

工业木质素高效利用的 改性理论与技术

邱学青 欧阳新平 杨东杰 等 编著



科学出版社

014032857

TQ316.6
03

工业木质素高效利用的 改性理论与技术

邱学青 欧阳新平 杨东杰等 编著



TQ316.6

03

科学出版社

北京



北航

C1721089

7 2 2 8 5 0 1 1 0

内 容 简 介

本书结合作者从事工业木质素研究近 20 年的成果,介绍木质素的来源与特征、分离与提纯、化学改性、溶液行为、吸附分散机理等相关基础理论研究进展。在此基础上,分别以工业木质素为主要原料探讨其化学、物理改性及在混凝土减水剂、工业循环冷却水缓蚀阻垢剂、水煤浆分散剂、水泥助磨剂、农药分散剂、染料分散剂、胶黏剂及木塑复合材料中应用的最新研究成果和进展,分析相应过程中的科学问题和关键技术,可为读者提供有益参考,促进工业木质素高效利用技术的发展和推广应用。

本书可供生物质资源利用、化学工程、造纸制浆行业的研究和技术人员阅读,也可作为高等院校本科高年级学生的专业参考书和研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

工业木质素高效利用的改性理论与技术/邱学青,欧阳新平,杨东杰等编著. —北京:科学出版社,2013
ISBN 978-7-03-039417-0

I. ①工… II. ①邱…②欧…③杨… III. ①木质素-研究 IV. ①0636.2
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 309945 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:郑金红 李 影
责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

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

*

2014 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 3 月第一次印刷 印张:40 3/4

字数:804 000

定价:160.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着石油资源的紧缺及环境污染问题的日趋严重,充分利用天然可再生资源,生产“环境友好”的绿色产品及绿色化学工艺已成为当前化学、化工及其交叉学科研究的热点和前沿。欧美发达国家政府与产业界正着手研究制定利用可再生资源来补充或替代目前过分依赖的不可再生且日益减少的化石资源的策略。美国于1998年提出《2020植物/农作物为基础的可再生资源——通过可再生植物/农作物资源利用加强美国经济安全性的设想》,其重点是建立“植物基资源是越来越重要的工业原料资源”新观念;同时确定了方向性目标:2020年化学基础产品中至少有10%来自植物的可再生资源原料,到2050年提高到50%。因此,高效利用这些可再生资源是社会可持续发展的重要因素。

植物/农作物秸秆中的主要成分有纤维素、半纤维素、木质素等,其中木质素是自然界中在数量上仅次于纤维素的第二大天然高分子材料,占植物体质量的20%~30%。依照焓容量计算,生物学上产生的能量有40%储存在木质素中,因此木质素被誉为21世纪可被人类利用的最丰富的绿色资源之一。制浆造纸工业每年从植物中分离出5000万t左右的工业木质素副产品,工业木质素的资源化高效利用不仅为化学工业提供原料,提高经济安全性;同时对于解决造纸废液对环境的污染,促进国家节能减排策略和推动资源生态化利用的发展将产生重大的意义。

然而,木质素本身在结构上的复杂性等原因,导致迄今为止对木质素的基础研究相当薄弱,应用研究开展也不够充分,从而阻碍了工业木质素的高效利用。目前,对木质素改性与应用方面的著作较为缺乏。鉴于此,作者结合所在研究团队近20年从事工业木质素理论和应用研究的成果与技术资料,编写本书。本书较为系统地阐述工业木质素的来源、结构和特征、分离提纯、改性反应、溶液行为、吸附特性以及在混凝土减水剂、工业循环冷却水缓蚀阻垢剂、水煤浆分散剂、水泥助磨剂、农药分散剂、染料分散剂、改性酚醛树脂胶黏剂、木/塑复合材料等领域中的相关基础理论和应用,以帮助科研和工程技术人员加深对木质素的了解,为木质素高效利用提供理论和应用指导。

