

G A O C H U N M U Z H I S U T I Q U Y U R E S U G A I X I N G

高纯木质素 提取与热塑改性

罗学刚 主编



化学工业出版社

木质素是一种来源十分丰富的热塑性天然高分子材料,具有极其广泛的利用价值。本书集中反映了作者多年来在高纯木质素提取和应用领域的研究成果,内容涉及高纯木质素的分离、提取、改性、表征以及木质素在热塑性材料、地膜材料、发泡材料、木质素保墒剂、木质素共混材料降解等方面的应用研究。

本书可供从事生物物质转化、天然大分子的改性与深加工、环境友好材料研究的科研人员、工程技术人员、管理人员参考,亦可作高年级本科和研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高纯木质素提取与热塑改性/罗学刚主编. —北京:化学工业出版社, 2008.1

ISBN 978-7-122-02073-4

I. 高… II. 罗… III. ①高纯物质:木质素-提取②高纯物质:木质素-应用-热塑性-改性 IV. 0636.2 TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 015251 号

责任编辑:王 丽 路金辉

装帧设计:韩 飞

责任校对:徐贞珍

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张16¼ 字数265千字 2008年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

生物质遍布世界各地，其资源数量庞大，形式繁多，地球上每年植物的生产量就相当于目前人类消耗矿物能的 20 倍，或相当于世界现有人口食物能量的 160 倍。生物质转化是国际生物质产业发展的重要方向，石化资源的枯竭、污染促进了生物质高分子材料的发展。美国能源部估计来自生物质可再生资源材料在 2020 年将达到 10%，2050 年将达到 50%。许多国家的政府对其发展予以热情关注和政策扶植，促进合成高分子聚合物原料从面临枯竭的石化资源向可再生生物质资源转换，生物质基高分子新材料的研发十分活跃。我国对生物质基高分子新材料的研究开发给予了大力的支持，国家“八五”计划～“十一五”计划及国家中长期科学和技术发展规划（2006～2020 年）均将其列为重点科技攻关项目，已开发生产了数种生物质基高分子新材料。

木质素与纤维素和半纤维素是构成植物骨架的主要成分，是植物体次生代谢合成的一种天然有机高分子物质。估计全世界每年由植物生长可产生 1500 亿吨木质素。木质素是苯丙烷单体的无定形高聚物。工业木质素是一种宽分子量分布的热塑性天然大分子材料，无稳定的玻璃化温度。木质素由于其结构复杂，生物降解难，是造纸工业主要的有机污染物，若不加以充分利用，就会造成大量的资源浪费和严重的环境污染。工业木质素由于发生了缩合或降解，成分复杂，分子量分布从几百到几万；黏度低，分散度高，溶于水，加工性能差，几乎没有热塑性能，这些特性限制了工业木质素产品的开发利用。目前在我国造纸废液可回收的木质素约 1000 多万吨，大部分随造纸废水排放，污染环境，回收的一部分除直接燃烧处理外，工业木质素产品（主要是木质素磺酸盐）年产量不到 50 万吨，除部分直接用作混凝土减水剂外，大量宝贵的木质素资源研究开发效果很差。由于木质素结构复杂、分子量分布范围较宽，以其为原料的新材料关键技术和新产品研发主要存在以下问题。

① 熔融塑化加工困难 由于木质素存在分子内和分子间的各种相互作用,从而可以形成晶态、非晶态、取向态、液晶态、多相态和织态等聚集态结构。木质素分子含有大量的羟基和其他极性基团,很容易形成分子内和分子间氢键,从而引起分子链堆积,并阻碍其链段和分子链运动。因此,其玻璃化温度和熔融温度十分高,以至在达到它们之前,木质素就已经热分解了,其耐热性较合成高分子材料要高,且不能直接用于熔融加工。这些性质限制了木质素的热塑改性、工程化加工和应用开发。

② 共混、共聚相容性差 木质素基高分子材料相容性差,使得木质素在高分子材料中仅充当增强剂或填充剂,填充率较低,木质素含量约20%~50%。这对于数量巨大的木质素资源来说利用意义不大。因此,对木质素进行改性可以提高其应用价值,其中共混、共聚改性可以充分利用木质素,通过较简单的方法得到更好或更独特的新材料。

