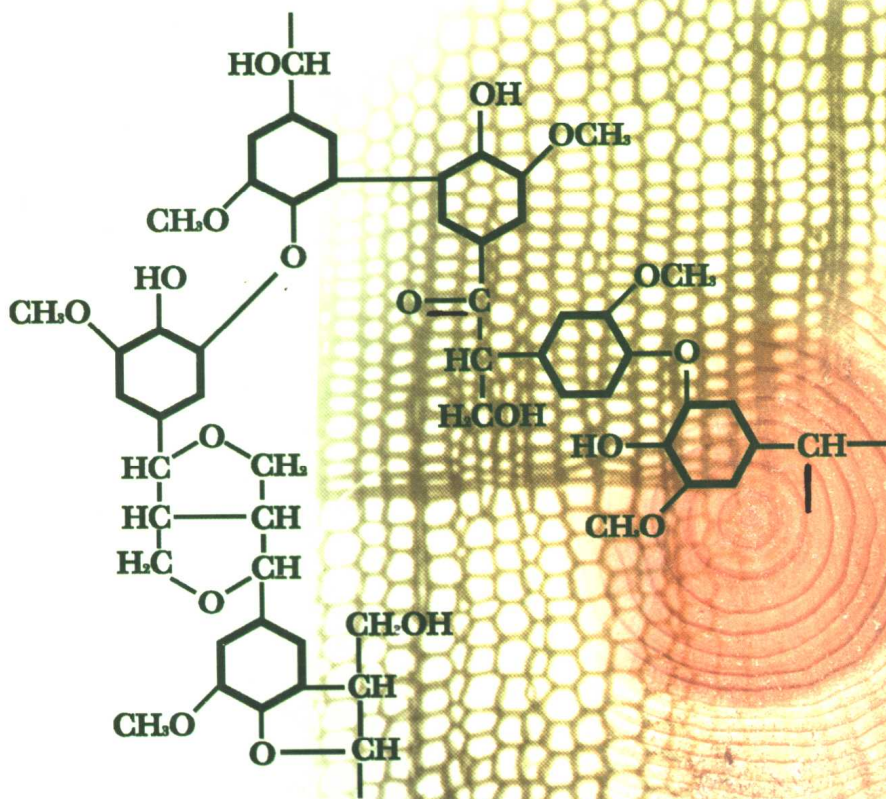


· 高等学校专业教材 ·

植物纤维化学

(第三版)

杨淑蕙 主编



21
4E3

 中国轻工业出版社

高等学校专业教材

植物纤维化学

(第三版)

杨淑蕙 主 编

邱玉桂 谭国民 杨淑蕙 任维羨 李新平 编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

植物纤维化学/杨淑蕙主编. —3版. —北京: 中国轻工业出版社,
2001.1

高等学校专业教材

ISBN 7-5019-2969-6

I.植… II.杨… III.植物纤维-纤维化学-高等学校-教材
IV.TS102.2

中国版本图书馆CIP数据核字 (2000) 第48178号

责任编辑: 林 媛

策划编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 赵小云

版式设计: 丁 夕 责任校对: 燕 杰 责任监印: 崔 科

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010—65241695

印 刷: 三河市艺苑印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2001年1月第3版 2001年1月第1次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 15.75

字 数: 364千字 插页: 1 印数: 1—2500

书 号: ISBN 7-5019-2969-6/TS·1797 定价: 34.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

前 言

本教材是根据在原轻工总会组织的轻工、食品类教学指导委员会制浆造纸工程专业教学指导组会议上,委托天津轻工业学院主持,并由华南理工大学、西北轻工业学院和天津轻工业学院代表共同商订的编写大纲联合编写的。

本教材第一章由华南理工大学邱玉桂编写,第二章由天津轻工业学院谭国民编写,第三章由天津轻工业学院杨淑蕙编写,第四章及第三章第五节中纤维素的酯化和醚化、化学改性由西北轻工业学院任维羨、李新平编写,由杨淑蕙主编。全书由大连轻工业学院王远丰审阅。经原轻工总会组织的制浆造纸工程专业教学指导组审定出版。

