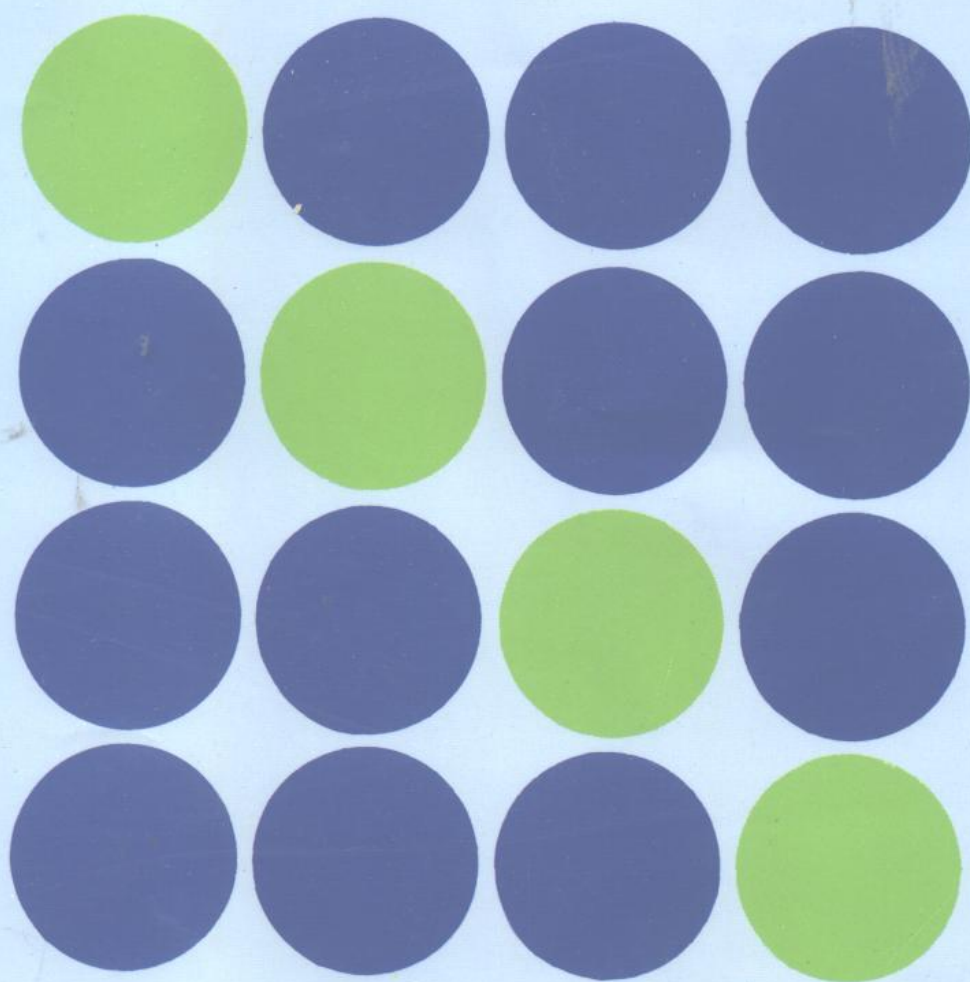


高分子科学丛书

纤维素科学

高洁 汤烈贵 主编



科学出版社

高分子科学丛书

纤 维 素 科 学

高 洁 汤烈贵 主编

科 学 出 版 社

1999

内 容 简 介

纤维素来源于树木、棉花、麻类植物和其它农副产品,是自然界中取之不尽用之不竭的可再生资源。纤维素科学是研究纤维素及其伴生物——半纤维素和木质素等在植物体内的生物合成、结构、沉积分布及实现其物理和化学转变的科学。

全书共十三章,分别由我国在此领域内著名的专家、教授执笔。第一章总论介绍纤维素的来源和植物纤维细胞的超微结构。第二至四章分别介绍纤维素的分子结构、聚集态结构和化学反应。第五至七章分别介绍纤维素酯类、醚类、混合酯和混合醚类。第八至十一章分别介绍纤维素的接枝共聚、交联、溶液和降解。第十二、十三章介绍半纤维素和木质素。

本书可供从事纤维素科学研究、开发和教学的科技人员及研究生、高年级学生阅读。

高分子科学丛书

纤 维 素 科 学

高 洁 汤烈贵 主编

责任编辑 杨淑兰

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

*

1996年10月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1999年5月第二次印刷 印张: 17 3/4

