个坑的底部就是初生壁。由于 P 层很薄，且构成 P 层的微细纤维呈网状排列，使之具有透过性，所以，纹孔就成为细胞间进行物质交换的通道，具有重要的生理功能。

根据次生壁增厚的情况，纹孔可分为单纹孔和具缘纹孔两种类型，如图 1-8 所示。由于相邻细胞中的纹孔是成对存在的，故相邻细胞的纹孔就形成了具缘纹孔对、半具缘纹孔对和单纹孔对三种类型。

图 1-8 中，具缘纹孔主要发生在相邻细胞次生壁均强烈增厚的细胞壁上。当相邻细胞均为薄壁细胞时则形成单纹孔。半具缘纹孔主要发生在厚壁细胞与薄壁细胞相邻的细胞壁上，其中厚壁细胞侧为具缘纹孔，而薄壁细胞侧为单纹孔，故称半具缘纹孔对。具缘纹孔四周增厚的壁称为纹孔缘，与 P 层形成纹孔腔。纹孔缘包围所留下的小口称为纹孔口。相邻纹孔之间原有的细胞壁（即胞间层及两

个细胞的初生壁所组成的部分)称为纹孔膜。如果纹孔膜发生次生增厚,则形成了纹孔托(tore),纹孔托可能偏移甚至会导致纹孔口堵塞,不利于液体的渗透。

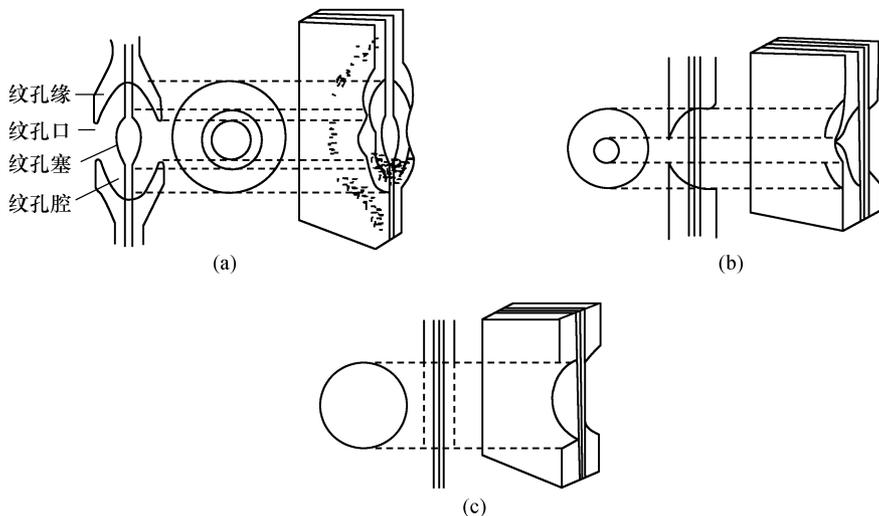


图 1-8 三种纹孔对的示意图

(a) 具缘纹孔对 (b) 半具缘纹孔对 (c) 单纹孔对

1.2.2.2 非木材纤维原料的生物结构

1. 竹类

世界上竹类大约 70 属, 1300 余种, 主要分布在热带和亚热带地区。亚洲是世界竹类分布的中心, 我国为亚洲和世界竹类种属最丰富的国家, 约 30 属, 近 400 余种。竹类属被子植物亚门单子叶植物纲禾本科竹亚科, 是一种多年生常绿植物, 在我国主要分布于南方地区。常用于造纸行业的有楠竹、白夹竹和慈竹等。竹类植物具有生长迅速、成林快、产量高等特点, 一般种植 4~6 年可以成林。

成年竹材的茎秆部分是具有利用价值的主要部分, 由竹节分隔为多个节间部分。节间部分由表皮系统、基本组织(薄壁细胞)和维管束组成。

竹材维管束由外围的纤维及位于中央的导管、筛管和伴胞组成, 维管束外围的纤维层称为维管束鞘, 是纤维的主要来源。以毛竹为例, 维管束构造如图 1-9 所示。由图 1-9 可见, 维管束在横切面上略呈 4 瓣“梅花”形, 散布于基本组织中。毛竹维管束是闭合性的外韧维管束。闭合指其木质部四周包覆纤维鞘, 外韧表示韧皮部位于木质部的外方。木质部的轮廓略呈 V 形, 基部向着髓腔。基底为直径较小的导管和空腔, V 形的两臂各有一个直径较大的后生导管。韧皮部含

