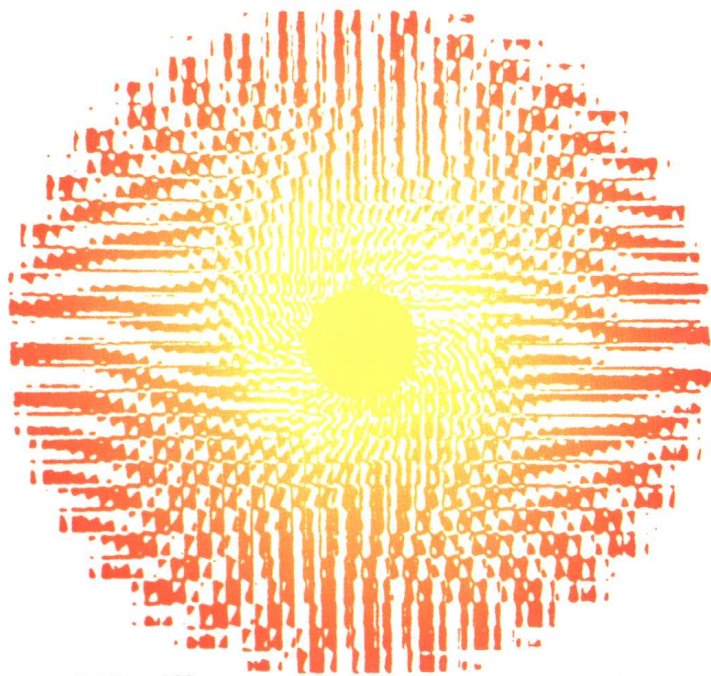


• 高等学校轻工专业教材 •

植物纤维化学

(第二版)

邬义明 主编



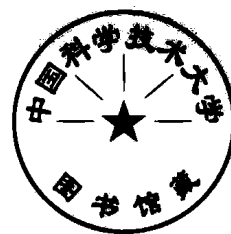
中国轻工业出版社

高等学校轻工专业教材

植物纤维化学

(第二版)

郭 义 明 主 编



中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

植物纤维化学 / 邱义明 主编. -2版. -北京: 中国轻工业出版社, 1991.4 (2000.3重印)

高等学校轻工专业教材

ISBN 7-5019-0948-2

I. 植… II. 邱… III. 造纸-植物纤维-纤维化学-高等学校-教材 IV. TS71

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第 11094 号

责任编辑: 滕炎福

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

印刷: 三河市艺苑印刷厂

经销: 各地新华书店

版次: 1991年4月第1版 2000年3月第3次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 17.5

字数: 390千字 印数: 8001—9000

书号: ISBN7-5019-0948-2/TS·0628 定价: 35.00元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

本教材是根据在轻工业部组织的制浆造纸专业教材编审委员会上，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、大连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、二章由大连轻工业学院王远丰编写，第三章由天津轻工业学院邬义明编写，第四章的第1~6节由华南理工大学卢今怡编写，第四章的第7节和第五章由华南理工大学陈中豪编写，由邬义明主编，全书由高洁审阅。经轻工业部组织的制浆造纸专业教材编审委员会审定出版。

本教材可供制浆造纸工艺专业本科生作《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。

目 录

结论	(1)
第一章 植物纤维原料的化学组成	(2)
第一节 造纸植物纤维原料概述	(2)
一、自然界植物的分类	(2)
二、造纸工业对植物纤维原料的分类	(2)
三、造纸植物纤维原料的化学组成简介	(3)
第二节 植物纤维原料的主要成分概述	(4)
一、纤维素	(4)
二、半纤维素	(4)
三、木素	(4)
四、与碳水化合物有关的名词含义	(5)
五、功能基	(7)
第三节 植物纤维原料的少量成分	(7)
一、有机溶剂抽出物	(7)
二、果胶质	(19)
三、灰分	(20)
第四节 植物纤维原料的化学组成实例	(21)
一、树木的化学组成	(21)
二、非木材原料的化学组成	(26)
第二章 木化植物茎秆的生物结构	(32)
第一节 植物细胞与纤维	(32)
一、植物细胞的结构与功能	(32)
二、植物纤维与细胞壁的构造	(34)
第二节 木材的生物结构及其细胞形态	(37)
一、树木的生物结构	(37)
二、针叶木的生物结构及细胞形态	(40)
三、阔叶木的生物结构及细胞形态	(43)
四、针叶木与阔叶木生物结构的区别	(47)
第三节 非木材原料的生物结构与细胞形态	(47)
一、禾本科植物茎秆的生物结构与细胞形态	(47)
二、其他非木材纤维原料的纤维形态	(57)
第四节 植物细胞壁的超结构	(59)
一、木材纤维细胞壁的超结构	(59)