印数: 901—2 900 字数: 400 000

ISBN 7-03-005055-X/O · 837

定价: 38.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

82-87
1

《高分子科学丛书》编委会

主 编

冯 新 德

副 主 编

黄葆同 林尚安

编 委

于同隐 丘坤元 江 明 何炳林

杨士林 沈之荃 沈家骢 钱人元

钱宝钧 徐 僖 黄维垣

本书编写人员

王佩卿 朱玉琴 邬义明 汤烈贵

杨之礼 苏茂尧 邵庭生 高洁

前 言

纤维素来源于树木、棉花、麻类植物和其它农副产品，是自然界中取之不尽用之不竭的可再生资源。纤维素科学是研究纤维素及其伴生物——半纤维素和木质素等在植物体内的生物合成、结构、沉积分布及实现其物理和化学转变的科学。

历史上，纤维素是高分子化学诞生和发展时期的主要研究对象。纤维素研究的成果为高分子学科的创立和发展作出了重要贡献。以后，随着石油基化工产品和合成材料的涌现及发展，人们对纤维素研究的兴趣渐渐淡化。然而，70年代的石油危机和近年来石油化工原料的价格猛涨，以及对环境污染和健康等问题的重视，迫使人们把注意力重新集中到纤维素——世界上广泛存在，价廉物丰的可再生资源上来，尤其是纤维素可加工和变性为不同用途材料的特性得到了充分认识，使这曾一度受“冷落”的天然高分子，出现了世界范围的复兴。如今，纤维素科学已发展成为一个相当活跃的、各学科相互交叉渗透的化学分支学科。纤维素及其伴生物产品，除用于塑料、纺织和造纸等传统工业外，还在食品化工、日用化工、医药、建筑、油田化学与生物化学等领域得到广泛的开发和应用。

我国纤维素科学研究已有半个多世纪的历史。近年来，已有若干专著和教材出版。如《植物纤维化学》、《木材化学》、《粘胶纤维化学与工艺》、《纤维素化学基础》、《植物纤维化学结构的研究方法》、《纤维素醚基础与应用》和《制浆化学》等，分别从学科或教学的某一角度，描述纤维素及其伴生物的化学基础理论与生产工艺。更值得一提的是，1980，1988，1990，1991和1994年在广州市举行的纤维素和木质纤维素科学的全国与国际学术会议表明，纤维素科学研究已在国内外取得了可喜的进展，并在科学技术的不同领域里充分地显示其重要作用。

全书共十三章，旨在全面阐述纤维素及其伴生物——半纤维素和木质素等的基本结构与基础理论，反映国内外有关研究成果和发展趋向。力图吸引科学研究，教学和科技人员及研究生、大学生对纤维素科学的注意与浓厚兴趣，并从中获得比较系统和全面的纤维素科学知识，及时掌握学科的发展动态，以便推动国内本学科的研究进展，促进纤维素资源的综合开发与利用。

本书由科学研究单位和高等院校从事纤维素科学研究的专家、教授执笔编写。分别为王佩卿第一章，苏茂尧第二、三、九和十一章，朱玉琴第四章，汤烈贵第五、六和七章，高洁第八章，杨之礼第十章，邬义明第十二章，邵颀生第十三章。全书由高洁审校。

由于水平所限，本书在内容和取材上，遗漏甚至谬误在所难免，抱着抛砖引玉的宗旨，恳请读者不吝指正。

编 者

目 录

第一章 纤维素	1
1.1 纤维素的来源	1
1.1.1 纤维素的存在与纤维素纤维的需求	1
1.1.2 纤维素纤维资源的分布、形态与性质	3
1.2 植物纤维细胞的超微结构	13
1.2.1 新生植物细胞	13
1.2.2 成熟植物纤维细胞	18
参考文献	22
第二章 纤维素的分子结构	24
2.1 纤维素的化学结构	24
2.1.1 葡萄糖环形结构的确定	24
2.1.2 纤维素分子链上葡萄糖酐间的连接	24
2.1.3 葡萄糖的立体异构体	25
2.2 纤维素链的构象	27
2.2.1 葡萄糖环的构象	27
2.2.2 纤维素分子链的构象分析	27
2.2.3 纤维素分子链的模型	29
2.3 纤维素的多分散性	31
2.3.1 平均分子量	31
2.3.2 平均分子量的测定方法	32
2.3.3 分子量分布及其测定	38
参考文献	40
第三章 纤维素的聚集态结构	41
3.1 纤维素单元晶胞的结晶变体	41
3.1.1 纤维素 I	41
3.1.2 纤维素 II	44
3.1.3 纤维素 III	47
3.1.4 纤维素 IV	48
3.1.5 纤维素 X	50
3.2 纤维素各结晶变体间的相互转化	50
3.2.1 纤维素 I 向纤维素 II 的转化	51
3.2.2 纤维素 I、纤维素 II 与纤维素 III 间的相互转化	53
3.2.3 纤维素 IV 与其它结晶变体间的相互转化	54
3.3 纤维素的序态(聚集态)结构理论	56
3.3.1 纤维素纤维的原纤结构	56
3.3.2 纤维素的聚集态结构理论	58

