

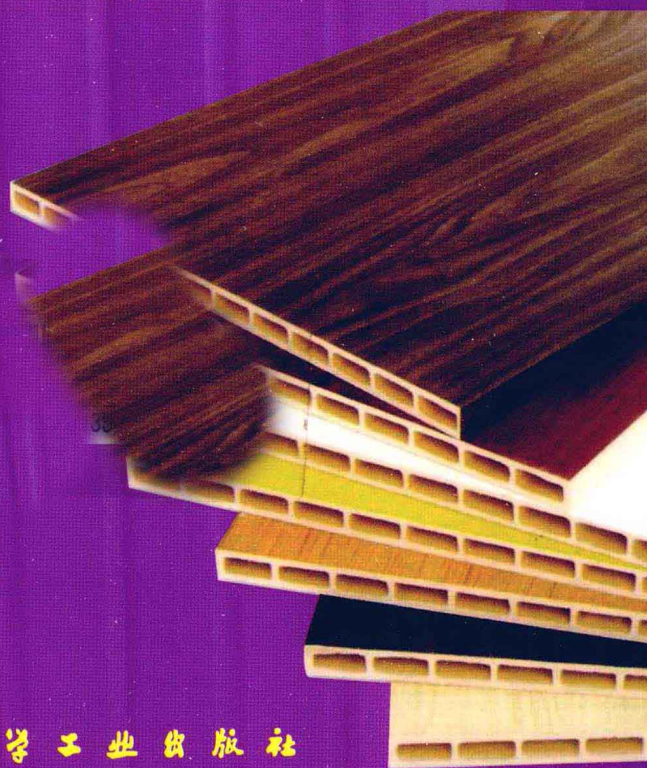
# 木塑制品

## 生产工艺及配方

■ 赵劲松 编著

MUSU ZHIPIN

SHENGCHAN GONGYI JI PEIFANG



化学工业出版社

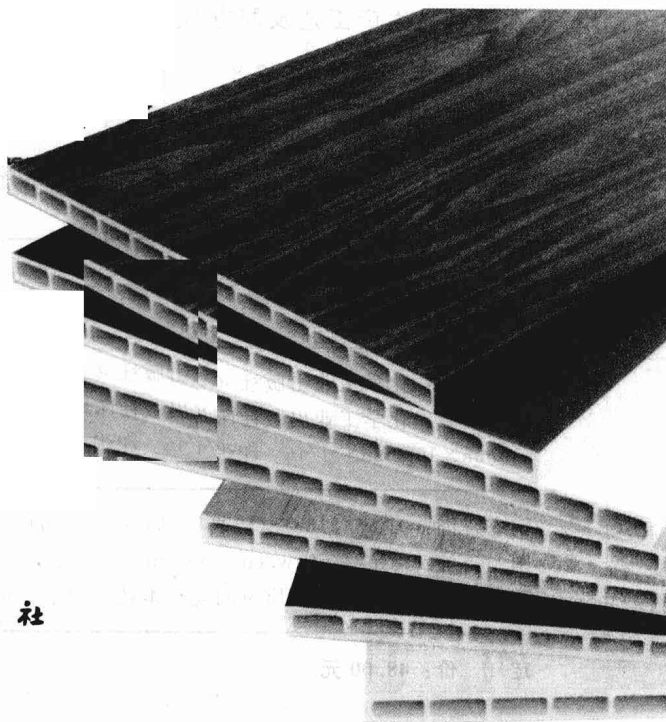
# 木塑制品

---

## 生产工艺及配方

**MUSU ZHIPIN**  
**SHENGCHAN GONGYI JI PEIFANG**

■ 赵劲松 编著



化学工业出版社

北京 · 中国大百科全书出版社 · 北京

本书介绍了木塑制品生产工艺及配方的相关知识，具体内容包括木塑复合材料基础，木粉的加工和处理，聚烯烃/木复合材料制品，PVC/木复合材料制品，其他树脂的木塑复合材料，木塑复合加工设备。

本书可供从事木塑生产或废塑料回收利用的中小企业技术人员参考使用。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

木塑制品生产工艺及配方/赵劲松编著. —北京: 化学工业出版社, 2011. 4  
ISBN 978-7-122-10627-8

I. 木… II. 赵… III. 塑料制品-生产工艺 IV. TQ320.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 031201 号

---

责任编辑: 仇志刚

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 边涛

装帧设计: 韩飞

---

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 装: 化学工业出版社印刷厂

710mm×1000mm 1/16 印张 19 $\frac{1}{4}$  字数 383 千字 2011 年 7 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: 48.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