本教材可供轻化工程及林产化工专业制浆造纸工程专业方向的本科生作植物纤维化学课程教学之用,也可供有关科研人员、技术人员和高校有关专业师生参考。

由于编者水平有限,书中难免存在缺点和错误,敬希读者批评指正。

编 者

CA087'03

目 录

绪论	(1)
第一章 植物纤维原料的化学成分及生物结构	(2)
第一节 植物界的基本类群	(2)
一、植物的分类原则	(2)
二、植物的拉丁学名、组成及含义	(3)
三、现代植物的基本类群及其与制浆造纸的关系	(3)
四、造纸植物纤维原料的分类及其代表性植物	(4)
第二节 植物纤维原料的化学成分	(5)
一、主要的化学成分	(6)
二、少量成分及其对制浆造纸生产的影响	(8)
三、常用造纸植物纤维原料比较	(21)
第三节 木材纤维原料的生物结构及细胞形态	(22)
一、木材解剖的常用术语	(22)
二、针叶材的生物结构、细胞类型、含量及形态	(26)
三、阔叶材的生物结构、细胞类型、含量及形态	(28)
四、针叶材与阔叶材生物结构的区别	(32)
第四节 非木材纤维原料的生物结构及细胞形态	(33)
一、禾本科纤维原料	(33)
二、半木材纤维原料	(39)
三、韧皮纤维原料	(40)
四、籽毛纤维原料	(41)
五、叶部纤维原料	(41)
第五节 主要植物细胞的构造	(42)
一、纤维细胞的形成及纤维	(42)
二、纤维形态及其与纸浆(张)性质的关系	(43)
三、纤维细胞壁的微细结构	(50)
四、禾本科纤维的微细结构	(56)
五、其他细胞的形态及微细结构	(57)
六、主要化学成分在细胞壁中的分布	(60)
七、纹孔的形态及微细结构	(63)
第六节 我国的制浆造纸植物纤维原料	(65)
一、我国造纸植物纤维原料的现状	(65)
二、改善我国造纸植物纤维原料现状的途径	(66)
第二章 木素	(69)
第一节 木素的存在及木素的生物合成	(69)

一、木素的存在	(69)
二、木素的生物合成	(71)
第二节 木素分离与研究	(76)
一、木素的分离	(77)
二、木素的定量法	(81)
第三节 木素的化学构造	(84)
一、木素的功能基	(84)
二、木素的结构单元	(87)
三、光谱的基本概念及其在木素结构研究上的应用	(96)
四、木素结构单元间的联接	(107)
五、木素模型构造图	(112)
六、木素-碳水化合物复合体(LCC)	(112)
第四节 木素的化学反应	(117)
一、木素的化学反应类型	(117)
二、木素结构单元的化学反应性能	(118)
三、木素的亲核反应	(119)
四、木素的亲电取代反应	(135)
五、木素的氧化反应	(139)
六、木素的颜色反应及其呈色机理	(149)
第五节 木素的物理性质及其利用	(155)
一、木素的物质性质	(155)
二、木素的利用	(159)
第三章 纤维素及其衍生物	(163)
第一节 纤维素的化学结构及生物合成	(163)
一、纤维素的化学结构	(163)
二、植物纤维素的生物合成	(164)
第二节 纤维素的分子量和聚合度	(165)
一、概述	(165)
二、常用的统计平均分子量和平均聚合度	(166)
三、纤维素分子量和聚合度的测定方法	(167)
四、纤维素的多分散性与分级	(171)
第三节 纤维素的物理结构	(174)
一、纤维素的结构层次	(174)
二、纤维素大分子的构象	(175)
三、纤维素大分子的聚集态结构	(176)
四、纤维素大分子间的氢键及其影响	(182)
第四节 纤维素的物理及物理化学性质	(183)
一、纤维素的吸湿与解吸	(183)
二、纤维素纤维的润胀与溶解	(185)
三、纤维素的电化学性质	(189)

四、纤维素的热降解·····	(191)
五、纤维素的机械降解·····	(193)
六、纤维素的一些物理指标·····	(194)
第五节 纤维素的化学性质·····	(194)
一、纤维素的降解反应·····	(194)
二、纤维素的酯化和醚化·····	(201)
三、纤维素的化学改性·····	(205)
第六节 功能化纤维素材料·····	(208)
第四章 半纤维素·····	(214)
第一节 概述·····	(214)
一、半纤维素的概述·····	(214)
二、半纤维素的生物合成·····	(215)
三、半纤维素的命名法及分枝度·····	(217)
四、半纤维素在纤维细胞壁中的分布·····	(217)
第二节 半纤维素的化学结构·····	(219)
一、半纤维素的分离与提取·····	(219)
二、半纤维素化学结构的研究方法·····	(222)
三、半纤维素聚糖的类型及化学结构式·····	(227)
第三节 半纤维素的化学性质·····	(230)
一、酸性水解·····	(230)
二、碱性降解·····	(231)
三、半纤维素的酶降解·····	(233)
四、半纤维素在化学制浆中的变化·····	(233)
第四节 半纤维素的物理性质·····	(237)
一、溶解度·····	(237)
二、分子质量·····	(238)
三、半纤维素对纸浆及纸张性质的影响·····	(239)
第五节 半纤维素的利用·····	(242)
一、己糖的利用·····	(242)
二、戊糖的利用·····	(243)

绪 论

植物纤维化学主要研究植物纤维原料的生物结构及其所含各组分,特别是纤维素、半纤维素和木素三种主要组分的化学组成、化学结构、物理和化学性质。植物纤维化学是轻化工程、林产化工专业的一门基础理论课程。

