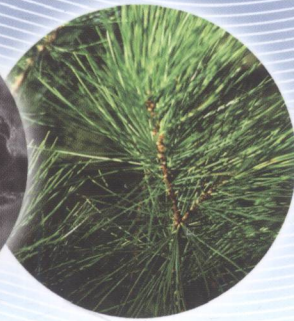
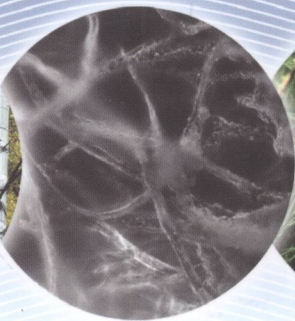


造纸植物资源化学

陈嘉川 刘温霞 杨桂花 编著
刘 玉 孔凡功



科学出版社

造纸植物资源化学

陈嘉川 刘温霞 杨桂花 编著
刘 玉 孔凡功

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书阐述了制浆造纸工业领域涉及的几种植物天然高分子化合物的来源、结构、组成、性质和应用等。全书共7章,包括造纸植物资源概论、纤维素化学、半纤维素化学、木素化学、抽出物化学、淀粉化学和植物胶化学等。

本书可供轻化工程、纺织工程、林产化工、生物质资源化学和高分子材料等相关行业、专业的工程技术人员、教师和学生等参考,也可作为轻化工程等专业的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

造纸植物资源化学/陈嘉川等编著. —北京:科学出版社,2012
ISBN 978-7-03-033889-1

I. ①造… II. ①陈… III. ①造纸工业-化工材料 IV. ①TS727

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 055762 号

责任编辑:周 炜 / 责任校对:钟 洋
责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年4月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012年4月第一次印刷 印张:30

字数:588 000

定价:50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

造纸术是我国的四大发明之一。当今，纸及纸板的消费水平已成为衡量一个国家现代化水平和文明程度的重要标志。造纸工业以木材、竹、芦苇等原生植物纤维和废纸等再生纤维为原料，其产品可部分替代塑料、钢铁、有色金属等不可再生资源，因此，造纸工业是我国国民经济中具有可持续发展特点的重要产业。目前，我国已成为世界第一造纸大国，国内造纸业产值仅次于信息业和汽车工业，居第三位。

造纸植物资源包括植物纤维资源和植物非纤维资源两大部分。植物纤维资源（如纤维素、半纤维素、木素等）是构成纸张的主体要素；植物非纤维资源（如淀粉、松香胶、植物胶等）是纸张的辅助成分，用以改善纸页抄造性能和增强纸张的某些特性。造纸植物资源化学就是专门研究构成造纸植物资源几大要素的化学结构、化学性质等的一门科学，包括纤维素化学、半纤维素化学、木素化学、抽出物化学、淀粉化学和植物胶化学等。

本书作者在山东轻工业学院长期从事造纸植物资源化学的研究工作，在前人工作的基础上结合自己的研究工作，将与上述领域相关的内容编写成本书。其中，第1章造纸植物资源概论和第3章半纤维素化学，由陈嘉川教授编写；第2章纤维素化学，由杨桂花教授编写；第4章木素化学，由刘玉教授编写；第5章抽出物化学，由孔凡功教授编写；第6章淀粉化学和第7章植物胶化学，由刘温霞教授编写。

由于作者水平有限，书中难免有疏漏及不足之处，敬请各位读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 造纸植物资源概论	1
1.1 造纸植物资源的主要化学构成概述	1
1.1.1 纤维素	1
1.1.2 半纤维素	2
1.1.3 木素	3
1.1.4 抽出物	4
1.1.5 淀粉	4
1.1.6 植物胶	5
1.2 植物纤维原料的分类与利用	6
1.2.1 植物的分类	6
1.2.2 植物纤维原料的分类	7
1.2.3 植物纤维原料的利用原则	8
1.3 植物纤维原料的化学组成	9
1.3.1 化学组成概述	9
1.3.2 树木的化学组成	11
1.3.3 非木材的化学组成	16
1.4 植物纤维原料的生物结构	19
1.4.1 植物细胞	19
1.4.2 木材纤维原料的生物结构	21
1.4.3 非木材纤维原料的生物结构	28
1.4.4 主要化学成分在细胞壁中的分布	32
1.5 植物纤维原料的纤维形态	36
1.5.1 纤维形态参数	36
1.5.2 针叶木细胞	37
1.5.3 阔叶木细胞	39
1.5.4 禾本科类细胞	42
1.5.5 棉、麻类纤维细胞	43
参考文献	44