作者在木质素方面的研究得到了国家杰出青年科学基金(20925622)、国家重点基础研究发展计划(973计划:2012CB215302,2010CB732205)、国家高技术研究发展计划(863计划:2007AA06Z322)、国家自然科学基金(20876064,20976064,21176096,21006036)、广东省自然科学基金(8351064101000002,9151064101000082)及一系列广东省科技攻关项目的资助。

本书共 13 章,第 1、8 章由邱学青撰写,第 2、12 章由欧阳新平撰写,第 3、9 章由周明松撰写,第 4、5 章由邓永红撰写,第 6 章由郑大峰撰写,第 7 章由易聪华和楼宏铭撰写,第 10 章由庞煜霞撰写,第 11 章由杨东杰和秦延林撰写,第 13 章由黄锦浩撰写;全书由邱学青负责统稿和定稿。

在长期的相应研究工作中,在作者研究团队学习的研究生们为本书的部分研究成果付出了辛勤的劳动,他们包括博士后研究人员梁文学、李广泽、谢晔、孙勇、林东;毕业博士研究生田震、蒋新元、张延霖、潘莉莎、刘纲勇、李朋伟、魏民、李志礼、严明芳、李嘉诚、彭雄义、李荣、王小萍、甘林火;毕业硕士研究生黄长峰、黄玉芬、段庭、周小娟、胡柏玲、王荷香、吴耿、谢宝东、张优茂、刘兰花、张华、邓国颂、刘龙、张群彩、何春燕、王斌、李嘉、江丽、杨建安、梁浩楣、叶萃、胡继君、吴玲英、张娜娜、张程、郭永霞、张鹏、王创新、江舟、陈凯、但盼、刘青、陈玉珍、邓国兴、付尽国、柯丽瑄、李晓娜、胡文莉、张智、王玥、王安安、谭春枚、张海彬、潘兵、林再雄、吴渊、孔倩、尚纪兵、梁悄、杜艳刚、郭素芳、周莉莉、冯鑫佳、江红艳、张盼、刘磊、战磊、黄欣;在读博士研究生李浩、钱勇、周海峰、林绪亮、秦延林、汤潜潜、叶晃青、朱国典;在读硕士研究生黄恺、白孟仙、刘红艳、纪楷滨、张伟健、赵振强、李宾、肖亮、周婷、温伟能、林吼坑、郭闻源、伍思龙、孙章建、莫贤科、伍晓蕾、郭运清、赖焕然、叶晃青、王梦霞、刘春磊、陈子龙、高伟、高菲、孙晓红、洪南龙、蔡振和、冯雪敏、贺政、黄相振、黎卓熹、李会景、李秀丽、刘友法、谭友丹、王文利、吴舜、谢绍胸、熊文龙、袁珍珍、张志鸣等。

本书还参考了大量国内外同行撰写的书籍和论文资料,在此一并表示衷心的感谢。由于时间仓促及木质素结构的复杂性,加之作者水平有限,书中难免存在疏漏之处,请读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 工业木质素的来源与结构特征	1
1.1 木质素在自然界中的存在	1
1.1.1 木质素在植物中的分布	2
1.1.2 木质素在细胞中的分布	4
1.1.3 木质素在自然界中的其他分布	5
1.2 碱木质素	6
1.2.1 碱木质素的来源	6
1.2.2 碱木质素的化学结构特征	12
1.3 硫酸盐木质素	25
1.3.1 硫酸盐木质素的来源	25
1.3.2 硫酸盐木质素的化学结构特征	28
1.4 木质素磺酸盐	30
1.4.1 木质素磺酸盐的来源	30
1.4.2 木质素磺酸盐的化学结构特征	36
1.5 酶解木质素	45
1.5.1 酶解木质素的来源	45
1.5.2 酶解木质素的化学结构特征	47
参考文献	50
第 2 章 木质素的分离与提纯	56
2.1 制浆废液中木质素的提取	56
2.1.1 酸析法	56
2.1.2 碱析法	61
2.1.3 絮凝沉淀法	61
2.1.4 其他方法	64
2.2 酶解提纯工业木质素	64
2.3 树脂法提纯木质素	67
2.4 有机溶剂法提纯木质素	68
2.5 膜法提纯木质素	74
2.5.1 有机膜超滤造纸制浆黑液的工艺	76