二、非木材纤维细胞壁的超结构·····	(65)
三、主要化学组分在细胞壁中的分布·····	(67)
第五节 植物纤维形态学因素对纸张性能的影响·····	(70)
一、纤维长度、宽度、长宽度均一性及长宽比值·····	(70)
二、细胞壁的厚度与壁腔比值·····	(74)
三、非纤维细胞含量·····	(74)
第三章 木素 ·····	(76)
第一节 植物细胞壁的木素化作用·····	(76)
一、木素结构单元的生物合成·····	(76)
二、木素结构单元的脱氢聚合作用·····	(79)
三、在分化的细胞壁中木素的沉积·····	(83)
四、植物细胞壁中木素的分布·····	(84)
五、木素的不均一性·····	(86)
第二节 木素的命名和分类·····	(87)
一、木素的命名·····	(87)
二、木素的分类·····	(89)
第三节 木素的分离和测定·····	(90)
一、木素的分离·····	(90)
二、木素的测定·····	(93)
第四节 木素的结构研究·····	(94)
一、降解研究·····	(95)
二、元素分析·····	(108)
三、功能基测定·····	(109)
四、一些分析数据的处理·····	(110)
五、木素的结构模型·····	(111)
六、木素与半纤维素之间的连接·····	(115)
第五节 木素的特性·····	(118)
一、颜色反应·····	(118)
二、木素的物理性质·····	(119)
三、木素的分子量·····	(121)
四、木素的紫外光谱和红外光谱·····	(122)
第六节 木素的化学性质·····	(129)
一、化学法制浆反应·····	(129)
二、亚硫酸盐法制浆·····	(132)
三、碱法制浆·····	(137)
四、木素的漂白反应·····	(141)
第七节 工业木素的利用·····	(143)
一、作为高分子产品利用·····	(143)

二、用工业木素生产低分子量化学剂·····	(148)
第四章 纤维素 ·····	(152)
第一节 天然纤维素的存在、形成及其分离方法 ·····	(152)
一、在自然界中的纤维素·····	(152)
二、植物细胞壁中纤维素的生物合成·····	(152)
三、纤维素的分离和测定·····	(154)
第二节 纤维素的化学结构 ·····	(155)
一、纤维素大分子的基本结构单元·····	(155)
二、葡萄糖基的键合·····	(155)
三、纤维素中的羟基·····	(156)
四、纤维素大分子的末端基·····	(156)
第三节 纤维素的物理结构 ·····	(157)
一、纤维素大分子的构象·····	(157)
二、纤维素的聚集态结构·····	(159)
三、氢键·····	(172)
四、纤维素的红外光谱·····	(174)
第四节 纤维素的分子量和聚合度 ·····	(177)
一、纤维素的多分散性·····	(177)
二、常用的统计平均分子量和平均聚合度·····	(179)
三、纤维素分子量的测定方法·····	(180)
四、纤维素的分子量分布·····	(185)
第五节 纤维素的化学性质 ·····	(189)
一、纤维素的降解反应·····	(189)
二、纤维素的还原反应·····	(195)
三、纤维素化学反应性能·····	(195)
第六节 纤维素的物理性质 ·····	(196)
一、纤维素纤维的吸湿与解吸·····	(196)
二、纤维素纤维的润胀与溶解·····	(197)
三、纤维素纤维表面电化学性质·····	(203)
四、纤维素的热降解·····	(204)
五、纤维素的机械降解·····	(209)
六、纤维素的一些物理指标·····	(209)
第七节 纤维素酯、醚与纤维素化学改性 ·····	(210)
一、酯化、醚化前的预处理·····	(210)
二、纤维素酯类·····	(211)
三、纤维素醚类·····	(216)
四、纤维素的化学改性·····	(217)
第五章 半纤维素 ·····	(224)