纤维素、半纤维素和木素都是存在于自然界的高分子化合物,称为天然高分子化合物。在自然界产生的高分子化合物如蛋白质和聚糖等是自然界中具有生命的物体;核酸则是生命的最基本物质之一,它控制活细胞的再产生,对生物的生长、遗传和变异等现象都起着重要作用;纤维素和橡胶等是许多非生命系统的结构物质。从低分子物单体如乙烯用合成法制得的高分子物如聚乙烯、聚酯等,这种由单体经聚合或缩聚作用而成的物质称合成高分子化合物。根据高分子化合物的化学结构及分子形状还可分为线型高分子物(如纤维素、聚酯等一般是热塑性型的)和立体网状高分子物(如木素、酚醛树脂是热固型的)两种。只有线型高分子物才能形成纤维。

植物纤维原料中的纤维素、半纤维素和木素主要存在于细胞中(纤维是植物细胞中的一种主要细胞),其中纤维素是纤维的骨骼物质,而木素与半纤维素以包容物质的形式分散在纤维之中及其周围。以植物纤维为原料的制浆造纸过程,其基本原理是用化学、机械或兼用化学及机械的方法将植物原料中的纤维分离出来,再在浆、水混合的悬浮体中使纤维重新交织成均匀而致密的纸张。纤维的分离实质上是使纤维中所含木素取得塑化或溶解的过程,而重新交织成纸张则是通过改变纤维中纤维素和半纤维素的成纸性质,提高其交织能力的过程。显然,对各种植物纤维原料的形态组织有更好的了解,对纤维素、半纤维素和木素的化学、物理性质有更深入的认识,将会有助于在实践中根据产品的要求和原料情况,灵活运用科学原理制出合格产品,并进一步提高质量。

随着近代科学的发展,利用电子显微镜、能谱及其他先进手段,正在揭示植物纤维原料的微细结构而进入微观世界,对于各组分的化学及物理结构、性质及其利用也都进入到深化研究阶段,从而对改善制浆造纸的生产技术和产品性能有长足的进展。近年来高分子化合物功能化开发和利用成为一个非常具有活力的工业领域,利用相关的新技术、新工艺使之复合化、精细化、高性能化,大幅度地拓宽了利用范围。目前纤维素除已用于人造纤维、火药、赛璐珞等的制造以外,并开发了离子交换纤维,超强吸水剂等新产品。木素与半纤维素也开始应用于采油、建筑、医药、印染、食品、橡胶等工业中,具有很好的开发前景。

第一章 植物纤维原料的化学成分及生物结构

第一节 植物界的基本类群

目前,地球上生存的植物约有40万种。这些植物的形态及大小各异,生长条件也有所不同。它们中,有单细胞、多细胞的丝状体,也有具有根、叶、茎,由大量细胞组成的植物体;有小至不足 $1\mu\text{m}$ 的细菌,也有高耸入云的参天大树(一棵树高可达 $60\sim 100\text{m}$,我国台湾省有裸秃杉,胸径 2.5m ,高 75m);有含有叶绿素,能进行光合作用的绿色植物,也有不含叶绿素、只能摄取周围环境中的有机物加以同化利用的非绿色植物。地球上,植物的分布极广,从南极到北极,从高山雪地至江河海洋,从干旱的沙漠到潮湿的平原、沼泽,从热带到寒带,到处都可找到植物的踪迹。它们有的提供我们以粮食、水果、蔬菜、油脂或工业原料,有的向我们提供优质的建筑用材,有的则向人类提供宝贵的药物等;同时,植物还有保养水土、清新空气等巨大作用。

一、植物的分类原则

种类繁多的植物,都是经历了漫长的进化过程逐渐形成的。根据进化论,一切生物都起源于共同的祖先,彼此之间都有亲缘关系,并经历着从简单到复杂、从低级到高级的系统演化过程。

植物分类学中,最基本的单位是“种”,即我们通常所说的品种。所谓品种,是指具有相似形态特征,表现出一定的生物学特性,有一定的生存条件,能够产生遗传特性相似的后代,在自然界有一定的分布区域的无数个体的总和。种类繁多的植物,彼此间都具有不同的特性,如山杨、马尾松、云杉、柠檬桉、桦木、湿地松等等,彼此都具有不同的特点。在植物分类学上,把那些亲缘关系相近的“种”集合为“属”,亲缘关系相近的“属”集合为“科”,相近的“科”组成“目”,依此类推,组成了“纲”、“门”、“界”等分类单位。因此,植物的分类共有界、门、纲、目、科、属、种七个级别,其中,界、门是大单位,种则是最基本的单位;而且,上述各分类单位仍可再一步分为更细的单位,可分为亚门、亚纲、亚目、亚科、亚属、变种等,现以马尾松这一品种为例说明如下:

植物界 Plantae
种子植物门 Spermatophyta
裸子植物亚门 Gymnospermae
松柏纲 Coniferopsida
松杉目 Pinales
松科 Pinaceae
松亚科 Pinoideae
松属 Pinus
双维管束松亚属 Pinus
油松组 Pinus
马尾松(种) Massoniana