第2章 纤维素化学	46
2.1 纤维素的化学结构	46
2.1.1 纤维素的化学结构式	46
2.1.2 纤维素的分子构象	47
2.2 纤维素的物理结构	48
2.2.1 纤维素单元晶胞的结晶变体	49
2.2.2 纤维素结晶变体的相互转化	54
2.2.3 纤维素的结晶结构理论	58
2.2.4 纤维素的结晶度及其测定方法	63
2.3 纤维素的化学性质	65
2.3.1 纤维素的反应性能	65
2.3.2 纤维素的水解降解反应	68
2.3.3 纤维素的氧化反应	72
2.3.4 纤维素的酯化反应	74
2.3.5 纤维素的醚化反应	82
2.3.6 纤维素的接枝与交联反应	87
2.4 纤维素的物理与物理化学性质	91
2.4.1 纤维素的多分散性	91
2.4.2 纤维素的吸着	99
2.4.3 纤维素的润胀与溶解	100
2.4.4 纤维素的电化学性质	111
2.4.5 纤维素的光、热和机械降解	112
2.4.6 纤维素的离子辐射降解	117
2.5 功能纤维素材料	118
2.5.1 吸附分离纤维素材料	118
2.5.2 膜分离纤维素材料与再生纤维素膜	120
2.5.3 高吸水性纤维素材料	121
2.5.4 微晶纤维素材料	122
2.5.5 液晶纤维素材料	122
2.5.6 医用纤维素材料	123
2.5.7 纤维素水凝胶、气凝胶和海绵	124
2.5.8 纤维素纳米纤维	125
2.5.9 纤维素复合材料	126
2.6 纤维素燃料乙醇转化技术	129

2.6.1 纤维素生产燃料乙醇工艺原理	129
2.6.2 纤维素的预处理	130
2.6.3 纤维素的水解糖化	132
2.6.4 纤维素的发酵	132
2.6.5 发酵燃料乙醇的关键技术	134
2.6.6 燃料乙醇生产现状及前景展望	135
参考文献	136
第3章 半纤维素化学	141
3.1 概述	141
3.1.1 半纤维素的含义	141
3.1.2 半纤维素的分布	141
3.1.3 半纤维素的命名	144
3.2 半纤维素的化学结构	145
3.2.1 半纤维素的分离	145
3.2.2 半纤维素结构的研究方法	154
3.2.3 半纤维素的化学结构式	159
3.2.4 半纤维素与其伴生物的化学连接	165
3.3 半纤维素的化学性质	168
3.3.1 半纤维素的酸性水解反应	168
3.3.2 半纤维素的碱性降解反应	169
3.3.3 半纤维素的化学改性	171
3.3.4 半纤维素的酶降解	172
3.3.5 聚木糖类半纤维素在化学制浆中的变化	172
3.4 半纤维素的物理性质	175
3.4.1 半纤维素的溶解度	175
3.4.2 半纤维素的多分散性	176
3.4.3 半纤维素的分支度	176
3.4.4 半纤维素对纸浆及纸张性质的影响	176
3.5 半纤维素及其降解产物的利用	180
3.5.1 在食品工业中的应用	181
3.5.2 在生物和医药上的应用	181
3.5.3 降解产物制备低分子产品	182
3.5.4 在其他工业上的应用	185
参考文献	185