第一节 半纤维素概述.....	(224)
一、半纤维素概念.....	(224)
二、半纤维素的命名法及分枝度.....	(225)
三、半纤维素的存在.....	(226)
第二节 半纤维素的生物合成.....	(229)
一、聚木糖类的合成.....	(230)
二、聚葡萄糖甘露糖的合成.....	(231)
第三节 半纤维素的分离.....	(231)
一、分离前的准备.....	(231)
二、半纤维素的抽提.....	(232)
三、半纤维素的提纯.....	(233)
四、分离半纤维素的实例.....	(234)
第四节 半纤维素的化学结构.....	(236)
一、半纤维素化学结构的研究方法.....	(236)
二、若干原料半纤维素的结构.....	(242)
三、若干禾本科植物的主要半纤维素结构.....	(245)
第五节 半纤维素的物理结构.....	(247)
一、半纤维素的聚集态结构.....	(247)
二、纤维素与半纤维素在细胞壁中的存在状态.....	(248)
第六节 半纤维素的化学性质.....	(251)
一、酸性水解.....	(251)
二、碱性降解.....	(252)
三、半纤维素在化学制浆中的行为.....	(255)
四、在制浆过程中半纤维素在纤维素纤维上的吸附.....	(260)
第七节 半纤维素的物理性质.....	(262)
一、溶解度.....	(262)
二、分子量.....	(263)
三、半纤维素结构的电子显微镜研究.....	(265)
四、半纤维素对纸浆及纸张性质的影响.....	(266)
第八节 半纤维素的工业利用.....	(268)
一、己糖的利用.....	(268)
二、戊糖的利用.....	(269)

绪 论

造纸术是我国对人类杰出贡献的四大发明之一。公元105年造纸术发明后，人类才有了可靠的书写材料，从此结束使用树皮、简牍、缣帛等原始书写材料的历史，开辟了利用资源丰富、操作方便、技术可靠和质量有保证的植物纤维原料造纸技术新天地，从而进入了一个文明记载和交流的新纪元，实为人类光辉灿烂文明史中的伟大创举。

植物纤维原料为何可分离出纤维？其中含有什么化学成分？这些成分的化学与物理结构及性质如何？为何可用来利用造纸？还有什么途径可更深入地利用它们？植物纤维化学就是以研究植物纤维原料的生物结构及其化学组分（特别是纤维素、半纤维素和木素三种主要组分）的结构、性质及其利用为内容，用以奠定制浆造纸专业化学基础的这样一门专业基础理论课程。

纤维素、半纤维素和木素都是高分子化合物。所谓高分子化合物就是具有很大的分子量，一般由 $10^8 \sim 10^9$ 个原子构成，并含有若干规则的结构单体，在自然界中产生的称天然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塑料）和立体网状高分子物（如木素、酚醛树脂等是热固型的）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（纤维是植物细胞中的一种主要细胞）形式，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。在化学制浆中主要目的是脱除木素，使纤维间木素的粘结力降低，直至分离成单纤维状纸浆称化学纸浆。它的纤维素含量很高，除用作造纸外，还可用于纤维化学工业中的可溶性浆；在机械制浆中，用机械力切削或撕裂分离出已被塑化的纤维，此种纸浆仍保留大量乃至全量木素，只能用作造纸称机械纸浆。而兼用化学与机械力所得的纸浆，其木素含量介于上述两种浆之间称化学机械纸浆。所制纸浆必须再进行机械处理，使之纤维分丝、帚化从而才可使抄纸形成的纸页具有强度，再在纤维与水的混悬液中抄造并干燥，制成交织均匀、致密而具有强力的纸张或纸板。实践中可按产品要求、原料情况按科学原理灵活运用。

在近代植物纤维化学范畴的科研中，利用电子显微镜、能谱及其它先进手段，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进展，并大幅度地拓宽了利用范围。目前除纤维素已用于人造纤维、火药、赛璐珞、塑料及纤维素衍生物工业等以外，木素与半纤维素也已开始应用于采油、建筑、医药、印染、食品、溶剂、橡胶等工业中，前途乐观。

