

高等学校轻工专业试用教材

植物纤维化学

天津轻工业学院 华南工学院 合编
西北轻工业学院 大连轻工业学院
陈国符 郭义明 主编

轻工业出版社

82.871
286

高等学校轻工专业试用教材

植物纤维化学

天津轻工业学院 华南工学院 合编
西北轻工业学院 大连轻工业学院

陈国符 郭义明 主编

50.88/28
~~2019/29~~

轻工出版社

高等学校轻工专业试用教材

植物纤维化学

天津轻工业学院 华南工学院 合编
西北轻工业学院 大连轻工业学院

陈国符 郭义明 主编

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

北京大兴中堡印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/16 印张: 15 1/2 字数: 333千字

1980年12月第一版第一次印刷

1986年5月第二版第四次印刷

印数: 14, 801—20, 800 定价: 2.75元

统一书号: 15042·1547

前 言

本教材是根据在轻工业部委托天津轻工业学院主持召开的教材编写会议上，由华南工学院、西北轻工业学院、大连轻工业学院和天津轻工业学院代表共同商订的编写大纲联合编写的，并经轻工业部组织的制浆造纸专业教材编审委员会审定出版。

本书第一章由西北轻工业学院陈中豪同志编写，第二章由华南工学院卢今怡同志编写，第三章由大连轻工业学院王远丰同志编写，第四章由天津轻工业学院邱义明同志编写，第一、二章由王佩卿同志审阅，第三、四章由杨之礼同志审阅。本书由陈国符、邱义明同志主编。

本教材供制浆造纸工艺专业《植物纤维化学》课程教学之用，也可供有关科研人员、工厂技术人员和高等院校有关专业师生参考。

由于我们的水平有限，书中难免存在缺点和错误，希读者批评指正。

绪 论

植物纤维化学是制浆造纸专业的一门基础理论课程，着重研究制浆造纸植物纤维原料的生物结构及其所含各组分，特别是纤维素、半纤维素和木素三种主要组分的化学组成、化学结构、物理和化学性质。由于这三种物质都是天然高分子化合物，所以本课程实为高分子化合物化学的一部分。

高分子化合物是指原子数量达到 $10^3 \sim 10^9$ 个，分子量极高并含有若干规则的结构单位的物质，它可直接来自自然界，也可以是人工合成的制品。属于高分子化合物范畴的物质极多，它们的物理、化学和生物性质各不相同。在天然高分子化合物中，蛋白质和各类聚糖是自然界中具有生命的物体，并成为许多生活着的物体的食品；核酸是生命的最基本物质之一，它控制活细胞的再产生，对生物的生长、遗传和变异等现象都起着重要作用；纤维素和橡胶是许多非生命系统的结构物质。合成高分子化合物则大多是由低分子量单体经聚合或缩聚作用而成的。高分子化合物的化学结构，主要有链状线型的（如橡胶、纤维素、热塑性塑料）及网状的（如热固性塑料、木素）两种类型。

本课程除了给制浆造纸工艺学奠定理论基础之外，其基本内容又可适用于林产化学、人造纤维、纤维素衍生物等专业。例如，通过化学方法处理植物纤维原料制得的精制浆，其成分几乎全是纤维素，可用作各种纤维素衍生物工业的主要原料，以制成各种纤维素衍生物制品，包括人造纤维（人造丝、人造毛、人造棉等）、电影胶片、火药、喷漆、赛璐珞等。

虽然目前合成纤维的生产增长速度很快，但由于价格较高，在造纸工业中应用还不甚广泛。即使在纺织工业中，因有些制品如涤纶具有较透明的特性，故须和其他纤维混纺后才能使用。因此，天然植物纤维仍将会在各个工业领域内获得广泛的应用。

以植物纤维为原料的制浆造纸过程，其基本原理是用化学、机械或兼用化学及机械的方法将植物原料中的纤维分离出来，再在浆、水混合的悬浮体中使纤维重新交织成均匀而致密的纸张。纤维的分离实质上是使纤维中所含木素取得塑化、或溶解的过程，而重新交织成纸张则是通过改变纤维中纤维素和半纤维素的成纸性质，提高其交织能力的过程。显然，对各种植物纤维原料的形态组织有更好的了解，对纤维素、半纤维素和木素的化学、物理性质有更深入的认识，将会有助于提高制浆得率，保证纸张质量。例如，近年来，由于借助于电子显微镜的观察以及各种现代化研究手段，进一步揭开各种植物纤维原料细胞壁的微观结构，给合理利用阔叶材和草类纤维等提供了理论根据，有利于开源节流。但是，也应该指出，植物纤维中某些化学组成和结构比较复杂，特别是木素和半纤维素，其在制浆造纸过程中的反应尚有待进一步探讨。

