



专题与述评

棉纤维超分子结构及与纤维品质的关系

赵瑞海, 韩春丽, 张旺锋*

(石河子大学新疆兵团绿洲生态农业重点实验室, 石河子 832003)

摘要:在纤维发育过程中, 结晶度和横向晶粒尺寸变化较为明显, 随着纤维的发育, 晶粒尺寸逐渐增大, 结晶度不断提高。不同基因型间, 正常成熟纤维的结晶度和横向晶粒尺寸差异很小, 与纤维强度相关不显著; 而取向参数差异较大, 与比强度相关显著。不同开花期棉铃发育的环境温度不同, 其纤维结晶度、横向晶粒尺寸和取向参数也不一样。不同的温度条件对 α 角影响较大, 但对 φ 角和 ψ 角逐渐降低的变化趋势没有影响。棉纤维超分子结构与纤维品质指标关系密切。正在发育中的纤维细胞结晶度和横向晶粒尺寸均随着纤维细胞的发育逐渐增大, 对纤维比强度影响较显著。而成熟纤维, 因纤维素沉积已经结束, 结晶度和横向晶粒尺寸比较接近, 对纤维强度影响较小; 取向参数对纤维强力的影响较大, 分散角、螺旋角越小, 取向度越高, 所形成的纤维强度就越高, 纤维品质好。今后在育种工作中应结合纤维超分子结构培育高品质棉花品种, 有利于提高纤维品质。

关键词:棉花; 纤维; 超分子结构; 纤维品质

中图分类号: S562.01 文献标识码: A

文章编号: 1002-7807(2005)02-0112-05

Super-molecular Structure and Its Relation to Quality Parameters in Cotton Fiber

ZHAO Rui-hai, HAN Chun-li, ZHANG Wang-feng*

(Key Laboratory of Oasis Ecology Agriculture of Xinjiang Bingtuan, Shihezi 832003, China)

Abstract: During the process of fiber development, crystalline grain size and crystallinity increase continually with fiber development. Orientational separate angle- α gradually augments(widens), orientational distribution angle- ψ and spiral angle- φ gradually reduce (optimize) with fiber development. There are less differences in crystalline grain size and crystallinity of mature cotton fiber between different cotton species and varieties of cotton. And they have not significant correlation with fiber strength. But the orientational parameter has contrary results. There are different super-molecular structures in cotton fiber at the different anthesis date. However, the increasing trend of crystalline grain size and crystallinity is not influenced significantly and neither do orientational distribution angle- ψ and spiral angle- φ . Super-molecular structure has close relation with quality parameters, especially fiber strength. Increasing of crystalline grain size and crystallinity has significant influence to the developing fiber, but has not such influence to mature fiber because the sediment of cellulose has finished. Orientational parameter has significant influence to fiber strength. The less the orientational separate angle- α and spiral angle- φ , the higher the orientation degree, the higher the fiber strength, the better the fiber quality. In the future, we should breed cotton varieties of high quality combining super-molecular structures. In agricultural production proper sowing date should be chosen in order to

收稿日期: 2004-12-15

作者简介: 赵瑞海(1979-), 男, 硕士, doublezhaol@163.com; * 通讯作者

基金项目: 国家自然科学基金项目(39960037)和教育部优秀青年教师资助计划项目(2069)

improve fiber quality by promote crystallinity and crystalline grain size and optimize orientational parameters.

