



教育部高等学校轻工与食品学科教学指导委员会推荐教材

Lignocellulosic Chemistry

植物纤维化学

第四版

裴继诚 主编
杨淑蕙 主审



中国轻工业出版社

密级 (CIP) 自然语言处理

教育部高等学校轻工与食品学科教学指导委员会推荐教材

植物纤维化学

(第四版)

裴继诚 主编

杨淑蕙 主审

裴继诚 平清伟 唐爱民 李新平 编



 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

植物纤维化学/裴继诚主编;裴继诚,平清伟,唐爱民,李新平编. —4版. —北京:中国轻工业出版社,2014.1

教育部高等学校轻工与食品学科教学指导委员会推荐教材

ISBN 978-7-5019-8744-3

I. ①植… II. ①裴… ②平… ③唐… ④李… III. ①植物纤维-纤维化学-高等学校-教材 IV. ① TSI02.2

中国版本图书馆CIP数据核字 (2012) 第 058624 号

责任编辑:林媛 责任终审:滕炎福 封面设计:锋尚设计
版式设计:宋振全 责任校对:燕杰 责任监印:胡兵

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印刷:北京君升印刷有限公司

经销:各地新华书店

版次:2014年1月第4版第2次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:20.5

字数:512千字

书号:ISBN 978-7-5019-8744-3 定价:48.00元

邮购电话:010-65241695 传真:65128352

发行电话:010-85119835 85119793 传真:85113293

网址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

131451J1C402ZBW

前 言

本教材是根据教育部高等学校轻化工程专业教学指导分委员会讨论，确定由天津科技大学主持，并由华南理工大学、陕西科技大学、大连工业大学和天津科技大学代表联合编写。

本教材按照教育部高等学校轻化工程专业教学指导分委员会审定的编写大纲，结合各院校本课程的教学实践与经验，并以“卓越工程师”培养为导向，同时吸收国外最新教材之精华，在《植物纤维化学》（第三版）的基础上修订、编写而成。

“植物纤维化学”是轻化工程专业制浆造纸方向的专业基础课，是必修课程之一。从课程体系来讲，该课程作为核心课程，起着承前启后的作用，对前续的有机化学、物理化学和化工原理等课程而言，是一个总结提高；而对于后续课程，如制浆原理与工程、造纸原理与工程和制浆造纸工程装备等课程，又起到支撑作用。

“植物纤维化学”主要研究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。纤维素、半纤维素和木素是地球上最古老的天然高分子，是自然界中最丰富的可再生资源。随着近代科学的发展及先进测试仪器应用，正在揭示植物纤维原料的微观结构而进入微观世界，对于各组成的化学及物理结构、性质及其利用进入到深化研究阶段，从而对改善造纸的生产技术和产品性能有长足进展。

本教材结构和内容安排如下：

第一章植物纤维原料的化学成分及生物结构，首先介绍了植物原料的分类与命名，进而重点阐述了植物纤维原料的化学成分、生物结构和细胞结构。该章对纤维形态参数及对纸张（浆）强度的影响作了专门介绍，新增了纤维的卷曲指数（curl index）和纤维的扭结指数（kink index）等概念的阐述。并对植物细胞壁的微细结构和主要化学组成在细胞壁中分布作了系统的阐述。

第二章木素，在叙述木素在植物体内的分布与生物合成机理的基础上，介绍了木素的分离、提取与检测，继而重点阐述了木素的化学结构、物理性质和化学性质。该章对蒸煮和漂白过程中木素的亲核反应、亲电取代反应、氧化反应、生化反应、还原反应和呈色反应作了系统的阐述，对木素-碳水化合物复合体（LCC）存在与分离作了专门介绍，并对木素的改性与综合利用进行了概述。

第三章纤维素，重点阐述了纤维素的结构（包括分子结构、聚集态结构、形态结构）以及纤维素的物理和化学性质，系统介绍了纤维素的降解反应、化学反应及化学改性；结合国内外在基础研究、工业应用方面的最新进展，新增了纤维素的化学合成、纤维素的新溶剂—离子液体、TEMPO氧化纤维素、新型纤维素酯、醚等基础知识，重点介绍了黏胶纤维、纤维素醋酸酯、纤维素功能材料，还专门介绍了木质纤维素原料制取燃料乙醇的内容。