③ 工程化、产业化技术水平低 近年来,木质素基高分子材料及产品的研究和开发虽有一定的突破,在可控性、降解性、实用性等方面均取得了较好的进展。目前有些产品已进入实用化阶段,为解决日趋枯竭的石油资源问题及环境污染问题发挥了一定作用,其前景十分广阔。但至今大规模工程化、产业化推广应用的技术和产品较少,与日益剧增的巨大市场需要量相差甚远。特别是木质素基高分子材料的制备往往需要特殊的热塑改性、共混、共聚和成型加工设备和工艺,导致产品价格过高,降低了木质素基高分子新材料和产品的竞争性。

本书集中反映了笔者多年来在木质素应用研究的最新成果和数据,主要涉及高纯木质素的分离、提取、改性、表征,以及木质素在热塑材料、地膜材料、发泡材料、木质素保墒剂、木质素共混材料降解等方面的研究内容。这些研究得到国家863计划项目(2002AA322050)的资助,研究生黎先发、周建、林海燕、廖俊和、李万利、陶杨、郭京波、孙波、朱莉等参加了部分研究工作并做出了积极贡献。

全书主编为西南科技大学罗学刚教授,主要编写人员有:罗学刚(第1章,第2章,其他章节部分内容),李万利、廖俊和、郭京波、朱莉(第3章),林海燕(第4章),黎先发(第5章),陶杨(第6章),周建(第7章),孙波(第8章)。黎先发完成了全书统稿,罗学刚对全书进行了审校。

生物质转化技术和产品发展迅猛，由于作者学识和经验有限，时间仓促，疏漏之处在所难免，恳请同行专家和读者批评指正。

作者

2007 年 9 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 木质素的分类	4
1.3 木质素的分布与结构	5
1.4 木质素的物理性质	11
1.5 木质素的化学性质	13
1.6 木质素降解	16
参考文献	22
第 2 章 木质素提取与应用研究进展	24
2.1 木质素提取研究进展	24
2.2 木质素在高分子材料领域的应用	31
2.3 木质素在化工领域的应用	36
2.4 木质素在农业领域的应用	38
参考文献	43
第 3 章 高纯木质素的分离、提取及表征	48
3.1 引言	48
3.2 高纯木质素分离的基础研究	48
3.3 有机溶剂循环法分离高纯木质素	55
3.4 木质素磺酸盐高效脱磺技术应用研究	67
3.5 小结	79
参考文献	80
第 4 章 木质素的热塑改性	82
4.1 引言	82

4.2	木质素分子量与玻璃化温度的关系	84
4.3	木质素溶胶流变特性	87
4.4	木质素热塑性材料的熔融塑化性能	93
4.5	木质素热塑性材料的流变特性及光谱学分析	126
4.6	小结	137
	参考文献	139
第5章	木质素热塑成膜	140
5.1	引言	140
5.2	木质素/LDPE、木质素/EVA 热塑成膜的制备	140
5.3	木质素吹塑膜的性能分析	141
5.4	小结	162
	参考文献	164
第6章	木质素基保墒剂	165
6.1	引言	165
6.2	木质素基保墒剂的成膜性	166
6.3	木质素基保墒剂成膜性正交试验	172
6.4	木质素基保墒剂膜的结构表征	179
6.5	木质素基保墒剂应用特性的研究	183
6.6	小结	189
	参考文献	190
第7章	木质素发泡材料	191
7.1	引言	191
7.2	木质素热塑发泡基础研究	193
7.3	木质素热塑发泡工艺及应用特性研究	213
7.4	木质素型聚氨酯发泡材料	226
7.5	小结	237
	参考文献	238
第8章	木质素共混材料的降解	239
8.1	引言	239

8.2 国内外降解塑料生物可降解标准的对比分析	240
8.3 木质素复合膜的降解性评价	248
8.4 木质素保墒剂的降解性评价	254
8.5 木质素基发泡材料的降解性评价	256
8.6 小结	257
参考文献	258