木质材料包括木材、竹材、草类、种子皮及坚果壳等，地球的木质材料有亿万吨之多，而且每年还在大量生长。木质材料由纤维素、半纤维素、木质素和聚戊糖等组成。其中木材含纤维素 65%~75%，含木质素 16%~32%，所以木粉往往称作木纤维粉。木质材料在胶合板、纤维板、粒子板、刨花板和竹编胶合板方面已形成规模产业，在建筑、包装、装饰和家具方面得到广泛应用；木粉在热固性塑料（如酚醛电木粉）已使用 100 多年；木质纤维素在造纸工业、人造丝和装饰塑料等高分子领域取得了辉煌的成就；木纤维水解制葡萄糖及酶降解制乙醇等，为食品工业、能源工业开辟了美好的前景。但木质素则使用很少。总而言之，在亿万吨的木质材料中只使用了极少部分，有待人们去开发。

木质材料也是高分子材料，木质纤维经最佳处理后，其材料的强度可以与金属材料媲美。木粉填充热塑性塑料，无疑比无机填料（如碳酸钙、滑石粉和石棉等）优越得多。且木粉又具生物降解性，做成木塑复合材料，特别是生物降解废木/废塑复合材料的开发，是当今世界的热门课题。

本书将介绍全世界近 10 年有关木塑复合材料（特别是废木/废塑复合材料）的研究及制品（铁路枕木、建筑结构材料、门窗型材、运输托盘、板材、管材、家具、庭院栏杆、小桥护栏、公园坐椅、地板、房屋内饰、机动车内饰、水处理填料、花盆、育苗杯、快餐饭盒、点火材料及人造煤球等）的生产制造专利技术，使读者具有可操作性。

· 仅以此书献给“十二五规划”事业，以推动我国节能环保的木塑工业的发展。

编者  
2011-2-17

# 目 录

<b>第 1 章 木塑复合材料基础</b> .....	1
1.1 木质材料 .....	1
1.1.1 木质材料基础 .....	1
1.1.2 植物纤维素 .....	4
1.1.3 木质素 .....	7
1.1.4 木塑复合材料加工用木质材料粉体 .....	9
1.1.5 木纤维增强高聚物复合材料发展前景 .....	11
1.2 木塑材料常用树脂 .....	23
1.2.1 聚乙烯 .....	23
1.2.2 聚丙烯 .....	35
1.2.3 氯乙烯系树脂 .....	44
1.2.4 苯乙烯系树脂 .....	53
1.2.5 ABS 树脂 .....	61
参考文献 .....	65
<b>第 2 章 木粉的加工和处理</b> .....	66
2.1 木粉的加热处理 .....	66
2.2 木粉的包覆和浸渍处理技术 .....	69
2.2.1 高分子包覆木粉技术 .....	69
2.2.2 加工助剂浸渍木粉技术 .....	71
2.3 相容剂和偶联剂 .....	77
2.3.1 偶联剂 .....	77
2.3.2 相容剂 .....	80
2.4 高分子添加剂对木塑复合材料性能的影响 .....	99
2.4.1 ABS 的应用 .....	100
2.4.2 丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸共聚物的应用 .....	101

2.4.3	聚甲基丙烯酸甲酯加工改性剂的应用 .....	101
2.4.4	氯化聚乙烯的应用 .....	101
2.4.5	EVA 的应用 .....	102
2.4.6	EPDM 的应用 .....	102
2.4.7	MBS 的应用 .....	103
2.4.8	丙烯酸酯类加工助剂的应用 .....	103
2.4.9	聚乙烯醇的应用 .....	104
2.4.10	聚醋酸乙烯酯的应用 .....	105
2.4.11	超高分子量聚乙烯的应用 .....	105
2.4.12	聚醚的应用 .....	105
2.4.13	几种高分子添加剂对木塑复合材料影响的对比研究 .....	105
2.4.14	聚氨酯的应用 .....	107
2.4.15	酚醛树脂的应用 .....	112
2.4.16	环氧树脂的应用 .....	113
2.5	润滑剂及其他改性技术 .....	114
2.5.1	木粉的碱处理 .....	114
2.5.2	水交联技术 .....	117
2.5.3	反应性木塑复合材料 .....	117
2.5.4	润滑剂在木塑复合材料中的应用 .....	118
2.6	木塑复合发泡材料 .....	121
2.6.1	聚烯烃/木复合材料发泡研究 .....	121
2.6.2	PVC/木复合材料发泡研究 .....	126
	参考文献 .....	133

### 第3章 聚烯烃/木复合材料制品 .....

3.1	地板类 .....	136
3.1.1	地板、壁板及室内装饰材料 .....	136
3.1.2	厨房、餐厅、浴室、厕所用地砖 .....	138
3.1.3	卧室用地板垫 .....	139
3.1.4	木基复合地板 .....	139
3.1.5	临时房屋用抗磨损、防滑和阻燃的木质地板材料 .....	139
3.2	板材 .....	140
3.2.1	厚型 PP/木复合材料板材 .....	140
3.2.2	聚烯烃/木复合材料混凝土浇筑模板 .....	141
3.2.3	PE/木和 UMF/木层压复合板材 .....	155
3.2.4	粒子板 .....	156
3.2.5	胶合板 .....	157