Key words: cotton; fiber; super-molecular structure; fiber quality

棉纤维的超分子结构是影响纤维品质的重要因素。多年来,国内外对棉纤维超分子结构及其与纤维品质的关系开展了多方面的研究。

1 棉花纤维的超分子结构

棉纤维超分子结构参数主要包括结晶度、晶粒尺寸、取向参数等指标。

1.1 结晶度

大分子材料的抗拉能力靠分子内的化学键合力、分子间的范德华力和氢键。棉纤维受力断裂是化学键断裂与分子间滑脱综合作用的结果。棉纤维中的纤维素大分子因排列的规则有序程度之差异,可分为结晶区域(晶区)与非结晶区域(非晶区)。整根纤维可看作是结晶区和非晶区的混合体,结晶区占整根纤维的百分比称为结晶度。用重量百分比表示的称为重量结晶度;用体积百分比表示的称为体积结晶度。晶区成为纤维素大分子间的物理交联点,阻止了大分子链间相对滑移,改善了力学性能^[1]。理论上,结晶度高对提高纤维抗拉强度有益,刘继华等^[2]研究表明,四大栽培棉种间正常成熟纤维的结晶度虽略有差异,但差别较小,除非洲棉(*G. herbaceum*)较低,为43.6%外,其他均在46.3%~52.9%之间,与零隔距比强度、3.2 mm 隔距比强度的相关系数分别为0.374、0.316,均无显著相关,表明当晶区达到一定数量后,纤维抗拉伸性能更主要取决于晶区内的大分子有序程度。

1.2 横向晶粒尺寸

横向晶粒尺寸代表的是棉纤维内部的基元纤直径。已有研究表明,横向晶粒尺寸大的,纤维强度高。刘继华等^[2-3]的研究结果表明,不同栽培棉种正常成熟纤维的晶粒尺寸比较接近,与纤维强度无显著的相关性。

1.3 晶区取向性

晶区取向性表示晶区纤维素大分子排列的有序程度^[1],一般用三项指标表示,其中螺旋角 φ 是指基元纤维排列后与纤维纵轴所呈的夹角;取向分散角 α 是纤维素大分子链与螺旋结构趋向的夹角;取向分布角 ψ 则是根据 φ 、 α 计算得到的晶区总取向。理论上, φ 、 α 、 ψ 角愈小,纤维素大分子的

合力愈大,纤维强度愈高^[2]。 α 角的作用仅限于基元纤螺旋结构内,作用较小。螺旋角 φ 是影响纤维强度的基本取向参数^[3]。纤维胞壁是由纤维素聚积构成的微原纤组成的,纤维细胞的次生壁 S_2 层微原纤与纤维纵轴形成的夹角称为微原纤角,微原纤角与木材、棉花的纤维品质有很大关系,特别对纤维强度有显著影响。不同栽培棉种间,以海岛棉夹角最小,亚洲棉最大^[4-5]。

2 棉纤维超分子结构的建成

刘稳生、刘新和陶灵虎等^[6-8]先后研究了棉纤维的结晶度在开花后的变化,发现开花后5~14 d,结晶度缓慢增加,14~17 d 结晶度急剧增加,从17 d至成熟阶段,结晶度非常缓慢地趋于最大值,呈“S”型曲线变化,此现象是由细胞壁的形成过程决定的,14 d前主要形成薄的初生壁,纤维素含量增加缓慢,因而结晶度增加较缓;14~17 d,纤维素含量陡增,同时纤维素中结晶部分的比例也在增加,导致结晶度急剧增加;17 d至成熟阶段,纤维素含量虽仍有增加,但纤维素中结晶部分与非结晶部分的比例已经确定下来,因而结晶度缓慢趋于最大值。刘继华等^[9-10]对棉花纤维发育的动态分析亦表明:1)结晶度和横向晶粒尺寸的动态变化规律受开花期影响较大,初始值高低与日增幅大小都因品种和开花期而异,随着纤维发育进程推进,晶粒尺寸不断增大、结晶度不断提高;2)早期花,取向分散角 α 虽初始值低,但会随着纤维发育逐渐宽化(变大),晚期花的 α 角却随着纤维发育不断优化(变小);3)螺旋角 φ 与取向分布角 ψ 的动态变化趋势相同,晚期花的初始值高,随着纤维发育,日降幅大。单世华等^[11-12]在后来的研究中进一步证实了这一结论。Hisashi和Walter等^[13-14]人对木材纤维细胞壁的研究认为,树木木质的年龄是越近树皮越年轻,因此可以认为木材细胞随生长时间增长,结晶化程度提高,体积变小,这与棉花纤维发育过程中结晶度的动态变化规律相一致。

