

造紙纖維原料及助劑化學

上 冊

(二)

十八頁

廣東化工學院制漿造紙教研組編

一九七五年八月

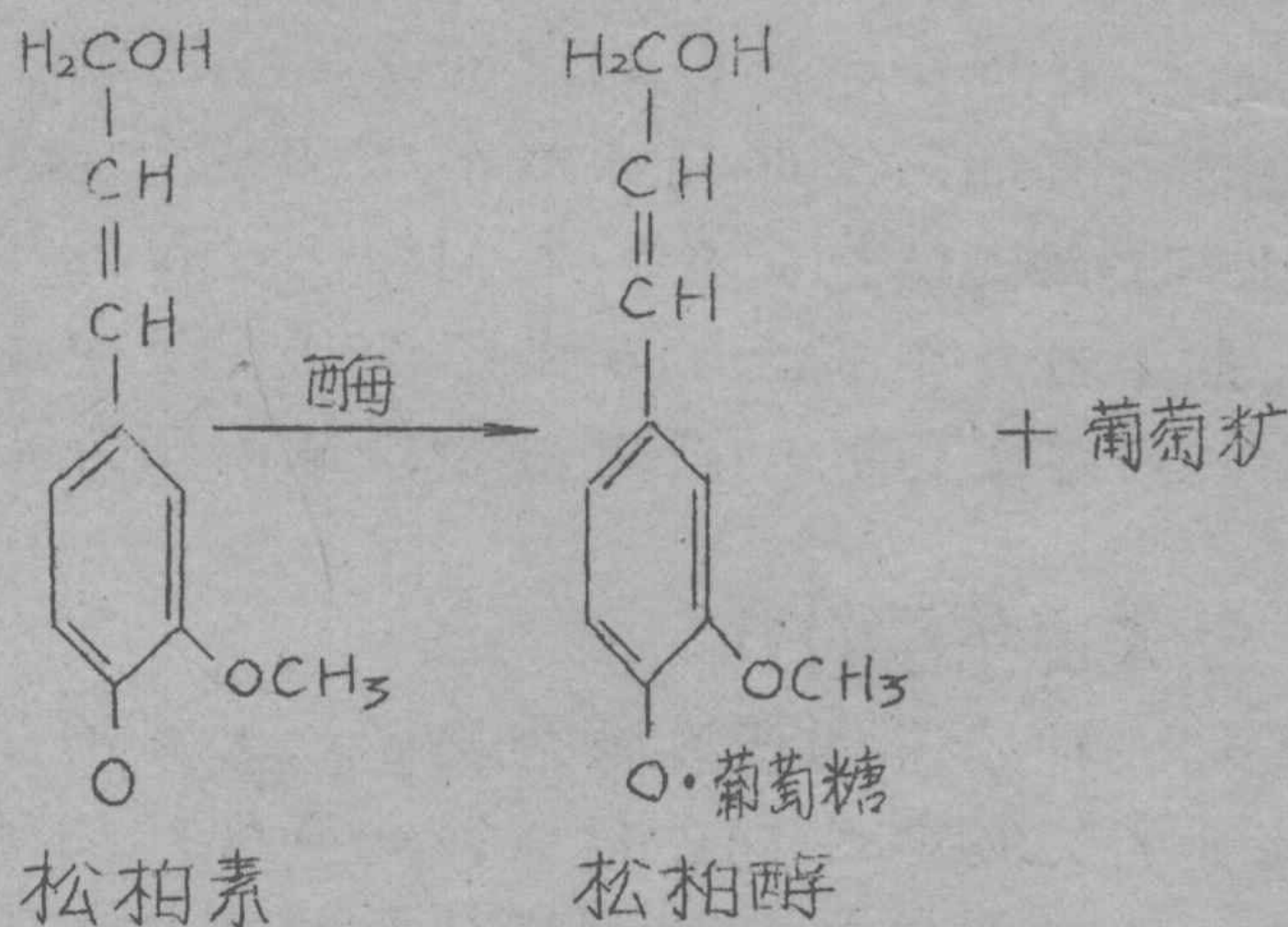
第一章 木素

第一节 木素概论

一、木素的形成及其分布

木素广泛地存在于一切植物原料中，一般占木材重量的20~30%，为木化植物的主要成份之一。

植物中木素是怎样形成的呢？经研究证明，云杉木材的木素最早来源于植物形成层汁液一种叫松柏素的物质，松柏素是葡萄糖和松柏醇形成的葡萄糖甙化合物，经过酶的作用，使松柏素化为松柏醇与葡萄糖，松柏醇经酶素脱氢化为木素（松柏



醇结构即为木素大分子结构中的基本组成），现已证明，当植物形成层的细胞分裂形成管胞之后，即发生木质化作用，开始在管胞之间胞间层的角部位形成木素，随着细胞的次生壁形成木素不断增长，以后扩展到整个细胞层，渗透到次生壁而达到第三壁（细胞最内一层）终止。因此，成熟的木材，木素广泛分布于纤维与纤维之间及纤维细胞壁内。研究木素量的分布情况，在胞间层木素的密度最大，例如某松木胞间层含木素达71%，另14%为戊基，而在纤维的次生壁木素的密度较小，但鉴于木材的次生壁较厚，故在次生壁中木素的总量会等于或

大于胞间层的量。

二. 为什么要研究木素

木素是植物中的一种重要成分，基于木素在植物原物中含量之多以及着至分布于纤维之间把纤维粘聚在一起，因此，在造纸工业中，把木化植物变为纸浆，必须致虑纤维的分离，这在很大程度上需要研究脱木素反应，现有的各种化学制浆法正是基于如何使用各种化学药品与木素起作用，并使木素溶解下来，从而达到单个纤维以分离的目的，因此，随着生产的发展，这就要求造纸工作者必须对木素的结构特性以及木素的各种化学反应机理有足够的认识，此外，在机械法制浆及高得率浆的生产中，以及在浆厂废液的综合利用等方面，木素得到更充分、更广泛的利用，故掌握木素的基础知识显得更为重要，从而也促使木素化学在近年来获得迅速的发展，现在，从木素的元素组成、功能基的确定进而到了解木素的结构单元，以及这些结构单元相互联接的结构关系，它们的化学反应等都已逐步明确，但木素作为一个完整的木素结构式，至今尚未确定，目前世界各国的科学工作者仍在进行着大量的研究工作。

三. 木素的基本特性

木素是一种复杂的芳香族物质，属天然的高分子聚合物，但它不像其它天然聚合物具有那种高度规则的结构特性，而是一种无定型的具有三度空间网状结构的物质。木素在水中以及在通常的有机溶剂中大部分不溶解，也不能水解成单个的木素单元，木素是不稳定的物质，当受到温度、酸度、试剂的作用即会起化学变化，即使在较温和条件下也会引起木素结构的改变，这些特性在研究木素时即必须加以重视。

此外，针叶木，阔叶木、禾本科植物的木素在结构上、性质上都是有所差别的，因此，木素这一名词，不是代表单一化学结构的物质，而是代表植物中具有共同性质的一群物质的总称。

四. 木素的元素组成

木素主要由碳、氢、氧三元素组成，其量随分离方法不同而略有不同，但总是含碳量较高：

表1 木素的元素组成

木 素	元 素 组 成		
	C %	H %	O %
针叶木木素	60~66	5~6	29~30
阔叶木木素	58.8~60.5	6~7	33~34

含碳量高和含氢量较低，显示出木素芳香族物质的特性。

本节自学要求

本节自学后，对植物中木素的分布情况及木素的基本特性要掌握，树立一基本概念以为学习木素打下基础，对木素的形成，研究木素的意义以及木素的元素组成等则作一般了解即可。

本节思考题

1. 木素在木化植物中的分布情况怎样？
2. 木素有那些基本特性？它由那些基本元素所组成？
3. 要把植物分离变成纸浆，要较大量脱去的是那种成份？为什么？

第二节 木素的研究概况

本节分为：一. 木素的分离，二. 木素的研究概况两大部分。

一. 木素的分离

(一) 木素分离的目的与特点

从植物中分离出木素，在工业生产上和研究木素的结构与

性质方面均具有重大意义。例如为了确定植物原料（或纸浆）的木素含量，以及工业制浆过程，都需要把木素从植物中分离出来。鉴于木素的不稳定性，它受到温度、酸度、试剂及机械作用，都会引起一些变化，因此所得分离木素在性质上、元素组成的比例、功能基含量等方面和原本木素是有所不同的，因此，作为研究对象的分离木素，比工业生产上的脱木素过程要求更高，尤其要求分离过程中木素尽量少发生变化，一般采取温和条件，力求不加酸情况下进行分离，例如用中性溶剂经后而得到分离的原本木素，性质比较接近于原本木素，对原本木素具有参考价值。