目 录

绪 论

第一章 造纸植物纤维原料的化学组成及生物结构	(1)
第一节 造纸植物纤维原料概述.....	(1)
一、造纸植物纤维原料的分类.....	(1)
二、我国造纸植物纤维原料的利用情况.....	(1)
第二节 造纸植物纤维原料的化学组成.....	(2)
一、植物纤维原料的主要组分概述.....	(2)
二、植物纤维原料的少量组分.....	(5)
三、树木的化学组成.....	(10)
四、禾本科及其它植物原料的化学组成.....	(14)
第三节 木材的生物结构与细胞形态.....	(18)
一、植物细胞与细胞壁结构.....	(18)
二、树木的粗视结构.....	(22)
三、针叶木在光学显微镜下的结构与细胞形态.....	(23)
四、阔叶木在光学显微镜下的结构与细胞形态.....	(25)
五、针叶木与阔叶木生物结构的区别.....	(27)
第四节 非木材原料的生物结构与细胞形态.....	(28)
一、禾本科植物茎秆的生物结构与细胞形态.....	(28)
二、其它非木材纤维原料的纤维形态.....	(36)
第五节 植物细胞壁在电子显微镜下的结构及细胞壁化学组分分布.....	(37)
一、细胞壁在电子显微镜下的结构.....	(37)
二、细胞壁中主要组分的分布.....	(43)
第六节 植物纤维形态对纸张性能的影响.....	(46)
一、纤维长度、宽度、长宽度均一性及长宽比.....	(46)
二、纤维细胞壁厚及壁腔比.....	(50)
三、非纤维细胞含量.....	(51)
第二章 木素	(54)
第一节 木素概述.....	(54)
一、木素的形成及其分布.....	(54)
二、木素的基本特性和元素组成.....	(55)
第二节 木素的分离与研究.....	(57)
一、木素的分离.....	(57)
二、研究木素的模型方法.....	(61)
三、光谱的基本概念及其在木素研究上的应用.....	(61)
四、木素生物合成的研究.....	(68)

五、木素的定量测定	(71)
第三节 木素的结构	(72)
一、木素是苯基丙烷单元构成的高分子聚合物	(72)
二、木素的功能基	(73)
三、木素的苯基丙烷结构单元	(75)
四、木素结构单元间的联接	(88)
五、关于木素结构的研究成果	(91)
六、木素-半纤维素的化学联接(木素-碳水化合物复合体)	(94)
第四节 木素的化学性质	(95)
一、木素结构单元的化学反应性能	(95)
二、木素的亲核反应	(97)
三、木素的亲电取代反应	(109)
四、木素的氧化反应	(114)
五、木素的颜色反应及其生色基团	(119)
第五节 木素的物理性质	(122)
一、木素的溶解性	(122)
二、木素的物理结构	(122)
三、木素的粘度、分子量和分子量分布	(123)
四、木素的比重	(124)
第三章 纤维素及其衍生物	(127)
第一节 纤维素大分子的化学结构	(127)
一、纤维素的化学结构式	(127)
二、纤维素化学结构的特点	(127)
第二节 纤维素的分子量和聚合度	(128)
一、数量平均分子量和数量平均聚合度	(128)
二、重量平均分子量和重量平均聚合度	(129)
三、纤维素分子量和聚合度的测定	(130)
四、纤维素的多分散性与分级	(139)
五、纤维素聚合度及均一性对纤维、纸张性质的影响	(144)
第三节 纤维素的物理结构	(146)
一、纤维素的结晶结构和无定形结构	(146)
二、天然纤维素的原细纤维结构	(152)
三、纤维素大分子间的氢键及其影响	(155)
第四节 纤维素的物理化学性质	(158)
一、纤维素对水的吸着	(158)
二、纤维素的润胀与溶解	(161)
三、纤维素的物理变性	(170)
四、纤维素的电学性质	(172)
第五节 纤维素的化学性质	(174)

一、纤维素的降解与氧化	(174)
二、纤维素的酯和醚	(186)
三、纤维素的化学改性	(192)
第四章 半纤维素	(198)
第一节 半纤维素概述	(198)
一、半纤维素概念	(198)
二、半纤维素的命名法及分枝度	(199)
三、针叶木、阔叶木半纤维素的比较	(201)
四、在脱木素的云杉管胞中半纤维素的超结构位域	(203)
第二节 半纤维素的分离和结构	(204)
一、半纤维素的分离	(204)
二、半纤维素的结构	(209)
三、纤维素与半纤维素之间无化学联接	(216)
第三节 半纤维素的物理性质	(217)
一、溶解度	(217)
二、巨分子性质	(217)
三、半纤维素结构的电子显微镜研究	(220)
四、半纤维素含量对于打浆及纸张性质的影响	(223)
第四节 半纤维素的化学性质	(225)
一、酸性水解	(225)
二、碱性降解	(226)
三、半纤维素在化学制浆中的行为	(229)
第五节 半纤维素在纤维素纤维上的吸附	(234)
一、硫酸盐法蒸煮时在纤维素纤维上的聚木糖吸附	(234)
二、亚硫酸盐法蒸煮时在纤维素纤维上半纤维素的吸附	(235)
三、半纤维素在纤维素纤维上吸附现象的解释	(236)