参考文献	62
第四章 纤维素的化学反应	64
4.1 纤维素的可及度与反应性	64
4.1.1 纤维素的可及度	64
4.1.2 纤维素的反应性	64
4.1.3 纤维素可及度与反应性能的测定	65
4.2 纤维素的多相反应	66
4.2.1 多相反应的主要特点	66
4.2.2 纤维素的多相反应	67
4.3 纤维素的均相反应	71
4.3.1 均相反应的主要特点	71
4.3.2 纤维素的均相反应	72
参考文献	79
第五章 纤维素酯类	81
5.1 纤维素酯化反应的基本原理	81
5.2 纤维素无机酸酯	82
5.2.1 纤维素硝酸酯	82
5.2.2 纤维素黄原酸酯	86
5.2.3 其它纤维素无机酸酯	87
5.3 纤维素有机酸酯	88
5.3.1 概论	88
5.3.2 纤维素有机酸酯的种类	89
5.3.3 纤维素醋酸酯	90
5.3.4 其它纤维素有机酸酯	96
参考文献	96
第六章 纤维素醚类	99
6.1 发展概况	99
6.2 纤维素醚化的基本原理	100
6.3 纤维素醚类的生产方法	101
6.3.1 多相法	101
6.3.2 均相法	102
6.3.3 分离提纯	102
6.4 纤维素醚的分类	102
6.4.1 烷基纤维素	103
6.4.2 羟烷基纤维素	106
6.4.3 羧甲基纤维素	110
6.4.4 醚乙基纤维素	113
6.4.5 其它纤维素醚	115
参考文献	116
第七章 纤维素混合酯和混合醚	119
7.1 纤维素混合酯	119

7.1.1	纤维素乙酰硝酸酯	119
7.1.2	纤维素醋酸酯丙酸酯和纤维素醋酸酯丁酸酯	120
7.1.3	其它纤维素混合酯	122
7.2	纤维素混合醚	122
7.2.1	羟乙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素	122
7.2.2	羟乙基羧甲基纤维素和羟丙基羧甲基纤维素	124
7.2.3	乙基羟乙基纤维素	124
	参考文献	125
第八章	纤维素接枝共聚	126
8.1	游离基引发接枝	126
8.1.1	四价铈引发接枝	126
8.1.2	五价钒引发接枝	131
8.1.3	三价锰引发接枝	131
8.1.4	高锰酸钾引发接枝	132
8.1.5	过硫酸盐引发接枝	133
8.1.6	过氧化氢引发接枝	135
8.1.7	黄原酸酯法引发接枝	138
8.1.8	纤维素过氧化物引发接枝	140
8.1.9	纤维素重氮衍生物引发接枝	141
8.1.10	光引发接枝	143
8.1.11	高能辐射引发接枝	144
8.1.12	等离子体辐射引发接枝	146
8.2	离子引发接枝	147
8.3	纤维素接枝共聚物的表征	148
8.3.1	接枝共聚物的证明	148
8.3.2	支链分子量	149
8.3.3	接枝共聚物的结构	150
8.4	近来发展	153
	参考文献	154
第九章	纤维素的交联	158
9.1	交联反应	158
9.1.1	醛类交联反应	158
9.1.2	N-羟甲基化合物的交联反应	159
9.1.3	活化乙烯基化合物的交联反应	161
9.1.4	开环交联反应	162
9.1.5	与不对称试剂的交联反应	162
9.2	纤维素交联对其性质的影响	163
9.2.1	交联对纤维素物理化学性质的影响	163
9.2.2	交联对纤维素纤维机械性能的影响	164
9.2.3	不同纤维素材料的交联对性能的影响	164
9.2.4	交联类型和交联程度对性能的影响	165
	参考文献	166