由不同的方法得到各不相同的分离木素，必须用不同名称加以区别，如用硫酸分离的木素称硫酸木素，用乙醇（加无机酸）得到的木素称乙醇木素。

（二）木素分离的方法

从植物原料中分离出木素的方法很多，按其基本原理可分为如下几类：

1. 不溶木素：以水解多矿物质而使其溶解而使木素以不溶状态残留下来，因而称为不溶木素，此类不溶木素不溶于有机溶剂。其中应用较广的有酸木素，现把其分离过程列举如下：

所谓酸木素，是指把多矿溶解于浓酸（浓硫酸、浓盐酸、浓盐酸——浓硫酸等），多矿溶解后，在酸作用下水解，通过糊精阶段（聚合度数十）后，加水冲淡，煮沸继续水解使成单矿，留下的褐色余渣称为酸木素（硫酸木素，盐酸木素、硫酸——盐酸木素等），此法已用作木素的定量测定，最早由克拉斯森（Klason）用 72% H_2SO_4 分离而得“硫酸木素”（亦称克拉斯森木素），目前国际上普遍应用此法，我国目前分析植物纤维原料及木浆木素含量测定的国家标准分析方法也是采用 72% H_2SO_4 法。除酸木素外，还有铜氨木素，即用铜氨溶液溶掉多矿分离所得的余渣称为铜氨木素，也属不溶木素。

2. 有机溶剂木素

用有机溶剂加无机酸，有时亦用高温，使木素溶解，之后由用木素的非溶剂将木素由溶液中沉淀出来，此种木素即为有

机溶剂木素。此分离过程中，有一部分木素仍留于余渣中不能分离，当沉淀时也有一部分低分子物不能沉淀下来，因此分离所得的有机溶剂木素仅是植物中木素的一部分，所用的有机溶剂有数十种，采用的条件不同，所得木素亦不同，兹举乙醇木素为例：

乙醇木素：使用乙醇或乙醇与其它有机溶剂（例如三氯甲烷）的混合物，加无机酸而分离出木素，具体方法如下：

将植物先用水、酒精处理之，然后用醚、稀氢氧化钠、稀醋酸、热水，最后用 17% 盐酸处理之，这样所处理的木片提取了松香、脂肪、蜡、半纤维素、果胶质、鞣质及矿。再以等量的盐酸（比至 1.19）浸湿之，并用 10 倍的酒精冲淡之，此后将此混合物在水浴上用回流冷凝器加热，经 5~6 小时，加热后部分木质传到溶液中，并由此添加水可把它沉淀下来，则分离出淡褐色的乙醇木素。

乙醇木素在分离过程中受到乙醇和酸的作用，温度的作用，木素有所变化，为了获得更接近原来木素性质的木素，继之还出现了称为“天然木素”（又称 Brars 木素）的分离方法：

“天然木素”是用乙醇在没有无机酸存在下，在室温下进行抽提所分离的木素，这部分木素分离时没有受到温度，酸的作用，变化最小，可说是与天然状态木素相似，故称之为“天然木素”，但抽出量很少，仅为木素量的 2~3%。

3. 水溶助溶木素

这是利用水溶助溶剂而分离出来的木素，水溶助溶剂是指这样一类盐类：当把它们的一定量加入到水中，结果能使一些原来不溶于水的物质增大在水中的溶解度，木素的水溶助溶剂一般是苯磺酸盐，例如使用浓度为 40~50% 的苯甲酸盐或二甲苯磺酸钠盐在 140°C 与植物共煮，则原来不溶于水的木素在此溶液中得到助溶，可溶出 65% 的木素，然后再加入水，水溶助溶木素便沉淀下来。

4. 后木木素

后木木素是使用惰性溶剂，在室温下不加酸，从后过的试样中抽出大部分木素（其抽出木素可达原料中木素的 60%），

因此一般认为后本木素与原本木素最为接近，故目前在研究木素的结构及其化学性质方面广泛采用了后本木素作为研究对象。

后本木素制备的方法是：将经有机溶剂抽提过的植物粉末置于甲苯中，先在转本后（Lampén后）中后2~3日，再在振动球后机中后48小时。然后用木素之溶剂如乙二醚——甲醚或二氧陆环——水抽提数日，甚至更长时间，这样可抽提分离出浅黄色的后本木素。

5. 酵素游离木素

用朽败菌分泌出的酵素优先侵蚀原料中的碳水化合物，使木素游离出来，再用惰性溶剂，不加酸，在室温下抽提，则得酵素游离木素。

二. 木素的研究

木素是高分子化合物，对其结构的研究比低分子化合物复杂，一般用两类方法进行研究：即化学的方法和物理的方法，化学的研究方法是将高分子物裂解成它的基本组成，从而了解它的基本结构单元，或通过一些化学作用，从它的降解产物中研究它们之间的键型、量的比例等之，例如木素的氢解、氧化等研究均属化学的方法（在第三节中介绍），此外，按木素的生物合成的^{途径}制造人造木素，也为目前研究木素广泛采用的一种方法。物理方法在现代广泛使用的有如红外光谱、紫外光谱等之。不论是物理方法或化学方法，都得使用模型物质，因此，这里首先介绍模型物质，然后再介绍木素在应用红外光谱、紫外光谱及木素的生物合成等方面的研究情况。

（一）木素的模型物

什么是模型物？研究木素为什么要用模型物呢？我们知道木素是复杂的天然产物，我们可以认为它由多种基（或结构基团）组成，那么，为了确定这未知物的基（或结构基团）的结构或其互相联接的键，往往用已知结构的化合物来和它作比较，例如，将木素的光谱与已知结构物的光谱来比较，或将木素与某一试剂的反应行为和已知物与同一试剂的反应行为比较，若比较的结果两者相似，从而即可确定木素具有该已知物的结构。

或反应行为，所用这类低分子的已知物称为模型物质，例如云杉木素中假定有结构基团〔1〕，我们则可采用〔2〕作为它的模型物质。通过一系列模型物质的研究，木素中的基（或结构基团）确定之后，那木素的结构也就明白了，因此，研究木素常使用模型物质。