第一章 造纸植物纤维原料的化学组成及生物结构

第一节 造纸植物纤维原料概述

一、造纸植物纤维原料的分类

造纸工业用纤维原料包括植物纤维原料、矿物纤维原料、合成聚合物纤维或树脂及金属纤维等。目前，全世界所用绝大部分还是植物纤维原料，其它各纤维原料的比重都很小。因此，本书只介绍植物纤维原料，对于其他原料都不予介绍。

制浆造纸工业用植物纤维原料种类繁多，大体可分为：

(1) 木材纤维原料类：可分为针叶木与阔叶木两类。针叶木（又称软木）有云杉、冷杉、铁杉、落叶松、松木、柏木等。阔叶木（又称硬木）有杨木、桦木、枫木、桉木、桦木、楸木、槭木等。

(2) 非木材纤维原料类，这类原料可分为：

① 禾本科植物纤维（草类纤维）原料 稻草、麦草、芦苇、荻、甘蔗渣、竹、田菁、芦竹、龙须草、玉米杆及高粱杆等。

② 韧皮纤维原料 各种麻类及某些树种的树皮，如亚麻、黄麻、大麻、苧麻、桑皮、楮皮、枸皮、檀皮及雁皮等。

③ 种毛纤维原料类 如棉纤维。

二、我国造纸植物纤维原料的利用情况

我国地大物博，处寒、温、热三带，可用于造纸的植物纤维原料品种丰富，潜力很大。我国东北大小兴安岭茂密的原始森林，有大量的红松、落叶松和白松（包括鱼鳞云杉、臭冷杉、沙松）是造纸的良好原料。中南、华东地区有丰富的速生材——马尾松资源，已广为用于造纸。西南地区有大量云南松和冷杉属可用于造纸。杨木、桦木等阔叶木早已用于造纸，其他一些阔叶树材种，如南方的桉木正在有计划的种植，将逐步得到应用。供造纸用的禾本科植物原料有稻草、麦草、芦苇、荻、甘蔗渣、竹、田菁、芦竹、龙须草、玉米杆及高粱杆等。根据某些浆和纸的要求，也用了部分破布、废棉、棉短绒、麻及树皮等原料。

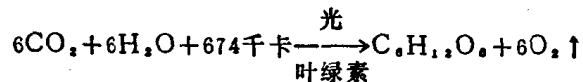
解决造纸植物纤维原料的来源问题，是高速度发展造纸工业的重要问题之一。根据我国实际情况，今后发展造纸工业，除了充分利用非木材纤维原料之外，必须逐步增加木材原料的比重。对于象稻草、麦草、玉米杆、高粱杆等草类原料，目前和今后一段时间仍需充分利用。蔗渣是造纸的好原料，又集中于糖厂，必须充分利用。我国用芦苇制浆造纸有丰富的经验，芦苇在原料中已占有一定比重，今后应在大力发展芦苇种植基地的基础上继续增加用量。木材纤维原料是造纸工业的优良原料，随着造纸工业的发展，从产量、品种、质量等方面都提出了更高的要求，迫切需要逐步增加木材的用量。为满足这些要求就必须扩大木材材种的利用，尤其是速生材。造纸工业还应当充分利用等外材、废材、板皮、枝桠材等，注意

发展全树制浆，以充分利用木材资源，今后应积极发展木材原料基地，尤其是速生材人造林如南方的马尾松、桉木，北方的杨木等都是今后应着重发展的。

第二节 造纸植物纤维原料的化学组成

用不同的植物纤维原料制浆造纸，在各制浆造纸过程中及所得浆和纸的品质中均存有异同点，这些都与所用各种植物纤维原料的化学组成及其生物结构有密切关系。因此，这一节介绍化学组分，后面再介绍生物结构及化学组分的超结构分布。

众所周知，绝大多数的植物具有绿色的特征，这是由于植物含有叶绿素之故。绿色植物从周围环境吸取二氧化碳和水，叶绿素在阳光下吸收了太阳辐射能，这种能量使二氧化碳和水在绿色植物体内进行有机合成，将无机物合成为有机物，同时放出氧气，这个过程称为光合作用，其化学方程式为：



该式表示在合成一克分子的单糖时需吸收674千卡的能量。

植物光合作用形成的有机物质，以细胞壁物质及细胞间物质存在于植物中。研究表明，不管何种植物纤维原料，其主要化学组分均为纤维素、半纤维素及木素三种，另外还有单宁、果胶质、有机溶剂抽提物（包括树脂、脂肪、蜡等）、色素及灰分等少量组分。这些有机物质的结构与性质虽然很不一样，但其元素组成却皆包含碳、氢、氧及氮等。据木材的元素分析结果表明，不同品种的木材，元素组成比较相近，绝干木材平均约含碳50%，氢6.4%，氧42.6%及氮1%。树木中不同部位的元素组成变动不大。但不同植物纤维原料的化学组成（包括主要与少量化学组分）却有很大差别。