第4章 木素化学	187
4.1 概述	187
4.1.1 木素的含义	187
4.1.2 木素的存在	187
4.1.3 木素的分布	188
4.1.4 木素的分类	189
4.1.5 木素的生物合成途径	190
4.2 木素的分离方法	191
4.2.1 木素分离和提纯的常用方法	192
4.2.2 原料木素的分离方法	193
4.2.3 纸浆中残余木素的分离方法	195
4.2.4 制浆废液中溶出木素的分离方法	197
4.2.5 木素碳水化合物复合体(LCC)的分离方法	197
4.3 木素的定量法	198
4.3.1 木质纤维材料中木素定量	198
4.3.2 溶液中木素的测定	203
4.4 木素的化学结构	203
4.4.1 缩合型和非缩合型木素结构单元	204
4.4.2 木素结构单元间主要连接方式的类型	204
4.4.3 木素结构单元的主要连接方式	206
4.4.4 木素与碳水化合物的连接方式	208
4.4.5 木素官能团分析	209
4.4.6 化学分解法研究木素的化学结构	214
4.4.7 分光法研究木素的基本结构	222
4.4.8 木素结构的模型图	232
4.5 木素的物理性质	236
4.5.1 一般物理性质	236
4.5.2 木素的相对分子质量及木素分子的存在状态	238
4.5.3 木素的溶解性	239
4.5.4 木素的热性质	240
4.6 木素的化学性质	241
4.6.1 木素结构单元的化学反应性能	241
4.6.2 木素的亲核反应	242
4.6.3 木素的亲电取代反应	257

4.6.4 木素的氧化反应	261
4.6.5 木素的呈色反应	270
参考文献	275
第5章 抽出物化学	276
5.1 概述	276
5.2 抽出物的存在状态	280
5.2.1 针叶木抽出物	281
5.2.2 阔叶木抽出物	284
5.2.3 禾本科原料抽出物	285
5.2.4 纸浆中的抽出物	285
5.3 抽出物的化学组成	287
5.3.1 脂肪族化合物(脂肪和蜡)	288
5.3.2 萜烯及萜烯类化合物	289
5.3.3 酚类化合物及其衍生物	292
5.3.4 不皂化物	295
5.3.5 其他组分	296
5.3.6 原料种类及部位对抽出物成分的影响	300
5.4 抽出物在制浆过程中的变化	301
5.4.1 木材储存过程中抽出物变化	302
5.4.2 蒸煮过程中抽出物的变化	303
5.4.3 机械磨浆过程中抽出物的变化	305
5.4.4 纸浆洗涤筛选过程中抽出物的变化	306
5.4.5 纸浆漂白过程中抽出物的变化	307
5.4.6 树脂的沉积及其控制	308
5.5 松香及松节油	310
5.5.1 松香	310
5.5.2 松节油	329
参考文献	334
第6章 淀粉化学	335
6.1 淀粉的分类与生产	335
6.1.1 禾谷类淀粉	335
6.1.2 薯类淀粉	337
6.1.3 豆类淀粉	338
6.1.4 其他类淀粉	339

6.2	淀粉的化学结构	339
6.2.1	淀粉的基本结构单元	339
6.2.2	糖基之间的连接键	340
6.2.3	直链淀粉与支链淀粉	340
6.3	淀粉的物理结构	343
6.3.1	直链淀粉与支链淀粉的分子结构	343
6.3.2	淀粉颗粒的晶体结构	344
6.3.3	淀粉颗粒的环层结构	347
6.3.4	淀粉颗粒的形态和大小	348
6.4	淀粉的物理性质	350
6.4.1	淀粉的一般物理性质	350
6.4.2	淀粉的糊化	351
6.4.3	淀粉的老化(或称凝沉、回生)	354
6.4.4	糊化淀粉的性质	356
6.5	淀粉的化学性质	357
6.5.1	水解	358
6.5.2	氧化反应	358
6.5.3	酯化反应	362
6.5.4	醚化反应	364
6.5.5	接枝反应	366
6.6	变性淀粉的制备与应用	369
6.6.1	酸变性淀粉	369
6.6.2	酶转化淀粉	370
6.6.3	氧化淀粉	370
6.6.4	酯化淀粉	373
6.6.5	醚化淀粉	377
6.6.6	接枝淀粉	380
6.6.7	交联淀粉	382
	参考文献	383
第7章	植物胶化学	385
7.1	树胶	385
7.1.1	阿拉伯胶	386
7.1.2	黄芪胶	392
7.1.3	刺梧桐胶	395