2.5.2	陶瓷膜超滤处理造纸黑液的工艺	83
2.5.3	黑液超滤滤出液的纳滤工艺	85
2.6	凝胶色谱法提纯木质素	92
2.6.1	层析柱系统分离提纯过程	94
2.6.2	凝胶类型选择	95
2.6.3	流动相的选择	97
2.6.4	洗脱流速选择	101
2.6.5	进样量对分离效果的影响	102
2.6.6	pH 对分离效果的影响	102
2.6.7	二次层析分离木质素磷酸钠效果	104
2.6.8	分级提纯后木质素磷酸盐样品中无机盐去除	106
	参考文献	107
第 3 章	木质素的改性反应	111
3.1	木质素的氧化反应	111
3.1.1	过氧化氢氧化	111
3.1.2	Fenton 试剂氧化	113
3.1.3	氧气与臭氧氧化	113
3.1.4	湿空气催化氧化	114
3.1.5	光化学氧化法	116
3.1.6	电化学氧化法	117
3.1.7	氧化氨解	118
3.1.8	过硫酸铵氧化	119
3.2	木质素的磺化改性反应	120
3.3	木质素的羧酸化改性反应	124
3.4	木质素的接枝共聚反应	126
3.4.1	引发剂引发聚合	126
3.4.2	辐射引发聚合	130
3.4.3	电化学聚合	131
3.4.4	酶催化聚合	131
3.5	木质素的烷基化反应	132
3.6	木质素的 Mannich 改性反应	133
3.7	木质素的生物酶解反应	137
3.7.1	降解木质素的微生物种类	137
3.7.2	木质素降解酶系和生物降解机理	138
3.7.3	木质素生物降解的化学机理	139

3.7.4 降解木质素微生物的酶活性调控	141
参考文献	143
第4章 木质素两亲聚合物的溶液行为	155
4.1 木质素两亲聚合物的分子形状	155
4.2 木质素两亲聚合物在溶液中的物理性质	158
4.2.1 光谱特性	158
4.2.2 zeta 电位	164
4.2.3 表面张力	165
4.3 木质素两亲聚合物的聚集行为	166
4.3.1 概述	166
4.3.2 木质素两亲聚合物的临界聚集浓度测试	169
4.4 木质素两亲聚合物的 π - π 聚集	170
4.4.1 碱木质素在 THF 溶液中的 π - π 聚集	170
4.4.2 碱木质素与碘的复合物的形成	174
4.4.3 碱木质素 π - π 聚集的解聚	177
4.4.4 π - π 聚集与分子聚集	178
参考文献	180
第5章 木质素两亲聚合物在固/液界面的吸附特征	184
5.1 木质素两亲聚合物在固体颗粒上的吸附	184
5.1.1 木质素两亲聚合物在固体颗粒上的吸附热力学	185
5.1.2 木质素两亲聚合物在固体颗粒上的吸附动力学	188
5.1.3 影响木质素两亲聚合物吸附行为的主要因素	190
5.2 木质素两亲聚合物在固体平板上的吸附	195
5.2.1 Langmuir-Blogett 膜	196
5.2.2 逐层自组装膜	200
参考文献	220
第6章 工业木质素改性为混凝土减水剂	224
6.1 混凝土减水剂	224
6.1.1 混凝土减水剂概述	224
6.1.2 混凝土减水剂的分类	224
6.2 木质素系减水剂在水泥浆体中的作用	225
6.2.1 分散性能	226
6.2.2 引气性能	231
6.2.3 缓凝性能	235
6.3 木质素系减水剂对混凝土性能的影响	243