第十章 纤维素溶液	167
10.1 纤维素的溶剂.....	167
10.1.1 水体系的溶剂.....	167
10.1.2 非水体系的溶剂.....	170
10.2 纤维素稀溶液的性质.....	174
10.2.1 稀溶液的热力学性质.....	175
10.2.2 分子链的形态与尺寸的测定.....	175
10.3 纤维素的浓溶液及其应用.....	178
10.3.1 浓溶液的一般特性.....	178
10.3.2 浓溶液的液晶态.....	179
10.3.3 制人造纤维的应用.....	181
参考文献.....	182
第十一章 纤维素的降解	183
11.1 纤维素的酸水解降解.....	183
11.1.1 纤维素的酸水解反应机理.....	183
11.1.2 纤维素的酸水解方法.....	184
11.1.3 纤维素的水解动力学.....	187
11.1.4 纤维素化学结构和物理结构对酸水解的影响.....	188
11.2 纤维素的氧化降解.....	190
11.2.1 纤维素的氧化形式.....	190
11.2.2 纤维素的选择性氧化和非选择性氧化.....	190
11.2.3 碱对还原性氧化纤维素的作用.....	194
11.3 纤维素的微生物和酶降解.....	195
11.3.1 纤维素的微生物降解.....	195
11.3.2 纤维素的酶降解.....	196
11.4 纤维素的光化学降解.....	197
11.4.1 纤维素的直接光降解.....	198
11.4.2 纤维素的光敏降解.....	198
11.5 纤维素的热降解.....	199
11.5.1 纤维素固体物的研究.....	200
11.5.2 纤维素的热挥发产物.....	201
11.5.3 纤维素的热降解机理.....	202
11.6 纤维素的离子辐射降解.....	202
11.6.1 纤维素结构对防辐射的影响.....	202
11.6.2 离子辐射对纤维素纤维化学和物理性质的影响.....	203
11.7 纤维素的机械降解.....	206
11.7.1 机械加工引起的降解.....	206
11.7.2 机械球磨引起的降解.....	206
参考文献.....	209
第十二章 半纤维素	211
12.1 半纤维素的命名及其分支度.....	212

12.1.1	半纤维素的命名法	212
12.1.2	分支度的意义	212
12.2	半纤维素的存在及其分布	213
12.2.1	半纤维素的存在	213
12.2.2	半纤维素的分布	214
12.3	半纤维素的分离和测定	215
12.3.1	分离前的准备	215
12.3.2	抽提剂的选择和抽提	216
12.3.3	分离半纤维素的实例	217
12.3.4	半纤维素的提纯	219
12.3.5	半纤维素的测定	219
12.4	半纤维素结构的研究方法	220
12.4.1	鉴定组成聚糖的糖单元方法	220
12.4.2	鉴定聚糖中单糖基之间的联接位置和环型结构的方法	221
12.4.3	用生物酶法鉴定聚糖的结构	223
12.4.4	其它物理化学方法和仪器分析测定	223
12.5	半纤维素的结构	224
12.5.1	聚木糖类半纤维素的结构	224
12.5.2	聚甘露糖类半纤维素的结构	226
12.5.3	其它少量半纤维素	228
	参考文献	229
第十三章	木质素	230
13.1	木质素的生物合成	230
13.1.1	木质素先体的合成	230
13.1.2	木质素大分子的合成	231
13.2	木质素的分离	235
13.2.1	分离木质素的分类	235
13.2.2	木质素作为不溶残渣的分离法	235
13.2.3	以溶解木质素为原理的分离法	236
13.3	木质素的降解	238
13.3.1	木质素研究的模型物方法	238
13.3.2	木质素的化学降解	239
13.3.3	木质素的热分解	245
13.3.4	木质素的微生物降解	245
13.4	木质素的化学结构	246
13.4.1	元素组成和甲氧基	246
13.4.2	木质素的官能团	247
13.4.3	木质素结构单元的连接方式和键的频率	248
13.4.4	木质素的结构模型	250
13.5	木质素的化学性质	252
13.5.1	化学反应的位置及参加反应的主要结构基团	253
13.5.2	木质素结构单元侧链的化学反应	254

13.5.3 木质素结构中芳环的化学反应	257
13.5.4 木质素的显色反应	261
13.6 木质素的物理性质	264
13.6.1 木质素的分子量和多分散性	264
13.6.2 木质素分子的形状	265
13.6.3 木质素的溶解性	265
13.6.4 木质素的热性质	265
13.7 木质素的分类、分布和组成的不均一性	266
13.7.1 木质素的分类	266
13.7.2 木质素的分布与不均一性	267
参考文献	270