7.1.4 桃胶	398
7.1.5 盖提胶	401
7.1.6 其他树胶	404
7.2 豆科植物籽胚乳胶	407
7.2.1 瓜尔胶	407
7.2.2 刺槐豆胶	416
7.2.3 田菁胶	418
7.2.4 葫芦巴胶	421
7.2.5 其他植物籽胚乳胶	423
7.3 植物籽表皮黏液胶	426
7.3.1 亚麻籽胶	426
7.3.2 沙蒿胶	429
7.3.3 车前籽胶	432
7.3.4 其他植物籽表皮黏液胶	433
7.4 植物提取胶	434
7.4.1 魔芋胶	434
7.4.2 罗望子胶	442
7.4.3 其他植物提取胶	444
7.5 海藻多糖类植物胶	447
7.5.1 琼胶	447
7.5.2 卡拉胶	450
7.5.3 褐藻胶	455
7.5.4 其他海藻类植物胶	460
参考文献	461
缩写符号	466

第 1 章 造纸植物资源概论

1.1 造纸植物资源的主要化学构成概述

植物资源是最主要的造纸资源，世界上绝大部分造纸原料来源于植物。造纸植物资源包括植物纤维资源和植物非纤维资源。概括起来，构成造纸植物资源的主要化学组分是纤维素、半纤维素、木素、抽出物、淀粉和植物胶等。

1.1.1 纤维素

纤维素是植物纤维原料的主要化学成分，也是纸浆和纸张最主要、最基本的化学成分。因此，原料中纤维素含量的高低是评价原料制浆造纸价值的基本依据。

纤维素是由许多 D-葡萄糖基通过 1,4- β -苷键连接而成的线状高分子化合物。植物通过光合作用，每年产生亿万吨的纤维素，因此，植物纤维素迄今仍然是工业纤维素的唯一来源。当然，这并不意味着只有植物界才有纤维素。例如，细菌纤维素已有较多的研究，动物纤维素已在某些海洋生物的外膜中被发现，据说宇宙空间中也有纤维素存在。但无论如何，在未来很长的一段时间内，植物纤维素仍最具研究和利用价值。

纤维素因其分离、制备方法的不同而被赋予多个名称和含义。

(1) 综纤维素。

综纤维素是指植物纤维原料除去抽出物和木素后所留下的部分，亦即纤维素和半纤维素的总称。其制备方法有氯化法、亚氯酸钠法、二氧化氯法、过乙酸法等。

木素和糖类（碳水化合物）之间存在一定的化学连接，因此，所得到的综纤维素中通常含有少量的木素，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。

由英国学者 Cross 和 Bevan 于 1880 年提出的分离纤维素的方法所制得的纤维素称为克-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。

与上述综纤维素制备方法相比,该方法在制备过程中可以溶出更多的半纤维素,故同一原料的克-贝纤维素量低于其综纤维素量。

(3) 硝酸-乙醇纤维素。

法国学者 Kurschner 和 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。该方法测定纤维素含量时,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-乙醇纤维素量低于克-贝纤维素量,性质也有所差异。

(4) α -纤维素、 β -纤维素、 γ -纤维素和工业半纤维素。

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液,用乙酸中和沉淀出来的部分,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 -纤维素和 γ -纤维素之和称为工业半纤维素,以区别于天然半纤维素。

化学浆的 α -纤维素含量,对纤维素衍生物等生产过程及产品质量有很大影响。

1.1.2 半纤维素

通常,将植物中由多种糖基、糖醛酸基所组成的带有支链的复合聚糖统称为半纤维素。半纤维素并非是一个十分准确的概念,但由于这一称谓由来已久,至今仍在沿用。植物中常见的糖基有木糖基、葡萄糖基、甘露糖基、半乳糖基、阿拉伯糖基、鼠李糖基等,此外,还含有糖醛酸基和乙酰基。有的半纤维素仅由一种单糖组成(如聚木糖、聚半乳糖或聚甘露糖),有的半纤维素由一种以上的单糖或糖醛酸组成。前者为同聚糖,后者为异聚糖。