第四章半纤维素，首先介绍了半纤维素的分布、分离与提取，进而重点阐述了半纤维

素的物理和化学性质，并就半纤维素在造纸、纺织、化工、生物医药、生物质能源等方面的利用做了专门介绍，新增了半纤维素的生物转化内容。

本教材的特点如下：

(1) 系统性强：本书从植物纤维的化学组成、化学结构、聚集态结构、纤维细胞的形态结构到植物纤维的物理机械性能及化学性质，系统地阐述了植物纤维化学的基本概念、基本理论和基本应用。

(2) 适用性广：围绕着制浆造纸过程所需的植物纤维原料，详细地介绍了植物纤维的结构、性质及其应用，内容丰富，适用性广。除供轻化工程专业制浆造纸方向作为核心课程的教材外，也可作为林产化工、天然产物、生物资源科学与工程等相关专业的教学参考书，并可供相关行业从事生产、管理、科研开发的工程技术人员参考。

(3) 先进性好：在强调基本概念、基本理论的基础上，尽可能反映本课程领域国内外的最新进展和本学科及其与相关学科交叉的科研成果，介绍各种以植物纤维原料制备的新产品、新工艺和新技术。

(4) 对重要的术语或名词在开始出现的地方加注英文，为高校学生双语教学提供帮助，也便于其他读者掌握专业英语词汇。

(5) 每章均附有习题与思考题，便于读者理解和掌握所学内容，也便于自学。

(6) 本教材的编写参考了国内外大量的文献资料、教材和专著，若将其全部列出，将占很大篇幅。因此，只是在每章后列出了主要参考文献。

本教材第一章由天津科技大学裴继诚编写，第二章由大连工业大学李清伟编写，第三章由华南理工大学唐爱民编写，第四章由陕西科技大学李新平编写，由裴继诚主编，并由杨淑蕙教授主审。

本教材编写过程中，得到教育部高等学校轻化工程专业教学指导分委员会的指导和支
持，也得到许多前辈和同行的赐教及帮助，在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在缺点和错误，恳请读者批评指正。

编者

2012年5月

第一章 植物纤维原料的化学成分及生物结构	1
第一节 造纸植物纤维原料概述	1
一、植物的分类及命名	1
二、造纸植物纤维原料的分类及其代表性植物	2
第二节 植物纤维原料的化学组成	3
一、植物纤维原料的主要化学组成	3
二、植物纤维原料的少量组成	6
三、常用植物纤维原料的化学组成	13
第三节 木材纤维原料的生物结构及细胞形态	19
一、树木的粗视结构	19
二、植物纤维与细胞壁的构造	21
三、针叶材的生物结构、细胞类型、含量及形态	24
四、阔叶材的生物结构、细胞类型、含量及形态	27
五、针叶材与阔叶材生物结构的区别	30
第四节 非木材纤维原料的生物结构及细胞形态	31
一、禾本科植物茎秆的生物结构与细胞形态	31
二、其他非木材纤维原料的纤维形态	34
第五节 纤维形态参数及对纸张(浆)强度的影响	38
一、纤维的长度和宽度	38
二、壁腔比	40
三、纤维的粗度	41
四、纤维的卷曲指数	41
五、纤维的扭结指数	42
六、细小纤维	42
第六节 植物细胞壁的微细结构	42
一、木材纤维细胞壁的微细结构	43
二、非木材纤维细胞壁的微细结构	47
三、其他细胞的微细结构	49
四、主要化学组成在细胞壁中的分布	51
习题与思考题	55
主要参考文献	56
第二章 木素	57
第一节 概述	57
一、木素的存在	57
二、木素在细胞壁中的分布	58
三、植物细胞壁的木素化过程	59