第一章 纤维素

1.1 纤维素的来源

1.1.1 纤维素的存在与纤维素纤维的需求

植物每年通过光合作用,能生产出亿万吨的纤维素,这是世界工业纤维素的唯一来源;但这并不意味着只有植物界才有纤维素,实际上,除植物界外,动物界也有纤维素,例如,被囊纲(Tunicata class)内有些海洋生物的外膜中就含有动物纤维素(tunicin)。近年来,通过醋酸杆菌(*Acetobacter xylium*)对生产纤维素的研究,已经弄清楚纤维素原纤维(cellulose fibril)形成的机制,未来工业细菌纤维素(industrial bacteria cellulose)有可能成为现实。有人报告宇宙空间也有纤维素存在,但证据仅仅是从光谱分析得到,并没有人从宇宙空间直接采集到纤维素样品,即使能够采到,那也是非常遥远的事。基于这样的事实,因此,对现有若干传统纤维素植物资源应予以更加详细的研究,这是非常必要的。

就化学结构而言,纤维素是由许多 β -D-葡萄糖基通过1 \rightarrow 4苷键连接起来的线形高分子化合物,其英文名为“cellulose”。它是Anselme Payen^[1]在1938年用木材经硝酸、氢氧化钠溶液交替处理后,分离出一种均匀的化合物而首次定下来的;并且认为它是“细胞的基本物质”,除此以外的物质,则认为是“结壳物质(incrusting material)”。纤维(fiber)是形态学上的概念,是指细而长的物质而言。植物纤维(plant fiber)是指植物体内细而长的细胞。纤维素纤维是指完全由纤维素组成的细而长的细胞。

棉花是棉属种子植物种子的表皮毛,是植物纤维中最重要的纤维资源。刚从棉田开裂棉桃采集下来的带种子棉称为子棉;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,得到短绒称为棉短绒。棉花是自然界中纯度最高的纤维素纤维,质地柔软,强度大,通常直接用于纺织工业。如果经稀碱常压蒸煮,可以使其中纤维素含量高达95%以上。1949年我国棉花年产量只有 44.4×10^4 t,从1980至1989年10年间棉花平均年产量达到 4003.7×10^4 t^[3]。到1990年,棉花年产量达到 4470×10^4 t^[4]。棉短绒含杂质虽然较多,但经过机械、化学法综合处理,可制成供纤维素化学工业用的溶解浆。从1978年开始,我国溶解浆的产量逐年上升,到1989年年产量已达到 19.76×10^4 t^[3]。

在世界范围内,木材不仅是造纸工业的主要原料,也是纤维素化学工业的重要资源。纸是多层次植物纤维纵横交错胶结而成的产品,因此,作为造纸工业原料的木材,首先要通过机械法、化学法或化学机械法分解成单根纤维,通常相应地称为机械木浆、化学木浆或半化学机械木浆,然后根据各种要求,漂白成各种不同白度的浆料。如果用于纤维素化学工业,则必须采用酸性亚硫酸盐法或预水解硫酸盐法蒸煮,在蒸煮过程中最大限度地脱去木质素,同时又脱去半纤维素,然后通过漂白以及盐酸酸化等手段,除去残留木质素、有色物质以及铁离子等,制成溶解浆。衡量溶解浆等级最重要的指标是测定其中 α -纤维

素的含量。所谓 α -纤维素,就是指浆料在 $20^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 条件下经 17.5% NaOH 或 24% KOH 溶液中浸渍 45min 后的不溶部分。目前我国仍规定测定浆料中此项指标,但国际上已予更改,测定浆料中 S_{10} 和 S_{18} 值, R_{10} 和 R_{18} 值^[5]。所谓 S_{10} 和 S_{18} 值,是分别表示浆料在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 条件下经 10% NaOH 和 18% NaOH 处理 1h 溶出部分占原浆重量的百分数(用重铬酸钾氧化法测定)。所谓 R_{10} 和 R_{18} 值,是分别指 $R_{10} = 100 - S_{10}$, $R_{18} = 100 - S_{18}$ 。 S_{10} 为降解过的纤维素和半纤维素; S_{18} 为半纤维素。因此, $S_{10} - S_{18}$ 可以用来判断浆料中降解过纤维素的含量 [详细测定方法请看 Tappi T-235cm-85(1990)]。根据这种方法测定,用于生产强度高的产品, R 值就要求偏高;反之,应该偏低。按照 S. A. Rhholm 提出的建议,采用商品云杉亚硫酸溶解浆时,应该遵照玻璃纸、一般强度丝、粘液丝、高强度丝和醋酸酯的顺序, R_{18} 值分别达到 92.5%, 94.2%, 96.1%, 97.0% 和 98.5%; R_{10} 值分别达到 87.5%, 90.0%, 91.8%, 95.1% 和 96.7%。精制的棉短绒溶解浆,同样可以用来生产纤维类和塑料类醋酸酯。