一、植物纤维原料的主要组分概述

不管是木材或是非木材造纸植物纤维原料，其主要化学组分皆是纤维素、半纤维素及木素。纤维素和半纤维素均为碳水化合物，木素则为芳香族化合物。

（一）纤维素

纤维素是不溶于水的均一聚糖。它是由大量葡萄糖基构成的链状高分子化合物。纤维素大分子中的葡萄糖基之间按照纤维素式糖联接的方式联结(1, 4-β-甙键联接)。纤维素具有特性的X射线图。

研究结果表明，不论是棉花、麻类或是木材所含的纤维素，其天然状态具有近乎相同的平均聚合度（约10000左右），而草类（如玉米秆、小麦秆）纤维素平均聚合度则稍低。但自木材所制化学浆，由于蒸煮与漂白过程中纤维素的降解，其聚合度降至1000左右。

纤维素是植物纤维原料的主要化学组分，也是纸浆的主要化学组分，化学制浆过程应尽量使之不受破坏。

（二）半纤维素

半纤维素是指除纤维素以外的全部碳水化合物（按惯例，少量的果胶质与淀粉除外），即

非纤维素碳水化合物。与纤维素不同，半纤维素是由两种或两种以上单糖基组成的不均一聚糖，大多带有短侧链。构成半纤维素的单糖主要有：木糖、阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、葡萄糖、半乳糖尾酸及葡萄糖尾酸等。常见的半纤维素主要有：聚阿拉伯糖木糖、聚 4-O-甲基葡萄糖尾酸木糖、聚葡萄糖甘露糖、聚半乳糖葡萄糖甘露糖等等。

各种植物纤维原料的半纤维素含量、组成、结构均不相同，同一种植物原料的半纤维素一般也会有多种结构，因此，半纤维素是非纤维素碳水化合物这样一群物质的总称。

原料中半纤维素含量的测定是基于用酸将半纤维素的不均聚糖水解为单糖，然后用化学方法或色谱法测定，再分别换算成相应的各种聚糖。

在生产一般纸张用的化学浆时，半纤维素是应当适当多保留的成分，这样不仅可提高制浆得率，而且对纸浆的打浆性能及成纸性质有良好的影响。但在生产纤维素衍生物工业用纸浆时，半纤维素则应尽量除去。

(三) 木素

木素存在于木化植物之中。木素是由苯丙烷结构单体构成的具有三度空间结构的天然高分子化合物。针叶木、阔叶木与草类原料木素的化学结构各不相同，因此，木素这一名词是代表植物中某些具有共同性质的一群物质。近年来，木素结构的研究取得了较大进展，但尚未完全弄清。

一般测定植物纤维原料木素含量是把原料粉碎成粉状，经有机溶剂(如苯乙醇、乙醚等)抽提后，用72%硫酸把碳水化合物水解溶出，所得残渣即原料中木素含量。

木素是在化学制浆中需要除去的成分。在蒸煮与漂白中，要在尽可能少损伤纤维素与半纤维素的情况下除去木素。

(四) 与碳水化合物组分有关的一些名词的涵义

1. 综纤维素

综纤维素是指植物纤维原料中碳水化合物的全部，也即是纤维素与半纤维素的总和。

制备综纤维素所用试料，一般均须先用有机溶剂抽提，使之成为无抽提物试料，然后除去木素。制备综纤维素的方法有：

(1) 氯法：用氯气处理木粉，然后用乙醇胺($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)的乙醇溶液抽提，将氯化木素溶去。

(2) 亚氯酸钠法：用 NaClO_2 (浓度 6%，pH4.5) 处理试料，将木素氧化除去。此法使碳水化合物降解，并抽提部分半纤维素。

(3) 二氧化氯法：用 $\text{ClO}_2 + \text{NaHCO}_3$ 的饱和溶液处理试料，使木素被氧化而除去。

(4) 过醋酸法：用过醋酸(CH_3COOOH) (通常用醋酸酐加过氧化氢) 在醋酸钠溶液中，在70°C处理试样，将木素氧化而除去。

综纤维素约含有原料中的全部碳水化合物，理论上，综纤维素加木素等于无抽提物试料重量的100%。但在实验中，若将无抽提物试料中木素完全除去时，往往有一部分综纤维素亦被溶出。为保留全部综纤维素，需留部分木素，因此，实际所得综纤维素往往含有少量木素，即使如此也仍难免在脱木素时损失少量碳水化合物。表 1-1 为若干种国产造纸原料的综纤维素含量(亚氯酸钠法测定)。

表1-1 若干国产原料综纤维素含量

原 料	产 地	综 纤 维 素 (%)	原 料	产 地	综 纤 维 素 (%)
鱼鳞云杉	小兴安岭	73.0	麦 草	河 北	71.3
红 松	小兴安岭	69.6	甘蔗渣	广 东	75.6
大关杨	河 南	81.6	龙须草	广 西	76.7
绿 竹	浙 江	69.5	高粱杆	河 北	66.4
丹 竹	广 东	67.2	玉米杆	河 北	64.9
芦 苇	湖 北	75.4	枳 机 草	宁 夏	79.8
芒 草	湖 北	76.6	小叶樟	黑 龙 江	74.9
棉 杆	江 苏	75.1	芭 毛 壳	四 川	84.3
稻 草	河 北	64.0			