3.3	工程用材料	158
3.3.1	纸塑层压工程用板材	158
3.3.2	用做结构材料使用的 PP/木粉复合材料	162
3.3.3	质轻高强的木塑复合板的制造	162
3.3.4	改善热性能的天然纤维增强聚烯烃	162
3.3.5	合成树脂增强板的制造	162
3.3.6	水交联的木塑复合材料	163
3.4	门	163
3.4.1	聚烯烃/木复合材料门	163
3.4.2	聚烯烃/木复合材料门框和窗框的研制	167
3.4.3	废 PE/废木材复合材料门的制造方法	172
3.4.4	门表面装饰	172
3.5	异型材及相关制品	173
3.5.1	PP/木复合材料公园座椅、栅栏、小桥、路标、风景装饰	173
3.5.2	热塑性树脂/木粉复合材料中空异型材的制造	178
3.5.3	高表面质量的木纤维增强热塑性塑料异型材的挤出成形制品	178
3.6	建筑用雨落水管	180
3.6.1	排水管和给水管	180
3.6.2	房顶或阳台排水用管、槽及配件	182
3.7	家装用板材	184
3.7.1	聚烯烃/木纤维复合家装用板材	184
3.7.2	回收塑料和天然纤维制备增强实心家装用板材	188
3.7.3	踢脚板	189
3.8	汽车用材	189
3.8.1	汽车用 PP/木粉复合材料板材	189
3.8.2	木塑板层压复合汽车内饰制品	192
3.8.3	木塑复合汽车内饰制品的整体制作技术	195
3.8.4	作汽车内层用材的竹纤增强 PP 复合材料	196
3.8.5	应用于汽车的废旧地毯再生板的制造方法	197
3.9	抗静电木塑复合材料及抗静电制品	197
3.9.1	技术背景	197
3.9.2	专利技术	198
3.9.3	结论	201
3.10	日常生活用品	201
3.10.1	聚丙烯/纸复合材料商品陈列架	201
3.10.2	食品容器	204
3.10.3	旋转模塑制造饮料容器	207
3.10.4	聚烯烃/木复合材料铅笔	207

3. 10. 5 婴儿床垫和桌布 .....	208
3. 10. 6 引火材料 .....	208
3. 11 园艺用品 .....	209
3. 11. 1 育苗杯 .....	209
3. 11. 2 园艺工具手柄配件 .....	212
3. 11. 3 农业和园艺棚架用材 .....	212
3. 12 生物降解性聚烯烃/木复合塑料 .....	212
3. 12. 1 技术背景 .....	213
3. 12. 2 专利技术简介 .....	213
3. 12. 3 专利实施 .....	216
3. 12. 4 结论 .....	217
参考文献 .....	217

## 第 4 章 PVC/木复合材料制品 .....

4. 1 门窗 .....	220
4. 1. 1 不用衬材的木塑复合材料窗户 .....	220
4. 1. 2 竹材作衬材的 PVC-U 塑料窗 .....	224
4. 1. 3 微波炉固化木塑复合材料窗框异型材 .....	230
4. 1. 4 内窗框材及建筑内装修材料 .....	232
4. 1. 5 门及类似用途的结构部件的生产方法 .....	235
4. 1. 6 应用于门框等结构材料的发泡塑料的制造方法 .....	235
4. 1. 7 GB/T 8814—1998《门、窗框用硬聚氯乙烯型材》 .....	236
4. 2 雨落水管 .....	236
4. 2. 1 专利技术简介 .....	236
4. 2. 2 实例 .....	239
4. 2. 3 结果讨论 .....	242
4. 2. 4 结论 .....	242
4. 2. 5 重庆顾地生产的方形 UPVC 雨落水管照片 .....	243
4. 3 仿木楼梯扶手、建筑栏杆和庭院护栏 .....	243
4. 3. 1 专利技术 .....	244
4. 3. 2 实例 .....	245
4. 3. 3 结论 .....	247
4. 4 地砖 .....	247
4. 4. 1 水发泡软质氯醋共聚树脂弹性地砖 .....	247
4. 4. 2 废 PVC、废纤维再循环地板 .....	250
参考文献 .....	253