世界上造纸工业发达的国家,在原料中木材要占 90% 以上。我国是一个木材短缺的国家,根据 1988 年全国森林资源清查的统计资料,森林覆盖率仅 12.98%^{[6]*},而禾草类资源却非常丰富。因此,我国的造纸原料方针必须是草木并举,逐步过渡到以木材为主。我国的造纸工业发展得很快,特别是 1985 年以后,1988 年^[7]和 1990 年^[8],全国纸浆年总产量分别上升到 1143.5 和 $1186.5 \times 10^4\text{t}$,位居世界第七;纸和纸板的年总产量相应地分别上升到 1264.5 和 $1371.9 \times 10^4\text{t}$,位居世界第四,使我国成为世界上最大的草类造纸大国。但就我国 1980 年至 1990 年生产的纸浆年总产量和自制木浆总产量变化而论(见表 1-1),自制木浆在总纸浆中占的百分比,1980 年为 20.52%,到 1987 年下降到 12.56%,

表 1-1 我国 1980—1990 年纸浆的产量^[10]

年度	全国年纸浆产量($\times 10^4\text{t}$)*	木浆年产量($\times 10^4\text{t}$)**	木浆所占比率(%)
1980	533.10	109.37	20.52
1981	563.90	107.57	19.08
1982	597.30	109.52	18.34
1983	619.70	111.69	18.02
1984	664.80	120.51	18.13
1985	720.40	134.07	18.61
1986	875.15	142.22	19.25
1987	1096.84	137.80	12.56
1988 ^[7]	1143.50	144.72	12.65
1989 ^[8]	1186.55	143.72	12.11
1990 ^[9]	1230.30	141.30	11.49

* 全国总产; ** 轻工业系统内。

1990 年再下降到 11.49%。为了满足国民经济发展的需要,不得不从国外进口木浆和废纸。1987 年进口木浆 $61.1 \times 10^4\text{t}$, 废纸 $21 \times 10^4\text{t}$ ^[6](相当木浆 $17.5 \times 10^4\text{t}$); 1990 年进口木浆 $33.8 \times 10^4\text{t}$, 废纸 $42.3 \times 10^4\text{t}$ ^[8](相当木浆 $35.11 \times 10^4\text{t}$)。由于这批额外进口木浆的投入,才使木浆在总纸浆中所占的百分比,保持在 20.80% 左右。就是在这种情况下

1) 1995 年我国森林覆盖率已达 14%。

下, 1988年尚进口纸和纸板 $58.4 \times 10^4 \text{t}^{[7]}$, 1990年 $74 \times 10^4 \text{t}^{[9]}$ 。这就足以说明木浆比重增加对发展我国造纸工业的重要性。

1.1.2 纤维素纤维资源的分布、形态与性质

1. 木材纤维

木材纤维分为针叶材纤维和阔叶材纤维。前者纤维长度都在 2mm 以上, 因而又称长纤维, 后者纤维长度在 1.5mm 以下。

(1) 针叶材纤维

① 冷杉属 (*Abies*)^[11]: 东北林区的臭冷杉 (*A. nephrolepis*) (俗称臭松)、沙松冷杉 (*A. holophylla*), 西北林区的巴山冷杉 (*A. fargesii*), 西南林区的苍山冷杉 (*A. delavayi*)、黄果冷杉 (*A. eronestii*)、冷杉 (*A. fabri*)、岷山冷杉 (*A. faxeniana*)、川滇冷杉 (*A. forrestii*) 和长苞冷杉 (*A. georgei*)。冷杉材色较浅, 材质较松。在冷杉属木材中, 基本密度和气干密度 (g/cm^3) 最高的为长苞冷杉, 分别为 0.425 和 0.512, 最低的为臭冷杉, 分别为 0.316 和 0.384; 其余的分别为 0.319—0.401 和 0.390—0.465。晚材率 (%) 最低的为冷杉 (14.8), 最高的为巴山冷杉 (27.5)。关于冷杉属木材的纤维形态特征与其化学成分分析举例列于表 1-2 和表 1-3。

表 1-2 沙松冷杉和臭冷杉木材纤维形态特征^[12]

材种	早、晚材	长度 (mm)	宽度 (μm)	长宽比	壁厚 (μm)	腔径 (μm)	壁腔比
沙松冷杉	早材	3.31	47.60	70	5.50	36.60	0.30
	晚材	3.67	33.20	111	8.60	16.00	1.08
臭冷杉	早材	2.70	48.60	55	4.30	40.00	0.11
	晚材	3.14	31.60	100	7.50	16.50	0.26

表 1-3 臭冷杉和沙松冷杉木材的化学成分^[13]