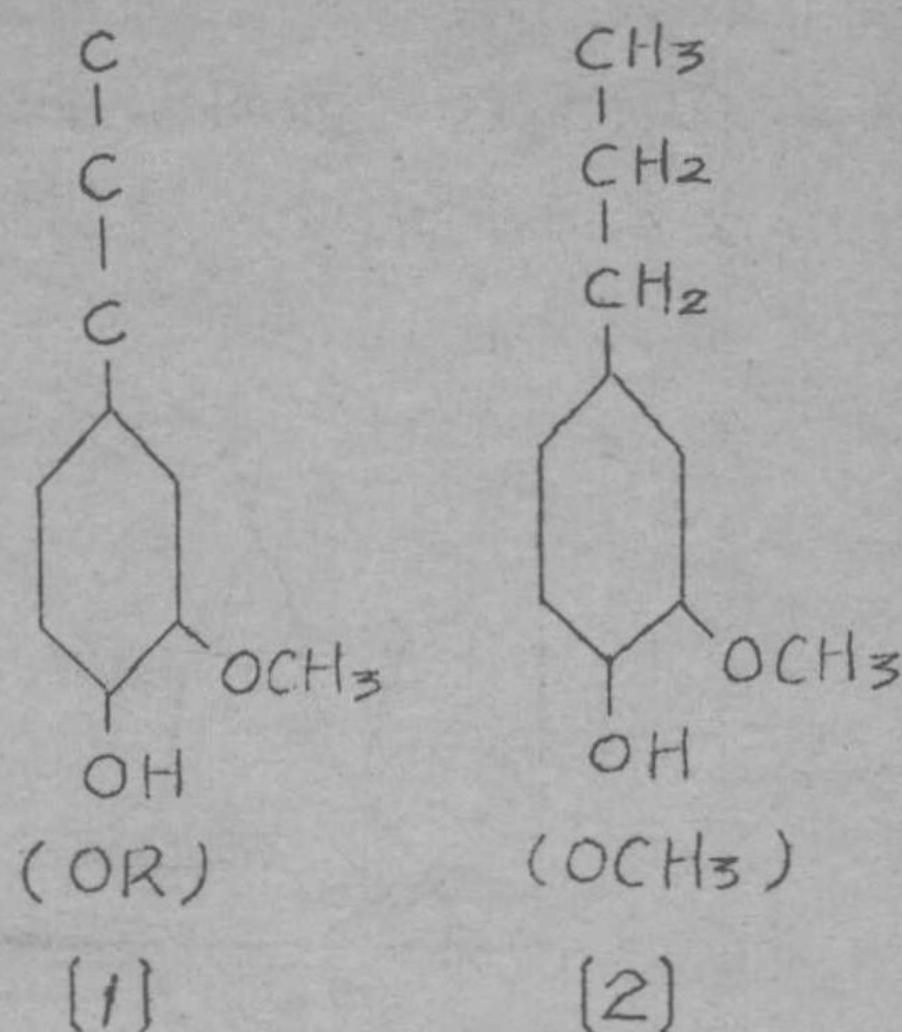


图1 木素的结构基团〔1〕及模型物〔2〕

（二）紫外吸收光谱、红外吸收光谱与木素的研究〔参考文献〕

1. 什么叫吸收光谱？在普通物理中已经学过，在可见光范围以外，存在着波长比可见光的波长较长的红外线和比可见光波长较短的紫外线（如图2），大多数聚合物对紫外线（或红外线）都有选择性的吸收，当紫外线（或红外线）照射到物质（例如木素或木素的模型物）时，一部分为物质所吸收，另

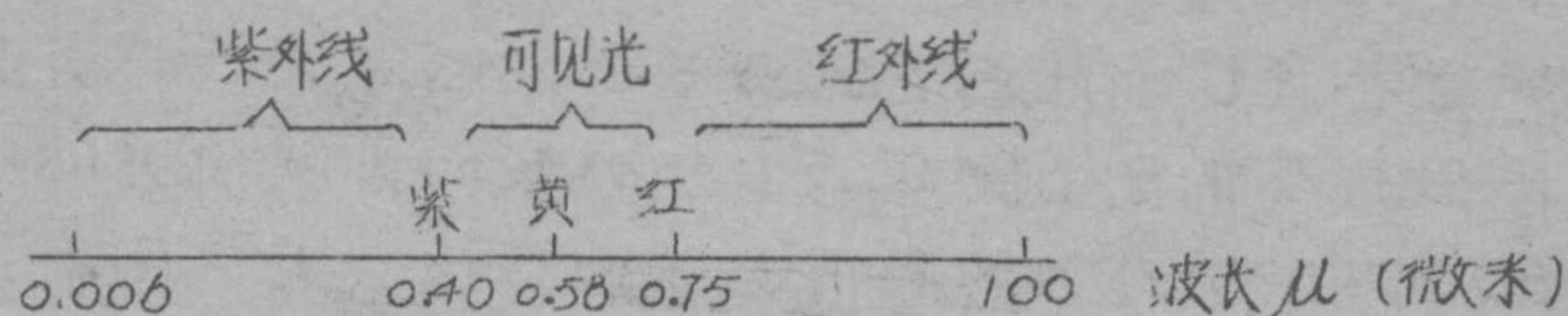


图2 红外线和紫外线的波长范围

一部分则透过物质，经透过后光的强度产生不同的变化，此变化由入射光的强度和透射光的强度比较即可知道，我们通常使用“克分子消光系数”（ ϵ ）来代表一定浓度和吸收层厚度的物质吸收光线的程度，每种物质对光波吸收的程度是随着照射到该物质的光波波长（ λ ）（或频率）的不同而变化的，但对某一特定波长的光有最大的吸收值，为了表示每种物质对光的吸收强度随波长而变化的关系，我们通常用克分子消光系数的

对数 ($\log \epsilon$) 对波长作直角坐标图。此即为吸收光谱 (见图3), 在紫外光范围内, 即为紫外吸收光谱, 在红外光范围内, 即为红外吸收光谱。此外, 也有用百分透过对频率作图表示的。

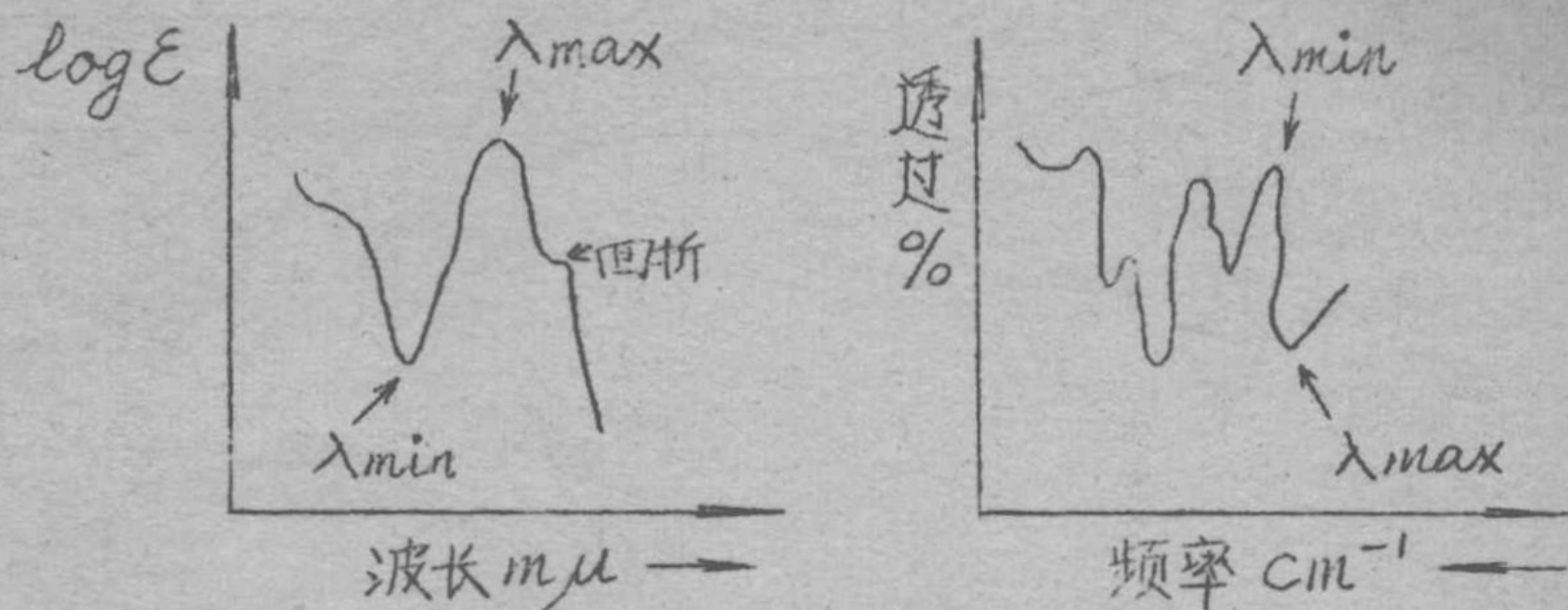


图3 吸收光谱示意图

2. 为什么紫外 (或红外) 吸收光谱可以研究物质的结构呢? 上已讲到, 每种物质对紫外线有选择性的吸收, 也就是说每种物质的官能基都具有一特性吸收波长, 在此波长下吸收值为最大, 例如带有取代物的苯核结构对波长为 $280 \text{ m}\mu$ ($\text{m}\mu$ ——毫微米, 即千分之一微米) 的紫外光有最大的吸收值 (见图4)。当每种已知结构的低分子模型物的特性吸收光谱已确定后, 将所研究的物质 (木素) 的吸收光谱与已确定的低分子物的光谱相比较, 如两者的吸收曲线的形式一样, 即表示两物质中的取代基相同, 例如与上例比较假如所研究的木素对波长为 $280 \text{ m}\mu$ 的紫外光也有最大的吸收值, 则证明木素中具有带取代物的苯核结构 (见图5), 由此, 利用光谱法可以确定许多非常细致的结构 (甚至为数极少的各种基, 只要它们具有明显的结构)。

3. 木素及其模型物的紫外吸收光谱

图4和图5例举了为确定几种针叶木质木素的基本结构而作的该质木素及其木素模型物的紫外吸收光谱, 所用的模型物要选用多种, 由各式各样的图谱比较才能确定所研究物的光谱的特性。图4只是各种模型物中的二种。