第一章 植物纤维原料的化学组成

第一节 造纸植物纤维原料概述

造纸工业使用的原料主体是植物纤维，其它纤维如矿物纤维、合成纤维、金属纤维等占的比重很小。因此，本书只介绍植物纤维原料。

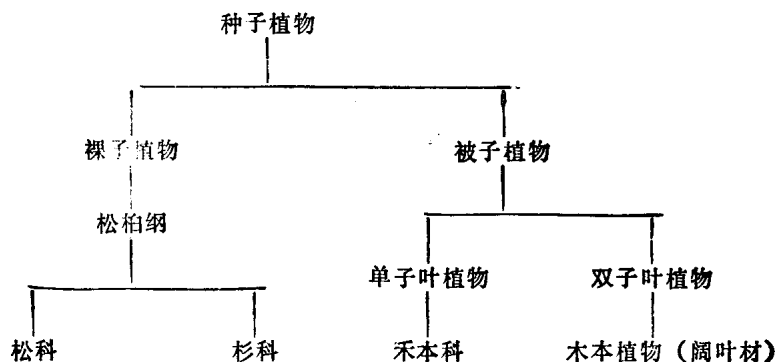
一、自然界植物的分类

自然界植物分类单位为：界、门、纲、目、科、属、种。人们按植物形态、结构以及生化特征进行分类学上的归纳，首先区分出植物的种，接着将相近的种归入同一属，依此归纳，最后联合不同的门构成植物界，称为植物的系统分类法。

按系统分类法，植物界分为四大门类：藻类植物、苔藓植物、蕨类植物和种子植物。菌类植物现已列入微生物类。

对每一个具体的植物种，必属于一定的门、纲、目、科、属的。例如马尾松属于种子植物门 (Spermatophyta)、裸子植物亚门 (Gymnospermae)、松柏纲 (Coniferopsida)、松杉目 (Pinales)、松科 (Pinaceae)、松亚科 (Pinus)、松属 (Pinus)、双维管束松亚属 (Pinus)、油松组 (Pinus)、马尾松种 (massoniana)。由此可见，马尾松系松科，松属。它的学名为 *Pinus massoniana* Lamb，是由拉丁文属名 Pinus 和种名 massoniana 再加命名人的姓氏 Lamb 组成，称为双命名法。

造纸使用的原料多属于种子植物，可用下表概括如下，



二、造纸工业对植物纤维原料的分类

制浆造纸工业用植物纤维原料品种繁多，大体可分为下列两种。

(一) 木材纤维原料

1. 针叶材

裸子植物的绝大部分是针叶常绿的，故称为针叶木，商业上称为软木。如云杉、冷杉、铁杉、落叶松、红松、马尾松、臭松、柏木等。

2. 阔叶材

被子植物的木本植物是阔叶的，称为阔叶材，商业上称为硬木，如白杨、桦木、枫木、桉木、榉木、槭木、榕木等。

(二) 非木材纤维原料

1. 竹类

如毛竹、慈竹、白夹竹、楠竹等。

2. 禾草类

如稻草、麦草、芦苇、甘蔗渣、高粱秆、玉米秆、棉秆、麻秆等。

3. 韧皮类

如亚麻、黄麻、苧麻、大麻、棉秆皮、桑皮、构皮、檀皮、雁皮等。

4. 籽毛类

如棉花、棉短绒。

上述原料中，木材纤维原料，尤其是针叶材是造纸的优良原料。杨木、桦木等阔叶材也早已用于造纸。我国木材资源较紧缺，而禾本科植物原料来源丰富，因此在制浆原料中禾本科植物占的比重较大。