二、植物的拉丁学名、组成及含义

植物的名称,不但可因各国语言的不同而异,在一个国家里也往往由于地区的不同而发生同种异名或同名异种等现象。我国分布甚广的小叶杨,又称白达木、冬瓜杨、水桐、山白杨、南京白杨、白杨、明杨等等;红麻,又称洋麻、野麻、大麻槿等;白松,又称白骨松、蛇皮松、虎皮松、蟠龙松等。总之,植物名称的混乱,将对植物的研究和利用带来极大不便。现在国际上所采用的统一名称,就是所谓植物的拉丁名。

植物的拉丁名是以瑞典植物学家林奈(Carl von Linne 1753)所创用、后来经国际植物学会确认的“双名法”来命名的。

“双名法”是以两个词来给植物命名的,第一个词是植物的“属名”,第二个词是“种名”。而一个完全的植物拉丁名则还须在种名之后,附以命名人的姓名缩写。拉丁学名是用拉丁文拼写的,属名的第一个字母必须大写,如:

小叶杨	<i>Populus simonii</i> Carr.
白桦	<i>Betula platyphylla</i> Suks.
柠檬桉	<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook.
马尾松	<i>Pinus massoniana</i> Lamb.
火炬松	<i>Pinus taeda</i> Linn.
杉木	<i>Cunninghamia lanceolata</i> Hook.
大叶相思	<i>Acacia auriculiformis</i> A.cunn.ex.Benth.
云杉	<i>Picea asperata</i> Mast.

三、现代植物的基本类群及其与制浆造纸的关系

按照植物的形态特征及进化顺序,我们可将地球上现有的40万种植物的分类如下:

蓝藻门	(Cyanophyta)	} 藻类植物	} 低等植物
绿藻门	(Chlorophyta)		
眼虫藻门	(Euglenophyta)		
金藻门	(Chrysophyta)		
甲藻门	(Pyrrophyta)		
褐藻门	(Phaeophyta)		
红藻门	(Rhodophyta)		
细菌门	(Bacteria)	} 菌类植物	
粘菌门	(Myxomycophyta)		
真菌门	(Eumycophyta)		
地衣门	(Lichenes)		
苔藓植物门	(Bryophyta)	} 高等植物	
蕨类植物门	(Pteridophyta)		
种子植物门	(Spermatophyta)		
裸子植物亚门	(Gymnospermae)		
被子植物亚门	(Angiospermae)		

这些植物中,种子植物是现代地球上适应性最强、分布最广、种类最多、经济价值最高的一类植物。根据形态特征及进化顺序,种子植物又可分为裸子植物和被子植物两大类型。

裸子植物(Gymnospermae),无子房结构,胚珠裸露,有管胞而稀具导管,韧皮部只有筛胞而无筛管、伴胞,大部分是高大乔木,无草本型。现代存留下来的种类不多,大约有800种,广泛分布于世界各地,特别是北半球的亚热带的高山地区及温带至寒带地区,组成了大面积的原始森林,是林业生产的主要用材林,在人类的经济生活中占有重要的地位,也是当前国际造纸工业的最主要用材林。我国是裸子植物资源丰富、种类众多的国家,共有11科41属238种47变种。

被子植物(Angiospermae)是植物界中最高等的植物,其显著特点是在繁殖过程中产生特有的花,故称有花植物;木质部中常具导管(仅少数原始的品种中无导管);其胚珠包被在子房里,

不裸露,对外界的适应性最强。

被子植物是地球上种类最多(约20万种)、经济价值最高的植物。

可以看出,尽管目前地球上的植物共有40万种之多,但可用作造纸植物纤维原料的仅是其中的少数种子植物,即部分裸子植物和少数被子植物。这些植物的分类情况可表示如图1-1。

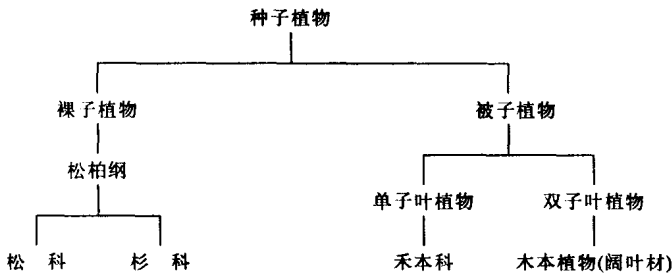


图 1-1 造纸用植物纤维原料分类简图

四、造纸植物纤维原料的分类及其代表性植物

目前造纸工业所应用的植物纤维原料种类繁多,根据原料的形态特征、来源及我国的习惯,可大体上分类如下:

(一) 木材纤维原料

我国是个树木资源丰富、品种繁多的国家,又是个森林覆盖率低的贫林国。

1. 针叶材(needle leaved wood)原料

由于这类原料的叶子多呈针状、条形或鳞形,故一般称之为针叶材原料。同时,因原料的材质一般比较松软,故又称软木(soft wood)。这类原料中,造纸工业用得最多的是云杉、冷杉、马尾松、落叶松、湿地松、火炬松等。