6.3.1	木质素系减水剂对混凝土抗压强度的影响	243
6.3.2	木质素系减水剂对混凝土抗渗性的影响	246
6.3.3	木质素磺酸钙对硬化水泥微观结构的影响	250
6.4	木质素磺酸盐减水剂的吸附分散机理	256
6.4.1	木质素磺酸盐减水剂在水泥颗粒表面的吸附等温线	256
6.4.2	木质素磺酸盐减水剂在水泥表面等温吸附方程的拟合	257
6.4.3	木质素磺酸盐减水剂在水泥颗粒表面的吸附动力学曲线	258
6.4.4	木质素磺酸盐减水剂在水泥表面吸附动力学方程的拟合	259
6.4.5	木质素磺酸盐减水剂在水泥颗粒表面的吸附层厚度	261
6.4.6	木质素磺酸盐减水剂对水泥颗粒表面 zeta 电位的影响	263
6.4.7	木质素磺酸盐减水剂对水泥颗粒的分散机理	264
6.5	木质素系减水剂的应用实例	265
6.5.1	在水利水电工程中的应用	265
6.5.2	在地铁工程中的应用	268
6.5.3	在泵送混凝土中的应用	269
	参考文献	270
第7章	木质素改性为循环冷却水处理剂	274
7.1	木质素磺酸盐在循环冷却水处理中的应用与研究进展	274
7.2	木质素磺酸盐的缓蚀阻垢性能研究	276
7.2.1	木质素磺酸盐的阻垢性能	276
7.2.2	木质素磺酸盐的分散性能	277
7.2.3	木质素磺酸盐对碳钢的缓蚀性能	279
7.2.4	不同级分木质素磺酸盐的缓蚀阻垢性能研究	286
7.3	木质素磺酸盐与缓蚀剂的配伍性能研究	290
7.3.1	木质素磺酸盐与无机磷缓蚀剂的配伍性能	290
7.3.2	木质素磺酸盐与有机磷缓蚀剂的配伍性能	292
7.4	木质素磺酸盐绿色缓蚀阻垢剂的合成	293
7.4.1	木质素磺酸盐绿色缓蚀阻垢剂的合成工艺路线	294
7.4.2	绿色缓蚀阻垢剂 GCL2 的物化特征及结构特征	295
7.5	绿色缓蚀阻垢剂 GCL2 的缓蚀阻垢性能研究	297
7.5.1	GCL2 对碳酸钙的阻垢性能	297
7.5.2	电化学方法研究 GCL2 的缓蚀性能	298
7.5.3	GCL2 的预膜实验	299
7.5.4	GCL2 的运行实验	302
7.5.5	缓蚀性能对比实验	304

7.6	循环冷却水系统动态模拟设备的设计与运行试验	305
7.6.1	循环冷却水系统动态模拟设备的设计	305
7.6.2	木质素磺酸盐及 GCL2 的动态模拟试验	308
7.7	绿色缓蚀阻垢剂 GCL2 的缓蚀阻垢作用机理研究	310
7.7.1	缓蚀阻垢机理研究进展	310
7.7.2	GCL2 缓蚀作用机理研究	311
7.7.3	GCL2 阻垢作用机理研究	318
7.8	木质素磺酸盐循环冷却水处理剂研究展望	320
	参考文献	321
第 8 章	木质素改性为水煤浆分散剂	326
8.1	水煤浆概述	326
8.1.1	水煤浆技术的来源	326
8.1.2	水煤浆的应用前景	326
8.1.3	水煤浆的国内外研究现状	329
8.1.4	水煤浆性能的工业应用要求及主要影响因素	330
8.1.5	水煤浆技术存在的问题及发展趋势	333
8.2	水煤浆分散剂的研究概述	333
8.2.1	水煤浆添加剂的分类	333
8.2.2	水煤浆分散剂的国外研究现状	334
8.2.3	国内水煤浆分散剂的研究现状	335
8.2.4	木质素类水煤浆分散剂的研究进展	336
8.3	木质素磺酸盐的成浆性能	338
8.3.1	不同来源木质素磺酸钠的制浆性能研究	338
8.3.2	不同相对分子质量木质素磺酸钠对水煤浆性能的影响	340
8.3.3	不同相对分子质量木质素磺酸钠级分在煤水界面吸附性能研究	341
8.4	改性木质素磺酸盐水煤浆分散剂 GCL3S 的合成及结构表征	344
8.4.1	GCL3S 的合成工艺研究	344
8.4.2	GCL3S 的分子结构表征	351
8.4.3	GCL3S 的反应机理及分子结构式探讨	357
8.5	改性木质素磺酸盐水煤浆分散剂 GCL3S 的制浆性能	358
8.5.1	煤样分析	359
8.5.2	GCL3S 的制浆性能研究	367
8.5.3	不同相对分子质量的 GCL3S 级分的研究	370
8.5.4	GCL3S 与煤种匹配性研究	371
8.5.5	制浆条件对 GCL3S 分散降黏性能的影响	374