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

木质素 (Lignin) 是植物体次生代谢合成的一种天然有机高分子物质, 它与纤维素 (Cellulose)、半纤维素 (Hemicellulose) 构成植物骨架的主要成分。由木质素、纤维素和半纤维素组装成的超分子体系如图 1-1 所示。木质素最早在 1838 年由法国农学家 P. Payen 发现, 后来 F. Schulze 分离出了这种化合物, 并称之为 “Lignin”, 中文译为木质素 (简称木素)。在电子显微镜中看到的木质素形状为球形或块状, 如图 1-2。

木质素在自然界存在的数量很大, 据估计, 每年全世界由植物可生长 1500 亿吨木质素^[2,3], 而且总是与纤维素伴生。人类利用纤维素已有几千年的历史, 但真正对木质素开始研究还是 1930 年以后的事, 至今仍然没有很好的利用方式, 大自然提供给人类的大宗资源被白白地浪费掉了。

天然纤维加工 (如制浆造纸) 的主要技术过程就是脱除木质纤维原料中的木质素, 传统的制浆造纸工艺多利用碱法或亚硫酸盐法, 废弃的蒸煮液和漂白废液里含有大量的木质素及其他有毒的化学成分。制浆造纸主要副产物之一的木质素磺酸盐是一类宽分子量分布的大分子有机材料, 无稳定的玻璃化温度。木质素磺酸盐由于其结构复杂, 生物降解难, 是造纸工业主要的有机污染物, 若不加以充分利用, 流入江河湖泊中, 造成大量的资源浪费和严重的环境污染。传统的工业木质素产品由于发生了缩合或降解, 成分复杂, 相对分子质量分布从几百到几万, 黏度低, 分散度高, 溶于水, 加工性能差, 几乎没有热塑性能, 这些特性限制了传统工业木质素产品的开发利用。一般制浆造纸木质纤维素原料中含木质素 15%~25%, 在我国仅制浆造纸可利用的木质素约 1000 多万吨, 过去大部分随造纸废水排放污染环境, 而现在普遍采用碱回收利用技术, 绝大部分除直接燃烧处理外, 传统工业木质素产品 (主要是木质素磺酸盐) 年产量不到 50 万

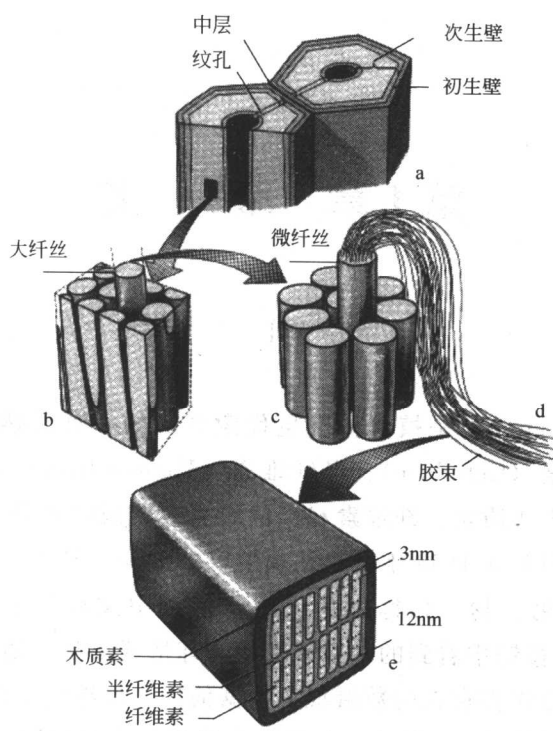


图 1-1 由木质素、纤维素和半纤维素组装成的超分子体系^[1]

a—显示木质植物的初生壁、次生壁、中层的细胞壁剖面；b—通过次生壁的具有原纤维的剖面；c—微纤维束；d—胶束；e—由木质素包裹纤维素、半纤维素构成的一个胶束

吨，除部分直接用作混凝土减水剂外，大量宝贵的木质素资源研究开发效果很差。

当前，国际造纸业已实现少污染、低污染的技术飞跃。我国在 20 世纪 90 年代通过实施“集中制浆，分散造纸”的战略措施，关闭万余家年产不足 10 万吨以下的中小制浆造纸厂，引进国际先进的清洁生产技术和装备，完成了由传统制浆造纸工业向现代造纸工业的转变。随着制浆技术、造纸废液回收处理技术、木质素分离和改性技术的进步，纯度高、分子量大、难溶于水而溶于有机溶剂的木质素工业产品将大量进入研究开发领域。