<b>第 5 章 其他树脂的木塑复合材料</b> .....	254
5.1 ABS/木复合材料 .....	254
5.1.1 ABS/植物纤维复合材料 .....	254
5.1.2 像木材一样的多层挤出塑料 .....	254
5.1.3 含 ABS 的热塑性树脂废料的木塑复合建筑材料 .....	254
5.1.4 ABS/木复合材料铅笔壳 .....	258
5.2 PS/木复合材料 .....	260
5.2.1 PS/木复合材料作建筑材料、家具、园艺制品和汽车内部材料 .....	260
5.2.2 PS/聚烯烃/木三元复合材料的注塑成形 .....	261
5.3 聚酯/木复合材料 .....	266
5.3.1 PET/木复合材料门框 .....	266
5.3.2 含聚酯 (PET) 的废弃塑料制煤球 .....	268
5.3.3 使用废纤维制造结构胶合板 .....	272
5.3.4 隔热木纤维板及其制造方法 .....	272
5.3.5 含木粉的生物降解型托盘的制造 .....	272
5.3.6 用废聚酯地毯片制托盘 .....	272
5.4 蜜胺树脂/木微波炉用自然分解食品容器 .....	272
5.4.1 技术背景 .....	273
5.4.2 专利技术介绍 .....	274
5.4.3 结果讨论 .....	275
5.5 其他热塑性树脂/木复合材料 .....	276
5.5.1 聚氨酯/木复合材料 .....	276
5.5.2 天然纤维增强的聚氨酯、环氧树脂、不饱和聚酯等高强发泡 塑料 .....	276
5.5.3 乳酸聚合物/木复合材料 .....	277
5.5.4 用反应性挤出对多层薄膜材料的回收 .....	277
5.5.5 聚酰胺/木复合材料 .....	277
5.5.6 己二酸和对苯二甲酸丁二醇酯共聚树脂/木复合材料 .....	278
5.5.7 3-羟基丁酸酯和 3-羟基戊酸酯共聚树脂/木复合材料 .....	278
5.5.8 聚乙烯醇/木复合材料 .....	278
参考文献 .....	279

<b>第 6 章 木塑复合加工设备</b> .....	280
6.1 加工设备对木塑复合材料性能的影响 .....	280
6.2 木塑复合材料挤出加工设备 .....	282
6.2.1 木塑挤出加工设备的选择 .....	282

6.2.2 木塑挤出加工设备几个重要课题 .....	283
6.3 国内外木塑加工设备 .....	284
6.3.1 国内 .....	284
6.3.2 国外 .....	284
6.4 木塑加工设备范例 .....	287
6.4.1 使用未干燥木粉低温挤出生产木塑复合板材设备 .....	287
6.4.2 树脂预熔及最新模具设计的木塑挤出设备 .....	290
6.4.3 整套木塑加工设备范例 .....	293
参考文献 .....	296

# 第1章 木塑复合材料基础

## 1.1 木质材料

### 1.1.1 木质材料基础<sup>[1]</sup>

(1) 结构 木材的组织结构影响木材强度、外观、抗水和化学物质的渗透性、抗腐性、纸浆质量及木材的化学反应性。为了有效地使用木材，不仅要知晓组成木材的各种物质的量，而且要获得这些物质在细胞壁内的作用。

木材既有硬木材又有软木材。硬木材树是被子植物（即种子被包覆的植物），有宽阔的叶片（即阔叶树），通常生长在地球的温带，是落叶性植物，它们含有壳体细胞。软木材树是裸子植物（即种子裸露的植物），锥形树干，通常有鳞状或针状叶，是不落叶性植物，它们不含有壳体细胞。硬木材和软木材的术语与木材的硬度没有直接关系。事实上，硬木材树如棉花木材（热带的棉花树，温带的棉植株杆）、白杨木和白塞木比美国西部产的白松和枞树的木材软。

木材的大多数力学性能，如弯曲强度、抗碎强度和硬度，取决于木材的密度，通常木材越致密则强度越大。木材的密度主要通过细胞壁的相对厚度来决定。表 1-1 是在美国生长的一些通用木材的特定密度。

表 1-1 在美国生长的一些通用木材的特定密度 单位：g/cm<sup>3</sup>

木材品种	特定密度 <sup>①</sup>	木材品种	特定密度 <sup>①</sup>
杨木	0.4	白棕木	0.73
黄桦木	0.67	花旗松木(Lodgepole)	0.43
东方棉木	0.42	Ponderosa	0.42
美枞木	0.51	长叶松木	0.62
冷杉木	0.38	云杉木	0.36
西方铁杉木	0.44	黑胡桃木	0.59
糖枫木	0.68		