三、造纸植物纤维原料的化学组成简介

植物通过光合作用形成细胞壁物质，在这一过程中，植物由碳、氢、氧等元素组成

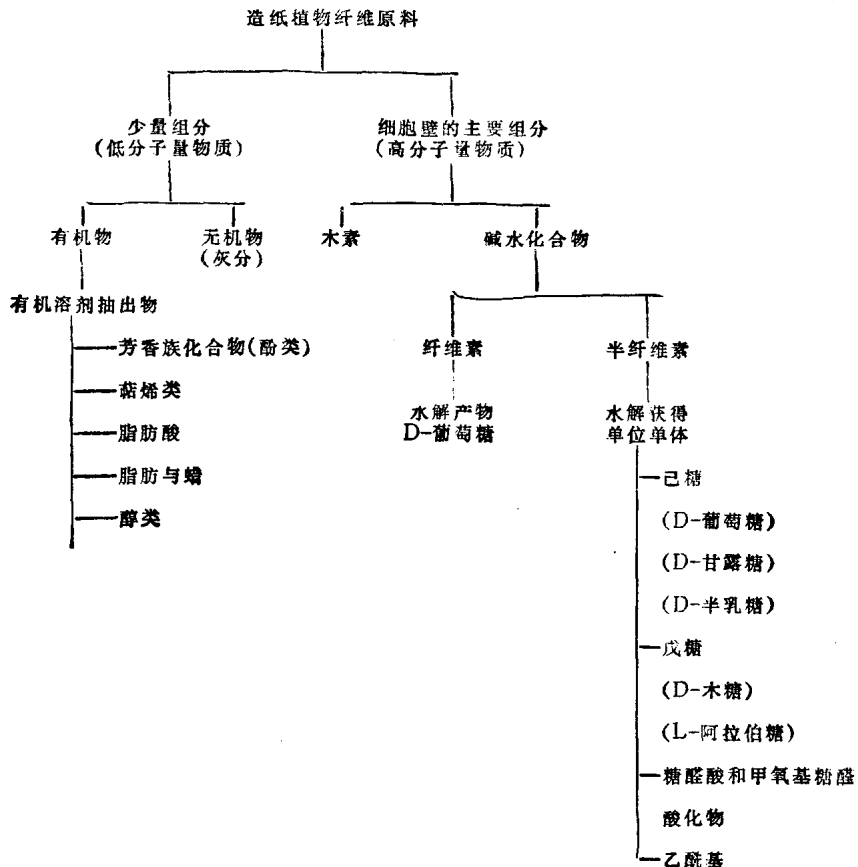


图 1-1 造纸植物纤维原料的化学组成略图

一系列的有机物质，如纤维素、半纤维素、木素等三种高分子聚合物，而且含量很高，占纤维原料的大多数。此外还含有少量的单宁、果胶质、树脂、脂肪、蜡、配糖物以及不可皂化物等等。这些物质按其物理、化学性质是很不同的，但其元素组成大致相同。绝干木材平均含碳50%、氢6.4%、氧42.6%、氮1%。树木中不同部位的元素组成变动不大，但不同植物原料的化学组成却有很大差别。

植物纤维原料的化学组成可归纳如图1-1所示。

第二节 植物纤维原料的主要成分概述

一、纤维素

纤维素是不溶于水的均一聚糖。它是由D-葡萄糖基构成的链状高分子化合物。纤维素大分子中的D-葡萄糖基之间按照纤维素二糖连接的方式联结。纤维素具有特性的x射线图。

纤维素的化学结构是1, 4- β -D-吡喃式失水聚葡萄糖。但在自然界中它的性质和功能是通过纤维素分子聚集体所形成的结晶态和细纤维结构决定的。

植物纤维原料细胞壁中纤维素的含量因细胞发育过程中的不同阶段和植物种类差别而有很大变化：初生细胞壁仅含1~10%纤维素，高等植物的次生壁约含50%纤维素；某些绿色海藻类厚壁含多于80%纤维素，棉花的次生壁几乎都是纤维素。

组成每一纤维素大分子的葡萄糖基数目称为纤维素的聚合度。棉花初生壁纤维素的聚合度为2000~6000，次生壁平均为1400，与木材、麻类的相同。草类的纤维素平均聚合度则稍低些。但自木材所制化学纸浆，由于蒸煮与漂白过程中纤维素的降解，其聚合度降至1000左右。

二、半纤维素

半纤维素是除纤维素和果胶以外的植物细胞壁聚糖，也可称为非纤维素的碳水化合物。与纤维素不同，半纤维素是由两种或两种以上单糖基组成的不均一聚糖，大多带有短的侧链。构成半纤维素线性聚糖主链的单糖主要是：木糖、葡萄糖和甘露糖。构成半纤维素短的侧链糖基有：木糖、葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖、岩藻糖、鼠李糖和葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸等。常见的半纤维素主要有：聚阿拉伯糖木糖、4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖、聚葡萄糖甘露糖、聚半乳糖葡萄糖甘露糖、聚木糖葡萄糖等等。