从以上报道可见,在纤维发育过程中,结晶度和横向晶粒尺寸变化较为明显,随着纤维的发育,晶粒尺寸逐渐增大,并且结晶度呈现出规律性的

增长。取向参数中 α 角随着纤维的发育、铃龄的增加逐渐增大(宽化); φ 角与 ψ 角则随着花后生长天数的增加逐渐减小(优化)。开花期较晚的棉铃纤维因生长后期较低的温度条件,其结晶度日增幅减小,最终结晶度降低;与结晶度相比,横向晶粒尺寸是一项比较稳定的纤维结构指标,开花期对晶粒尺寸的影响主要表现在日增幅方面。开花期较晚, α 角、 φ 角与 ψ 角会随着纤维的发育逐渐变小,不断优化,有利于高强纤维的形成。

3 不同基因型间纤维超分子结构的差异

贾景农、刘继华等利用X-射线衍射技术,对陆地棉、海岛棉及其 F_1 、 F_2 杂种纤维超分子结构和纤维强度的分析表明:横向晶粒尺寸是一项极其稳定的纤维结构性状,种间、品种间正常成熟纤维差异很小,它与纤维强度无显著相关;种间、品种间结晶度差异比较小,除个别棉种或品种结晶度明显偏低外,其它棉种、品种尽管纤维强度差异很大,但成熟纤维结晶度差别很小,与纤维强度间也无显著相关;取向参数三指标中,二倍体棉种 φ 、 ψ 角较小,取向性是四个栽培种中最好的;种间差异分析时只有 α 角与纤维强度间呈显著负相关;陆地棉品种内差异分析时, α 角差异较小, φ 、 ψ 角与纤维强度间呈显著负相关^[2,3,15-16]。刘继华、陶灵虎等在随后的研究认为,亚洲棉的取向参数 φ 、 ψ 角小于海岛棉,而海岛棉的 φ 、 ψ 角小于陆地棉;取向参数 α 以海岛棉为最小,亚洲棉的 α 小于部分陆地棉,不同棉种和不同品种间, α 、 φ 、 ψ 的差异较小^[17]。高强度棉花品种可在发育前期形成大晶粒,缓慢形成高结晶。不同开花期条件下,海岛棉取向参数的差异与陆地棉明显不同,陆地棉因晚期花 α 角不断变小,早期花的 α 角逐渐变大,纤维成熟时晚期花的 α 角反而比早期花的小,而海岛棉表现为晚期花的 α 角比早期花的大。取向分散角 α 同一开花期的正常棉样,海岛棉有逐渐变小、逐渐优化的趋势;而陆地棉的 α 角却不断增大,逐渐宽化^[9-10]。由此可见,不同基因型间,正常成熟纤维的结晶度和横向晶粒尺寸差异很小,与纤维强度相关不显著;而取向参数差异较大,与纤维强度相关显著。