① 特定密度，是指木材干燥至含水 12% 时的质量和体积之比，g/cm<sup>3</sup>。

木材的结构细胞，其形状和大小各不相同，具多分散性，彼此牢固地粘合在一起。干木材的细胞一般是空的，或有少量填充物如树胶、树脂或其他外加物

质。长而尖的细胞叫做纤维或管胞，树木种类不同，其纤维长度变化很大。硬木材纤维大约 1mm 长，软木材纤维 3~8mm 长。

(2) 成分 木材是复杂的高分子结构，由木质素和碳水化合物（纤维素和半纤维素）组成，形成了木材的可见木纤维结构，也存在来自外部的少量有机化学物质和矿物质，它们不构成木材结构。有机化学物质可用中性溶剂从木材中萃取出来，因此叫做“萃取物”。矿物质高温燃烧后生成灰分。

各种木材的绝对成分是不能被确定的。木材成分受许多因素的影响，如生长地点的地理位置和气候条件。通常软木材中木质素组分的平均值就比硬木材中的木质素含量微微高一些。如果矿物质和少量氮和硫（0.1%~0.2%）忽略不计，那么干木材的元素含量平均值是：碳为 50%、氢为 6%和氧为 44%。

① 木质素 木质素是一种无定形、不溶解，具有一定分子量的无规则有机聚合物，它的基本化学结构单元是甲氧基取代丙基苯酚，用醚键和碳-碳键无规连接。干木材中通常含有 18%~35%的木质素，大部分集中在复合中间薄层和细胞壁分层内。木质素形成木质结构的细胞壁的硬结构，而一般纤维植物含木质素较少。通过酸水解作用，将碳水化合物（纤维素和半纤维素）水解，称量残渣便得到木质素含量。

② 碳水化合物 碳水化合物分为纤维素和半纤维素两大类，是细胞壁的主要成分，通常占干木材的 65%~75%。纤维素和半纤维素完全水解生成单糖类，硬木材中的纤维素和半纤维素水解主要生成葡萄糖和木糖，软木材中的纤维素和半纤维素水解主要生成葡萄糖和甘露糖。

半纤维素是一种含有几百种糖基的多糖混合物，具有无定形支链，易水解，其糖类包括葡萄糖、甘露聚糖、半乳聚糖、木聚糖、阿聚糖及糖醛酐。

③ 提取物和灰分 木材中提取的有机化合物的量在 5%~20%变化，品种多样，且含量变化很大。在树的代谢作用中，这些物质的功能或许是起媒介作用，如用于储存能量，或作为树木抗微生物浸蚀的防御剂，提取物决定着木材的性能，如颜色、气味和抗腐性。

元素分析表明，灰分中含有钙和钾及少量镁、钠、锰和铁、碳酸盐、硝酸盐、硅酸盐和硫酸盐是灰分中可能的阴离子，有些木材还含有明显的二氧化硅。

北美木材的化学组成（占未提取木材的百分数）见表 1-2 所列。

表 1-2 北美木材的化学组成（占未提取木材的百分数） 单位：%

百分含量 木材名称	组成名称	纤维素和半纤维素						木质素	灰分	
		葡萄 聚糖	甘露 聚糖	半乳 聚糖	木聚 糖	阿聚 糖	糖醛 酐			乙酰基 衍生物
硬木材										
震颤杨		57	2.3	0.8	16	0.4	3.3	3.3	16	0.2
山毛榉		48	2.1	1.2	18	0.5	4.8	3.9	22	0.4
白桦		45	1.5	0.6	25	0.5	4.6	4.4	19	0.2

续表

百分含量 木材名称	组成名称	纤维素和半纤维素						木质素	灰分	
		葡萄 聚糖	甘露 聚糖	半乳 聚糖	木聚 糖	阿聚 糖	糖醛 酐			乙酰基 衍生物
硬木材										
黄桦		47	3.6	0.9	20	0.6	4.2	3.8	21	0.3
红枫		47	3.5	0.6	17	0.5	3.5	3.8	24	0.2
糖枫		52	2.3	<0.1	15	0.8	4.4	2.9	23	0.3
甜橡胶树		39	3.1	0.8	18	0.3			24	0.2
美国榆树		53	2.4	0.9	12	0.6	3.6	3.9	24	0.3
南方红棉		41	2.0	1.2	19	0.4	4.5	3.3	24	0.8
软木材										
冷杉		47	12	1.0	4.8	0.5	3.4	1.5	29	0.2
东方白杉		45	8	1.5	7.5	1.3	4.2	1.1	31	0.2
东方铁杉		45	11	1.2	4.0	0.6	3.3	1.7	32	0.2
疏质松木		46	11	1.4	7.1	1.4	3.9	1.2	29	0.2
东方白松		44	11	2.5	6.3	1.2	4.0	1.3	29	0.2
厚皮刺果松		45	11	2.3	6.8	1.7	3.8	1.1	28	0.3
美枞木		44	11	4.7	2.8	2.7	2.8	0.8	32	0.4
黑云杉		48 <sup>①</sup>	10 <sup>②</sup>		8.0		4.1	1.1	28	0.4
白云杉		46	12	1.2	6.8	1.6	3.6	1.3	27	0.3
落叶松		46	13	1.3	4.3	1.0	2.9	1.5	29	0.2