如何看这些光谱图呢? 主要要看它的关键的特征 (图3),

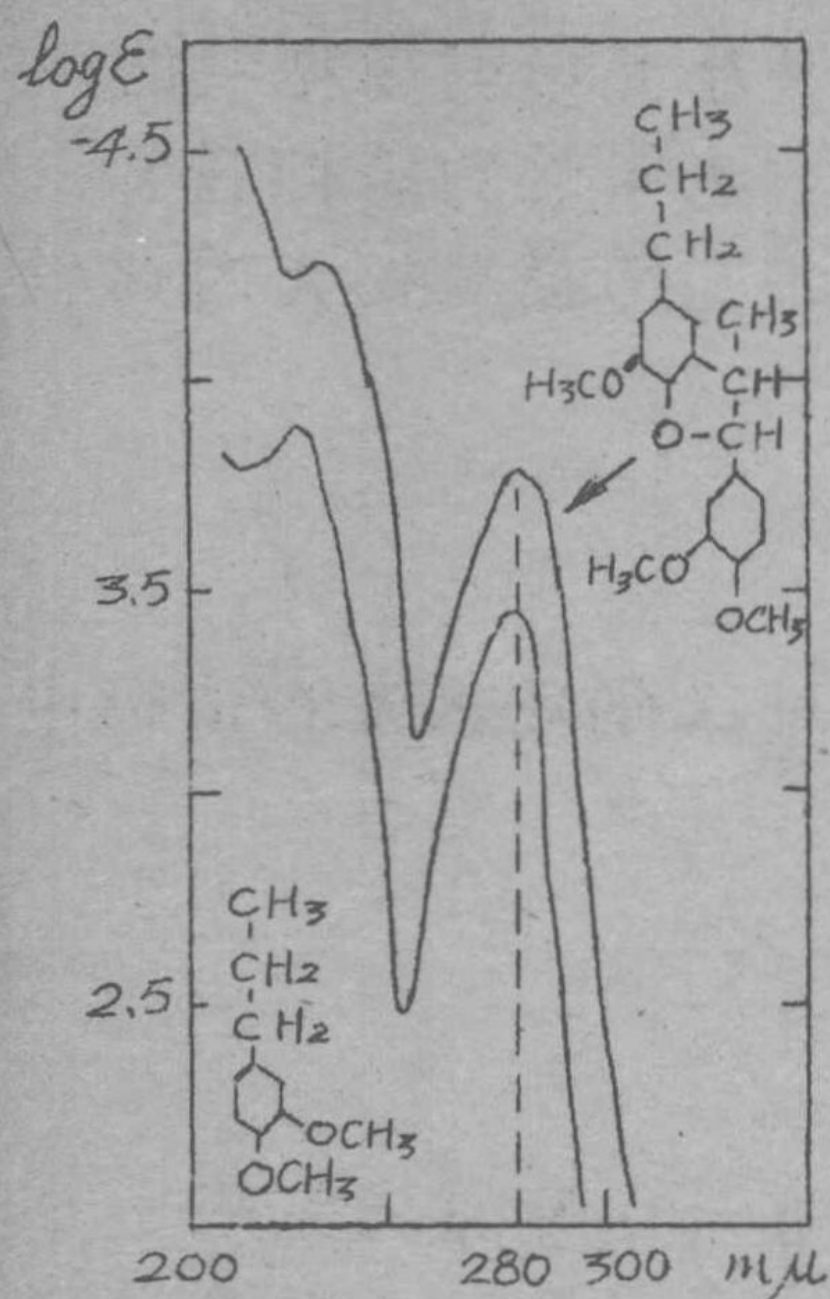


图4 两种木素模型物的紫外吸收光谱
(在绝对乙醇中)

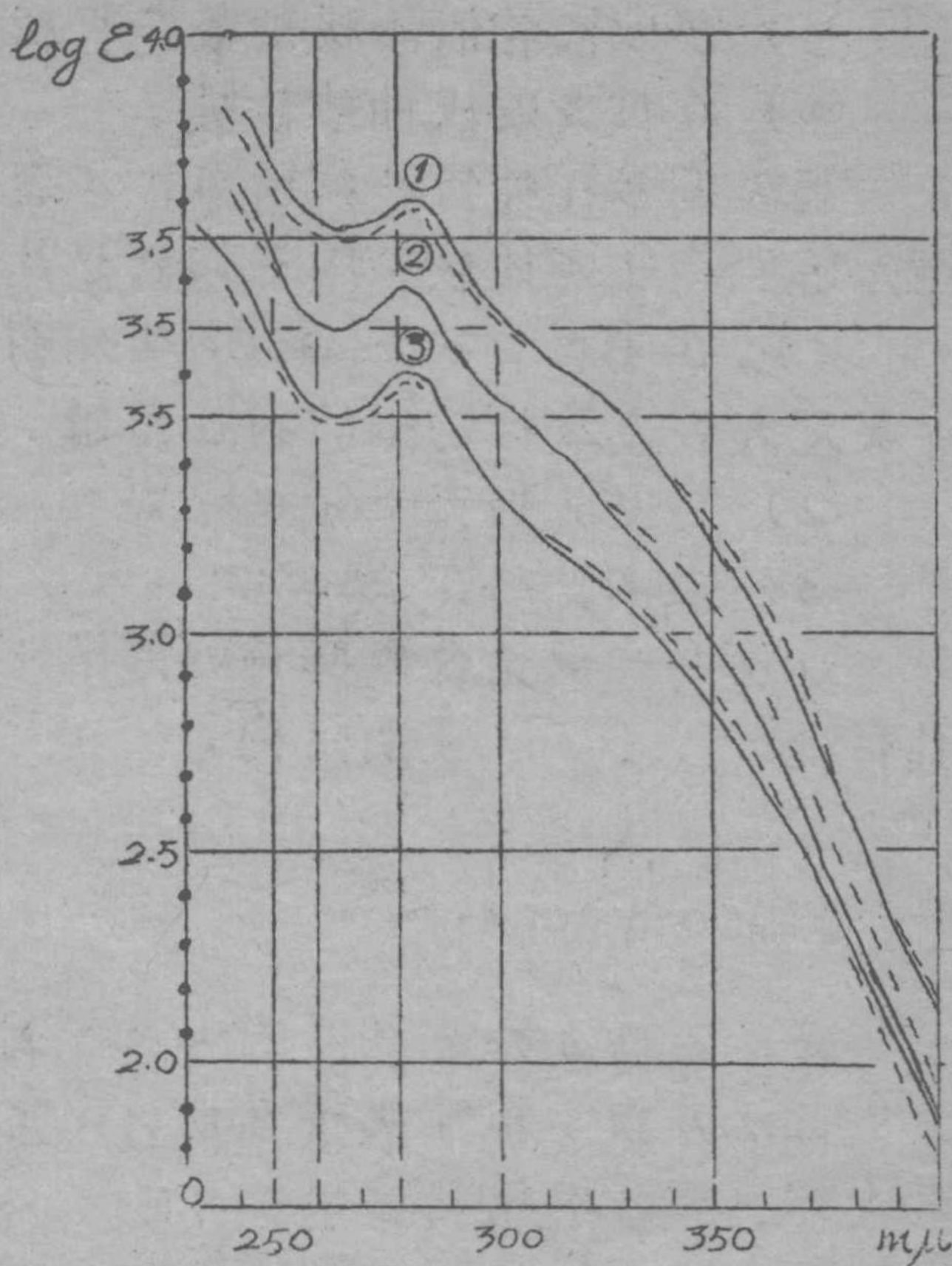


图5 自黑云杉①，蒙古青松②
西方铁杉③与挪威云杉(----)
所得后木木素的紫外吸收光谱。
溶剂：甲基乙二醇-甲醚

即吸收最高点 (λ_{max})、吸收最低点 (λ_{min})、吸收光带 (吸收峰) 以及回折 (曲线中的肩) 等等相适应的波长 (或频率)。就图4木素的模型物而言，把它配合其它同类型的模型物的吸收光谱来比较，根据模型物的已知结构，可以确定有如下特点 (从左向右看)