4 棉纤维超分子结构与温度的关系

刘继华、单世华的研究表明,随开花期推迟,温度降低,纤维超分子结构亦发生相应变化。结

晶度和横向晶粒尺寸的动态变化受开花期影响较大,初始值高低与日增幅大小都因品种和开花期而异,相同铃龄随温度下降,晶粒尺寸值降低,横向晶粒尺寸值与铃龄及全铃期日均温呈曲线关系,且相关显著。同一处理(开花期及果枝部位相同)随铃龄增大横向晶粒尺寸呈升高趋势,随开花期推迟升高减慢,达最大值所需时间延长;同一部位相同铃龄随开花期推迟横向晶粒尺寸值呈降低趋势;同一播期下部棉铃纤维晶粒尺寸值明显高于上部。取向参数中 α 角受温度影响较大,温度适宜 α 角不断变大,开花期较早,取向分散角 α 虽初始值低,但会逐渐宽化(变大),晚期花的 α 角却不断优化(变小),开花期推迟是 α 角由逐渐宽化变为逐渐优化的重要原因;果枝部位对 α 角值的大小有一定的影响,但仅限于 α 角值的大小,不能改变 α 角值的变化趋势。螺旋角 φ 与取向分布角 ψ 的动态变化趋势相同,随纤维发育不断优化(变小),随温度下降不同开花期同一部位相同铃龄 φ 角与 ψ 角值有变大趋势,晚期花的初始值高,日降幅大^[10-12]。陶灵虎等分析了陆地棉品种内纤维素的取向参数:棉纤维的微原纤螺旋角随着开花座桃期气温的升高而变大,鉴于同样原因,内围铃纤维的微原纤螺旋角的平均值小于外围铃纤维,超微结构参数在植株中的分布为取向度和平均螺旋角随果枝序号的增加呈波浪形变化,微晶取向度随果枝位变化自下而上略有减小(变差),随果枝位变化由里向外略有减小(变差);微原纤螺旋角随果枝位变化自下而上略有增加(变差),随果枝位变化由里向外略有增加(变差)^[7,17]。田立文等在分析新疆秋季低温引起棉纤维强力降低的现象时认为,低温使成熟纤维的分子总取向角 ψ 、螺旋角 φ 和结晶度,取向分散角 α 和横向晶粒尺寸基本不受影响^[18]。

不同开花期的棉铃,生长发育所处的环境温度常常不同,造成纤维结晶度、横向晶粒尺寸和取向参数也不一样。但是,温度对于结晶度和横向晶粒尺寸逐渐增加的变化趋势没有显著影响,只是改变了增加幅度;在较高的温度条件下, α 角会随着纤维的发育逐渐增大,不利于高强力纤维的形成,在较低的温度条件下, α 角则会随着纤维的发育逐渐减小,不断优化,有利于纤维强度的提高;不同的温度条件对于 φ 角和 ψ 角逐渐降低的变化趋势没有影响,与结晶度和横向晶粒尺寸一样,只是改变了其下降的幅度。因此,研究探索提

高纤维结晶度和横向晶粒尺寸以及优化取向参数的适宜温度范围,对于提高棉纤维品质具有参考意义。

5 棉纤维超分子结构与品质性状的关系

棉纤维的力学性能与其结构参数间的关系已有众多研究报道^[19~21],目前比较一致地认为晶区取向度与力学性能有较好的相关性,但其他结构参数与力学性能间的关系尚未肯定,Gupta 等则认为高品质纤维,尤其是高比强纤维具有微晶的高取向度,其物理性能与超分子结构表现一致。当结晶区达到一定数量后,结晶度可能不是影响纤维强度的主要因素^[22]。至于棉纤维的横向晶粒尺寸与力学性能的关系,至今尚不明确^[19],其原因可能在于决定一种力学性能的结构因素不是一个,而是两个或更多,也可能是由于对某些结构参数的测定方法尚不可靠所致。