筛管数个至十几个，筛管分子成筒状，直径较大。薄壁细胞和伴胞很小，分布于筛管周围。

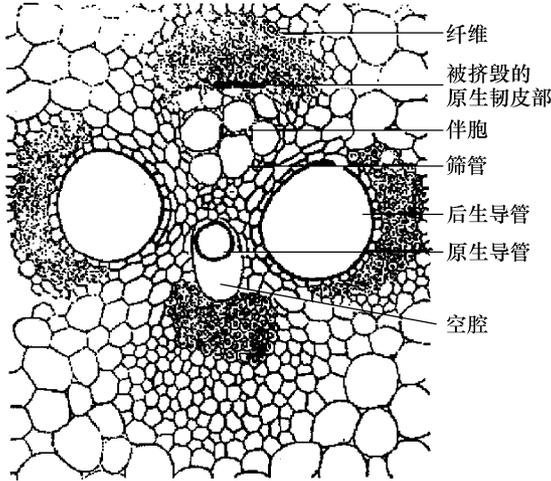


图 1-9 毛竹茎维管束的构造

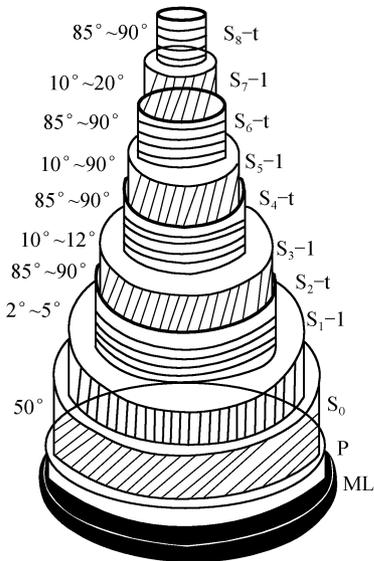


图 1-10 竹材纤维细胞壁的微细结构模型

竹材以及芦苇、荻、龙须草等原料的细胞壁微细结构与木纤维细胞壁的主要区别是 S 层较厚，因此，打浆（造纸的一道工序）时分丝帚化更加困难。竹材细胞壁还有一个特点既不同于木材纤维，又不同于稻草、麦草、田菁等其他禾本科植物：其次生壁是多层组织，包括龙须草，次生壁多达 8~9 层，绕细胞腔形成若干同心圆结构。Parameswaran 和 Liese 等的研究表明，竹材厚壁纤维的次生壁自外向里依次由宽层、窄层交替排列而成，最厚的纤维由 18 层构成。宽层色浅，微细纤维倾角 2°~20°，窄层色深，微细纤维倾角为 85°~90°，其结构模型如图 1-10 所示。

2. 草类

草类纤维原料多属于禾本科植物，如稻草、麦草、芦苇等。和木材原料相比，这类原料的特点是它们都主要由维管束组织、薄壁组织、表皮组织等构成，有的品种还有纤维组织带。纤维细胞主要生长在维

管束和纤维组织带中，不同种类的草类原料，维管束的形态与排列方式也不同。

1) 维管束组织

分散在薄壁组织中，由纤维、导管、筛管等细胞组成，纤维在导管的周围做环状排列，形成维管束鞘。在维管束中面向茎髓的一个导管和其余两个导管不同，在茎成熟后多被挤毁，形成一个明显的空腔。芦苇维管束排列形成三圈：靠近外表皮的一圈直径较小；中间一圈略大，分布在纤维组织带中；内圈最大，分布在靠近茎髓的薄壁组织中。导管是植物运输养料和水分的主要通道，由许多导管分子组成，导管分子两端开口，在维管束中首尾相接，沿纵向形成管道。在制浆过程中，导管是渗透蒸煮液的主要通道，药液从苇片端部首先进入导管，然后通过纹孔从一个细胞到另一个细胞。根据导管壁上的花纹和纹孔形态，导管可分为环纹导管、纹孔导管和螺纹导管。

禾草类植物茎部维管束的排列有环状和星状，如图 1-11 所示。环状者，维管束沿茎轴做环状排列，茎秆一般是空心的，如稻草、麦草、芦苇等。星状排列者，维管束散布在整个茎秆的断面上，近表皮排列较密，髓部较稀，维管束鞘较薄，如甘蔗、荻、玉米秆等。

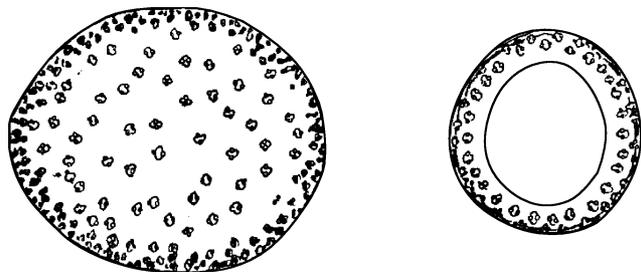


图 1-11 禾草类植物茎部维管束的排列类型

2) 纤维组织带

在外表皮层下，有一圈由纤维细胞连接而成的纤维组织带，其中嵌有较小直径的维管束，造纸所用的纤维，多生长在这一结构区。这里组织紧密，纤维细胞壁厚，细胞腔小，药液流通比较困难。

3) 薄壁组织

由薄壁细胞组成，在各种组织构造中薄壁组织所占体积比例较大，相对密度较小，主要生长在靠近内壁的维管束周围，在外表皮与纤维组织带之间，也有少数薄壁组织群，多为棒状，胞腔内常含有叶绿体等色素，这些薄壁组织与最外圈的小维管束交替出现。薄壁细胞的邻角区（即三个细胞交界的部位）有明显的空隙，对药液渗透有利。