存在于植物细胞中未经分离的木质素是原本木质素，它是一种白色或接近无色的物质，分子量可达到几十万，不溶于任何溶剂。分离的木质素

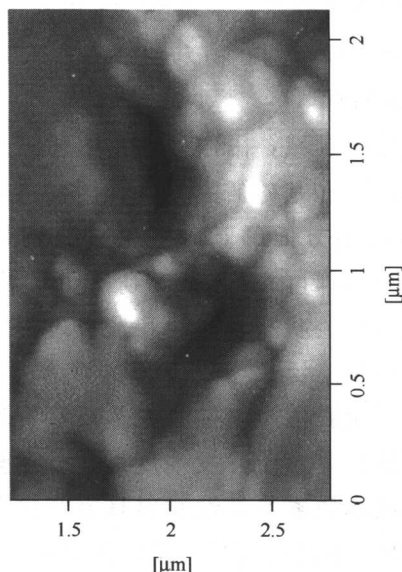


图 1-2 竹木质素电子显微镜照片

因为发生了缩合或降解，分子量要低得多，一般是几百到数万，可分为可溶性木质素和不溶性木质素。木质素的相对密度为 $1.35 \sim 1.50$ ^[4]。木质素结构中没有不对称碳，所以没有光学活性。原本木质素和部分分离木质素是热塑性高分子物质，无稳定的熔点，具有较高的玻璃态转化温度。木质素的主要特征为低黏度，其特征黏度仅为高聚糖的 $1/40$ ，为合成线性高聚物的 $1/4$ ，分子形状处于 Einstein 球和紧密卷曲体之间^[5]。木质素的分子结构中存在芳香基、酚羟基、醇羟基、羰基、甲氧基、羧基、共轭双键等活性基团，正是由于木质素分子结构中存在这些活性基团，它可以进行氧化、还原、水解、醇解、酸解、光解、生物降解、酰化、磺化、烷基化、卤化、硝化、缩聚或接枝共聚等化学反应^[6,7]。

木质素是无定形的热塑性高聚物，具有玻璃态转化性质，在玻璃化温度以下，木质素呈玻璃固态；在玻璃化温度以上，分子链发生运动，木质素软化变黏。木质素的玻璃化性质是自然界除微生物发酵合成的天然聚酯外，在天然大分子资源中极少同时具有热塑性和玻璃化性质的材料之一，这是木质素与淀粉、纤维素、壳聚糖基等其他天然大分子的显著区别。同时，木质素在环境中特别是在土壤中降解也是形成土壤腐殖质的核心物质，是土壤肥力的重要物质基础。据 Tien^[8]、Kirk^[9] 和 Glenn^[10] 等人的研

究,木质素及其衍生物在黄孢原毛平革菌、木质素过氧化物酶、漆酶等和活性氧作用下,最终分解代谢的产物为水和 CO_2 ,以其为原料开发的新产品具有优良的环境友好特性。

目前,在天然大分子领域,国内外关于木质素的专利有数百个,国外非常注重木质素的应用和基础研究,而我国在高纯度木质素分离研究和木质素热塑性材料应用方面的基础理论研究还基本上处于空白。笔者^[11~13]在国家 863 计划项目的支持下,研究开发出环境友好的天然木质素热塑性材料,在挤塑、吹塑、注塑和发泡过程中具有优良的高温拉伸性能和力学性能,可以广泛用于化工、农膜、机电、建材、包装和环保等加工领域。充分利用我国丰富宝贵的木质素资源,开展高纯木质素的提取与产业化应用研究,对于开发纯度高、分子量大、热塑性好,热成型产品强度高的高纯木质素热塑性材料具有重要的意义。