各种植物纤维原料的半纤维素含量、组成结构均不相同，同一种植物原料的半纤维素一般也会有多种结构，因此，半纤维素是非纤维素碳水化合物这样一群物质的总称。

在生产造纸用的化学浆时，半纤维素是应当尽量多保留的成分，这不仅可提高制浆得率，而且对纸浆的打浆性能及成纸性质有良好的影响。但在生产纤维素衍生物用的化学浆时，半纤维素应尽量除去，以免影响纤维素的化学加工。

三、木素

木素是由苯基丙烷结构单元通过碳-碳键和醚键连接而成的具有三度空间结构的高

分子聚合物。用硝基苯氧化或用乙醇解方法已经证明在针叶木中的木素与阔叶木中的木素其化学结构是不相同的，草类原料中的木素与木材木素也有所不同。所以各种植物之间甚至在同一细胞的不同壁层之间，木素的结构也有很大的差异。因此，木素一词不是代表单一的物质，而是代表植物中某些共同性质的一群物质。

木素存在于植物的木化组织之中，维管植物细胞壁中含有存在木素量的大部分，而细胞间层物质的大多数则是木素，使纤维互相粘合而固结。因此，要分离纤维，就必须溶解木素，这就是化学制浆的实质。按照被保留在纸浆中木素的含量，可以将纸浆区分为软浆与硬浆。软浆木素含量在2%左右，硬浆木素含量约为8%，半化学浆木素含量高达15%。纸浆的漂白是在尽可能少损伤纤维素和半纤维素的情况下进一步除去残留在纸浆中的木素。

四、与碳水化合物有关的名词含义

(一) 综纤维素

综纤维素是指植物纤维原料中的全部碳水化合物，即纤维素与半纤维素之总和，故又称为全纤维素。制备综纤维素的方法有：

(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，残渣就是综纤维素。

(2) 亚氯酸钠法：1942年耶姆 (Jayme) 等提出用亚氯酸钠处理无抽提物木粉，使木素被氧化而除去，得到含有部分降解的碳水化合物产物就是综纤维素。

(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℃下处理无抽提物试料，将木素氧化而除去。

综纤维素约含有原料的全部碳水化合物，理论上，综纤维素加木素含量等于无抽提物试料重量的100%，但在实验中若将无抽提物试料中木素完全除去时，往往有一部分综纤维素亦被溶出。为保留全部综纤维素，需留部分木素。因此，实际上得到的综纤维素往往含有少量木素。即使如此，也仍难免在脱木素时损失少量碳水化合物。表1-1为若干国产造纸原料的综纤维素含量。

(二) 克-贝纤维素

英国人克劳斯和贝文 (Cross and Bevan) 于1880年提出的分离纤维素的方法，所得的纤维素称之为克贝纤维素或简称为C B纤维素。该法用氯气处理润湿的无抽提物试料，使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。

在上述条件下，非纤维素的碳水化合物也部分被溶出。另外还有约0.1~0.3%的木素仍残留在克贝纤维素中。克贝纤维素降解较综纤维素稍多，但与工业纸浆中的纤维素相比，其降解程度则较小。它含纤维素与一部分半纤维素。

(三) 硝酸乙醇法纤维素

硝酸乙醇法测定纤维素含量是法国人库尔施奈尔和霍费 (Kurschner & Hoff-

表 1-1

用亚氯酸钠法测定各原料的综纤维素含量

原 料	产 地	综纤维素(%)
鱼鳞云杉	小兴安岭	73.0
红松	小兴安岭	69.6
大关杨	河南	81.6
绿竹	浙江	69.5
丹竹	广东	67.2
芦苇	湖北	76.4
芒草	湖北	76.6
棉杆	江苏	75.1
稻草	河北	64.0
麦草	河北	71.3
甘蔗渣	广东	75.6
龙须草	广西	76.7
高粱秆	河北	66.4
玉米秆	河北	64.9
枳椇草	宁夏	79.8
小叶樟	黑龙江	74.9
芭毛壳	四川	84.3

er) 所提出：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，使其所含木素变为硝化木素，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，故测定结果较同一原料的克贝纤维素含量低。而且在测定过程中，纤维素分子链也发生降解，故其组成、性质与克贝纤维素也有所不同。