2. 自综纤维素制得的 α -纤维素

用17.5%NaOH(或24%KOH)溶液在20°C下处理综纤维素,非纤维素的碳水化合物大部分溶出,留下的纤维素与抗碱的非纤维素碳水化合物,称为综纤维素的 α -纤维素。

3. 化学浆的 α -纤维素、 β -纤维素、 γ -纤维素、工业半纤维素

漂白化学浆用17.5%NaOH(或24%KOH)溶液在20°C处理,不溶解的残渣称为化学浆的 α -纤维素。所得溶解部分,用醋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。

α -纤维素包括漂白浆中的纤维素与抗碱的半纤维素。 β -纤维素为高度降解的纤维素与半纤维素。 γ -纤维素全为半纤维素。 β -纤维素与 γ -纤维素包含了植物原料制成漂白浆后留在浆内的天然半纤维素的主要组成部分,也有一部分是蒸煮、漂白中纤维素降解产物。习惯上把 β -与 γ -纤维素称为工业半纤维素,以区别于天然的半纤维素。

4. 克贝纤维素

采用克劳斯-贝文(Cross and Bevan)提出的分离方法所得纤维素称为克贝纤维素。其后该测定方法曾有过若干修正。此法系用氯气处理在润湿状态下的无抽提物试料,使木素成为氯化木素,然后用亚硫酸溶液及约2%的亚硫酸钠溶液洗涤,以除去木素。同时,在此条件下非纤维素碳水化合物也部分被溶出。重复进行以上处理,直至加入亚硫酸钠后,仅显淡红色为止。

克贝纤维素降解较综纤维素稍多,但与工业纸浆中的纤维素相比,其降解程度较小。它包含着纤维素与一部分非纤维素碳水化合物。克贝纤维素的木素含量一般为0.1~0.3%。

5. 硝酸乙醇法纤维素

该法原理是基于用20%硝酸与80%乙醇混合液处理植物纤维原料,使其中木素变为硝化木素,溶于乙醇中而被除去,所得残渣即为硝酸乙醇纤维素。此法使原料中大部分半纤维素水解,故测定结果较同一原料的克贝纤维素含量低。而且在测定过程中,纤维素分子链也发生降解,故其组成、性质与克贝纤维素亦有所不同。

(五) 功能基

植物纤维原料常进行若干功能基含量的测定,此若干功能基有甲氧基、乙酰基及羧基。

甲氧基主要在木素上,少量在半纤维素及果胶质上;乙酰基和羧基主要在半纤维素上,但化学浆的纤维素亦含有少量羧基。

二、植物纤维原料的少量组分

造纸植物纤维原料中除纤维素、半纤维素及木素等主要组分外,还有少量组分,对制浆造纸也有一定的影响。

(一) 有机溶剂抽提物

用中性有机溶剂将造纸植物纤维原料中可溶于该溶剂中的物质(如树脂、脂肪、挥发油与蜡等)抽提出来,这部分抽提出来的物质称为有机溶剂抽提物。常用的中性有机溶剂有乙醚、石油醚、苯、乙醇、苯乙醇混合液等。由于各种溶剂的性质及溶解能力不同,因此,同一纤维原料,用不同的溶剂抽提,其抽出物的含量及组成各不相同。苯与乙醇的混合液,其溶解性能比单一溶剂强,不仅能溶出树脂、脂肪与蜡,还可从原料中抽出可溶性单宁及色素,所以常用之。

1. 木材的有机溶剂抽提物

木材的有机溶剂抽提物组成复杂,它包括萜烯类、松香酸类、游离的及酯化的脂肪酸类和不皂化物等物质。

木材的有机溶剂抽提物在针叶树与阔叶树中存在的部位及化学组成都不同。

在针叶树松科的松属、云杉属、落叶松属、黄杉属的有机溶剂抽提物主要存在于树脂道,在木射线薄壁细胞中也有,松木树干的心材较边材含量更多。在松科植物树皮被切割或钻孔之伤口处,分泌出一种带有粘性的液体,称为含油松香。含油松香经过蒸馏,得到挥发性油称为油节松,留下的固体称胶松香(gum rosin)。针叶木的有机溶剂抽提物主要是松香酸、脂肪酸及不皂化物。针叶木的有机溶剂抽提物含量较高,尤其是马尾松及红松的乙醚抽提物分别达到4.43%和4.69%,其他的松木也含有较高的乙醚抽提物。

阔叶木的有机溶剂抽提物与针叶木有明显的区别,它存在于阔叶木的薄壁细胞中,尤其是木射线薄壁细胞中。其主要化学组分是游离的及脂化的脂肪酸,不含或只含少量的松香酸。阔叶木的有机溶剂抽提物含量较针叶木的低,一般在1%以下,但内蒙的桦木乙醚抽提物较高,为2.16%。