1) 吸收强度强的光带大致是乙烯光带，在 $220 \sim 230 m\mu$ ，这是苯环的键的特性。

2) 最低点约在 $250 m\mu$ 。

3) 具取代物的苯核的最高点在 $280\text{m}\mu$ 。

4) 在长波波段曲线较陡。

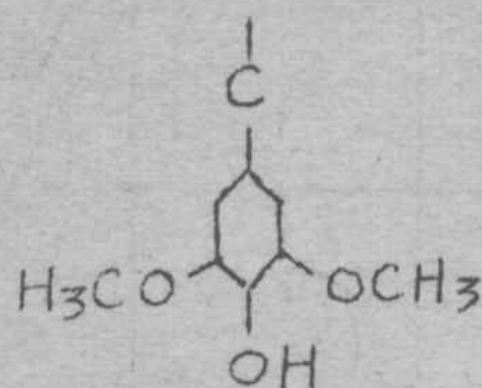
再从图5几种针叶树的店木本素的紫外光谱与模型物的紫外光谱(图4)比较,则可知到这几种店木本素的结构特点:

1) 在波长 $220 \sim 230\text{m}\mu$ 处有光带,与模型物光谱比较,可决定大致是苯核的键的特性光谱。

2) 最低点约在 $260\text{m}\mu$ 。

3) 最高点约在 $280\text{m}\mu$ 。

从以上三点结合模型物的光谱比较可以确定本素的结构中具有



4) 长波曲线不陡,有“肩”表示本素有其它生色基。

图6(见次页)表示云杉店木本素(I),高得率硫酸盐浆本素(II),亚硫酸盐浆本素(III)红外光谱。

这光谱有如下的特性(从左向右看):

$3430 \sim 3440\text{cm}^{-1}$ 光带是羟基,这羟基可以是酚羟基亦可是醇羟基,且是形成了氢键。

$3100 \sim 2800\text{cm}^{-1}$ 光带表明存在各种型的 CH 键,一般认为是侧链上的 $\text{C}-\text{H}$ 。

$2850 \sim 2860\text{cm}^{-1}$ 是甲氧基。

$1700 \sim 1720\text{cm}^{-1}$ 光带在店木本素(I)和本素磺酸(III)是游离的 β -酮基结构,硫酸盐本素(II)是酮基或 COOH 基。

1660cm^{-1} 光带是与苯核共轭的酮基。

1600 和 1500cm^{-1} 光带是芳香族化合物的特性,它来源于苯核上的碳-碳键的特性。

$1420 \sim 1425\text{cm}^{-1}$ 光带是 OCH_3 基中 CH 光带,这光带硬木比软木强。

$1300 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 间光带尚未最后肯定。

从本素红外光谱的吸收光带可以以为本素中存在芳香族环,脂肪族侧键、甲氧基、羟基和少量羰基,红外光谱在确定本素

内各种类型的键方面也起着至要的作用。

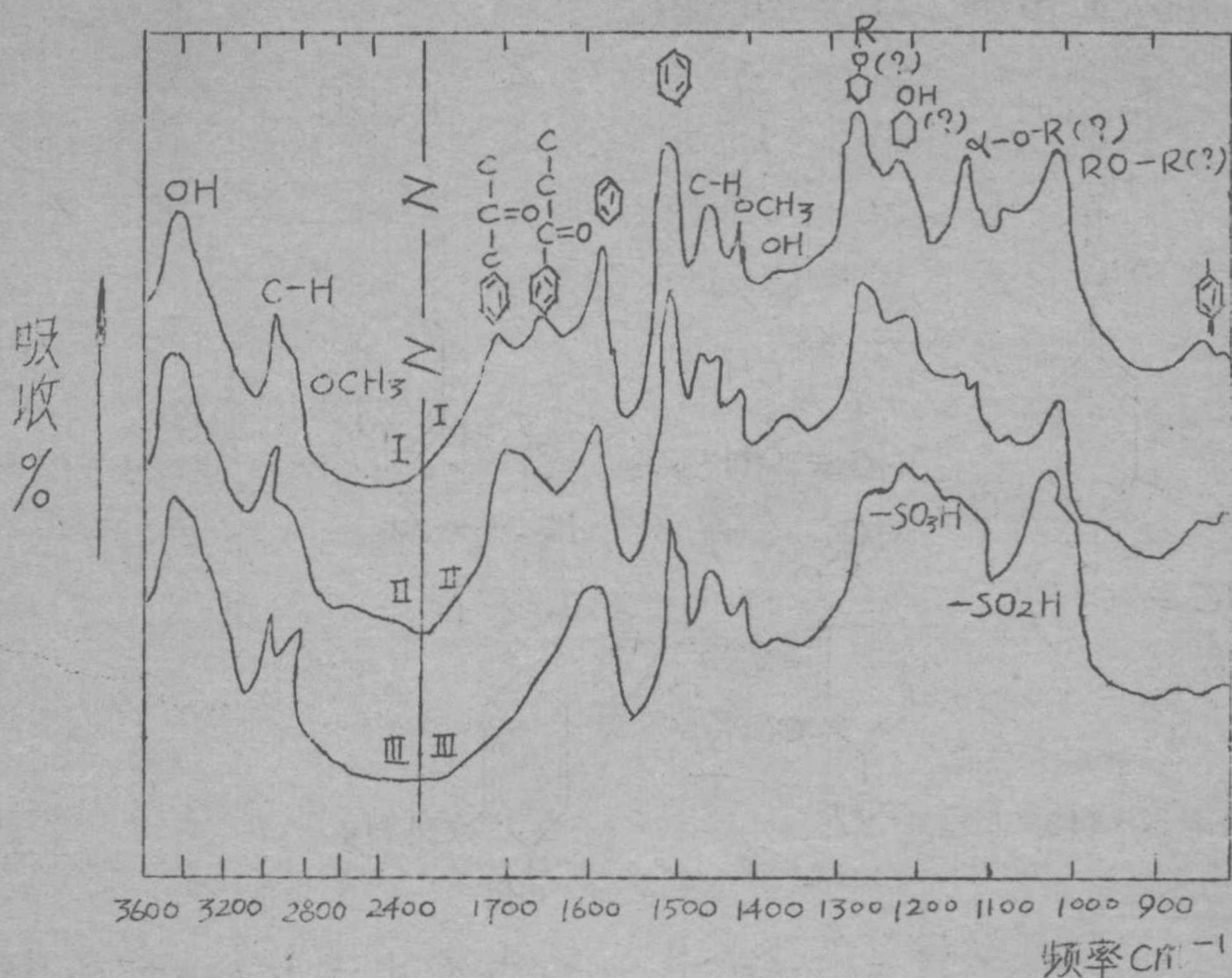


图6 云杉店木木素(I)、高得率硫酸盐浆木素(II)、亚硫酸盐木素(III)的红外光谱

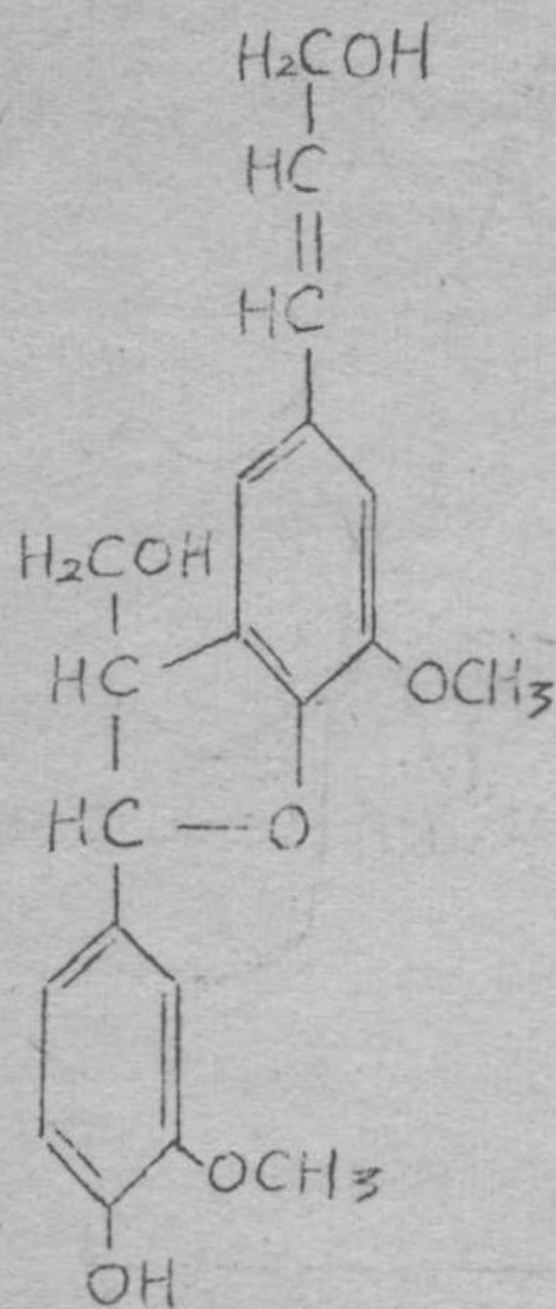
(三) 由木素的生物合成对木素结构的研究

有人用放射性示踪的D-松柏素加入到云杉幼芽中，云杉成长后其放射性可以从其木材木素组分中定量地得到回收，这说明木素的生物起源于松柏素，前已讲到，松柏素是松柏醇与葡萄糖形成的缩合物，存在于木材形成层的汁液中，经过酶的作用，使松柏素化为松柏醇与葡萄糖，而松柏醇经酶素脱氢则化为木素，另外，松柏素可由苯基丙氨酸或 $C_6 \sim C_3$ 的其它酸所形成，因此，在实验室可以按木素形成的途径合成木素：