2. 阔叶材(leaf wood)原料

这类原料的叶子多为宽阔状,故称阔叶材。由于其材质较坚硬,故一般又称之为硬木(hard wood)。实际上,造纸工业所使用的仅是阔叶材中的材质较松软的品种,如杨木、桦木、桉木、榉木、楸木、相思木等。

(二) 非木材纤维原料

非木材原料是我国造纸工业中使用最多的原料,其品种繁多。其中,有1年生的农业废料,也有自然生长或人工培植的禾本科等各种原料。

1. 禾本科纤维原料

这类原料主要有竹子、芦苇、荻、芦竹、芒秆、甘蔗渣、高粱秆、稻草、麦草等。

禾本科原料是我国最主要的造纸原料,其中最主要的是芦苇、荻、竹子、甘蔗渣、麦草等原料。

2. 韧皮纤维原料

这类原料大体上包括两类原料,首先是树皮类,因部分树木的皮层中含有较多的纤维,故有造纸利用价值。据初步统计,我国有几十种树的树皮具有制浆造纸价值,如桑皮、檀皮、雁皮、构皮、棉秆皮等。

另一类是麻类,包括红麻、大麻、黄麻、青麻、苧麻、亚麻、罗布麻等。

3. 籽毛纤维原料

这类原料包括棉花、棉短绒及棉质破布等。

4. 叶部纤维原料

部分植物的叶子中富含纤维,故有制浆造纸价值,如香蕉叶、龙舌兰麻(如剑麻、灰叶剑麻、番麻等)、甘蔗叶、龙须草等。

(三) 半木材纤维原料

这类原料主要指棉秆。棉秆的形态、结构介于木材和禾本科原料之间;分类学上属于锦葵科(Malvaceae)棉属(gossypium),全世界约有35个品种。其化学成分,形态结构及物理性质与软阔叶材相近。我国是世界上第二产棉大国,有丰富的棉秆资源可供制浆造纸开发利用。

第二节 植物纤维原料的化学成分

社会的发展、科学的进步,造纸工业除应用传统的植物纤维原料之外,在某些特种纸生产中也使用了合成纤维、矿物纤维及金属纤维等。然而,植物纤维原料至今仍是、今后相当长的时期内仍然是世界范围内最主要的造纸用纤维原料。

造纸用植物纤维原料的化学成分,是我们利用原料、制订生产工艺条件的基本依据,与产品的产量和质量有密切关系,对生产过程及综合利用等方面也有影响。原料中,除植物光合作用所产生的碳水化合物和木素外,还含有少量的树脂、脂肪、蜡等有机化合物和植物生长所需的、原料运输及生产过程中带来的各种金属元素等。并且,原料的这些成分因植物的种类、产地等的不同而异。因此,植物纤维原料的化学成分是非常复杂的。原料的化学成分分布如图1-2所示。

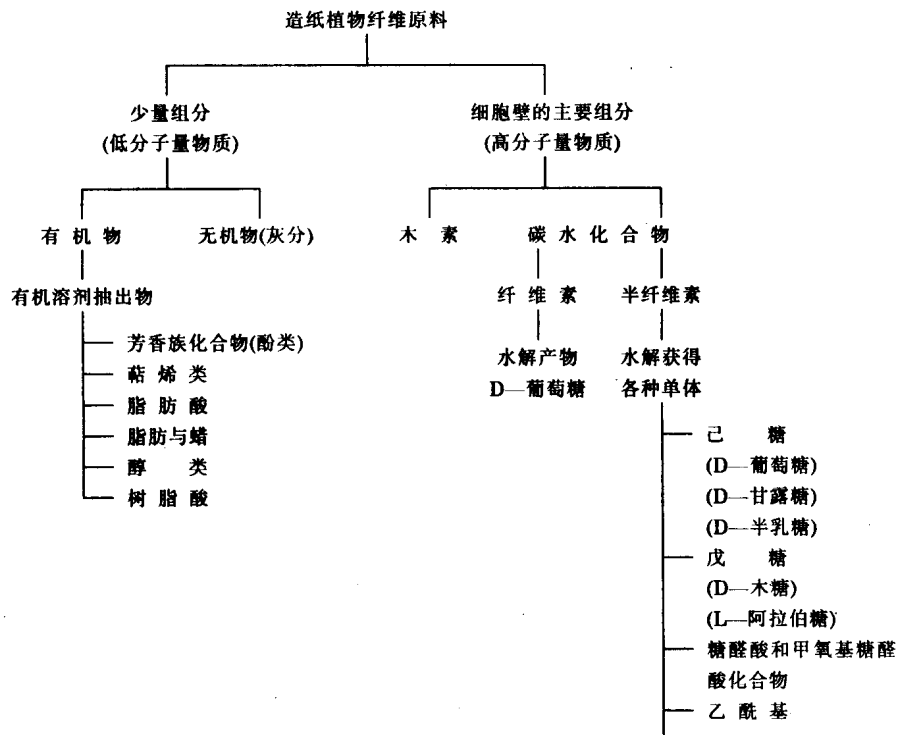


图 1-2 造纸植物纤维原料的化学组成略图

一、主要的化学成分

所谓原料的主要化学成分是指原料中的纤维素、半纤维素和木素三种成分。在原料中,这三种成分构成植物体的支持骨架;其中,纤维素组成微细纤维,构成纤维细胞壁的网状骨架,而半纤维素和木素则是填充在纤维之间和微细纤维之间的“粘合剂”和“填充剂”。在一般的植物纤维原料中,这三种成分的质量占原料总质量的80%~95%(棉花的纤维素含量高达95%~97%),故称之为植物纤维原料的主要化学成分。