2. 草类原料的有机溶剂抽提物

草类原料的乙醚抽提物不仅量少(一般在1%以下),而且化学组成也与木材不同,其主要化学组成为脂肪(脂肪酸的甘油酯)与蜡(高级脂肪酸与高级脂肪醇所生成的酯类)。但草类原料的苯醇抽提物的含量相当高,一般在3~6%,有高达8%的,原因是苯醇抽提物除含乙醚抽提物的全部物质外,还含有单宁、红粉及色素等其它可被抽出物质。

3. 含油松香、松香酸及松节油的化学组成

(1) 含油松香:天然存在的含油松香,萜烯含量很高,刚从树皮伤口流出的含油松香萜烯类化合物可达36%,松香酸均匀的溶解在其中。在空气中,萜烯化合物挥发很快,含油松香本身变浓稠,并析出松香酸晶体。

含油松香的化学组成大致如表1-2所示。

表1-2 含油松香的化学组成(%)

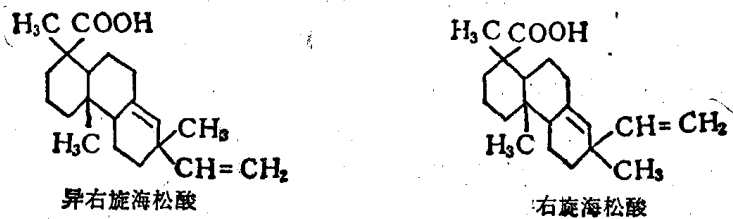
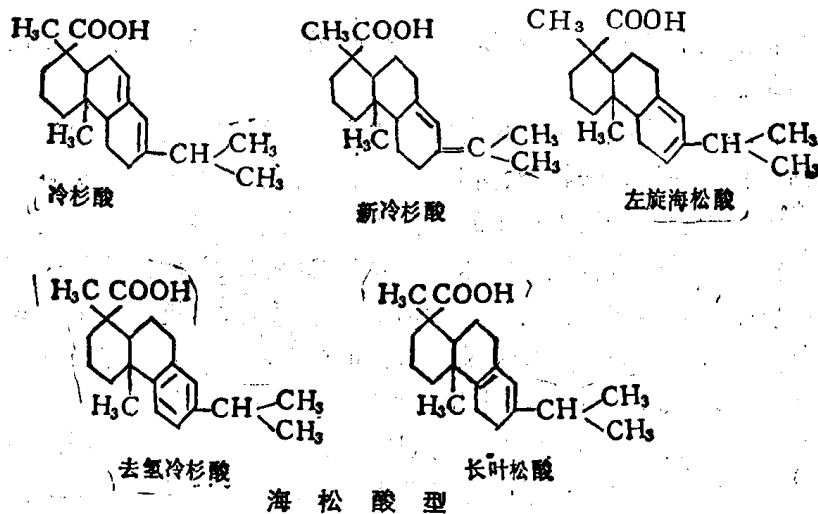
松香酸	66
不挥发中性物料	7
松节油	25
水	2

含油松香经蒸馏，松节油可蒸出，而残留固体即为松香，两者均可溶于有机溶剂。

(2) 松香酸：松香主要是由各种松香酸构成，也有一些脂肪酸、中性物质及少量的高沸点萜烯化合物，其中松香酸约占80~85%。

松香酸为烃化的氢化菲核的一元酸，它们的经验式为 $C_{19}H_{29}COOH$ ，它们具有两个双键，其所含 $-COOH$ 与两个双键决定它们的化学性质。松香酸有冷杉酸型及海松酸型。冷杉酸型主要有：冷杉酸、新冷杉酸、左旋海松酸、去氢冷杉酸、长叶松酸等，其特征是具有共轭双键。海松酸型主要有：右旋海松酸及异右旋海松酸。