棉纤维强度(力)与纤维的形态结构、超分子结构及化学组成有关。形态学指标中,次生壁厚度主要与单纤维强力有关。在未成熟纤维中,纤维素含量和纤维素聚合度与纤维强度显著相关,其中尤以聚合度的作用最为显著:纤维内部抱合愈好,强度愈高^[23]。但对成熟纤维而言,纤维素含量、纤维素聚合度已不是影响纤维强度的主要因素,这时的纤维超分子结构决定着纤维强度的高低^[24]。纤维强力与棉纤维发育过程中超分子结构动态变化模式及纤维素沉积的配合性有密切关系^[23,25]。贾景农、陈国平等认为,成熟棉样间的结晶度差异较小,测试误差较大,难以看出结晶度对纤维强度的显著影响^[15,26],而王永民则发现结晶度越高则成熟棉纤维的强度越高,呈显著相关^[24]。这说明所测样本群体大小、所用试验材料的不同,可能会出现不同的结果。零隔距比强度主要受取向性(螺旋角)的影响,3.2 mm 隔距比强度则受取向性与弱环数(零隔距比强度/3.2 mm 隔距比强度)的双重影响,而单纤维强力受取向性、弱环数与麦克隆值 3 种因素制约^[23,27]。刘继华等在随后的研究中认为:取向参数与纤维零隔距比强度呈余弦关系,同一棉种内其它理化特性相似的纤维,均有 ψ 、 φ 、 α 角愈小,强度愈高之规律。对于不同栽培棉种、陆地棉不同品种,成熟纤维的取向性是决定纤维强度差异的主要原因;结晶度和晶粒尺寸与纤维强度无显著相关性。虽然结晶度愈高对提高纤维抗拉伸强度愈有益,横向晶粒尺寸大的纤维强度较高,但正常成熟纤维的

结晶度差异较小,晶粒尺寸比较接近,与断裂比强度均无显著相关^[2-3,16]。棉纤维品质参数与分散角、螺旋角都有密切的相关性或强相关性,在形态结构基本相同的情况下,棉纤维的品质差异主要是 φ 、 α 的差异共同影响的结果。 φ 、 α 小,3.2 mm 隔距比强度就大,他们之间存在较强的负相关,对于不同棉种, α 对 3.2 mm 隔距比强度的影响比 φ 的影响更大^[7-8,28-30]。另外,3.2 mm 隔距比强度主要受晶粒尺寸和结晶度影响,不同棉种均表现为开花晚的晶粒小、结晶度低,纤维 3.2 mm 隔距比强度也低^[10]。陈国平也认为纤维微观内部纤维素大分子排列的疏密程度决定了纤维物理性能的优劣,高品质纤维,尤其是高比强度纤维微观内部具有微晶的高取向度与小的微原纤角,其物理性能与超分子结构表现一致^[23]。

综上所述,棉纤维超分子结构与纤维品质指标,特别是强度有密切的关系。棉纤维受力断裂是化学键断裂与分子间滑脱综合作用的结果,而晶区作为纤维素大分子间的物理交联点,具有阻止大分子链间相对滑移、改善力学性能的作用,因而提高结晶度也就增强了纤维强度。横向晶粒尺寸大,则纤维中基元纤粗,抗拉能力强,也益于纤维强度的提高。正在发育中的纤维细胞,结晶度和横向晶粒尺寸均随着纤维细胞的发育逐渐增大,因此对纤维比强度有较显著的影响。而成熟纤维,因纤维素沉积已经结束,次生壁内外结晶和晶粒也已形成,结晶度和横向晶粒尺寸比较接近,对纤维强度的影响较小;取向参数对纤维强力的影响较大,分散角、螺旋角越小,取向度越高,所形成的纤维强度就越高,纤维品质也好。

参考文献:

- [1] 胡凤玲. 棉纤维的结构. 棉纤维检验理论与实务[M]. 中国商业出版社,1996.
- [2] 刘继华,尹承侓,于凤英,等. 棉花成熟纤维强度差异机制的研究[J]. 棉花学报,1994,6(4):201-205.
- [3] 刘继华,尹承侓,于凤英,等. 棉花纤维强度的形成机理与改良途径[J]. 中国农业科学,1994,27(5):10-16.
- [4] BUTTERFIELD B G. Microfibril angle in wood[A]. The proceedings of the IAWA/IUFRO international workshop on the significance of microfibril angle quality[M]. New Zealand Westpot, 1997.
- [5] ROLLINS M L. Application of nitrogen dioxide