(四) 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45 min，非纤维素的碳水化合物大部分被溶出，留下的纤维素与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 -纤维素包括纤维素与抗碱的半纤维素。 β -纤维素为高度降解的纤维素与半纤维素。 γ -纤维素全为半纤维素。 β -纤维素与 γ -纤维素包含植物原料制成漂白浆后留在浆内的天然半纤维素，也有一部分是纤维素在制浆过程的降解产物。习惯上将 β -与 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。

(五) 浆粕中的 S_{10} 、 S_{18} 和 R_{10} 、 R_{18} 组分

浆粕中的S值系指在不同氢氧化钠浓度下测定纸浆冷碱溶解度。氢氧化钠浓度最常

使用的是18%和10%，因此， S_{10} 、 S_{18} 为注明碱浓度的S值(溶解度)，碱浓度用重量%表示，溶解度以绝干浆样的重量%表示可溶解部分。这是一个在不同碱浓度下测定纸浆碱溶解度的方法，其原理是用氢氧化钠溶液处理纸浆，并用重铬酸盐(钾)氧化已溶解部分的有机物，然后用容量法测定剩余的重铬酸钾的量从而计算出纤维素的含量。

浆粕在18%氢氧化钠溶液中的溶解度，温度略有改变对浆粕的溶解度影响极微，故温度可控制在 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。但在较低的碱浓度下(如10%NaOH)浆粕的碱溶解度受温度的影响较大，故处理温度应严格控制在 $20^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。

用不同浓度的氢氧化钠溶液在 20°C 下处理纸浆60min，不溶解部分以绝干浆的重量百分数表示，称为纸浆的R值，即纸浆的抗碱性。 R_{18} 、 R_{10} 、 R_5 或 R_c 系注明碱浓度的R值。用选定浓度的氢氧化钠溶液，在特定条件下使纸浆纤维分离，滤出不溶部分，再用与分离纤维相同浓度的氢氧化钠溶液在相同温度下进行洗涤，然后酸化、洗涤、烘干并称重。虽然氢氧化钠溶液一般在大约10%浓度时对纸浆有最大的溶解能力，但是有些纸浆在碱的浓度较低或较高时才表现出最大的溶解度。如果用对这种纸浆溶解能力最高的NaOH溶液测定一种未知纸浆或一种新型纸浆的R值，就必须确定几种不同浓度的溶解度曲线，以便找到最大溶解能力的氢氧化钠浓度。机械浆样含有大于0.1%的灰分，则需要测定碱不溶解部分的灰分含量。根据无灰纸浆样和无灰不溶解部分计算R值。对纸浆含灰分和其它非碳水化合物杂质低于0.1%的纸浆，抗碱性(R值) $=100 - S$ 。

R_{10} 被认为是纤维素的长链部分，相当于通常所谓 α -纤维素。 S_{10} 和 S_{18} 分别是 R_{10} 与 R_{18} 的可溶性组分， S_{10} 被认为是包含半纤维素和降解的短链纤维素，而 S_{18} 主要是被称为 γ -纤维素的典型半纤维素。 $S_{10} - S_{18}$ 可以看成相当于通常的 β -纤维素。

五、功能基

植物纤维原料中含有甲氧基、乙酰基及羧基，甲氧基主要在木素上，少量在半纤维素及果胶上；乙酰基和羧基主要在半纤维素上，但化学浆的纤维素也含有少量的羧基。根据原料中功能基的含量，大致可以判断纤维原料的性质。

第三节 植物纤维原料的少量成分

一、有机溶剂抽出物

(一) 有机溶剂抽出物的组成

用中性有机溶剂抽提植物纤维原料，可将少量的许多化合物抽提出来，因此，抽出物是指可溶于中性有机溶剂的那些化合物。在实际应用上将有机溶剂抽出物作为原料中树脂成分含量的代表。而树脂成分又包括：萜烯类化合物、木酯素、芪、黄酮类化合物及其它芳香族化合物。此外，抽出物中尚含有脂肪、蜡、脂肪酸和醇类、甾族化合物、高级碳氢化合物等。这些化合物含量虽不多，但对纤维原料的物理性质和制浆以及纸浆性质却有一定的影响。