(一) 碳水化合物

植物纤维原料中,最主要的化学成分是碳水化合物,其含量因原料的不同而异,常占原料质量的60%~90%。碳水化合物是植物吸收太阳能进行光合作用合成出来的。碳水化合物是绿色植物新陈代谢和能量储藏的基本形式,其主要成分是纤维素和半纤维素。某些植物纤维原料中,还含有少量的单糖、低聚糖、淀粉等碳水化合物。

1. 纤维素

纤维素是植物纤维原料的最主要化学成分,也是纸浆、纸张的最主要、最基本的化学成分。原料的纤维素含量高低,是评价原料的制浆造纸价值的基本依据。常用的三类植物纤维原料(针叶材、阔叶材、禾本科)的纤维素含量见表1-1。

表 1-1 常用三类原料的主要化学成分比较

项 目	单 位	软 木	硬 木	禾 本 科
纤 维 素	%	45	45	42
半纤维素	%	26	34	40
其中:				
葡萄糖-甘露糖	%	16	5	0
木糖	%	9	25	33
木 素	%	29	21	17

纤维素是由 β -D-葡萄糖基通过1,4-苷键联结而成的线状高分子化合物。纤维素分子中的 β -D-葡萄糖基含量即为纤维素分子的聚合度(DP)。天然存在的纤维素分子的聚合度都是高于1000的。例如,棉花纤维初生壁的聚合度为2000~6000,次生壁的聚合度为1400(与木材类、麻类的纤维的聚合度相似),草类纤维的聚合度稍低些。经过蒸煮及漂白,纸浆纤维的聚合度会受到不同程度的降解。因此,在一般情况下,纤维素是生产过程中必须尽量保护的,以免造成纸浆得率、强度下降,生产成本提高。表1-1可见,禾本科原料的纤维素含量稍低于木材原料,说明其制浆造纸价值稍低于木材原料。

2. 半纤维素

研究表明,半纤维素是由多种糖单元组成的,常见的有木糖基、葡萄糖基、甘露糖基、半乳糖基、阿拉伯糖基、鼠李糖基等;并且,半纤维素分子中还含有糖醛酸基(如半乳糖醛酸基、葡萄糖醛酸基等)和乙酰基;分子中还常带有数量不等的支链。由此可见,半纤维素是由多种糖基、糖醛酸基所组成的,并且分子中往往带有支链的复合聚糖的总称。

不同原料的半纤维素含量及组成不同(如表1-1)。除棉花纤维基本不含半纤维素外,其余各种原料中均含有一定的半纤维素。针叶材、阔叶材、禾本科三类代表性原料中均含有较多的半纤维素,且其化学组分不同,这些特点将对制浆造纸过程、产品质量及综合利用带来不同的影响。

半纤维素是无定形物质,是填充在纤维之间和微细纤维之间的“粘合剂”和“填充剂”,其

聚合度较低(小于200,多数为80~120),易吸水润胀。半纤维素的存在对纸浆(及纸张)的性质及纤维素样品的加工性能带来不同程度的影响。对于一般造纸用浆来说,保留一定量的半纤维素,有利于节省打浆动力消耗,提高纸页的结合强度,故在符合纸张质量的条件下应尽量多保留半纤维素,以提高得率、降低生产成本。在生产人造纤维及其他纤维素衍生物时,半纤维素则应尽量除去(戊糖含量低于5%),以免对生产工艺过程及产品质量带来不良影响。

(二) 木素

木素是由苯基丙烷结构单元(即 C_6-C_3 单元)通过醚键、碳-碳键联接而成的芳香族高分子化合物。

不同原料的木素含量及组成不同。针叶材原料的木素含量最高,一般可达30%左右(对绝干原料质量),禾本科原料的木素含量较低(一般为20%或更低),阔叶材原料的木素含量一般介于针叶材和禾本科两类原料之间。棉花纤维的木素含量极微。常见的三类原料的木素含量比较如表1-1。