8.6	木质素系分散剂对水煤浆的分散作用机理	380
8.6.1	煤粉及分散剂物理化学性能分析	380
8.6.2	分散剂对煤水界面 zeta 电位的影响	385
8.6.3	分散剂在煤水界面吸附性能研究	390
8.6.4	分散剂在煤粉表面吸附膜的研究	399
8.6.5	分散剂对水煤浆中煤粒束缚水含量的影响	401
8.7	木质素系分散剂对水煤浆流变性能的影响	408
8.7.1	水煤浆悬浮液流变性的力学本质	408
8.7.2	水煤浆流变模型的确立	408
8.7.3	GCL3S 制备水煤浆浆体流变性的影响因素	414
8.7.4	GCL3S 的分子结构特征对水煤浆流变特性的影响	420
8.7.5	GCL3S 制备水煤浆的触变性研究	422
	参考文献	425
第 9 章	木质素改性为水泥助磨剂	432
9.1	水泥助磨剂的研究概述	432
9.1.1	水泥助磨剂的分类	433
9.1.2	水泥助磨剂的研究进展	434
9.1.3	水泥助磨剂的应用现状	437
9.1.4	水泥助磨剂的作用机理	438
9.2	木质素衍生物的助磨性能研究	439
9.2.1	不同类型减水剂的助磨效果	439
9.2.2	不同类型木质素衍生物的助磨效果	440
9.2.3	不同相对分子质量碱木质素的助磨效果	441
9.3	木质素系助磨剂的研制与性能研究	442
9.3.1	氧化碱木质素的助磨效果	442
9.3.2	氧化碱木质素的结构表征	445
9.3.3	极性添加剂对氧化碱木质素助磨性能的影响	448
9.3.4	醇胺化合物的助磨性能	452
9.3.5	无机盐的助磨性能	455
9.3.6	助磨剂对砂浆密度及强度的影响	457
9.3.7	木质素系高效水泥助磨剂 GCL6-J 的研制	460
9.3.8	木质素系高效水泥助磨剂 GCL6-J 的性能研究	461
9.4	木质素系水泥助磨剂助磨机理探讨	465
9.4.1	木质素相对分子质量对助磨效果及砂浆性能的影响	465
9.4.2	分子极性对助磨效果的影响	467