草类植物半纤维素通常属于聚木糖类,即是一类以聚木糖为主链的带有支链的多聚糖,其中只有少数植物所包含的聚木糖(如西班牙草)是完全由失水木糖单元构成的均一聚糖,其他大多数的聚木糖都含有由一个或几个糖基组成的短支链。

阔叶木半纤维素的主要成分是聚 4-O-甲基- α -D-吡喃式葡萄糖醛酸木糖,也有少量聚葡萄糖甘露糖。

针叶木中半纤维素主要由聚半乳糖葡萄糖甘露糖组成,也含有聚木糖类和水溶性聚阿拉伯糖半乳糖。针叶木半纤维素中聚木糖类主要是聚阿拉伯糖-4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖。

植物组织中半纤维素的含量很高,仅次于纤维素。不同植物种类中所含半纤维素的量也各有不同,一般一年生草本植物半纤维素含量为25%~40%,木材为20%~35%。

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,以提高制浆得率,降低生产成本。在生产溶解浆时,半纤维素应尽量除去,以免对后续生产工艺过程及产品质量带来不良影响。

1.1.3 木素

木素是一种具有各向异性的三维空间结构的无定形芳香族天然高分子聚合物,其基本结构单元是苯基丙烷单元。木素广泛地存在于较高等的维管束植物门(羊齿植物、裸子植物、被子植物)中。特别在木本植物中,木素是木质部细胞壁的主要成分之一,在木材中木素作为一种填充和黏结物质,在木材细胞壁中能以物理或化学的方式使纤维素纤维之间黏结和加固,增加木材的机械强度和抵抗微生物侵蚀的能力,使木化植物直立挺拔和不易腐朽。也就是说,木素的生理功能主要体现在以下几个方面:①维持纤维之间的黏结作用;②维持植物刚性,使之保持直立;③为植物体内输水通道包覆一层疏水外壳,保证水分从根部顺利送达花、叶等植物末梢;④抵抗病虫害侵害。

研究表明,植物中的木素都具有苯基丙烷单元的基本骨架,但其芳香核部分有所不同,根据数量的差别,大致有三种类型:愈创木基型木素、紫丁香基型木素和对羟基苯基型木素。通常针叶木主要含愈创木基型木素,阔叶木含有愈创木基型木素和紫丁香基型木素,禾本科除愈创木基型木素和紫丁香基型木素之外还含有对羟基苯基型木素。

不同种类植物纤维原料中木素含量不同,一般针叶木中木素含量最高,为25%~35%;阔叶木次之,木素含量为20%~25%;木素含量较少的是禾本科植物,一般含木素15%~25%。有些原料如棉花纤维中,基本不含木素。植物原料中木素的含量随不同植物品种而有很大变化,即使是同一品种,在不同部位木素含量也有很大差异。

木素是生产化学浆时需要除去的成分,蒸煮、漂白的目的就是尽可能多地除去木素。生产高得率浆时应尽可能保留木素,以充分利用纤维资源,降低生产成本。

1.1.4 抽出物

抽出物是植物纤维中的少量成分,主要是指能够被水、稀酸、稀碱或中性有机溶剂抽提出的一类有机物。这些物质主要包括:①果胶,属聚半乳糖醛酸;②芳香族化合物,主要是单宁(水解单宁和缩合单宁)、芪、立格南和黄酮类物质;③萜烯类化合物,主要是来源于异戊间二烯的各种萜烯;④酸,高级脂肪酸以相应的酯和甘油三酸酯(脂肪和油)或高级醇(蜡)的形式存在;⑤醇,主要以酯基化合物的形式存在,属于甾族化合物的芳香甾醇,主要以苷的形式存在。

抽出物对制浆造纸过程会产生不良影响。在制浆过程中,抽出物的含量高(特别是心材)会阻碍药液的浸透。在碱法制浆过程中,抽出物中的树脂酸、脂肪酸能与碱反应生成皂化物塔尔油(或妥尔油)。在酸法制浆过程中,由于这些抽出物只是被加热、软化成油状物,漂浮在浆水体系中,易黏附到浆池壁、管道内壁、流浆箱、毛毯、铜网、烘缸、纸张等地方,给生产过程及纸张质量带来不良影响,故一般称为“树脂障碍”。心材及割过松香的木材生产时所产生的树脂障碍尤为严重。