4) 表皮组织

由表皮膜和表皮细胞、硅质细胞、栓质细胞等组成。表皮膜是硅质化程度较高的透明体，覆盖在表皮细胞上，共同防止病菌的入侵和水分过分蒸发，对茎起保护作用。表皮组织在制浆时，阻碍药液渗透，在碱性蒸煮液中和高温、高压下，表皮膜被分解，表皮组织分散成单细胞，但在酸性蒸煮液中则很难分解，在纸浆中仍连成片状，易造成印刷纸的掉粉掉毛。芦苇茎秆的内皮，比一般禾本科植物厚，造纸界常称其为苇膜，不透明，硅质化程度也较高，受到外力时容易和与其相连的薄壁组织分离，在酸法蒸煮过程中不容易被分解，易造成纸病。

3. 韧皮类

韧皮纤维常见的有大麻、亚麻、苧麻、红麻、黄麻、棉秆皮等，均属于双子叶草本植物，其茎秆主要由两大部分组成，即韧皮部及木质部。从茎秆的横切面来看，由外到里依次可分为表皮层、厚角细胞组织、薄壁细胞组织、韧皮部、形成层、木质部和髓（图 1-12）。从横切面看，韧皮部纤维束呈“同心圆”方式排列，每个“同心圆”都由 5~6 个纤维束组成。例如，红麻、棉秆皮等都属于这种植物，其皮部组织比较发达，皮部比例高达 25%~30%（以下无特殊说明均表示质量分数），而亚麻、大麻等仅有 15%~20%，每一“同心圆”上的纤维束也较少。

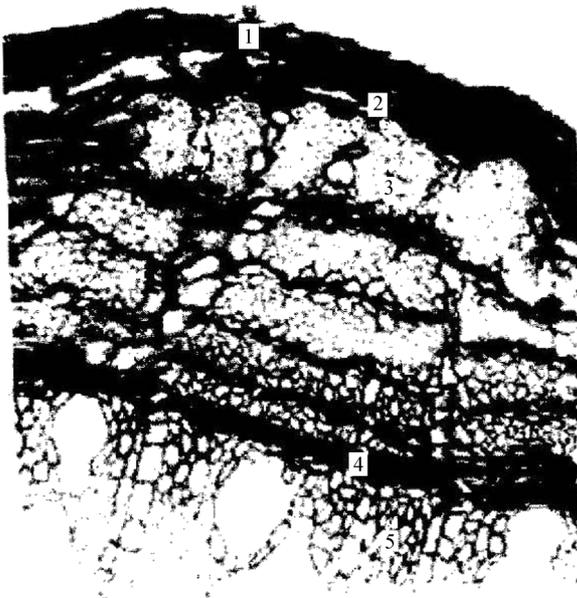


图 1-12 棉秆横切面

1. 表皮层 2. 厚角细胞组织 3. 韧皮部 4. 形成层 5. 木质部

麻类植物的木质部断面形态近似阔叶木的散孔材，导管散布在纤维细胞及木射线细胞之间。射线细胞较多，从髓心一直延伸到皮部，并呈多行排列。在麻类植物的木质部，一般薄壁细胞含量较高，高达30%~40%（体积分数），超过一般造纸常用阔叶木的杂细胞含量。其原因是除木射线细胞之外还有髓细胞以及纵向薄壁细胞，这一点和造纸常用多年生的阔叶木结构不同。

1.2.3 纤维形态

1.2.3.1 纤维形态学参数

植物纤维细胞形态是植物纤维原料的基本特征之一，主要包括纤维长度、宽度、长宽比、细胞壁厚度、胞腔直径、壁腔比以及细胞粗度等指标。

1. 纤维长度和宽度

单根纤维的长度或宽度指标的测定对于评价纤维的应用价值并无实际意义，因此，通常我们所说的纤维长度和宽度均为统计意义上的纤维性能指标。一般是采用显微镜或投影仪测定一定数量的纤维，经过数据处理得出最终结果。随着测量自动化程度的提高，纤维自动分析仪也逐渐成为一种简便、快捷的普及型纤维长度测量手段。纤维长度或宽度常用数量平均长度（宽度）和质量平均长度（宽度）两种方法加以表征。以纤维长度为例：

$$\text{数量平均长度} = \frac{\text{数量总长度}}{\text{测定的纤维总数}} = \frac{\sum_i (n_i L_i)}{\sum_i n_i}$$

$$\text{质量平均长度} = \frac{\sum_i (m_i L_i)}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i (n_i L_i^2)}{\sum_i (n_i L_i)}$$

由于数量平均长度（宽度）受到样品中细小组分的影响较大，特别是测量磨木浆等纤维碎片多、纤维变形大的浆种时会导致测量结果偏小，一般认为用质量平均长度（宽度）来表示纤维的平均长度或宽度更为合理。

细胞腔直径、胞壁厚度等纤维形态指标，可以通过制作切片的方法在显微镜下测定。

2. 长宽比

纤维的长宽比即纤维长度与宽度的比值，一般用以评价植物原料的纤维特性，其中纤维长度指从植物原料中，采用较为温和的方法分离出来的完整的纤维长度。需要注意的是，这一长度概念与经过蒸煮、打浆等工艺处理后的纤维长度