应当指出，溶剂种类和抽出条件对纤维原料抽出物的数量和组成有很大影响。常用的有机溶剂有乙醚、苯、乙醇、苯乙醇混合液、石油醚等。由于各种溶剂的性质和溶解

能力的不同,因此,同一纤维原料,用不同溶剂抽提,其抽出物的含量及组成也不同。苯与乙醇混合液,其溶解性能比单一溶剂强,不仅能溶出树脂、脂肪与蜡,还可从原料中抽提出可溶性单宁和色素,故其抽出物含量高于其它溶剂。

纤维原料不同,抽出物的组成也有很大的差别:针叶木的有机溶剂抽出物主要是松香酸、萜烯类化合物、脂肪酸及不皂化物等。针叶木的有机溶剂抽出物含量较高,尤其是红松与马尾松的乙醚抽出物分别达到4.69%与4.43%,其它松木也含有较高的乙醚抽出物。阔叶木的抽出物成分主要是游离及酯化的脂肪酸,不含或只含少量的松香酸,一般在1%以下,但内蒙的桦木乙醚抽出物较高,约为2.16%。草类原料的乙醚抽出物不仅量少,而且其化学组成也与木材的不同,其主要成分为脂肪与蜡。草类原料的苯醇抽出物含量也较高。一般为3~6%,有高达8%的,原因是苯醇抽提物除含脂肪与蜡外,尚含有单宁、红粉及色素等可抽出物。

针叶树的松科松属、云杉属、落叶松属、黄杉属的抽出物主要存在于树脂道和射线薄壁细胞中,心材的含量也比边材的高。在阔叶木中,抽出物主要存在于射线薄壁细胞与

表 1-2 抽出物组成的区分方法

抽提方法	主组	亚组	化合物
水蒸汽蒸馏	萜烯类 酚类 烃类 木脂素	单萜烯	茨烯
		倍半萜烯	萜烯
		二萜烯	萜二烯[1, 8]
		三萜烯	蒽烯
		四萜烯	萜醇-[2]
多萜烯			
乙醚抽提	脂肪酸	不饱和脂肪酸	油酸
	脂肪、油	饱和脂肪酸	亚油酸
	蜡		
	树脂		
	树脂酸		
	甾醇		
乙醇抽提	有色物质	黄酮类化合物	毒叶素
	红粉	花色甙	栝精
	单宁		
	芪		
水抽提	碳水化合物	单糖	阿拉伯糖
	蛋白质	淀粉	半乳糖
	生物矸	果胶质	棉子糖
	无机化合物	阳离子	Ca, K, Mg, Na, Fe
		阴离子	

木薄壁细胞中。在同一原料的不同部位，其抽出物的量及组成也有很大的变动。

表1-2所示为抽出物组成的区分方法。

(二) 萜烯及萜烯类化合物

萜烯的基本结构单元是异戊二烯 (2-甲基丁二烯-1, 3)。根据萜烯所包含的异戊二烯 (C_5H_8) 单元的数目，可以分为：单萜烯 ($C_{10}H_{16}$)、倍半萜烯 ($C_{15}H_{24}$)、二萜烯 (双萜) ($C_{20}H_{32}$) 和三萜烯 ($C_{30}H_{48}$) 等。它们是无环或环状碳氢化合物。如果分子内还含有 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$ 、 $>C=O$ 及其它官能基，则称为萜烯类化合物或类萜。针叶木的抽出物含有从单萜到三萜与四萜烯的所有化合物。

1. 单萜烯

单萜烯主要存在于针叶木中的挥发性油或松节油中，根据其化学结构不同，可以分为：

(1) 单环单萜烯，



萜二烯—[1, 8]



萜品油烯

($\Delta^{1-2, 4-8}$ —萜二烯)



α -非兰烯

(2) 双环单萜烯，



α -蒎烯



β -蒎烯



3-萜烯

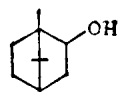


茨烯

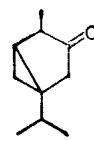
(3) 含氧单萜烯，



OH α -萜品醇



茨醇—[2]



萜酮