1.1.5 淀粉

淀粉,仅次于纤维素,是世界上第二大碳水化合物来源。作为一种天然的高分子多糖,它通过光合作用积累能量,并在新陈代谢中产生、释放能量,因此,它是植物储存营养的一种形式。淀粉由D-葡萄糖所组成,广泛分布于植物的种子、根、茎等部位。一般来说,大体上可分为谷物淀粉和薯类淀粉,代表性的有玉米淀粉、小麦淀粉、木薯淀粉和马铃薯淀粉等。

天然淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成,大多数淀粉含直链淀粉10%~12%,含支链淀粉80%~90%。玉米淀粉含27%直链淀粉;马铃薯淀粉含20%直链淀粉(两者的其余部分均为支链淀粉);糯米淀粉几乎全部是支链淀粉;有些豆类的淀粉则全是直链淀粉。直链淀粉又称可溶性淀粉,溶于热水后成胶体溶液,容易被人体消化。支链淀粉是一种具有支链结构的多糖,它不溶于热水中。

玉米淀粉的主要供应国为美国、中国、巴西等。2005年全球玉米淀粉产量为5400万t。其中变性淀粉及淀粉糖的大量投产及扩产是主要原因。2005年我国玉米淀粉产量为900万t,居世界第二位,但人均消费淀粉只有7.2公斤,仅仅是美国人均消费淀粉的8%,欧盟的32%。2006年我国年产玉米淀粉量约1050万t,增幅仍在16%以上。从区域分布情况看,我国生产玉米淀粉的省份主要为吉林、山东、河北、河南,其产量占全国总产量的70%以上,生产地域较为集中。

小麦加工淀粉,是综合利用小麦的一个重要内容。我国是世界上种植小麦面

积最大的国家,也是小麦产量最大的国家。小麦种植面积最高达到 3000 万 hm^2 , 占世界小麦总种植面积的 13.3%,小麦产量达到 1.1 亿~1.2 亿 t, 占世界总产量的 19%。我国的小麦主要产区在河南、山东与河北,这三个省区占了全国产量的一半以上。而这三个省的人口不足全国的 20%。在粮食未完全过关前,作为主要口粮的小麦,仍然主要限于直接食品,极少用于制造淀粉或其他用途。近年来,作为主粮的小麦,在主产区已经出现过剩,就全国来说,也已经是产大于销。因此,小麦淀粉的生产与深加工,将成为我国下一轮淀粉发展的热潮。

木薯淀粉主要产于广西。木薯又称树薯、树番薯、木番薯,属大戟科,木薯为学名。木薯是热带作物,原产于南美亚马逊河流域。我国于道光元年(即公元 1820 年)从南洋引种木薯。广西地处亚热带,荒坡荒山面积大,土地资源丰富,对发展木薯十分有利,种植面积约占全国的一半,木薯产业成为广西的支柱产业之一。木薯淀粉经济价值较高,用途很广,是食品、饲料、造纸、纺织、医药、化工等工业的重要原料。

马铃薯淀粉也是比较优良的淀粉品种。马铃薯俗称土豆、洋山芋,因其外形酷似马铃薯而得名。马铃薯原产于南美的智利和秘鲁的安第斯山区,19 世纪初传遍欧洲。目前马铃薯的栽培范围已遍布全世界,尤以气候寒冷、昼夜温差大的地区所产马铃薯的品质为佳。马铃薯是最适宜生产淀粉的植物之一,品质也可以做得很好。马铃薯淀粉的糊化温度为 $58\sim 65^{\circ}\text{C}$, 峰值黏度可达 2000BU,支链淀粉含量约 80%。与其他品种的淀粉相比,马铃薯淀粉的优良品质和独特性能主要体现在高黏度、高聚合度(约 3000)、高含磷量、高白度及较低的蛋白质和脂肪残留量等。目前,国内外对马铃薯淀粉的研究已取得长足进步,马铃薯变性淀粉的开发也已经进入到大范围、高层次的阶段,同时各种领域的需求也促使其更快、更深入地发展。