冷杉酸型



含油松香蒸馏时，松香酸受热发生异构化，最终平衡都倾向于生成冷杉酸，因为冷杉酸对受热异构化倾向最稳定。因此，工业松香中的松香酸组成已与木材含油松香的松香酸不同。

(3) 松节油：松节油是属于萜烯类化合物，其分子式为 $C_{10}H_{16}$ 及 $C_{10}H_{14}$ 。

松节油可从下列三种方式制取：

I 是自松香含油蒸馏得到松节油；

II 是自松根与松节蒸馏得到松节油；

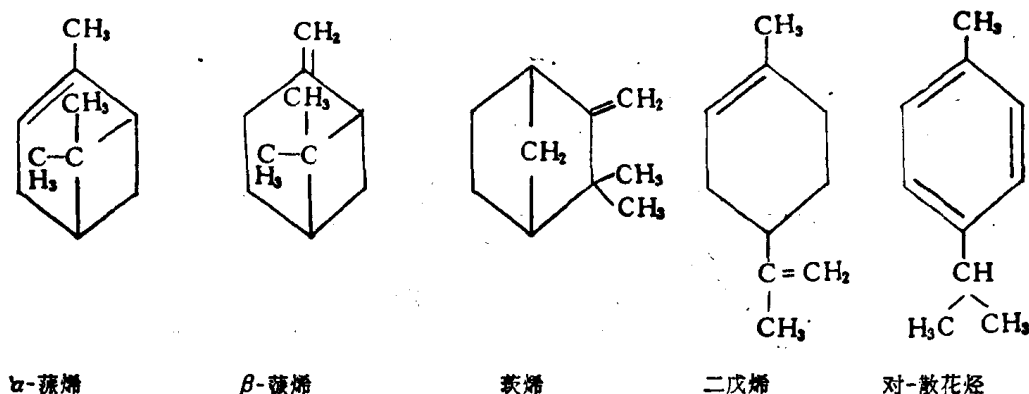
Ⅲ是自硫酸盐法化学浆蒸煮过程中所回收的冷凝液中得到松节油。

上列三种松节油均为萜烯类化合物的混合物，其具体比例各不相同，见表 1-3。

表 1-3 三种松节油的组成 (%)

组 分	I	Ⅱ	Ⅲ
α-蒎烯	60~65	75~80	60~70
β-蒎烯	25~35	0~2	20~25
茨烯	—	4~8	—
二戊烯其他单环萜烯类及对-散花烃	5~8	15~20	6~12

表 1-3 中所列物质结构式如下：

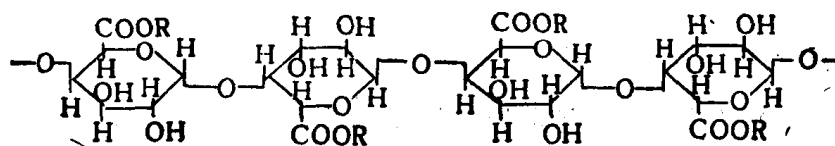


(二) 果胶质

果胶酸是聚半乳糖尾酸，它不溶于水。果胶酸羧基中一部分被甲基酯化，一部分被中和成盐，使其变成部分可溶于水的物质，称为果胶质。

存在于植物中的天然果胶质（即原本果胶质）是不溶于水的，这是由于多价金属离子（如 Ca^{++} 、 Mg^{++} 等）与未酯化的羧基作用，将果胶质的链分子联接成网状结构，使之成为不溶于水的原本果胶质。原本果胶质经水解可形成果胶质。

果胶质的分子量由几千到20万不等，随来源不同而异。下面是果胶质结构式的一部分：



果胶质结构式一部分 (R = H, CH_3 , 或金属离子)

从式子可见，果胶质是α-d-半乳糖尾酸的酯或盐以1-4联接而成的。

果胶质的性质取决于甲氧基（ $-\text{OCH}_3$ ）含量的多少（即COOH的酯化度高低）及聚合度的高低。果胶质中的甲氧基含量，一般为9~12%，但也有很低的。果胶质中未被酯化的羧基，与多价金属离子结合成盐，变成网状结构，降低溶解度。在同一聚合度时，果胶质的甲氧基含量愈多（酯化度愈高），生成盐的羧基愈少，则果胶质在水中的溶解度就愈大。果胶

质的溶液是高粘度的，其聚合度愈高，粘度亦愈高。5%的高聚合度的果胶质溶液即能形成坚硬的凝胶。

果胶质与其他聚糖（如聚阿拉伯糖、聚半乳糖等）伴生在一起，不易分离，形成一个复合体，称为果胶物料。

果胶质存在于胞间层，是细胞间的粘结物质。果胶质也存在于细胞壁中，尤其是在初生壁中。某些植物皮部（如麻、棉杆皮、桑皮、檀皮等）含果胶质较多，树木及草类原料的果胶质含量一般较少，这些原料的胞间层大部分为木素，只有少部分为果胶质。

（三）灰分

造纸植物纤维原料都含有一定量的矿物质，燃烧后产生灰分。树木与草类的灰分含量及组成均有很大差别。

木材灰分含量一般较少，我国造纸用材的灰分多在1%以下，树皮灰分较木质部（树皮与树干中心的髓之间的那部分）高。木材灰分的主要成分是CaO、K₂O及Na₂O。树木中灰分常与果胶酸结合，所以果胶质是灰分的载体。

禾本科植物纤维原料的灰分，比木材原料的灰分含量高，除少数原料（如竹在1%左右）外一般多在2%以上，稻草灰分高达10%甚至15%。稻草与麦草灰分中60%以上为SiO₂，尤其叶部与梢部灰分含量及其中SiO₂含量均很高，如表1-4所示。

表1-4 某种小麦草各部分的灰分与灰分中的SiO₂含量

项 目 \ 部 分	无 节 秆 (节间)	叶	梢	节	总 草
原料重量(绝干)%	52.4	29.1	9.3	9.2	100.0
灰 分, %	3.24	11.18	9.88	5.12	5.97
灰分中的SiO ₂ , %	61.11	67.26	77.22	41.80	65.15