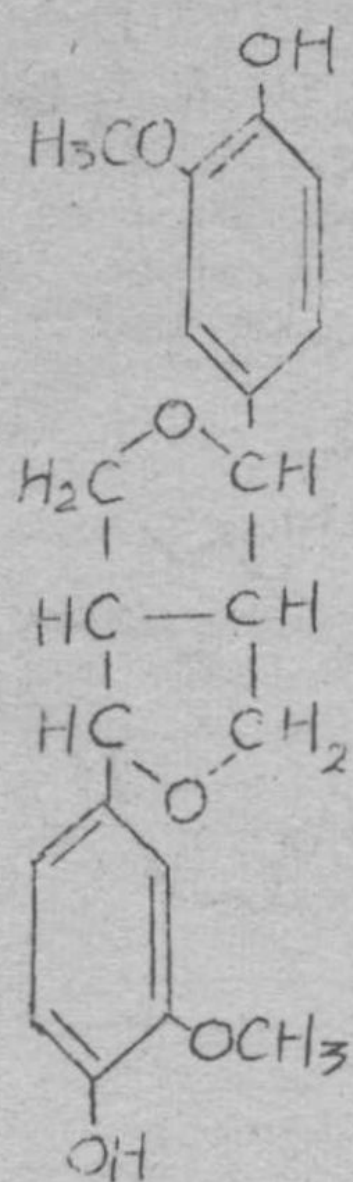


在松柏醇的生物合成中，若提早中止，则呈现出大量的中

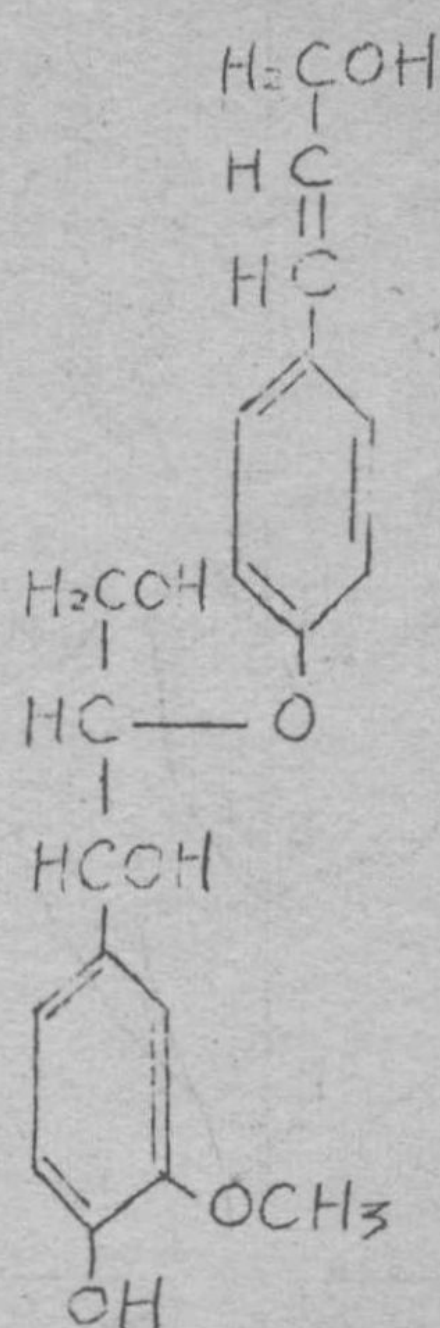
同产物——松柏醇的氧化物，二聚物，三聚物，四聚物等，经分离和确定其结构，至要的举例如下：