材种	灰分 (%)	提取物 (%)				戊聚糖 (%)	纤维素* (%)	木质素** (%)
		冷水	热水	乙醚	1%NaOH			
臭冷杉	0.58	1.34	2.81	0.96	11.76	11.57	49.92	30.85
沙松冷杉	0.47	1.46	3.47	0.65	12.75	10.18	49.72	30.06

* 硝酸乙醇法; ** 硫酸法。

由于冷杉属木材密度适中, 晚材率低, 木材结构均匀, 纤维形态佳, 树脂含量低, 纤维素含量较高, 易于制取高质量的纸浆和溶解浆, 因此, 它们不仅在造纸工业上是传统的优质纤维资源, 而且也是纤维素化学工业的重要原料。

② 云杉属 (*Picea*)^[14]: 东北林区的鱼鳞云杉 (*P. jezoensis* var. *microsperma*)、长白山鱼鳞云杉 (*P. jezoensis* var. *komarovii*) (在东北林区, 将上述两种云杉合在一起, 俗称鱼鳞松; 再加上沙松冷杉, 通称白松)、红皮云杉 (*P. koraiensis*), 西北林区的紫果云杉 (*P. purpurea*)、天山云杉 (*P. schrenkiana* var. *tianshanica*), 西南林区的油麦吊云杉 (*P. brachytyla* var. *complanata*)、云杉 (*P. likiangensis*)、巴秦云杉 (*P. neoveitchii*) 和丽江云杉 (*P. likiangensis*)。就云杉属木材密度而论, 仅云杉较低, 基本

密度和气干密度 (g/cm^3) 分别为 0.266—0.290 和 0.333—0.459, 其余的分别为 0.352—0.378 和 0.417—0.490。晚材率(%)最高的为紫果云杉(30),最低的为云杉(12.8)。关于云杉属木材的纤维形态特征与其化学成分分析,举例列于表 1-4 和表 1-5。

表 1-4 鱼鳞云杉和红皮云杉木材的纤维形态特征^[11]

材种	早晚材	长度 (mm)	宽度 (μm)	长宽比	壁厚 (μm)	腔径 (μm)	壁腔比
鱼鳞云杉*	早材	3.04	44.80	68	5.10	34.60	0.15
	晚材	3.65	33.70	108	7.60	18.50	0.41
红皮云杉	早材	3.02	47.40	64	4.00	39.20	0.20
	晚材	3.83	33.60	114	9.90	13.80	1.44

* 原资料为虾夷云杉,编者予以更正。

表 1-5 三种云杉属木材的化学成分分析^[13]

材种	(%)	提取物 (%)				戊聚糖 (%)	纤维素 (%)	木质素 (%)
		冷水	热水	乙醚	1% NaOH			
紫果云杉*	0.72	1.56	2.49	0.42	11.56	12.12	45.87	28.58
鱼鳞云杉**	0.31	0.96	2.35	0.89	10.68	11.45	48.45	29.12
云杉	0.78	1.42	2.68	0.37	12.43	11.62	46.92	28.43

* 原资料为紫果杉, ** 原资料为鱼鳞松,编者予以更正。纤维素采用硝酸乙醇法,木质素为硫酸法。

云杉属木材的许多材性与冷杉属相似,是造纸工业上传统优质纤维资源,也是纤维化学工业上的原料。

③ 松属 (*Pinus*)^[15]: 在本属乡土树种中,分布面广量大的主要是马尾松 (*P. massoniana*), 珠江、长江和淮河流域以及东南沿海诸省均有。其余均属于局部地区分布。例如,分布在云南、贵州、陕西和湖南诸省的华山松 (*P. armandi*), 分布在河南、安徽、浙江和福建诸省的黄山松 (*P. hwangshanensis*), 分布在湖北、陕西诸省的油松 (*P. tabulaeformis*), 分布在东北小兴安岭、长白山一带的红松 (*P. koraiensis*), 分布在广东、湖南的广东松 (*P. kwangtungensis*), 分布在云南、贵州的云南松 (*P. yunnanensis*); 单一分布某一省份的有云南的思茅松 (*P. khsya* var. *langbianensis*) 和高山松 (*P. densata*), 黑龙江的樟子松 (*P. sylvestria* var. *mongolica*) 以及海南的南亚松 (*P. latteri*)。早期从日本引进的有赤松 (*P. densiflora*) 和黑松 (*P. thunbergii*)。近 20 年来从美国引进的湿地松 (*P. elliotii*)、火炬松 (*P. taeda*) 和辐射松 (*P. radiata*) 等。在乡土松属中,木材密度和晚材率最低的为华山松和红松。前者气干密度 (g/cm^3) 为 0.460—0.475, 晚材率(%)为 16.6—19.6; 后者气干密度 (g/cm^3) 为 0.440, 晚材率(%)为 17.7。密度最高的为南亚松,基本密度和气干密度 (g/cm^3) 分别为 0.530, 0.656, 晚材率(%)为 51.6。马尾松材基本密度 (g/cm^3) 为 0.356—0.510, 气干密度 (g/cm^3) 为 0.449—0.648, 晚材率(%)为 23.6—44.0; 变化幅度较大。云南松材基本密度 (g/cm^3) 为 0.470—0.509, 气干密度 (g/cm^3) 为 0.576—0.624, 晚材率(%)为 31.7—43.0。黄山松材基本密度 (g/cm^3) 为 0.398—0.457, 气干密度 (g/cm^3) 为 0.457—0.571, 晚材率(%)为 35.0—47.2。关于松属木材的纤维形态特征与其化学成份分析举例列于表 1-6 和表 1-7。