① 包括半乳糖。

② 包括阿聚糖。

(3) 吸水作用 干木材是高度吸湿的。吸收水分的量主要取决于相对湿度和温度，如图 1-1 所示。例外的是，某些含有高提取成分的树木，例如红木、杉木及柚木，它们的含湿量一般比图 1-1 给出的值稍低。

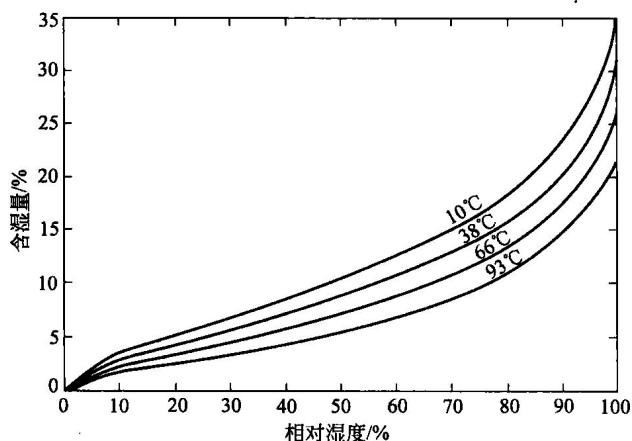


图 1-1 不同温度下木材的含湿量（占干木材的百分数）和相对湿度的关系

对绿色木材来说,细胞壁处于饱和状态,而细胞腔却处于不平衡状态,有的全部充满水,有的则完全空着。细胞里的水不是游离的,称为吸湿或吸水。木质材料的密度大约为  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ,干木材的密度为  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ (对烘干木材的质量和体积之比),干木材有 66.6% 的空隙体积。每  $100\text{kg}$  干木材的总体积是  $0.2\text{m}^3$ ,含有  $0.067\text{m}^3$  的木质材料和  $0.133\text{m}^3$  的空隙。在浸透水的条件下,细胞壁吸收约  $0.028\text{m}^3$  的水分,而细胞腔约含  $0.133\text{m}^3$  水分。

## 1.1.2 植物纤维素

(1) 植物纤维素资源 全世界的植物,每年通过光合作用,能生产出  $2.6 \times 10^{11}\text{t}$  的纤维素。

棉花是植物纤维中最重要的纤维资源,是自然界中纯度最高的纤维素纤维,如果经稀碱常压蒸煮,可以使其纤维素含量达 95% 以上。棉花质地柔软,强度大,通常直接用于纺织工业。

木材不仅是造纸工业的主要原料,也是纤维素化学工业的重要资源。各种木材中纤维素含量如下:桉属 75%;落叶松属 69%;椴属 58%;松属 51%;冷杉属 49%;云杉属 47%;杨属 25%。

草类纤维也是我国重要的植物纤维来源。草类纤维品种众多,主要是禾本科。禾本科又分为禾本亚科和竹亚科。禾本亚科就原料的化学成分而论,纤维素(硝酸乙醇法)含量在 40% 以上的有芒秆、芦苇、荻、龙须草、蔗渣和麦草。稻草纤维素含量最低,为 36.94%。竹亚科,现在报道的 6 种竹材,其纤维含量较高的分别是慈竹 (74.21%) 和顺竹 (75.27%),其余也在 70% 左右。

韧皮纤维,如麻类、棉秆皮等,其特点是纤维长,质地柔软,是纺织工业的重要原料。常见的韧皮植物的化学成分见表 1-3 所列。

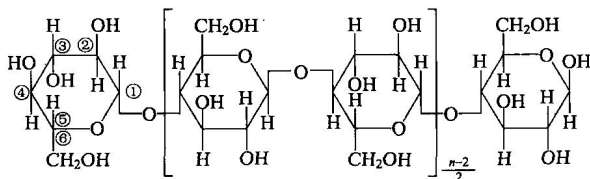
表 1-3 常见的韧皮植物的化学成分

单位: %

品 种	灰 分	提 取 物				戊聚糖	木质素	果胶	纤维素
		冷水	热水	乙醚	1%NaOH				
安徽檀皮	1.76	6.45	20.18	4.75	32.45	8.14	10.31	5.60	10.02
贵州三桠皮	3.25	7.25	18.91	4.62	35.42	10.12	12.15	8.81	40.62
浙江雁皮	2.48	6.70	17.41	3.01	41.20	12.45	17.46	12.84	38.49
贵州构树皮	2.70	5.85	18.90	2.31	44.61	9.46	14.32	9.46	39.08
河北桑皮	4.40	—	2.39	3.37	35.47	10.42	8.74	8.84	54.81
四川黄麻	5.15	8.92	—	—	—	—	11.78	0.38	65.32
四川三级萱麻	4.78	4.20	7.09	—	17.48	—	1.96	0.19	76.40
四川二级萱麻	3.01	4.27	6.66	—	12.18	—	1.47	0.62	82.32
四川一级萱麻	2.93	4.08	6.29	—	16.81	—	1.81	3.41	82.81