四、木素的分类及生物合成	60
第二节 木素的分离与精制	63
一、从植物原料中分离木素	64
二、从纸浆中分离木素	64
三、从制浆废液中分离木素	66
四、木素-碳水化合物复合体的分离	66
第三节 木素的定量方法	67
一、Klason 木素和酸溶木素的测定	67
二、溶解木素的测定	67
三、基于氧化剂消耗量的木素定量方法	69
第四节 木素的化学结构及其研究方法	69
一、木素的结构单元	69
二、木素的官能团	91
三、木素结构单元间的连接键类型	94
四、木素-碳水化合物复合体	97
五、木素苯基丙烷结构单元存在形式	99
六、木素结构模型图	99
第五节 木素的物理性质	102
一、一般物理性质	102
二、木素的相对分子质量及分子的聚集状态	104
第六节 木素的化学反应	106
一、木素的化学反应类型	106
二、木素结构单元的化学反应性能	107
三、木素的亲核反应	108
四、木素的亲电取代反应	126
五、木素的氧化反应	131
六、木素的还原反应	144
七、木素的颜色反应及其呈色机理	147
第七节 木素的生物降解反应	150
第八节 木素的改性及其利用	153
一、木素磺化改性	153
二、木素聚合改性	155
三、木素胺化改性	156
四、木素接枝改性	157
五、木素降解改性	157
习题与思考题	159
主要参考文献	160
第三章 纤维素	162
第一节 概述	162
第二节 纤维素的结构	162
一、纤维素的分子结构——一次结构	163
二、纤维素的聚集态结构——二次结构	166

三、纤维素纤维的形态结构——三次结构	181
第三节 纤维素的相对分子质量和聚合度	183
一、概述	183
二、常用的统计平均相对分子质量和平均聚合度	183
三、纤维素的相对分子质量和平均聚合度测定方法	184
四、纤维素的多分散性与相对分子质量分布及其测定	187
第四节 纤维素的自然生物合成	190
第五节 纤维素的化学合成	192
一、纤维寡糖的合成	192
二、通过开环反应合成纤维素	197
第六节 纤维素的物理和物理化学性质	198
一、纤维素纤维的吸湿与解吸	198
二、纤维素的润胀与溶解	200
三、纤维素纤维的表面电化学性质	201
第七节 纤维素的降解反应	202
一、纤维素的酸水解降解	202
二、纤维素的酶水解降解	204
三、纤维素的碱性降解	205
四、纤维素的热降解	207
五、纤维素的机械降解	209
六、纤维素的光化学降解	209
七、纤维素的离子辐射降解	211
第八节 纤维素纤维的化学反应与化学改性	212
一、纤维素的可及度与反应性	213
二、纤维素的多相反应与均相反应	215
三、纤维素的酯化反应	217
四、纤维素的醚化反应	225
五、纤维素的氧化	229
六、纤维素的脱氧-卤代	233
七、纤维素的接枝共聚与交联	234
第九节 纤维素溶剂	237
一、水体系的溶剂	237
二、非水体系的溶剂	240
三、离子液体	243
第十节 纤维素功能材料	244
一、微晶纤维素	244
二、液晶纤维素	245
三、医用纤维素	245
四、纤维素膜材料	246
五、吸附分离纤维素材料	247
六、高吸水性纤维素材料	248
第十一节 木质纤维素原料制取燃料乙醇	248

一、木质纤维素原料的降解	249
二、生物发酵制备燃料乙醇	250
三、乙醇回收	251
习题与思考题	251
主要参考文献	252
第四章 半纤维素	255
第一节 概述	255
第二节 半纤维素的生物合成	255
第三节 半纤维素的分布与命名	257
一、半纤维素的分布	257
二、半纤维素的命名	260
第四节 半纤维素的分离与提取	261
一、分离前的准备	261
二、半纤维素的抽提	262
三、半纤维素的分离实例	263
第五节 半纤维素的化学结构	265
一、半纤维素聚糖的类型及化学结构式	265
二、半纤维素与植物细胞壁中其他组分之间的连接	276
第六节 半纤维素的聚集态结构和物理性质	277
一、分支度和聚集态	277
二、聚合度和溶解度	278
第七节 半纤维素的化学性质	280
一、半纤维素的酸性水解	280
二、半纤维素的碱性降解	282
三、半纤维素在化学制浆中的变化	284
四、半纤维素的酶降解	290
五、半纤维素的化学改性	294
第八节 半纤维素的利用	296
一、半纤维素作为溶解浆和纸浆组分	297
二、半纤维素作为添加剂用于造纸工业	301
三、半纤维素对纺织用植物纤维的影响	303
四、制浆废液中半纤维素聚糖的利用	303
五、直接从植物纤维原料中分离和利用半纤维素	304
六、半纤维素的生物转化	307
习题与思考题	312
主要参考文献	312