9.4.3	表面张力对助磨效果的影响	468
9.4.4	木质素系水泥助磨剂的助磨机理模型	469
	参考文献	471
第 10 章	木质素改性为农药分散剂	475
10.1	农药及常用固体剂型	475
10.1.1	农药可湿性粉剂	475
10.1.2	农药水分散粒剂	476
10.2	木质素系农药分散剂的应用	477
10.2.1	农药助剂的作用和种类	477
10.2.2	木质素系农药分散剂在农药中的应用	478
10.2.3	木质素系农药分散剂的助磨性能	482
10.2.4	木质素系农药分散剂的产品和市场	482
10.2.5	部分木质素农药分散剂的性能指标	485
10.3	木质素磺酸盐分子结构特征对其农药分散性能的影响	487
10.3.1	相对分子量对木质素磺酸盐农药分散剂应用性能的影响	488
10.3.2	磺化度对木质素磺酸盐农药分散剂应用性能的影响	488
10.3.3	羧基含量对木质素磺酸盐农药分散剂应用性能的影响	489
10.3.4	羟基含量对木质素磺酸盐农药分散剂应用性能的影响	490
10.3.5	木质素磺酸盐超滤级分对农药制剂性能的影响	490
10.4	工业木质素改性为高效农药分散剂	494
10.4.1	GCL4-1 的改性思路和合成工艺	494
10.4.2	GCL4-1 的结构表征	495
10.4.3	GCL4-1 的应用性能	497
10.4.4	GCL4-1 的产品质量指标	500
10.5	木质素系农药分散剂的分散稳定机理	501
10.5.1	木质素磺酸盐水溶液的表面张力研究	501
10.5.2	木质素磺酸盐溶液对烯酰吗啉表面的润湿性能研究	502
10.5.3	木质素磺酸盐在烯酰吗啉表面的吸附性能研究	503
10.5.4	木质素磺酸盐对烯酰吗啉颗粒 zeta 电位的影响	505
10.5.5	木质素磺酸盐在烯酰吗啉表面吸附层厚度的近似计算	506
10.5.6	木质素磺酸盐在烯酰吗啉表面吸附构型	506
10.5.7	GCL4-1 对烯酰吗啉颗粒的分散稳定模型	507
10.6	木质素系农药分散剂对农药制剂的增效作用	508
10.6.1	木钠对腈菌唑 WP 水悬浮液在基材表面接触角的影响	509
10.6.2	木钠对腈菌唑 WP 水悬浮液在基材表面持液量的影响	510

10.7 木质素系农药分散剂的研究展望	511
参考文献	512
第 11 章 木质素染料分散剂	515
11.1 染料及染整助剂	515
11.1.1 概述	515
11.1.2 染料	516
11.1.3 染整助剂	521
11.2 染料分散剂	523
11.2.1 染料分散剂应用概述	523
11.2.2 染料分散剂的种类及特点	525
11.3 木质素磺酸盐染料分散剂	527
11.3.1 概述	527
11.3.2 木质素磺酸盐染料分散剂的研磨性能	527
11.3.3 木质素磺酸盐对染料分散稳定性能的影响	529
11.3.4 木质素磺酸盐对染料还原性的影响	532
11.3.5 木质素磺酸盐对纤维的沾污性影响	533
11.3.6 木质素磺酸盐对染料上染性能的影响	534
11.3.7 不同来源木质素磺酸钠分散性能	535
11.3.8 木质素磺酸盐系分散剂的改性研究	537
11.4 磺化碱木质素系染料分散剂	540
11.4.1 概述	540
11.4.2 磺化工艺和磺化度的影响	540
11.4.3 酚羟基的影响	542
11.4.4 相对分子质量的影响	543
11.5 木质素分散剂的产品及其发展趋势	546
11.5.1 木质素系染料分散剂的产品及其性能	546
11.5.2 木质素系染料分散剂的发展趋势	547
参考文献	547
第 12 章 木质素改性为酚醛树脂胶黏剂	551
12.1 木质素在胶黏剂中的应用概况	551
12.1.1 木质素直接应用于胶黏剂	551
12.1.2 木质素改性胶黏剂	552
12.2 木质素的活化及在改性酚醛树脂中的应用	556
12.2.1 木质素的羟甲基化改性	556
12.2.2 木质素的酚化改性	560