- treatment to the microscopy of fibre cell wall structure[J]. *Text Res J*, 1945, 15:65-77.
- [6] 刘稳生,陶灵虎,阮锡根.棉纤维的结晶度及其与花后天数的关系[J].*棉花学报*,1994,6(4):221-222.
- [7] 陶灵虎,刘新,刘稳生,等.棉纤维超微结构的研究[J].*生物物理学报*,2001,17(2):245-252.
- [8] 刘新,徐忠民,陶灵虎,等.棉纤维几个品质性状的生长规律和分布规律[J].*棉花学报*,2000,12(3):144-146.
- [9] 刘继华,尹承侓,孙清荣,等.棉花纤维发育过程中细胞壁超分子结构的变化及与纤维强度的关系[J].*作物学报*,1996,22(3):325-329.
- [10] 刘继华,尹承侓,于凤英,等.开花期对棉花纤维超分子结构与纤维强度动态变化的影响[J].*中国农业科学*,1996,29(1):59-65.
- [11] 单世华,孙学振,周治国,等.温度对棉纤维强度及超分子结构的影响[J].*作物学报*,2000,26(6):666-672.
- [12] 单世华,施培,孙学振,等.开花期和果枝部位对短季棉纤维品质及超分子结构的影响[J].*中国农业科学*,2002,35(2):163-168.
- [13] HISASHI A, Ryo F, Jun O, et al. Change in the arrangement of cellulose microfibrils associated with creation of cell expansion in tracheide[J]. *Trees*, 1997, 11:328-332.
- [14] WALTER L. The anatomy of Bamboo culms[J]. INBAR, 1998.
- [15] 贾景农,边栋材,阚艳萍,等.棉纤维微观结构差异及与纤维强度的关系[J].*纺织学报*,1992,13(5):9-12.
- [16] 刘继华,尹承侓,王永民,等.棉花纤维超分子结构参数的遗传分析[J].*作物学报*,1994,20(3):375-381.
- [17] 陶灵虎,刘稳生,陈德华,等.用分峰法分析陆地棉品种内纤维素的取向参数[J].*棉花学报*,1996,8(5):250-253.
- [18] 田立文,姜春恒,文如镜,等.新疆秋季低温降低棉纤维强力机理及其调控研究[J].*中国农学通报*,1997,13(2):32,35.
- [19] ALEXANDER I. E. X-Ray Diffraction Method in Polymer Science[J]. New York, John Wiley & Sons, 1969: 176-188.
- [20] IYOR D B. Crystallite of native cotton - does it influence other fiber properties? [J]. *Textile Research J*, 1981, 51(10):670-681.
- [21] MOHARIR A V. Structure and strength - crystallite orientation relationship in native fibers[J]. *Indian J Textile Res*, 1987,12(2):106-119.
- [22] GUPTA V B, Moharir A V, Panda B C. Cotton in a Competitive World[J]. in Harrison P W (Ed), *Textile institute*, 1979:83-105.
- [23] 刘继华.棉纤维强度及其形成机制[J].*山东农业大学学报*,1988,19(2):98-104.
- [24] 王永民.棉纤维结构与纤维强度的关系[J].*江西棉花*,1993(1):14-16.
- [25] 刘继华.棉纤维素沉积特性的遗传分析[J].*核农学报*,1993,7(2):117-120.
- [26] 陈国平,沈新莲,周宝良,等.高强纤维棉花种质系的纤维品质初析[J].*江苏农业科学*,1996(1):25-27.
- [27] 刘继华,于凤英,尹承侓,等.棉花纤维品质若干相关特性的综合分析[J].*棉花学报*,1991,3(1):33-42.
- [28] 陶灵虎,刘稳生,封国林,等.棉纤维品质性状与取向参数的关系[J].*作物学报*,1998,24(2):221-224.
- [29] 刘新,陶灵虎,阮锡根.棉纤维品质性状差异形成机制的研究[J].*生物物理学报*. 1999,15(4):620-626.
- [30] 陶灵虎,刘稳生,封国林,等.棉纤维品质性状与取向参数的关系(II)[J].*作物学报*,1999,25(3):396-400. ●