第一章 植物纤维原料的化学成分及生物结构

第一节 造纸植物纤维原料概述

造纸工业使用的纤维原料以植物纤维为主，其他纤维原料如矿物纤维、合成纤维、金属纤维等占的比例很小。因此，本书仅介绍植物纤维原料，对其他原料不予介绍。

一、植物的分类及命名

我国幅员辽阔，地质条件和气候条件差异大，树种资源丰富，常见的用材树种有 100 多种，树种资源总计 8000 余种。在世界范围内植物的种类和数量则更为繁多，正确地对他们加以区分和识别是认识和利用植物资源的基本条件。

(一) 植物分类的目的和任务

植物分类学是一门研究植物界不同类群的起源、亲缘关系以及进化发展规律的一门基础学科，也是一门把极其繁杂的各种各样的植物按其演化趋向进行鉴定、分群归类、命名并按系统排列起来便于认识、研究和利用的学科。

为了建立分类系统，植物分类学中建立了各种分类等级，并把各个分类等级按照其高低和从属亲缘关系，有顺序地排列起来，用以表示在这个系统中各植物类群间亲缘关系的远近。

分类时先将整个植物界的各种类别按其不同点归为若干门，各门中就其不同点分别设若干纲，在纲中分目，目中分科，科中再分属，属下分种，即界、门、纲、目、科、属、种。“种”为植物分类的最基本单位。在各单位之间，有时因范围过大，不能完全包括其特征或亲缘关系，而有必要再增设一级时，在各级前加亚 (Sub.) 字，如亚门、亚纲、亚目、亚科、亚属、亚种。例如山杨，在植物中的分类归属如下：

界 植物界 (Plantae)

门 被子植物门 (Angiospermae)

纲 双子叶植物纲 (Dicotyledoneae)

目 杨柳目 (Salicales)

科 杨柳科 (Salicaceae)

属 杨属 (Populus)

种 山杨 (*Populus daridiana* Dode)

(二) 植物的拉丁学名

植物的种类繁多，名称也十分繁杂，不仅因各国语言、文字不同而异，就是一国之内的不同地区也往往不一致，因此同物异名或同名异物的现象普遍存在，这给植物分类和开发利用造成混乱，而且也不利于科学普及与学术交流。

为了使植物的名称得到统一，国际植物学会规定了植物的统一科学名称，简称“学名”。学名是用拉丁文来命名的，如采用其他文字语言时也必须用拉丁字母拼音，即所谓的拉丁化。

国际通用的学名，基本采用了瑞典植物学家林奈（Carl von Linne 1753）所倡用的“双名法”作为统一的植物命名法。双名法规定，每种植物的名称由两个拉丁词组成。第一个词为该植物所隶属的属名，是学名的主体，必须是名词，用单数第一格，第一个字母大写。第二个词是种加词，过去称“种”名，用形容词或名词第二格。如形容词作种加词时必须与属名（名词）同性同数同格。最后还要附以命名人的姓名缩写。如：

马尾松：*Pinus massoniana* Lamb.

云南松：*Pinus yunnanensis* Franch.

云杉：*Picea asperata* Mast.

落叶松：*Larix olgensis* Henry.

大叶杨：*Populus lasiocarpa* Oliv.

小叶杨：*Populus simonini* Carr.

毛白杨：*Populus tomentosa* Carr.

蓝桉：*Eucalyptus globulus* Labill.

麦草：*Triticum aestivum* Linn.

芦苇：*Phragmites communis* Trin.