灰分对一般制浆造纸影响不大。但草类原料灰分高对生产人造丝浆有影响，在制浆过程中要加以控制。草类原料的SiO₂含量很高，对碱回收有极为不利的影响，因SiO₂在黑液中存在使粘度增大并容易在蒸发过程结垢。

（四）单宁与色素

单宁是指能与动物生皮内的蛋白质结合而成革的植物物质，又称植物鞣质。它们是若干物质的混合物，是复杂的有机物质，其化学组成颇不一致，多属多羟基的酚类化合物，其结构尚未完全确定。

单宁大致可分为水解类和凝缩类。水解类单宁通常是没食子酸与糖形成的酯，对热、酶、碱均很敏感，易分解。凝缩类单宁的特征是苯核之间联接为一C—C—键，它比水解类单宁稳定，不易水解，但在某些条件下趋向于缩合成不溶于冷水的有色物质——红粉。

单宁有涩味，易氧化，与各种金属盐类生成特殊颜色的沉淀。单宁易溶于热水，极易溶于乙醇、丙酮及醋酸乙酯等。大多数单宁是吸湿的，用电解质可将它们自水溶液中沉淀出来。

由树木中用水抽提所得之单宁颜色由浅黄色以至黑红或褐色不等。

单宁一般在树皮中较多，而在木质部中较少，如榉树之皮约含单宁10~13%，而榉木则仅含2~4%，云杉、铁杉及松树等之树皮含单宁6~7%或更多，而其木质部则不足1%，栗木中单宁较多，约5~8%，如不先除去单宁，则对制浆有影响。一般造纸用植物原料的单宁含量均在1%以下，在蒸煮中大部分溶于药液中，少量留存于纸浆内，使纸浆着色。

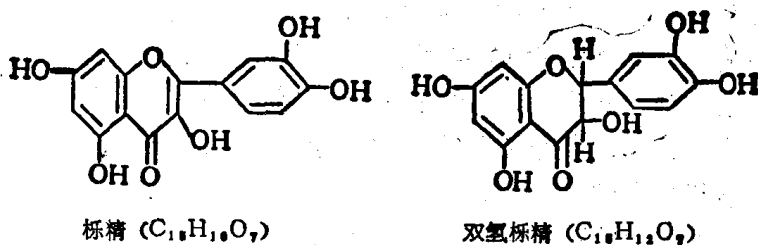
造纸植物纤维原料中，除含单宁、木素等有色物质外，尚含有少量色素物质，这些色素物质组成大多不清楚。

(五) 松属的多酚类物质

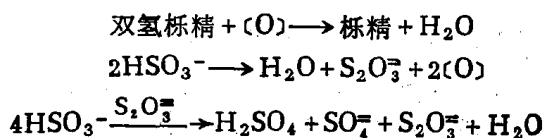
松属木材中除含单宁外，还含有黄酮类化合物(其骨格为C₆·C₃·C₆)及芪的衍生物——3,5-二羟基·反芪等多酚类化合物。

黄酮类化合物中的一种双氢栲精(dihydroquercetin)存在于落叶松、黄杉、雪松、铁杉等材种中。据研究，我国东北兴安落叶松中的双氢栲精含量比西方落叶松还高，分布极不均匀，心材中心及边材不含双氢栲精，由心材中心向外逐渐增加，至心材接近边材的部分而达到最高值(4.42%)。

双氢栲精的结构式与栲精的结构式对比如下：

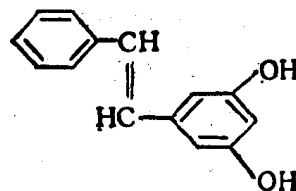


双氢栲精对亚硫酸盐法蒸煮影响较大，它不仅能破坏蒸煮药液，而且由于双氢栲精在蒸煮中被氧化成栲精，而栲精是一种黄色素，使浆色发黄。双氢栲精分解蒸煮液的反应如下：



即双氢栲精将亚硫酸盐还原为硫代硫酸盐，硫代硫酸盐又作为亚硫酸氢离子分解的催化剂，加速药液的分解，生成硫酸，此硫酸又与药液中的钙盐基生成硫酸钙沉淀，从而破坏药液的正常组成，故使脱木素的反应变得很慢。当然，落叶松在亚硫酸盐法蒸煮中，脱木素很慢的原因，除含双氢栲精外，还由于含聚阿拉伯糖半乳糖较多，这种聚糖也能分解亚硫酸盐药液，妨碍蒸煮反应的正常进行。

松属的另一特性为心材中含有少量特殊的多酚类化合物——芪(stilbene)的衍生物，名为3,5-二羟基·反芪(pinosylvin)。它具有杀菌的能力，熔点为155~156°C。若用松木在钙盐基亚硫酸盐蒸煮时，由于此物与木素的苯甲醇基的缩合而使蒸煮发生困难，采用两段蒸煮使第一段保持在pH 4以上可以克服这个困难。



3,5-二羟基·反芪