其他含植物纤维的植物还有谷壳、米糠、玉米芯、干果壳、花生壳、椰子壳等。

(2) 纤维素的化学结构及基本性质 纤维素的分子组成为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，以D-吡喃式葡萄糖基作为其结构基环，基环间以 $\beta$ -苷键连接，是由脱水D-吡喃式葡萄糖单元通过相邻糖单元的1位和4位之间的 $\beta$ -苷键连接而成的线性高分子聚合物。



这是一类非常重要的天然高分子化合物，存在于各种植物的机体以及海洋生物的外膜中。从上述分子结构可知，每个葡萄糖单元中有3个极性羟基，并且是多环结构，故分子链为刚性链，在结构上具有高度的规整性（间同立构），并在分子间形成氢键连接，充满空腔。大分子在平衡状态时是无定型的，定向后可有相当程度的规整结晶结构，是结晶度高达60%~70%的结晶性高分子。它以纤维状聚集体排列，四周由无定型木质素与半纤维素多糖填充。聚合物的敛集密度较高，因此不溶于有机溶剂，只能溶于铜氨等特殊溶液。在浓硫酸或锌铋氯化物的浓溶液中，虽也能溶，但同时有水解反应发生。不同的植物中所含的纤维素的相对分子质量也不同，其中亚麻纤维最高，达5900000；棉花约为1900000；而 $\beta$ -纤维素最低，约为27000。纤维素相对密度1.25，不溶，200℃以上分解。除能进行前述官能团反应外，还常遇到各种类型（化学、物理因素）的裂解反应。这些反应为纤维素的精制及进一步加工应用提供了基础。除了可直接提供给纺织、造纸、人造纤维及塑料增强材料而外，其酯类也是重要的人造纤维、塑料、涂料、膜材料等的原料。硝化纤维素还是重要的无烟火药。

(3) 物理性能 纤维素的游离羟基对可及的极性溶剂和溶液有强的吸引力。干的纤维素置于大气中，能从空气中吸收一定含量的水分。当纤维素自大气中吸收水或蒸汽时，称为吸附。因大气中蒸汽分压降低，纤维素将放出水或蒸汽，这称为解吸。纤维素吸湿后发生润胀，但不改变其结晶结构，说明吸水只在无定形区，结晶区并没有吸着水分子。

纤维素的热降解过程明显通过两种类型反应进行：①在低温阶段（120~250℃之间），存在逐渐的降解作用，包括解聚（强度损失、聚合度下降）、水解、氧化、脱水和脱羧基作用；②在高温阶段，呈现出迅速的挥发，伴随着形成左旋聚葡萄糖，并留下烧成炭的物质。一般说来，分解作用伴随着失去纤维强度和聚合度明显下降，其特征是分解放出 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 及大量挥发性物质，纤维素物料质量损失较大，结晶区受破坏。

纤维素的机械降解是指纤维素原料经磨碎、压碎或强烈压缩时，纤维素往往

受到机械作用而降解,表现为聚合度下降。机械降解造成纤维素反应能力和溶解度的提高,说明纤维素在受机械作用时,除纤维素大分子中的键断裂外,还发生天然纤维素结晶结构以及纤维素大分子间氢键的破坏。

纤维素的一些物理性能指标列于表 1-4 中。

表 1-4 纤维素的物理性能指标

项 目	指 标	项 目	指 标
密度(在氮中)/(g/cm <sup>3</sup> )	1.54~1.58	比热容/[J/(g·K)]	0.37
折射率(轴向)	1.599	燃烧热/(kJ/mol)	17.58
折射率(横向)	1.532	介电常数	5.7

#### (4) 化学性质

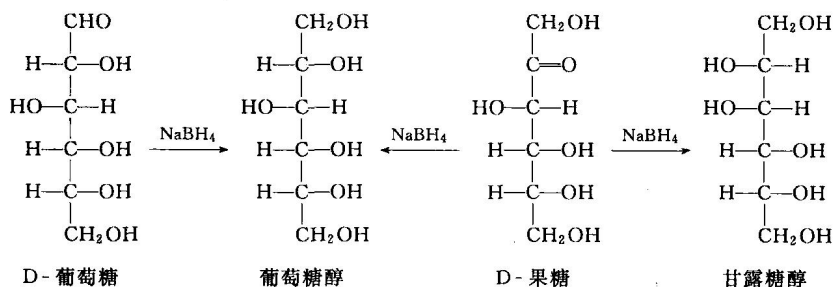
① 降解反应 通过降解反应可以把纤维素转化为葡萄糖、乙醇、单细胞蛋白质以及糠醛、苯酚等化工原料,然后根据用途的需要合成不同性质的材料,乙醇可代替汽油作机动车燃料,这无疑展示出天然纤维在当今世界能源战略中的重要地位,纤维降解包括 4 种类型,即酸水解降解、碱降解、氧化降解和酶降解。