二、造纸植物纤维原料的分类及其代表性植物

制浆造纸工业所使用的植物纤维原料种类繁多，根据原料的形态特征、来源及我国的习惯，大体上可分为：木材纤维原料、非木材纤维原料和棉秆。

（一）木材纤维原料

1. 针叶材（needle leaved wood）原料

此类原料为种子植物门裸子植物亚门松柏纲植物，因其叶多为针状，故称为针叶材。针叶材的材质一般比较松软，故又称为软木（soft wood）。如：云杉、冷杉、马尾松、落叶松、红松、白松、湿地松和火炬松等为造纸工业常用的造纸植物纤维原料。

2. 阔叶材（leaf wood）原料

此类原料属于种子植物门被子植物亚门双子叶植物，因其叶子宽阔，故称阔叶材。阔叶木的材质一般比较坚硬，故又称为硬木（hard wood）。实际上，造纸工业使用的仅是阔叶材中的材质较松软的材种，如：杨木、桦木、枫木、桉木、榉木、槭木和相思木等。

（二）非木材纤维原料

1. 禾本科纤维原料

这类原料主要有麦草、稻草、芦苇、荻、甘蔗渣、高粱秆、玉米秆、毛竹、慈竹、白夹竹、楠竹等，在我国应用非常广泛。

2. 韧皮纤维原料

（1）树皮类

主要有桑皮、檀皮、枸皮、雁皮、三桠皮、棉秆皮等，特点是皮层含有较多的长纤维，具有较高的制浆造纸应用价值。

（2）麻类

包括红麻、大麻、黄麻、青麻、苧麻、亚麻、罗布麻等。

3. 叶部纤维原料

一些植物的叶子中含有丰富的纤维，适于造纸应用，如香蕉叶、龙舌兰麻、甘蔗叶、

龙须草等。

4. 种毛纤维原料

包括棉花、棉短绒和各种棉质废料（古棉）等。

(三) 棉秆

棉秆的形态、结构介于木材和禾本科原料之间，曾称之为半木材纤维原料。分类学上棉秆属于棉葵科 (malvaceae)、棉属 (gossypium)，全世界约有 35 个品种。棉秆皮部果胶含量较高，纤维较长，但木质部纤维长度和化学组分均与阔叶材相当。我国是世界第二大产棉国，具有丰富的棉秆资源可供制浆应用。

第二节 植物纤维原料的化学组成

凡属木材（树皮除外）或是非木材纤维原料，其主要化学组成为纤维素、半纤维素和木素，纤维素和半纤维素皆由碳水化合物组成，木素则为芳香族化合物。此外，植物纤维原料还含有其他少量组分，如：树脂、脂肪、蜡、果胶、淀粉、蛋白质、无机物、单宁、色素等。但不一定每一种木化植物都含有所有的少量组分。这些有机物的结构与性质不同，但其元素组成相差很小，都包括碳、氢、氧及氮等。根据木材的元素分析结果表明，各种不同品种的木材平均约含碳 50%，氢 6.4%，氧 42.6% 及氮 1%。

一、植物纤维原料的主要化学组成

(一) 纤维素 (cellulose)

纤维素是不溶于水的均一聚糖。它是由 D-葡萄糖基构成的线型高分子化合物。纤维素大分子中的 D-葡萄糖基之间按照纤维素二糖连接的方式连接 (1,4-β-苷键)。纤维素具有特性的 X-射线图。其化学结构如图 1-1。

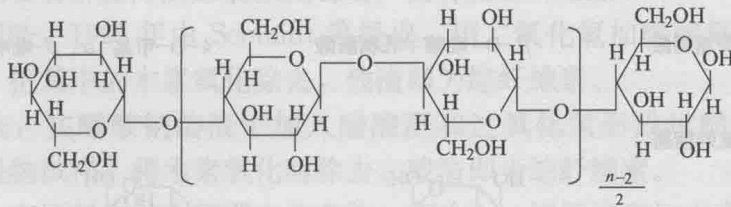


图 1-1 纤维素的化学结构式 (haworth)