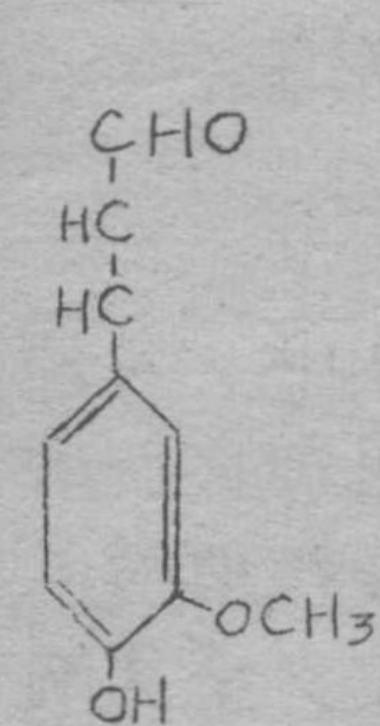
脱氢二松柏醇



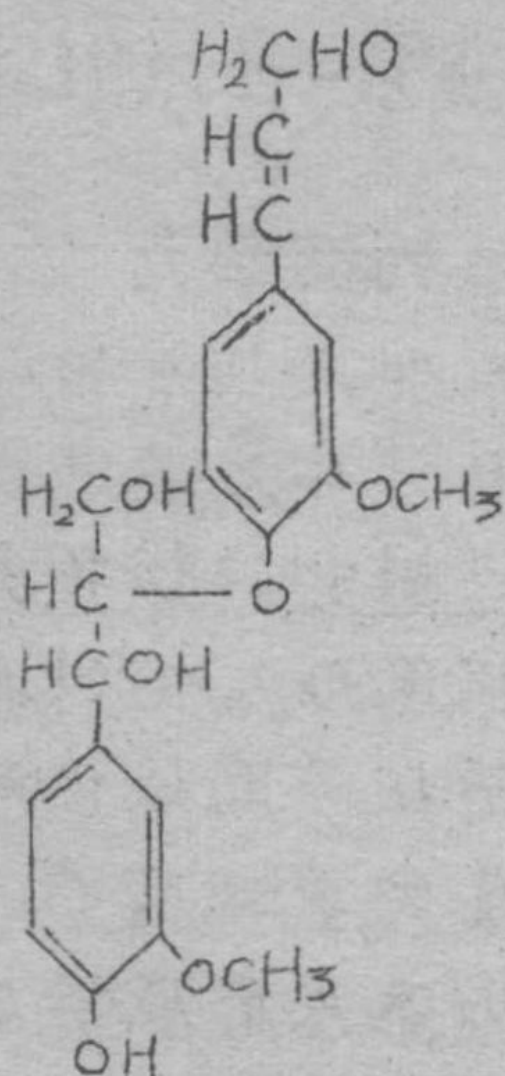
松脂醇



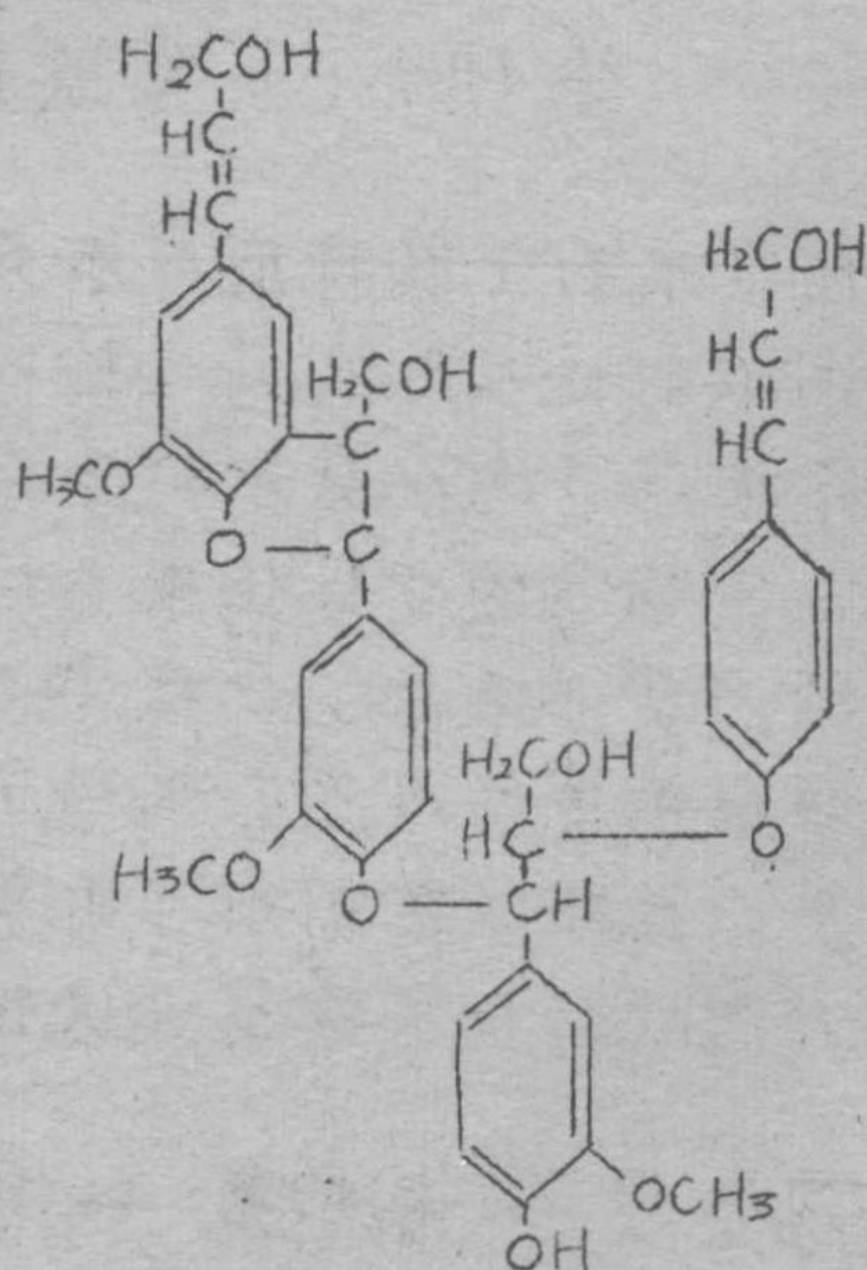
愈疮木基甘油-β-松柏基醚



松柏醛



愈疮木基-甘油-β-松柏醛醚



愈疮木基-甘油-α-脱氢二松柏基-β-松柏基醚

通过木素生物合成的中间产物可以知道云杉木材的木素中自松柏醇通过醚键或 C—C 键构成各种基本结构基团，进一步组成木素的大分子结构，由此，木素的生物合成对证实木素的生物起源，研究木素所含的结构基团及各单元间的联接形式起着至要的作用。

本节自学要求

本节的至要在掌握木素分离中的酸木素、水溶助溶木素和酯木素分离的原理和方法，其它分离方法作一般了解。对于“木素的研究”一段中主要以认识什么是模型物？研究木素为什么要用模型物？至于具体用红外光谱和紫外光谱研究木素的情况及木素在生物合成方面的研究，仅作参考。

本节思考题

1. 分离木素与其天然状态比较有哪些特点？如何使分离木素更接近于天然状态？
2. 硫酸木素、水溶助溶木素、酯木素分离的原理如何？定量和定性分离木素，其分离方法和要求有何不同？
3. 试述红外光谱和紫外光谱研究木素结构的原理

第三节 木素的结构

一. 木素为苯丙烷单元构成的高分子聚合物的概念

由于木素结构的复杂性和不稳定性，使得在其结构研究上存在较大的困难，然而，由于生产的发展，促使人们在本素结构与性质的探求上开展了广泛的工作，正象恩格斯所指出：“社会一旦有技术上的需要，则这种需要就会比十所大学更能把科学推向前进”。目前，在本素的结构研究上取得了可喜的进步。例如，成功地应用了木素模型物与分离木素进行各种化学反应，紫外光谱和红外光谱的研究，确定了木素的基本结构基团，又如采用木素的生物合成方法，也就是按照木素在植物生长过程中形成的途径，进行人工合成的研究，对本素结构的认识取得

有价值的成果，通过对木素采用的各种化学与物理方面的研究方法所得的结果，目前对木素大分子结构有了一些基本的了解，基本上确证了木素是由若干苯基丙烷单元（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_3$ ）构成的高分子聚合物，例如，云杉原木木素就是由相当于 70 个结构单元（即聚合度约为 70）、分子量为 11000 的大分子所构成，现例举一个云杉木素结构的示意图（图 7）表示如下：

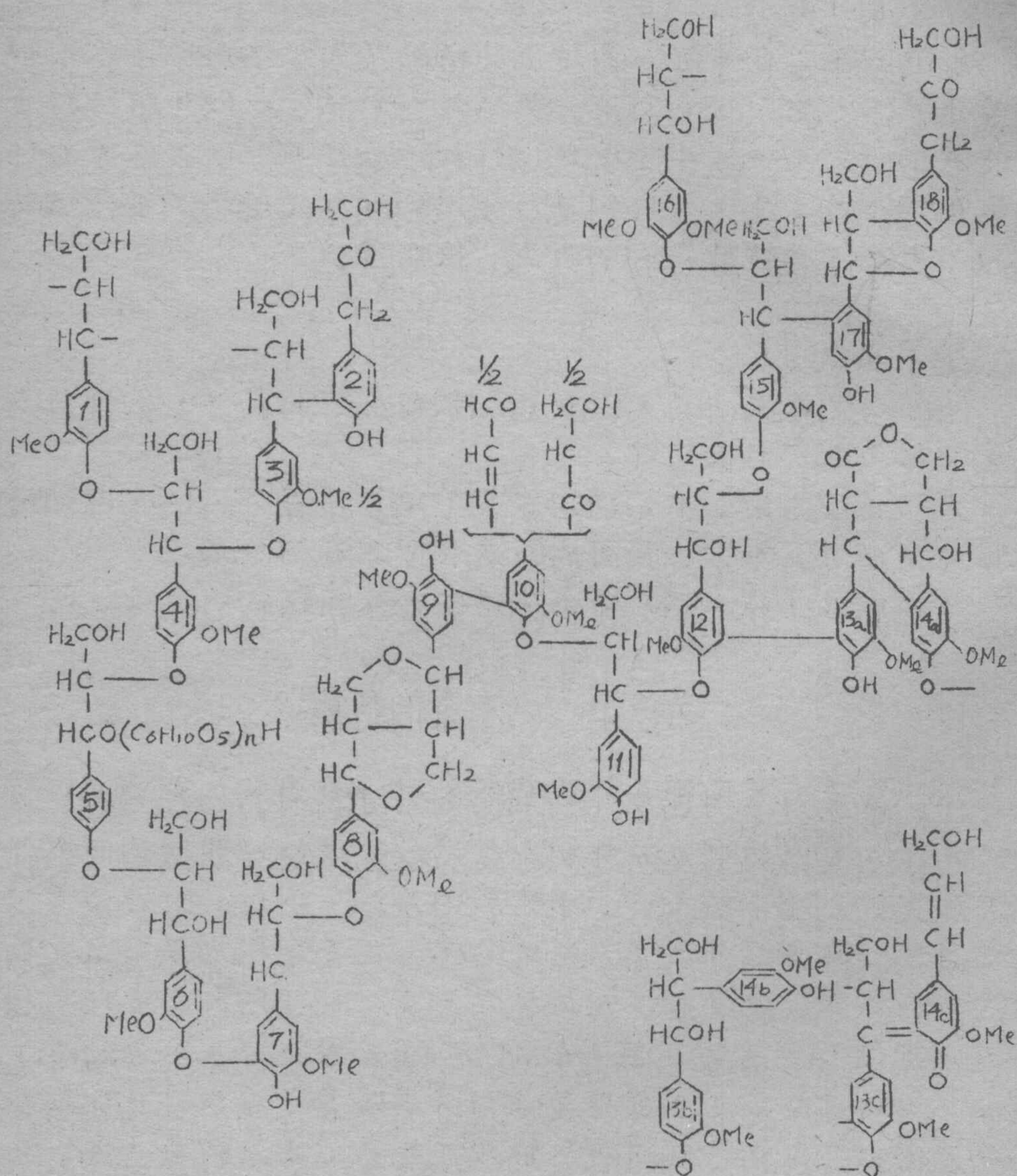


图 7 云杉木素结构示意图

由于木素结构的庞大，非常复杂，目前还不能画出严格的木素结构式，图7所示的也并非木素真正的结构，它仅为一个结构的示意图，对这样的^图不用我们死记硬背，主要通过它去确立木素是由苯基丙烷单元以各种联结方式构成大分子聚合物的概念，认识木素中的官能基，苯丙烷单元的特性及其联结的形式，为掌握在生产过程中木素的各种结构基团，如何进行有关的化学反应打下基础。下面，对木素大分子的结构分别进一步作介绍：