12.2.3 木质素化学改性方法的比较	565
12.3 木质素改性酚醛树脂的合成与表征	567
12.3.1 LPF 树脂的制备反应参数优化	567
12.3.2 LPF 树脂的表征	573
12.4 LPF 胶的性能优化	577
12.4.1 WSSL 的相对分子质量对 LPF 胶的性能影响	577
12.4.2 无机盐对 WSSL 碱性溶液和 LPF 胶的性能影响	578
12.4.3 低游离甲醛 LPF 胶的制备	580
12.4.4 LPF 胶的黏度的研究	587
12.4.5 LPF 胶热压工艺参数的研究	590
12.4.6 LPF 胶的成本估算	593
12.5 LPF 胶固化反应及其与木材界面固化反应	593
12.5.1 LPF 胶固化反应的研究	594
12.5.2 LPF 胶与木材界面固化反应的研究	599
参考文献	603
第 13 章 木质素/塑料复合材料	608
13.1 木质素/塑料复合材料概述	608
13.1.1 木质素/聚乙烯复合材料	608
13.1.2 木质素/聚丙烯复合材料	609
13.1.3 木质素/聚氯乙烯复合材料	610
13.1.4 木质素/聚氨酯复合材料	611
13.1.5 木质素/其他高分子材料复合材料	611
13.2 木质素/聚乙烯复合材料的制备及性能研究	612
13.2.1 木质素预处理	612
13.2.2 复合材料性能研究	616
13.3 木质素/聚丙烯复合材料的制备及性能研究	629
13.3.1 复合材料的力学性能	629
13.3.2 复合材料的微观形貌	632
13.3.3 复合材料吸水性	632
参考文献	636

第 1 章 工业木质素的来源与结构特征

19 世纪初 Gay-Lussal 开始研究木材的元素组成,并提出木材是一种均一物质,即木材是由叫做“木材质”的物质构成的观点^[1]。法国化学家和植物学家 Payen 首先通过实验证明木材不是由纯纤维素构成的。要想分离出纤维素,就必须除去比纤维素含碳量更高的其他物质。他把这种必须除去的物质称为真正的木材物质,之后又将此物质命名为被复物质。1857 年, Schulze 首次将上述被复物质称为木质素(Lignin)。Lignin 由拉丁语 lignum(木材)衍生而来,至今仍被使用。1866 年, Tilgman 提出亚硫酸盐制浆法^[2],激发了人们对木质素研究的热情。从此,木质素的研究也翻开了新的一页。

1.1 木质素在自然界中的存在

木质素在自然界中广泛存在于羊齿植物及所有的高等植物中,与纤维素及半纤维素一起形成了植物骨架的主要成分,起着黏合纤维和使纤维刚挺的双重作用。按照植物分类的不同,木质素可分为针叶材(gymnosperm)木质素、阔叶材(dicotyledonous angiosperm)木质素和草本(monocotyledonous angiosperm)木质素三大类。木质素在不同植物中的含量有所差别,在木材中可达 20%~35%,在草本植物中为 15%~35%。

在自然界中,木质素年产量非常丰富,列第二位,仅次于纤维素;同时也是产量最大的天然芳香族高分子物质。据估计,每年全世界植物因为光合作用产生的木质素达 1500 亿^[3]。有效利用这种可再生的自然资源,是人类长期以来的愿望。

受生物合成过程影响,木质素分子不像纤维素具有重复的结构单元,化学结构非常复杂。一般公认它是由三种苯丙烷单元通过醚键和碳碳键连接而成的三维空间网状结构的高分子聚合物。这三种苯丙烷单元分别是愈疮木基丙烷(G 型)、紫丁香基丙烷(S 型)与对羟苯基丙烷(H 型)结构单元,其结构式如图 1.1 所示。

木质素在不同种类的植物、植物的不同部位中的分布都是不均匀的,与木质素在植物组织中的生成有关。植物细胞壁在形成初期,仅由纤维素、半纤维素构成。之后木质素在细胞壁内和细胞壁间逐渐沉积,把细胞粘连起来。一方面,木质素使树干在物理和化学方面都得到了强化,提高了组织的力学强度;另一方面,木质素使植物组织中的水分通道——细胞壁产生疏水性,防止通道漏水,保证了水分、营



图 1.1 木质素的三种基本结构单元

养在植物体内的长距离输送。当植物细胞壁形成次生壁外层(S_1)时,木质素才开始由初生壁(P)的角隅部分生成,并逐渐向胞间层(ML)、初生壁和次生壁发展^[3]。

据文献报道,木质素在不同植物群间的生成路线可以分为两种:①木质素的前体松柏醇、芥子醇和对香豆醇的直接生成;②三种前体脱氢相互聚合为各种不同类型的木质素。例如,羊齿类的木质素主要由松柏醇脱氢聚合而成;阔叶材木质素主要由松柏醇和芥子醇共聚而成;被子植物中禾本科植物的木质素,则是由松柏醇、芥子醇及对香豆醇共聚而成的。