原料中,木素是填充在胞间层及微细纤维之间的“粘合剂”和“填充剂”;木素是原料及纸浆的颜色的主要来源;原料及纸浆中的木素含量是制订蒸煮及漂白工艺条件的重要依据。针叶材原料的木素含量高,难蒸煮、漂白,禾本科原料的木素含量低,较易蒸煮、漂白,阔叶材原料则介于上述两种原料之间。并且,木素含量高低及木素性质不同,纸浆的白度及白度的稳定性也将不同。故生产中,应依纸浆质量对白度及白度稳定性的不同要求,将木素除去不同的程度。对纤维素衍生物及高白度、高白度稳定性纸张的生产用浆,蒸煮、漂白时必须尽量除去木素;对新闻纸等对白度、白度稳定性要求不高的生产用浆,漂白时可采用 H_2O_2 、 $Na_2S_2O_4$ 等进行;对水泥袋纸及瓦楞纸等用浆,一般对白度没有特别要求,在符合产品的质量要求的条件下,可尽量保留木素,以提高纸浆得率,降低生产成本。

(三) 与纤维素有关的几个概念

上面介绍的纤维素是指“纯粹”的纤维素,然而天然存在的纤维中,除棉花纤维的纤维素纯度高之外,其余各种纤维由于在生长状态下都是被半纤维素和木素包裹着的,细胞壁中的微细纤维也是被木素、半纤维素包裹着的,故在制备纤维素过程中,随着制备方法、条件的不同,半纤维素、木素溶出程度的不同以及纤维素降解程度的不同而有各种“纤维素”。

1. 综纤维素(holo-cellulose)

又称总纤维素(total-cellulose),指造纸植物纤维原料除去抽出物和木素后所留下的部分(即纤维素和半纤维素的总称),其制备方法有:

(1) 氯化法:此法为1937年由里特(Ritter)等提出,用氯气处理无抽提物的木粉,然后用乙醇胺的乙醇溶液抽提,将氯化木素溶出,残渣即为综纤维素。

(2) 亚氯酸钠法:1942年杰姆(Jayme)等提出用亚氯酸钠处理无抽提物的木粉,将木素氧化、除去,得到含有部分降解的碳水化合物的产物即为综纤维素。

(3) 二氧化氯法:1921年施米特(Schmidt)等建议用二氧化氯(ClO_2)加碳酸氢钠的饱和溶液处理无抽提物木粉,把其中的木素氧化而除去,残渣即为综纤维素。

(4) 过醋酸法:在醋酸钠溶液中加入醋酸酐和过氧化氢形成过醋酸溶液,用它在70℃下处理无抽提物试样,将其中的木素氧化而除去,残渣即为综纤维素。

应该指出,所得到的综纤维素中仍含有少量的木素,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

英国人克罗斯和贝文(Cross and Bevan)于1880年提出的分离纤维素方法,所得到的纤维素称为克-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。重复以上处理,直至加入亚硫酸钠后仅显淡红色为止。

在制备过程中,半纤维素的溶出较制备综纤维素时多,且有0.1%~0.3%的木素仍残留在克-贝纤维素中,故同一原料的克-贝纤维素量较综纤维素量低些。

3. 硝酸-乙醇纤维素

硝酸-乙醇法测定纤维素含量是法国人库尔施纳和霍弗(Kürschner & 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。此法使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-乙醇纤维素量较克-贝纤维素量低些,性质也有所差异。

4. α -纤维素、 β -纤维素、 γ -纤维素、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45min,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,分别称为综纤维素的 α -纤维素或化学浆的 α -纤维素。用漂白化学木浆时,在上述处理中所得到的溶解部分,用醋酸中和沉淀出来的那部分,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 -及 γ -纤维素之和称为工业半纤维素,以示与天然半纤维素有别。

化学浆的 α -纤维素含量,对纤维素衍生物和纸的改性处理等生产过程及产品质量的影响甚大。

综上所述,由于制备纤维素样品过程中木素、半纤维素的除去程度不同,对纤维素的降解程度也不同,并且也由于各种原料的纤维素、半纤维素、木素的含量差异,带来了同种原料不同纤维素量的差异,也造成不同原料同一种纤维素量的不同。针叶材原料的综纤维素含量为65%~73%,阔叶材原料为70%~80%,禾本科原料为64%~80%。各种甘蔗渣的综纤维素含量为75%~85%,克-贝纤维素量为50%~65%,硝酸-乙醇纤维素量为42%~50%, α -纤维素量为30%~40%。各种原料的纤维素含量比较如表1-10、表1-11、表1-12、表1-13。

二、少量成分及其对制浆造纸生产的影响

原料中除上述几种主要成分之外,通常还含有少量的抽出物和灰分等物质。尽管这些物质的量不太多,但往往会对制浆、漂白等生产过程及产品质量造成不良的影响。应该指出,原料的少量成分含量及组成也因原料的种类、部位及产地的不同而异。

(一) 抽出物及抽提剂

原料的抽出物,一般包括部分无机盐、糖类、植物碱、单宁、色素、粘液、淀粉、果胶质、脂肪、脂肪酸、树脂、树脂酸、萜烯、酚类物质、甾醇、蜡、香精油等。这些抽出物因溶剂不同而溶出的程度不同(如表1-2所示)。