二、木素的苯丙烷 ($C_6 \sim C_3$) 单元

木素由苯丙烷单元所构成已为大量实验所证实，最简单的例如木素的氢解：

用槭树（阔叶木）的木素在催化下进行氢化，此法可使芳香核保持完全无损，氢解后分离出如下几种化合物（图8）：

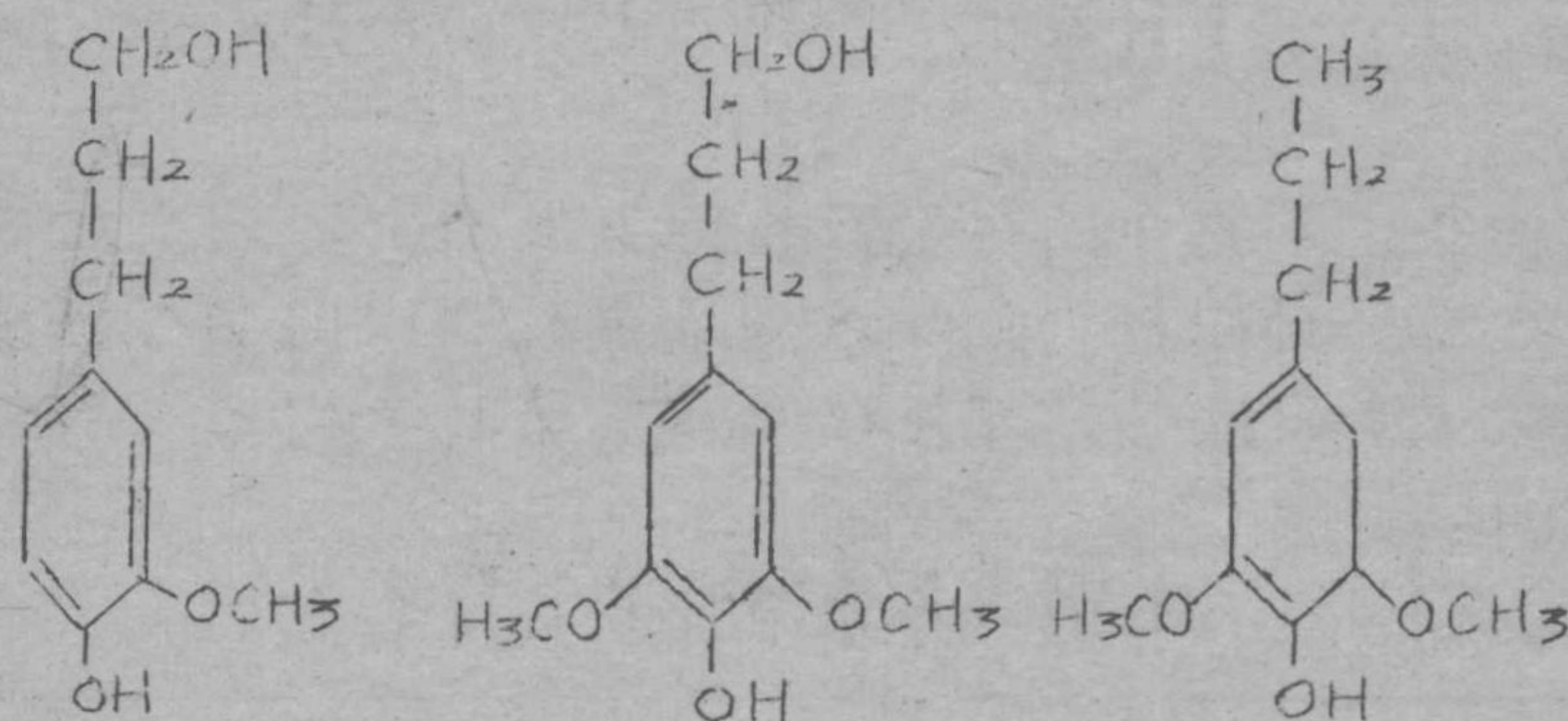
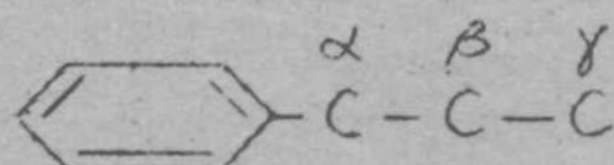


图8 从木素分离出的苯丙烷降解产物

从这些降解产物的获得，证明了木素本身由苯丙烷单元所构成。

在木素的苯丙烷单元的侧链上，存在三个碳原子的侧链，接近苯核的碳原子叫做 α -碳原子，其它依次为 β -碳原子， γ -碳原子。

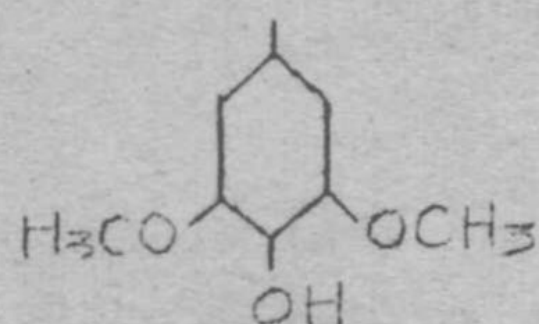


苯丙烷单元

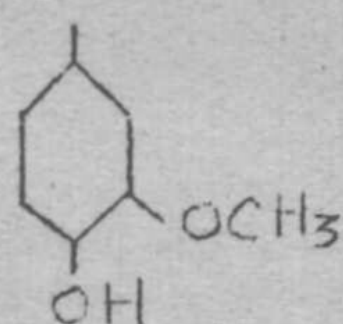
木素苯丙烷单元的苯环，存在不同类型的几种主要基团，这可由下面木素的颜色反应显示出来：

用1%高锰酸钾溶液将木素化组织处理5分钟，用水洗涤，用稀盐酸润湿，经这样处理后，阔叶木中的木素显示红色，而针叶木则呈不明显的黄色。

此反应显示了针叶木，阔叶木木素在结构上，性质上的差别，对这反应的不同，有人解释认为阔叶木木素含有4-羟基-3,5-二甲氧基苯基（紫丁香基），所有就得到特有的红色，而针叶木没有（或很少）这样的基团，它含的是愈创木基，呈现黄色。



紫丁香基



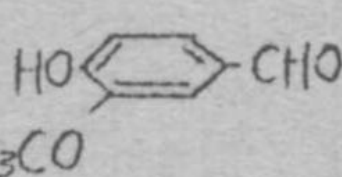
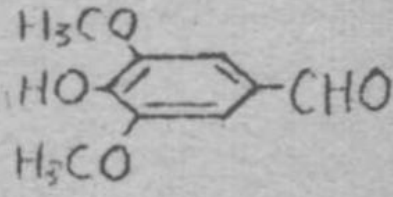
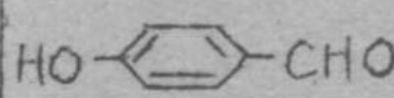
愈创木基



对羟基苯基

此外，木素中尚存在或多或少的对羟基苯基，这三种类型的结构基团在针叶木、阔叶木和草类原料中的相对含量是各不相同的，从木素的硝基苯氧化反应，产物之得率（表2）可以得到证明：

表2 木素氧化产物得率表

木素种类	香草醛 	丁香醛 	对羟基苯甲醛 
松，天然木素	19.5%	—	3.5%
松，酵素水解木素	18.7%	—	2.4%
桦，天然木素	18.6%	1.7%	>0.5%
桦，酵素水解木素	19.1%	2.0%	>0.5%
蔗渣，天然木素	17.8%	13.3%	9.8%
蔗渣，酵素水解木素	17.3%	12.9%	10.2%