为使读者对木质素基本性质有进一步的认识和了解,下面就前人对木质素的分类、结构、分离与提取、理化性质和降解等方面的研究成果进行简要介绍。

1.2 木质素的分类

长期以来,研究者们习惯把植物中的木质素分为针叶材木质素、阔叶材木质素和禾本科木质素(有时也称为禾草类木质素),并且一直沿用至今。这种分类法虽能反映大多数的针叶材、阔叶材和禾本科的木质素结构,但由于未考虑到双子叶植物草本木质素以及针叶材、阔叶材中少数树种木质素结构的特殊性,不能算作一种严格的和满意的分类方法。

Gibbs^[14]将植物中木质素按其结构分为两大类,即愈创木基木质素和愈创木基-紫丁香基木质素,简称为 G 木质素和 GS 木质素。

愈创木基木质素主要是由松柏醇脱氢聚合而成,其结构均一。这类木质素呈现负的 Mäule 反应。硝基苯氧化仅生成极少量的紫丁香醛,一般小于 1.5%,对羟基苯甲醛量在 5%左右。大多数针叶材都属于愈创木基木质素,但也有少数例外,如罗汉松属中的一些树种具有愈创木基-紫丁香基型木质素的结构特征。

愈创木基-紫丁香基型木质素是由松柏醇和芥子醇脱氢共聚而成,呈正 Mäule 反应。硝基苯氧化产生大量的紫丁香醛。大部分温带阔叶材及

禾本科木质素都属于这一类型。温带阔叶材木质素硝基苯氧化产物中紫丁香醛占20%~60%，对羟基苯甲醛含量极少，但也有例外的情况，如刺桐和重阳木的木质素具有愈创木基木质素的特征。热带阔叶材木质素介于G木质素与GS木质素之间，更接近于G木质素。禾本科木质素的硝基苯氧化产物中紫丁香醛的平均量低于阔叶材，而对羟基苯甲醛的含量较高。

Nimz根据木质素的C-13核磁共振波谱的研究结果，认为禾本科木质素中有较多量呈醚键连接的对羟基苯丙烷单元，故把它分类为GSH木质素。受压木的木质素中含有比正常的针叶材高数倍的对羟基苯丙烷单元分类为GH木质素。

1.3 木质素的分布与结构

木质素分子结构复杂，是最难认识和利用的天然高分子之一。一百多年来许多科学工作者通过各种手段和方法对木质素的化学结构进行了大量的研究表征，但至今还不清楚木质素结构的全部细节。

1.3.1 木质素的分布

木质素的分布可从在植物中的整体分布和在不同细胞中的分布两方面来进行分析^[2~6]。

(1) 木质素在植物中的整体分布

木质素在植物中的分布是不均匀的。随着植物种类、植株年龄、取样部位的不同，木质素的含量和组成都有差别。针叶材木质素含量高于阔叶材和禾本科植物，不同树种间木质素含量的差别也很大。热带阔叶材中木质素含量与针叶材接近。同株植物中木质素的含量从上部到下部逐渐增加。相同的高度，一般是心材部分木质素的含量高于边材。同一年轮层中早材和晚材的木质素含量也有差别。针叶材的应压木中木质素含量明显增加。

除含量上差别外，树木各部位木质素的组成也有变化。如阔叶材成熟的木质素部比初生木质素部紫丁香基含量高，心材部分木质素紫丁香基丙烷含量高于边材，根部木材的木质素愈创木基丙烷含量增加。针叶材的树皮木质素含有较多的对羟基苯丙烷，阔叶材树皮木质素的愈创木基丙烷含量比木材高。