1.1.1 木质素在植物中的分布

不同种类的植物,木质素的含量有很大区别。对于木材类而言,针叶木中木质素含量较高,一般在 25%~35%,以 G 型结构单元为主,不含或含有少量 S 型和 H 型结构单元。表 1.1 为我国常见的几种针叶木木质素含量分析表^[4]。

表 1.1 我国常见针叶木木质素含量分析表

种类	产地	木质素含量/%
云杉	川西	28.4
鱼鳞松	东北	29.1
毛紫冷杉	川西	31.7
臭松	东北	30.9
沙松	东北	30.1
马尾松	四川	28.4
湿地松	广东	28.3
落叶松	内蒙古	27.4
红松	东北	27.7

阔叶木中木质素的含量比针叶木低,一般为 18%~24%,以 G 型和 S 型结构单元的木质素为主,还有少量 H 型结构单元,主要分布在胞间层,纤维细胞中含量比较少。一些常见的阔叶木中,白桦木质素含量为 18.6%,青杨为 22.6%,山杨为 17.5%,北京杨为 24.1%,加拿大杨为 20.9%。

禾本科植物主要包括芦苇、蔗渣、竹类、稻草、麦草等。除了竹类植物外,其他植物木质素含量均比较低,尤其是稻草,木质素含量最低。我国南方各省均盛产竹类,如毛竹、慈竹、绿竹、黄竹等,其木质素含量与针叶木接近。其中,福建的毛竹木质素含量为 30.7%,慈竹木质素含量为 31.3%,五年生四川慈竹木质素含量为 25.9%,绿竹木质素含量为 23.0%,黄竹木质素含量为 22.9%,甜竹木质素含量为 25.2%,苦竹木质素含量为 25.3%,水竹木质素含量为 24.7%。草类植物木质素含量较低。丹东稻草木质素含量仅为 9.5%,河北麦草木质素含量为 22.3%,江苏芦苇木质素含量为 20.4%,四川玉米秆木质素含量为 18.4%,河北高粱秆木质素含量为 22.5%,四川蔗渣木质素含量为 19.6%,湖北芒秆木质素含量为 17.7%。基本上草类木质素的含量都在 23%以下。

麻类植物纤维素含量高,与禾本科植物相比,木质素含量更低。河北线麻的木质素含量仅为 4.0%,海南剑麻木质素含量为 8.5%,龙须草木质素含量为 12.6%。

木质素在同一植物的不同部位的分布也是不均匀的。一般地,树木的部位越高,木质素含量越低;树高相同,心材的木质素含量比边材高。雪松心材木质素含量为 35.6%,边材为 30.3%。喜马拉雅柏木心材木质素含量为 35.9%,边材为 34.9%。印度黄檀心材木质素含量为 30.2%,边材为 25.4%。但也有例外的情况,如柚木心材的木质素含量为 34.2%,边材含量为 39.2%。

木质素在树皮中的含量比在树干中的含量低。表 1.2 为几种植物树皮中的木质素含量。

表 1.2 树皮的木质素含量分析表

种类	产地	木质素含量/%
桑皮	河北	8.7
枸皮	贵州	14.3
三桠皮	贵州	17.5
檀皮	安徽	10.3
黑云杉皮	美国	18.9
黑松皮	美国	9.9
短叶松皮	加拿大	18.8

由表 1.2 可知,树皮中木质素含量均低于 20%。

早材中,树干的下部木质素含量较高,中间部分大致相同。晚材则相反,在树干上部木质素含量较多。

应力木中,木质素含量比正常材的显著增高,如胶冷杉应压木中木质素含量为 40.1%,而正常材木质素含量仅为 29.9%。美洲落叶松应压木中木质素含量为 38.0%,正常材为 27.0%。