木塑制品,特别是环保型木塑制品,更令人关注。这里着重介绍纤维素的酶降解。

纤维素是生物、微生物及细菌的滋生物和食品,但以人类废弃物为降解对象的主要是真菌(黑曲霉、黄曲霉、毛壳霉)、细菌(铜绿色假单孢菌、蜡样芽孢杆菌、棒状细菌)、放射菌(链霉菌)。

纤维素的生物降解又可分为完全生物降解和生物破坏降解两种。例如,纤维素大分子受到生物酶作用,纤维素的高聚糖链断裂,产生木糖、葡萄糖、纤维二糖等。后者进一步受酶作用分解产生二氧化碳和水。

② 还原反应 还原纤维素中的醛羰基和酮羰基可被还原剂硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)还原,反应式如下:



③ 酯化 纤维素上的醇羟基可以和某些酸如硝酸、醋酸和高级脂肪酸发生酯化反应,或碱纤维素与 CS<sub>2</sub> 反应,生成极性小的相应的纤维素酯。这些纤维素酯极性小,可以和极性较小的 PP、PE、PVC、ABS 等通用塑料混熔,制成较优的木塑复合材料。它们本身也是极佳的高分子材料,广泛应用于塑料、包装薄膜、照片、印刷、胶卷、磁带、记录纸、香烟过滤嘴、玻璃纸、赛璐珞,还可作



为纤维织物和装潢涂料。

④ 醚化 纤维素上的醇羟基与烷基卤化物或其他醚化剂，在碱性条件下发生醚化反应，生成相应的纤维素醚，如甲基纤维素（MC）、乙基纤维素（EC）、羧甲基纤维素（CMC）、羟丙基甲基纤维素（HPMC）和羟乙基羧甲基纤维素（HECMC）。纤维素醚化后，极性羟基被“封闭”，纤维素极性减小，可以和无极性或极性较小的通用树脂复合以生成木塑复合塑料。它们本身也可用做塑料、清漆、涂料、胶黏剂、胶料和氯乙烯悬浮聚合分散剂。

⑤ 接枝共聚 纤维素接枝共聚使纤维素改性，其范围很广，包括增强（湿强与干强）、防火、耐燃、抗热、导电性、电绝缘性、耐微生物、耐磨、耐酸、染料吸收等。纤维素的接枝共聚研究是1943年开始的，主要方法有自由基聚合、离子型共聚缩聚与开环聚合。

接枝的单体可以是氯乙烯、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯等。接枝后的纤维素降低了极性，增加了与非极性高聚物的相容性。

⑥ 纤维素的交联 通过交联反应可提高纺织品的防缩、防皱性能，也可用于增加纸板的挺度和防潮性，还可增加纸与纸板的断裂强度、耐破度和形稳性。

交联反应一般通过酯化或醚化的形式进行。

### 1.1.3 木质素

在植物界中，木质素是仅次于纤维素的一种最丰富且重要的大分子有机物质。据估计，全世界每年约可产生 $8 \times 10^{10}$  t的木质素，是极具潜力的一种资源。木质素在纤维之间相当于黏结剂，与纤维素、半纤维素等成分一起构成植物的主要结构。由于其结构极其复杂，所以大部分木质素没有得到充分利用。造纸厂排放的黑液主要成分就是木质素，造纸工业每年排出约5000万吨的木质素副产品，超过95%的木质素仍然排入江湖或被浓缩后烧掉，既造成污染，又是天然资源的浪费。

(1) 木质素资源 木材中木质素含量占干木材的16%~32%，这是木质素的主要来源。木材造纸工业和人造丝工业中，纤维素被用来造纸和抽丝，而木质素则被排出在废水（称为黑液）中。

韧皮植物（树皮、麻等）木质素含量较低（2%~17%），主要是纤维素。在提取纤维时，其木质素不引起人的重视，没有回收价值。

草类植物，木质素含量在木材和韧皮植物之间，造纸工业所排出的废水（黑液）中，含木质素不少，无论从资源利用，还是对环境的污染，为人们高度关注。

(2) 木质素的结构<sup>[2]</sup> 木质素是由苯丙烷结构单元以一定方式相互聚合起来的复杂的芳香族聚合物。一般认为木质素大分子主要由3种不同的结构单元组成：愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷及对羟基丙烷，其结构式如下：