(2) 各类细胞中木质素的组成与分布

木材中木质素的分布情况可以对高锰酸钾选择性染色后再用电子显微镜观察,也可用棕腐菌或氢氟酸除去高聚糖而留下木质素骨架进行研究。但上述方法都不能定量测定木质素在细胞中的分布。1954年, Lange^[2]首先用紫外显微镜研究了木质素分布情况。1969年, Goring^[3]等人改进了此研究方法,制备木材的超薄横切面进行研究,确定了木质素在细胞中的分布的定量研究法。近几年来, Saka^[4~6]等在水相介质(CHCl_3)中将木质素溴化,再用扫描电镜和能量分析仪测定木材中各形态区域溴的浓度,根据从溴的相对量间接测定细胞不同部位木质素的组成和分布,以此法研究了针叶材和阔叶材各形态区域,各类细胞及细胞不同部位的木质素组成和分布。

紫外显微镜对黑云杉和花旗松中木质素分布的研究表明,木材中大部分的木质素是存在于次生壁而不是分布于胞间层。虽然针叶材管胞次生壁的木质素浓度比胞间层低得多,但由于次生壁所占的组织容积比胞间层大得多,因而70%以上的木质素分布于次生壁中。进一步的研究表明,在次生壁 S_2 层木质素的浓度最低, S_1 层次之, S_3 层浓度最高。木射线细胞约占木质部质量的5%,其木质素浓度较高,约为0.40g/g。

应压木中的一般情况与正常材相似,但其木质素浓度较正常材高。应压木中 S_2 层中有一层木质化的 $S_2(L)$ 层,其木质素浓度与胞间层相近。应压木中细胞角处的胞间层无木质素存在,这是与正常材不同之处。

阔叶材木质素是由愈创木基丙烷和紫丁香基丙烷两种结构单元所构成的。阔叶材不同形态区域的木质素中这两种结构单元的比例也不相同。研究结果表明:木纤维次生壁的木质素主要是由紫丁香基丙烷组成的,而导管单元次生壁的木质素主要是由愈创木基丙烷构成的。射线薄壁细胞的木质素用紫外显微镜法测得是由紫丁香基构成的,而扫描电镜与能量分析仪测定的结果为紫丁香基和愈创木基各半。此外,两种方法测得的胞间层细胞角隅的木质素组成也有差别。

木纤维和导管单元次生壁各层木质素均匀分布。但导管单元中木质素浓度几乎为木纤维的2倍。薄壁细胞次生壁的木质素浓度比木纤维和导管单元都低,各微区中以细胞角的木质素浓度最高。由于木纤维的次生壁占总的组织容积的70%以上,因此,纸皮桦中的木质素主要存在于木纤维的次生壁中。

利用扫描电镜与能量分析仪对芦苇和麦秆中纤维细胞木质素的分布进行研究,发现与木材的情况大致相同,大部分的木质素存在于次生壁。木质素的浓度以复合胞间层最高, S_2 层最低。各微区的木质素的浓度的倾向为 $ML > S_1 > S_3 > S_2$ 。

1.3.2 化学结构

作为植物长期进化的结果,木质素在植物体内具有保护植物细胞免受生物和化学损伤的作用。木质素与半纤维素、纤维素结合错综复杂,完全分离鉴定十分困难。如果能把木质素与纤维素、半纤维素有效地分离,我们就可以高效率地利用它们。人类研究这个问题已经有几个世纪,并探讨了许多分离方法最早可以追溯到公元 105 年中国发明造纸术。这些方法要么成本昂贵,要么产生严重环境污染,至今仍然缺乏可以大规模推广的高效和环境友好的分离技术。根本原因在于人们对植物细胞壁中木质素、纤维素、半纤维素等化学组分的排列顺序、连接方式、三维空间结构知之甚少,对自然界中广泛存在的酶降解等生物学过程的化学机理仍不完全了解^[15]。这些问题已经引起科学家的广泛兴趣,他们正在用各种当代先进的表征技术,如光谱学、核磁共振、X 射线衍射、电子显微镜、原子力显微镜等来研究它们,并取得重要进展^[2~6]。

木质素因天然来源的不同及分离方法的差别而在结构和理化性质等方面存在较大差异。木质素的基本结构单元为苯丙烷结构,共有三种基本结构(非缩合型结构),即愈创木基结构、紫丁香基结构和对羟基苯基结构(如图 1-3)。由三种基本结构构成的木质素的一些基本“部件”如图 1-4 所示。木质素是由松柏醇基、紫丁香基和香豆醇基三种单体以 C—C 键和醚键等形式连接而成的,具有三维空间结构的聚酚类天然高分子物质^[1]。木质素的结构目前尚未找到有效的分析手段进行真实的表征,通过生物合成或化学降解并结合核磁共振波谱以及红外光谱和拉曼光谱等可以推导出

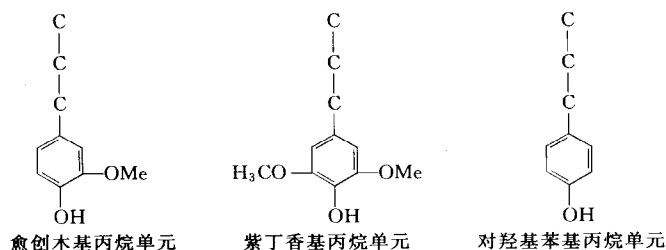
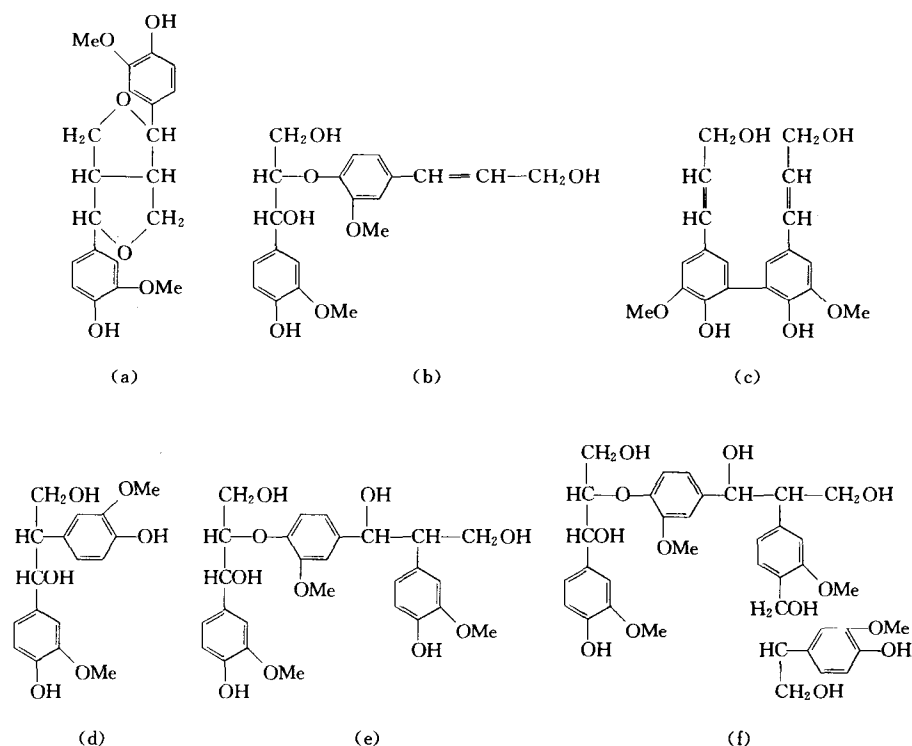


图 1-3 木质素的三种基本结构

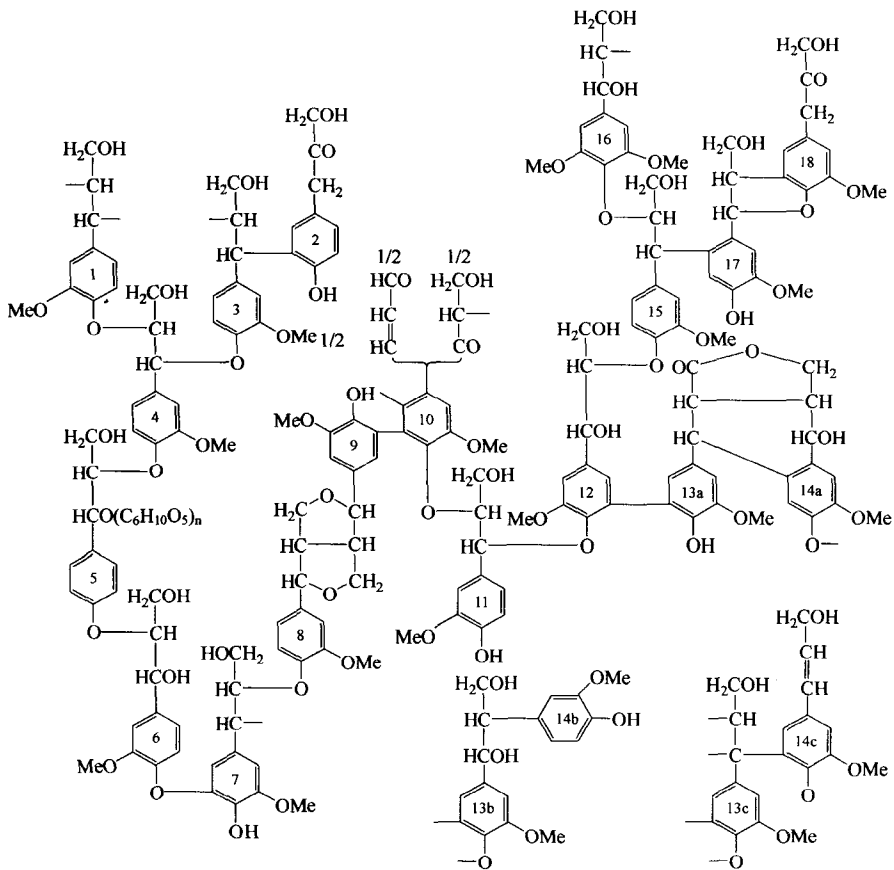
图 1-4 由基本结构单元构成木质素的结构部件^[3]

- (a) 外消旋松脂酚；(b) 愈创木基甘油-β-松柏醇醚；(c) 脱氢联松柏酚；
 (d) 1,2-二愈创木基丙烷 1,3-二醇；(e) 愈创木基甘油-β-松柏醇-β-愈创木基三聚物；
 (f) 愈创木基甘油-β-松柏醇-β-苯基-β-愈创木基丙三醇四聚物

一些天然木质素的结构模型。

从 20 世纪 60 年代起，在生物合成和化学降解两个方面大量研究工作的基础上，科研人员陆续提出了多种针叶材木质素的结构模型图。目前主要引用的是 1968 年 Freudenberg^[15]以松柏醇脱氢聚合的研究为基础，结合化学分析数据而提出的由 18 个苯丙烷单元组成的云杉木质素结构模型图（如图 1-5）和 Alder 根据木质素氧化降解研究于 1977 年提出的由 16 个苯丙烷单元组成的云杉木质素结构模型图。

Nimz^[16]鉴定了山毛榉（*Fagus sylvatica*）木质素硫代醋酸解的产物，根据酸解产物量计算出山毛榉木质素中各种键的比例，并根据紫外、红外、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱法的研究，于 1974 年提出了山毛榉木质素的

图 1-5 18 个苯丙烷单元组成的云杉木质素结构模型^[2]

结构模型（如图 1-6）。

可以看出，木质素主要是由苯丙烷基以醚键和 C—C 键结合形成支链的网络结构。目前，科学界已能较详细地描述针叶材木质素的结构。但由于模型中结构单元数量有限，对某些结构单元的比例和键的数量不能很正确地反映。此外，阔叶材和禾草类的木质素比针叶材更为复杂，有关结构的知识还很欠缺，有待进一步研究。

1.3.3 分子量和大小

木质素的分子量受来源和分离方法等因素的影响，范围可从几百至几万，各种分离方法分离的木质素分子量有较大的差异。如表 1-1 所示，云杉木质素，各种分离方法对云杉木质素的分子量有较大的影响，由表可知