表 1-6 马尾松和红松木材纤维形态特征^[113]

材种	早、晚材	长度 (mm)	宽度 (μm)	长宽比	壁厚 (μm)	腔径 (μm)	壁腔比
红松	早材	2.96	53.90	57	6.20	41.50	0.30
	晚材	3.13	38.50	81	9.50	19.60	0.47
马尾松	早材	3.61	50.00	72	3.80	33.10	0.22
	晚材				8.70	16.60	1.05

表 1-7 三种松属木材的化学成分^[113]

材种	灰分 (%)	提取物 (%)				戊聚糖 (%)	纤维素 (%)	木质素 (%)
		冷水	热水	乙醚	1%NaOH			
红松	0.42	2.69	4.15	4.69	17.55	10.46	53.12*	27.69
马尾松	0.33	2.21	6.77	4.43	22.87	8.54	51.86*	28.42
云南松	0.23			2.44	11.29	8.91	48.87	24.93

* 纤维素测定为索格氯化法。

就松属木材材性而论,华山松和红松是最好的造纸原料,但这两种松材分布面较狭,尤其是红松,它又是上等的工业用材。其它松材中除了气干密度 (g/cm^3) 大于 0.6,晚材率 (%) 大 40,化学法或机械法制浆以及打浆较困难外,都是较好的造纸原料。

④ 铁杉属 (*Tsuga*)^[16]: 主要分布在西南林区,有铁杉 (*T. chinensis*)、云南铁杉 (*T. dumosa*)、丽江铁杉 (*T. forrestii*)、长苞铁杉 (*T. longibracteata*) 等。铁杉属木材气干密度 (g/cm^3),除生长在湖南莽山的长苞铁杉特高外 (0.661),其余的为 0.449—0.564。晚材率 (%) 最高的为生长在湖南莽山的铁杉和长苞铁杉,分别为 48.0 和 44.1,其余的为 31.0—39.6。铁杉早材纤维平均长度为 3.15—3.96mm,平均宽度为 35μm;晚材纤维平均长度为 4.19mm。关于铁杉属木材的化学成分分析举例列于表 1-8。

表 1-8 两种铁杉木材的化学成分分析^[16]

材种	灰分 (%)	提取物 (%)				戊聚糖 (%)	Klason 木质素 (%)	纤维素 (%)	α-纤维素 (%)
		冷水	热水	苯醇	1% NaOH				
铁杉*	0.20		3.00	3.00	13.00	38.00*	36.00 ^b	53.00 ^c	42.00
长苞铁杉	0.18	1.65	2.89	3.47	14.13	7.65	31.13	80.58 ^d	44.96

* 为台湾林研所分析, a 可能有错误, b 偏高, c 为采用 Sieber 和 Walter 法测定, d 采用 Cross 和 Bevan 法测定。

铁杉材性类似云杉,为优良纤维原料。

⑤ 落叶松属 (*Larix*)^[17]: 本属木材区分两大类,即红杉类和落叶松类。相对比较: a. 前者心材比后者更加鲜艳,现红褐色或鲜红褐,后者现黄白至黄褐色; b. 前者主要分布在西南林区,后者主要分布在东北和西北林区; c. 前者木材气干密度为 0.530—0.458 g/cm^3 ,晚材率为 41.2—35.1%,后者分别为 0.696—0.563 g/cm^3 和 30.4—28.9%。红杉类中有太白红杉 (*L. chinensis*)、四川红杉 (*L. mastersiana*)、红杉 (*L. potaninii*) 和怒江红杉 (*L. speciosa*) 等。落叶松类中有落叶松 (*L. olgensis*)、黄花落叶松 (*L.*