1.1.6 植物胶

目前已知的植物胶多是以甘露糖、葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖、鼠李糖、木糖等单糖和其相应的糖醛酸按一定比例构成的多糖。不同来源的植物胶由于构成多糖的单糖种类、各种单糖之间的比例、连接方式、聚合度、取代基等的不同,在物理化学性质上既有共性又有不同之处。植物胶在造纸工业中主要被用作增强剂、絮凝剂、助留助滤剂等,是一种环保型的天然造纸助剂。大多数情况下,仅加入 0.1%~0.35%植物胶就可以达到有效的增干强效果。

植物胶种类繁多,资源丰富,有较高的开发利用价值,但目前除了田菁胶和瓜耳胶在卷烟纸和滤嘴棒纸中运用较多以外,其他胶类在造纸工业中的应用都非常有限,究其原因主要有两点:一是由于国内植物胶生产工艺还不成熟,产品性能不稳定,进口植物胶价格又偏高;二是由于植物胶自身分子特点,直接使用效

果不是很理想,需要进行改性处理。因此要使植物胶在造纸中大量使用,应在以下两方面加强研究:一是天然植物胶的大量生产,从植物的栽培、种植到植物胶的提取、分离,也就是使植物胶的原料资源丰富;另一方面就是根据需要对植物胶进行改性,通过物理化学的改性,使其在性能方面达到适合纸张增强需要。

田菁胶和瓜耳胶,二者都是半乳聚甘露糖。田菁胶分子主链是一 1,4 苷键连接的甘露糖,并含有一 1,6 苷键连接的半乳糖侧链,且甘露糖与半乳糖的比例为 2:1,相对分子质量在 23 万左右。天然田菁胶在溶胀性、水合性、黏性方面达不到造纸工业应用的要求,因此,在应用前需对其进行化学改性。田菁胶的改性方法有磷酸酯化、羧甲基化、羟乙基化和氧化法,分别制得田菁胶磷酸酯、羧甲基田菁胶、羟乙基田菁胶、氧化田菁胶,其中,田菁胶磷酸酯和羟乙基田菁胶的应用较为成功。羟乙基田菁胶是在碱性乙醇介质中用环氧乙烷与田菁胶反应而制得,田菁胶及其衍生物作为增强剂用于卷烟纸和纸袋纸生产。它的主要作用如下:一是提高纸张的匀度;二是能提高纸张的裂断长等强度指标;三是提高细小纤维的留着率。

瓜耳胶是从豆科植物瓜耳豆中提取的一种高纯化天然多糖。瓜耳豆原产于印度和巴基斯坦,我国自 20 世纪 70 年代初开始较大规模地引进瓜耳豆。瓜耳胶就其分子结构来说是一种非离子多糖,以聚甘露糖为分子主链,D-吡喃甘露糖单元之间以 1,4 苷键连接。而 D-吡喃半乳糖则以 α -1,6 苷键连接在聚甘露糖主链上。瓜耳胶中甘露糖与半乳糖单元的物质质量比为 2:1,相对分子质量为 20 万~30 万,其空间结构为一种卷曲的球形结构。对瓜耳胶的改性主要有以下两个方面:一是在分子链上引入阳离子基团,从而获得一定的正电性,带正电的改性瓜耳胶可以与带负电的纤维、填料粒子相互作用从而提高原有的助留、助滤和增强效果。另一改性方法是设法增加瓜耳胶分子链的长度,增大其相对分子质量,从而增强其架桥连接能力。国外有 1/3 的瓜耳胶用于造纸工业。使用最多的是经过改性的阳离子瓜耳胶和两性瓜耳胶,作为湿部添加剂其可增加纸张的强度和透明度等。其中,阳离子瓜耳胶在黑液存在下仍能有效地发挥作用,能适应造纸废水零排放的要求。我国瓜耳胶在卷烟纸和滤嘴棒纸的生产中应用比较成熟,用它代替 CMC 与淀粉一起使用有很好的效果。

1.2 植物纤维原料的分类与利用

1.2.1 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