水抽出物,包括原料中的部分无机盐类、糖、植物碱、单宁、色素及多糖类物质、如树胶、粘液、淀粉、果胶质等成分。

表 1-2

造纸植物纤维原料抽出物组成的区分方法

抽提方法	主 组	亚 组	化 合 物
水蒸气蒸馏	萜烯类 酚类 烃类 木酯类	单萜烯	茨烯
		倍半萜烯	香烯
		二萜烯	萜二烯[1,8]
		三萜烯	蒎烯
		四萜烯	茨醇-[2]
多萜烯			
乙醚抽提	脂肪酸 脂肪、油 蜡 树脂 树脂酸 甾醇	不饱和脂肪酸	油酸
		饱和脂肪酸	亚油酸
乙醇抽提	有色物质 红粉 单宁 芪	黄酮类化合物	毒叶素
		花色甙	栲精
水抽提	碳水化合物 蛋白质 生物碱 无机化合物	单糖	阿拉伯糖
		淀粉	半乳糖
		果胶质	棉子糖
		阳离子	Ca、K、Mg、Na、Fe
		阴离子	

稀碱除溶出原料中能被水溶出的物质外,还可溶出部分木素、聚戊糖、树脂酸、糖醛酸等。也可一定程度上检查原料变质、腐朽的程度。

有机溶剂,通常包括乙醚、苯、丙酮、乙醇、苯-醇混合液、石油醚等。有机溶剂能溶出的物质包括脂肪、脂肪酸、树脂、树脂酸、植物甾醇、萜烯、酚类化合物、蜡、可溶性单宁、香精油、色素等等。由于溶剂的性质不同和溶解能力不同,不同溶剂所溶出的抽出物的量及组分是不同的。

乙醚能溶解试样中的脂肪、脂肪酸、树脂、植物甾醇、蜡及不挥发的碳氢化合物。且由于乙醚能和少量的水混和,故适于抽提含有水分的试样。但由于乙醚的沸点低,抽提过程易挥发、散失;又由于乙醚在长期贮存或见光时易生成过氧化物,抽提完毕进行蒸发时易发生爆炸,故较少使用。

苯溶解树脂、蜡、脂肪及香精油的能力甚强,但苯不溶于水,对含水试样的渗透性较差;酒精对脂肪、蜡的溶解能力较小,但能与水相混溶,能溶解单宁、色素、部分碳水化合物和微量的木素等。故通常以苯-醇混合液为溶剂进行抽提。

(二) 不同原料的有机溶剂抽出物

不同种类的原料以及同一原料的不同部位中,其抽出物的含量及组成一般是不相同的。

1. 针叶材的抽出物

针叶材中,松木和柏木的有机溶剂抽出物的含量是比较高的(尤其是心材中),且其主要成分是松香酸、萜烯类化合物、脂肪酸及不皂化物等。

马尾松松脂经蒸馏,得74%~77%的固体物(即松香),18%~21%的松节油,尚有2%~4%的水分以及少量的杂质。

(1) 松香的化学组成

研究表明,松香是一种复杂的化合物,其组成依来源的不同而异。松香的主要成分是树脂

酸,并含有少量的脂肪酸和中性物。国内部分工业松香的化学组分含量比较如表1-3。

表 1-3 工业松香中树脂酸、脂肪酸和中性物的含量

样品编号	产品质量指标					树脂酸含量	脂肪酸含量	中性物含量
	软化点/℃	色泽	酸值	比旋光度 $[\alpha]_D$	结晶现象	/%	/%	/%
江西安远PDF-3	75.5	特级	169.4	-5.5	无	86.48	4.53	7.63
江西安远PDF-1	78.5	特级	170.4	-1.0	无	86.88	5.18	7.19
江西安远PDF-19	77.0	特级	172.2	-7.75	无	87.32	5.13	6.43
江西安远PDF-13	80.0	特级	173.8	-9.5	无	88.72	4.63	5.66
福建尤溪PCF-7	75.0	特级	169.1	+5.75	无	87.96	2.97	6.39
福建尤溪PCG-6	75.4	特级	168.9	+9.0	重	88.37	2.47	6.85
福建尤溪PCG-16	75.0	特级	168.9	+10.5	重	87.78	3.02	6.99
福建尤溪PDG-16	74.8	特级	167.8	+3.4	轻	85.96	4.18	6.19

由表1-3可见,脂松香的最主要成分是树脂酸,其含量为85.96%~88.72%,松香的主要化学性质是由树脂酸所决定。两地松香中的中性物含量相近,而江西安远松香中的脂肪酸含量高于福建尤溪松香,松香的酸值也高于后者,这对松香的应用(包括纸厂煮松香胶等)是有影响的。

树脂酸

树脂酸是一类混合物的总称,是具有1个三环非骨架的含2个双键的一元羧酸,其分子式为: $C_{19}H_{29}COOH$ 。根据各种树脂酸中双键及烷基取代基的组合所产生的树脂酸主要有12种,其结构如图1-3;我国马尾松松脂、松香的树脂酸的化学组分如表1-4。

此外,南亚松脂和松香中还含有南亚松酸,其结构如下:

