

木材加工化学

葛明裕等著

东北林业

木材加工化学

葛明裕 戴澄月 彭海源 李 坚

合 编

东北林业大学出版社

内 容 提 要

本书系多年教学、科研实践的总结，并参阅国内、外有关资料编撰而成。全书共分九章，包括绪论、纤维素、半纤维素、木素、木材的抽提物、木材的酸碱性质、表面性质、木材的化学反应及木材化学识别与木材腐朽的化学诊断等。

本书可作为从事木材学、木材机械加工、木材化学和化学加工等方面教学研究 and 生产的教师、学生、科研工作者和工程技术人员的重要参考用书。

木 材 加 工 化 学

葛明裕等 编

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路8号)

东北林业大学出版社印刷厂印刷

开本 870×1230 毫米 1/32 印张 7.938 字数 190,000

1985年11月第1版 1985年11月第1次印刷

印数1—3,000册

统一书号 13447·002 定价 1.80 元

前 言

随着科学技术的发展，在阐述木材性质与木材机械加工关系的时候，仅着重于木材构造，即以细胞为基础进行分析和研究愈来愈显得不尽完善。因此，大约从五十年代起，木材学家和木材化学家从纤维素、半纤维素和木素的分子结构、物理和化学性质等方面探讨木材性质及其与木材机械加工的关系。比如根据木材在水热条件下其半纤维素和木素的特性与变化，提出了纤维分离的热磨法。由于电子显微镜、x射线衍射、光谱和其它分析技术在木材分子结构与材性研究中的应用，促使木材学家从纤维素、半纤维素和木素的分子结构，即木材化学组分的微观结构入手，来解释和研究木材的宏观性质，进而揭示木材的化学组分和性质及其与木材机械加工工艺的关系。

目前，国内尚没有一本可供从事木材机械加工专业人员应用的木材化学方面的书籍，本书是在为我校木材学研究生讲授的《木材化学》讲稿的基础上，收集了近年来国内外木材学家、木材化学家和研究者们有关方面分散在各种书刊中的科研成果和所发现的问题，加以整理编写而成。本书可供从事木材学、木材机械加工及木材化学等方面研究的教师、学生和工程技术人员参考。

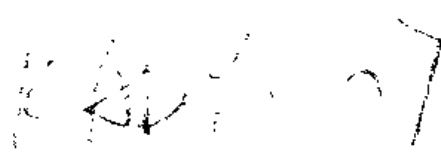
本书共九章，第一、五、七、八、九章由葛明裕编写，第二章由戴澄月编写，第四章由彭海源编写，第三、六章由李坚编写。

本书由葛明裕主编，由北京林学院鲍禾先生审稿。

限于水平，书中难免有不妥或遗漏之处，恳请读者指正。

编 者

1985.4



目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 木材的化学组成	(2)
一、木材的元素组成	(2)
二、木材的主要和次要组分	(2)
三、木材的无机物质(灰分)	(12)
第二节 木材的特点	(14)
一、木材具有生物和高分子特点	(14)
二、木材具有显著的变异性	(14)
第三节 木材工业中的木材化学问题	(16)
第二章 纤维素	(19)
第一节 纤维素大分子的化学结构	(20)
一、纤维素的化学结构式	(20)
二、纤维素化学结构的特点	(20)
三、纤维素的聚合度	(22)
第二节 纤维素的物理结构	(23)
一、纤维素大分子间的氢键	(23)
二、纤维素大分子的形状和排列	(24)
三、纤维素的结晶结构与无定形结构	(25)
四、纤维素的超微结构	(29)
第三节 纤维素的物理化学性质	(31)
一、纤维素的吸湿性	(31)
二、纤维素的膨胀与收缩	(34)
三、纤维素的电学性质	(35)
四、纤维素的电化学性质	(35)
五、纤维素的光学性质	(37)
六、纤维素的润胀和溶解	(37)
第四节 纤维素的化学性质	(39)
一、纤维素的水解	(39)

二、纤维素与碱的作用	(40)
三、纤维素的酯化与醚化反应	(40)
四、纤维素的氧化反应	(40)
五、纤维素的交联反应	(42)
六、纤维素的接枝共聚反应	(43)
七、纤维素的热解	(44)
八、纤维素的光化裂解	(44)
九、纤维素的微生物降解	(44)
十、纤维素的机械降解	(45)
第五节 纤维素化学性质与木材处理的关系	(45)
一、与木材防腐处理的关系	(45)
二、与木材塑化处理的关系	(46)
三、与木材强化处理的关系	(46)
第三章 半纤维素	(48)
第一节 半纤维素的概念	(48)
第二节 半纤维素的命名与分枝度	(48)
一、半纤维素的命名	(48)
二、半纤维素的分枝度	(49)
第三节 半纤维素的结构	(49)
一、阔叶树材中的半纤维素	(49)
二、针叶树材中的半纤维素	(51)
三、针、阔叶树材的半纤维素比较	(51)
第四节 半纤维素在细胞壁中分布与作用	(54)
第五节 半纤维素与纤维素的比较	(56)
第六节 半纤维素在木材加工过程中的变化	(58)
一、半纤维素在木材高温处理中的变化	(58)
二、半纤维素在木材水热处理中的变化	(60)
三、半纤维素与纤维板生产工艺的关系	(61)
第四章 木素(木质素)	(64)
第一节 木素概论	(64)
一、木素概述	(64)
二、木素的分布	(65)

三、木素的超分子结构·····	(66)
第二节 木素的结构 ·····	(67)
一、木素大分子结构·····	(67)
二、木素的苯基丙烷结构单元·····	(68)
三、木素的功能基(官能团)·····	(71)
四、木素的结构单元间的联结方式·····	(72)
五、木素结构的研究成果·····	(77)
六、木素—碳水化合物复合体·····	(77)
第三节 木素与植物分类 ·····	(79)
一、木素与植物分类·····	(79)
二、木素与木材解剖·····	(80)
第四节 木素的物理性质 ·····	(81)
第五节 木素的颜色反应与木材的颜色 ·····	(82)
一、木素的颜色反应·····	(82)
二、木素与木材的颜色·····	(81)
第六节 木素的玻璃化转变 ·····	(88)
一、木素的软化与玻璃化转变·····	(88)
二、玻璃化转变与胶合性质·····	(91)
三、玻璃化转变在人造板生产中的意义·····	(92)
第七节 木素的化学反应 ·····	(94)
一、木素的磺化·····	(95)
二、碱液对木素的作用·····	(95)
三、木素的氧化·····	(96)
四、木素的氯化·····	(97)
五、木素的溴化作用·····	(97)
六、木素的缩合·····	(98)
七、木素的热降解·····	(100)
八、木素的乙酰化·····	(100)
第五章 木材的抽提物(浸提物, 萃取物) ·····	(101)
第一节 木材抽提物与木材颜色、气味的关系 ·····	(103)
一、木材的颜色·····	(103)

二、木材的气味	(108)
三、木材的滋味	(111)
第二节 抽提物对木材物理性质的影响	(111)
一、抽提物对强度的影响	(111)
二、抽提物对渗透性的影响	(112)
三、抽提物对木材干缩的影响	(114)
四、抽提物对木材吸湿性的影响	(114)
五、抽提物对木材可湿性的影响	(115)
第三节 抽取物与木材加工的关系	(116)
一、抽提物对切削刀具的影响	(116)
二、抽提物对胶合剂固化的影响	(118)
三、抽提物对木材表面化学钝化作用的影响	(118)
四、抽提物对油漆的影响	(119)
五、抽提物对不饱和聚酯固化的影响	(120)
六、抽提物对乙烯类化合物与木材聚合作用影响	(121)
第四节 木材抽提物与工人身体健康	(122)
第五节 木材抽提物各论	(124)
一、硅化合物	(124)
二、树脂	(125)
三、单宁	(127)
第六章 木材的酸碱性质	(131)
第一节 木材的 pH 值	(131)
一、pH 值的意义	(131)
二、木材 pH 值的变化	(134)
三、平衡 pH 值	(140)
四、木材 pH 值的测定方法	(140)
第二节 木材总游离酸	(146)
第三节 木材的酸碱缓冲容量	(149)
第四节 木材的酸碱性质与木材加工的关系	(151)
一、木材的腐蚀性	(151)
二、木材对金属的腐蚀	(152)
三、木材的胶合	(154)

第七章 木材的表面性质	(160)
第一节 木材表面老化与耐风化性	(160)
一、木材的吸光性和表层变色	(161)
二、木材的变色与防止	(163)
三、木材的光降解	(165)
第二节 木材的多孔性	(166)
第三节 木材的吸附	(168)
一、木材的表面能(表面自由能)	(168)
二、无机化合物在细胞壁中的扩散	(169)
三、木材的吸附	(170)
四、络合物的形成	(173)
五、胺盐底漆弥缝剂对木材吸湿性的影响	(175)
六、表面活性剂对木材的作用	(175)
第四节 木材的可湿性(Wettability)	(177)
一、可湿性与木材胶合的关系	(177)
二、抽提物与木材可湿性的关系	(178)
三、木材可湿性的测定	(178)
第五节 木材的表面钝化	(182)
第八章 木材的化学反应	(185)
第一节 木材的耐化学药剂性	(188)
一、水、中性有机溶剂和有机酸等对木材的作用	(188)
二、木材的耐酸、碱性	(191)
三、各种化学处理剂对木材的影响	(193)
四、木材树种对化学药剂的敏感性	(194)
第二节 木材的化学反应	(195)
一、木材的热解和热处理	(195)
二、木材的水解	(198)
三、木材的氧化	(202)
四、木材的溴化	(206)
五、木材的乙酰化	(207)
六、木材的交联处理	(208)
七、木材与乙烯类化合物的聚合反应	(208)

八、干性油对木材的作用·····	(209)
九、高能辐射对木材的作用·····	(209)
十、木材的生物降解·····	(211)
十一、木材的机械降解·····	(213)
第三节 在木材机械加工过程中木材化学性质的变化 ·····	(213)
一、水热处理对木材的作用·····	(214)
二、木材内还原糖与加工的关系·····	(217)
三、形成不溶解或难溶于水中的化合物·····	(219)
第四节 木材的分离 ·····	(220)
一、木材纤维的分离·····	(220)
二、木材组分的分离·····	(221)
第五节 木材的耐久性 ·····	(225)
一、抽提物与木材天然腐蛀性的关系·····	(225)
二、我国部分木材的天然耐腐力·····	(227)
三、古木的耐久性·····	(228)
第九章 木材化学识别与木材腐朽的化学诊断 ·····	(232)
第一节 木材的化学识别 ·····	(232)
一、针叶树材与阔叶树材的区分·····	(234)
二、同属木材的区分·····	(235)
三、类似材的鉴别·····	(236)
四、心材与边材的区分·····	(239)
五、早材与晚材的区分·····	(240)
六、正常材与应拉木的区分·····	(240)
七、木材的酸碱度在识别上的应用·····	(240)
第二节 腐朽材的间接诊断 ·····	(241)

第一章 绪 论

木材由无数生物结构单位——细胞组成。细胞具有细胞壁和细胞腔。细胞壁由纤维素、半纤维素和木素(或称木质素)三种主要组分组成,它们均为天然高分子化合物。高分子化合物又称聚合物。聚合物的结构均是大分子结构和大分子聚集态结构的综合。聚合物的性能取决于大分子的结构及大分子聚集态的结构。木材是纤维素、半纤维素和木素三种聚合物的有机复合体,其性能不仅取决于每种聚合物的的大分子结构及其聚集态的结构,还取决于这三种聚合物相互共聚聚集态的结构。木材化学不仅研究这三种聚合物的结构、物理及化学性质,而且还研究这三种聚合物有机复合体的结构、物理及化学性质。显然木材机械加工技术工作者,在了解木材解剖构造的基础上,还应进一步了解木材的组分——纤维素、半纤维素和木素的化学结构和性质。这样,除对木材的性质有所深入地认识外,还有助于木材加工工艺的制定和改进。

近几十年来,借助于电子显微镜及其现代技术,对细胞壁的超微构造及其组分纤维素、木素等的结构及聚集态的结构有了进一步的了解,给木材的综合利用和加工提供了科学的理论依据。但还应指出,木材是由纤维素、半纤维素和木素三种聚合物构成的有机复合体,其结构和性质十分复杂,而木材机械加工又不同于制浆造纸和林产化学加工,是在不破坏木材组分的情况下进行的。目前涉及这方面的木材化学资料还不多,所以有关木材机械加工中的木材化学问题还有待于进一步深入的研究。

第一节 木材的化学组成

一、木材的元素组成

木材虽然是复杂的天然高分子化合物的有机复合体，但其元素组成却比较简单。根据多种木材的化学分析，不论纤维素、半纤维素或木素，均由碳（C）、氢（H）、氧（O）三种元素组成。虽然木材的树种很多，分布很广，但各种木材的碳（C）、氢（H）、氧（O）元素的百分率却几乎相同，分别为绝干木材的50%、6.4%、42.6%。此外，尚含有约1%的氮（N）元素。木材的元素组成虽然简单，但由元素构成的木材化学组分却十分复杂，不仅各组分的结构和性质不同，而且各组分又因树种、立地条件和树木的不同部位等而有明显的差异^[1]。

二、木材的主要和次要组分

木材的化学组分，根据其在木材中的含量可分为主要组分和次要组分。主要组分为纤维素、半纤维素和木素，其中纤维素和半纤维素为碳水化合物，二者统称为综纤维素；木素为芳香族化合物。

次要组分为抽提物，包含灰分、油脂、树脂、精油、单宁、色素和含氮化合物等。

表 1—1 针叶树材和阔叶树材的化学组分

组 分	针叶树材 (%)	阔叶树材 (%)
纤 维 素	42±2	45±2
半 纤 维 素	27±2	30±5
木 素	28±3	20±4
抽 提 物	3±2	5±3

木材的主要组分，构成了木材的细胞壁和胞间层，其含量约为木材总量的95%—98%以上。木材的次要组分，其一小部分沉积在细胞壁中，大部分存在于木材的特殊组织中（如薄壁组织、树脂道等），其含量随树种而有显著差异。温带木材中的有机溶剂抽提物，在针叶树材中的含量比较高，其中，树脂酸在针叶树材中有一定含量，而在阔叶树材中的含量很低，或者没有。挥发性的物质在多数阔叶树材中的一部分针叶树材中含量较少，而在大多数针叶树材中却有一定的含量¹⁹⁾。

木材的物理和化学性质主要取决于组成细胞壁的物质，即主要组分。次要组分对木材的性质也有影响。

1. 木材主要组分的共同特性

(1) 高分子基本特性

纤维素、半纤维素和木素均为高分子化合物，所以均具有高分子化合物为基本特性。从低分子化合物到高分子化合物，由于分子量的巨大变化，而引起质变，使高分子化合物具有一些不同于低分子化合物的基本特性。高分子化合物通常称为高分子，又称聚合物。

聚合物是指由一种或数种原子或原子团，以多次相互重复联结为特征的分子所构成的物质。若其一系列的物理性质不随原子或原子团的重复次数的增加或减少而变化者，称为高聚物，反之，称为低聚物(oligomer)。

1) 组成

纤维素、半纤维素和木素与其它高分子一样，由许多结构相同的结构单元，相互以共价键多次重复联结而成。结构单元联结成为线型大分子时类似一条长链，因此一般称结构单元为链节，如纤维素分子的链节为葡萄糖基 ($C_6H_{10}O_5$) (或称葡萄糖残基或无水葡萄糖基)。每一高分子所含链节的数目，称为该高分子的聚合度 (n 或 $D \cdot p$)，聚合度是衡量高分子大小的一个指标¹⁹⁾。

聚合度与分子量的关系可以用下式表示：

$$D \cdot p \text{ (或 } n) = \frac{M}{S}, M = D \cdot p \times S$$

式中： M —— 聚合物的分子量；

S —— 每链节的分子量。

则纤维素分子的分子量 = $162 \times n$ 。

2) 大分子

高分子物质由于分子很大，所以常常又称为大分子，例如线型结构的高分子，通常分布成长链状，例如纤维素的分子链长达 4000—8000 Å，直径为 3—7.5 Å。

3) 具有高的分子量

一般把分子量低于 1000 或 1500 的化合物称为低分子化合物，而分子量在 10000 以上的称为高分子化合物。高分子化合物的分子量一般可由数万至数十万、百万，乃至上千万。一般有机化合物，例如单糖的葡萄糖，其分子量为 180.16，式糖的蔗糖，其分子量为 342.12。但是多糖的纤维素，其分子量约为 2,000,000。天然的或合成的高分子化合物，实际上是由许多链节结构相同，而聚合度不同的化合物所组成的混合物，因此高分子化合物的分子量是平均分子量。

4) 具有多分散性

高分子化合物是大小不同的同系分子的混合物，即许多分子量不同的化合物的混合物，其共同点在于它们是由同样的链节所组成，而每个分子的链节数目却是不同的，这种特性叫做多分散性。

5) 无挥发性

少数木材具有某种气味，由于该种木材中含有特殊的抽提物，例如樟木中具有挥发性的樟脑，故有樟脑气味。而组成木材的三种主要组分——纤维素、半纤维素和木素均为高分子物质，不具挥发性。

(2) 纤维素、半纤维素和木素在化学反应中的特点

为便于分别讨论纤维素和木素等组分的化学反应以及木材的化学反应，现将高分子化学反应的特点简要介绍如下：

总的说来，低分子有机化合物所具有的化学反应，高分子有机化合物同样也具有。例如低分子的氧化反应，纤维素和木素也同样具有。因此，人们利用氧化剂可对木材进行漂白。低分子的芳香族化合物有硝化、卤化等反应，木素为芳香族高分子化合物，所以也能进行上述反应。制浆工艺就是利用木素的磺化反应分离木素，又可利用氯化反应对纸浆进行漂白。

高分子的化学反应具有下列特点：

- a. 反应速度比低分子缓慢得多；
- b. 除主反应外，通常伴有副反应；
- c. 反应产物的不均一性。经过化学反应后若想得到具有同一基团的单纯的高分子，是极其困难的。经过化学反应后，往往具有原来未转化的官能团和转化后的官能团同时联结在同一个大分子链上的可能。

高分子的化学反应可以概括分为两大类：

交联反应：在木材改性处理中常采用的有两种：

a. 利用交联剂与纤维素进行交联反应。木材也可以利用交联剂进行交联反应，以提高木材的体积稳定性。

b. 利用单体化合物进行引发聚合。例如木材可以注入乙烯类单体进行引发聚合。

裂解反应：高分子在热、氧、光以及药剂的作用下链带可以断裂。例如，木材水解制取葡萄糖就是木材中聚糖裂解的产物。

(3) 高分子化合物的结构形态

高分子化合物的结构形态可分为下列三种：

1) 线型结构：线型结构是由许多基本结构单元联结而成的线型长链分子。纤维素即属于此种类型。

2) 支链型结构: 支链型结构是主链上具有支链的线型结构, 支链的长度和数量因聚合物的种类而异。半纤维素即属于此种类型。

3) 体型结构: 体型结构是大分子形成三维网状结构。木素分子即属于此种类型⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

高分子的物理性质与其结构形态有着密切的关系。线型和支链型的聚合物, 由于大分子的形状不同, 分子间的排列和相互作用也不同。因此, 即使两者具有相同的化学组成和分子量, 其物理性质也不相同。支链型聚合物因分子间排列较为松散, 作用力较弱, 其溶解度较线型聚合物为大, 而密度、熔点和机械强度均较线型聚合物为小, 这是半纤维素比纤维素易于水解的原因之一。

2. 各组分在细胞壁中的排列与联结

(1) 木材组分在细胞壁中的排列

木材组分在细胞壁中的排列, 是指纤维素、半纤维素和木素在细胞壁中的分布。成熟木材细胞的次生壁是由分散埋没于木素—半纤维素无定形物质中的纤维素微纤丝 (microfibril) 组成。观察证明, 木材细胞壁为薄层状结构。斯汤 (Stone) 和司卡伦 (Scallon)、施塔姆 (Stamm) 和史密斯 (Smith) 皆先后设计过木材细胞壁薄层状结构的模式图。有人在紫外显微镜下对木纤维的次生壁进行观察, 发现具有薄层结构。现在已经肯定, 天然纤维素的基本单位为基本纤丝或称原纤丝 (elementary fibrils or protofibril)。基本纤丝宽约 35 \AA 。奥哈德 (Ohad) 与丹昂 (Danon) 观察证实, 基本纤丝的横断面为矩形, 大小为 $20 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$ 。多数学者认为微纤丝 (microfibril) 是由若干相联结的基本纤丝组成, 若纤维素构成的基本纤丝在细胞壁中单独存在, 而且细胞壁又为薄层状, 那么, 不难设想基本纤丝在次生壁中的排列将为厚约 35 \AA 的同心圆薄层状。赫尔普 (Help) 等在 *colous blumei* 木材中发现导管单位次生壁的横断面具有 $25-35 \text{ \AA}$ 的薄层。

克尔 (A. G. Kerr) 和格林 (D. A. J. Goring) 将黑云杉管胞制成超薄切片置于电子显微镜下观察, 发现细胞壁有无数厚度为 35 \AA 的薄层存在。因此认为细胞壁由若干薄层组成, 并提出纤维素、半纤维素和木素在细胞壁中交替排列成为断续薄层状的模型图^[9]。

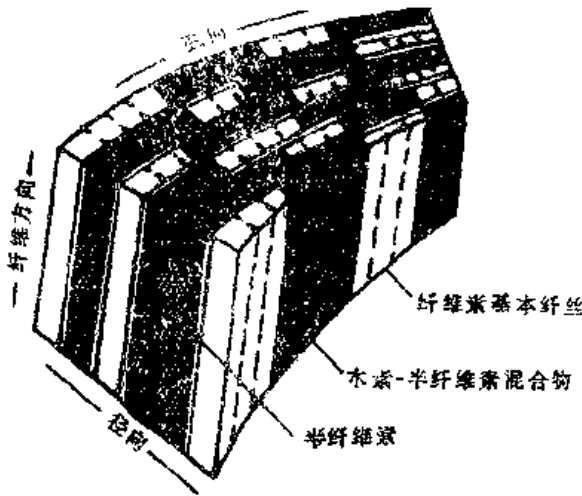


图1—1 在木材细胞壁中木素和碳水化合物成断续层形式的超微结构示意图^[9]

有关木素、纤维素和半纤维素在细胞壁中的分布已有许多报导。斯汤 (Stone) 等研究黑云杉管胞壁中木素的排列, 发现木素在细胞壁中不是零乱分散的, 而是与半纤维素一起围绕细胞中心轴聚集形成弦向同心圈形的排列。

克尔 (A. G. Kerr)

与格林 (D. A. J. Goring) 观察纸皮桦 (*Betula papyrifera* Marsh) 的木纤维细胞壁中半纤维素的分布, 得到的结果是, 半纤维素围绕着纤维轴形成同心圈式的薄层。

木材细胞壁的木素和碳水化合物在弦向具有显著的定向, 细胞壁内不存在连续的环状薄层, 在细胞壁内任一木素或碳水化合物结构单位的体积均为弦向大于径向。

木材纤维素微纤丝的结构为带状, 由 2—4 个基本纤丝径向相联, 在弦向构成平面, 并平行于胞间层, 形成断续的薄层。这种薄层与邓宁 (Dunnig) 观察长叶松晚材细胞壁 S_2 层具有纤维素纤丝的薄层一致, 并发现纤丝沿径向的联结比沿弦向的联结更为紧密。纤丝在