天然状态下，木材的纤维素分子链长度约为 5000nm，相应的约含有 10000 个葡萄糖基，即平均聚合度约为 10000。棉花纤维素的聚合度高于木材，大约为 15000。而草类（芦苇、小麦秆等）纤维素的平均聚合度则稍低。木材经过蒸煮与漂白制成的化学浆，其纤维素的聚合度只有 1000 左右，这是由于在蒸煮和漂白过程中纤维素发生了降解。

纤维素是纸浆的主要化学组成，化学制浆过程中尽量使之不受破坏，以提高纸浆得率及成纸强度。

(二) 半纤维素 (hemicellulose)

半纤维素是指除纤维素和果胶质以外的植物细胞壁聚糖，即非纤维素的碳水化合物（按惯例，少量的淀粉和果胶质除外）。与纤维素不同，半纤维素是由两种或两种以上单糖构成的不均一聚糖，大多带有短枝链。构成半纤维素的单糖主要有：己糖（D-葡萄糖、

D-甘露糖、D-半乳糖)，戊糖（D-木糖、L-阿拉伯糖、D-阿拉伯糖），糖醛酸（4-O-甲基葡萄糖醛酸、D-半乳糖醛酸、D-葡萄糖醛酸），另外还有少量的L-鼠李糖和L-岩藻糖。这些糖基主要以六元环形式存在。而阿拉伯糖以吡喃式 α -L-阿拉伯糖、呋喃式 α -L-阿拉伯糖、呋喃式 β -L-阿拉伯糖或呋喃式 α -D-阿拉伯糖形式存在。构成半纤维素的单糖结构如图1-2。



图 1-2 木材半纤维素中单糖结构

在各种植物纤维原料中，常见的半纤维素主要有：聚-4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖、聚葡萄糖甘露糖、聚半乳糖葡萄糖甘露糖、聚阿拉伯糖-4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖等。

各种植物纤维原料的半纤维素含量、组成、结构均不相同，同一种植物纤维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。

半纤维素的化学和热稳定性低于纤维素，可能是由于低的聚合度（100~200）和非结晶的聚集态所致。在生产一般纸张用化学浆时，半纤维素是应适当多保留的成分，这样不

仅可提高制浆得率，而且对纸浆的打浆能耗及成纸性能有良好的影响。但在生产纤维素的衍生物工业用纸浆时，半纤维素则应尽量除去。

(三) 木素 (lignin)

木素是由苯基丙烷结构单元通过醚键和碳-碳键连接构成的具有三度空间结构的天然高分子化合物。植物纤维原料中的木素都具有苯基丙烷单位的基本骨架，但其芳香核部分有所不同，根据—OCH₃数量的差别，大致有3种类型，即：愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷和对羟苯基丙烷。如图2-3。

针叶材木素主要含有愈创木基丙烷及少量的对羟苯基丙烷，阔叶材木素主要含有愈创木基丙烷和紫丁香基丙烷及少量的对羟苯基丙烷。草类原料与阔叶材相近。

木素存在于植物的木化组织之中，是细胞之间的黏结物质。因此，要分离纤维，就必须溶解木素。所以，木素是化学制浆中需要除去的组分，在蒸煮和漂白过程中要尽可能在少损失纤维素与半纤维素的情况下除去木素。而机械法制浆是单纯利用机械磨解作用将纤维分离，在机械法制浆过程中，木素几乎不被溶出，故制浆得率高。

(四) 与碳水化合物有关的一些名词含义

1. 综纤维素 (holocellulose)

综纤维素是指植物纤维原料在除去抽出物和木素后所保留的全部碳水化合物，即植物纤维原料中纤维素和半纤维素的总和，又称为全纤维素。

制备综纤维素所用的试样一般均须先用有机溶剂抽提，使之成为无抽提物试样，然后除去木素。制备综纤维素的方法有：

(1) 氯化法：1937年Ritter等提出，用氯气处理无抽提物试样，然后用乙醇胺的乙醇溶液(HO—CH₂—CH₂—NH₂)抽提，将氯化木素溶出，残渣即为综纤维素。

(2) 亚氯酸钠法：1942年Jayme等提出，用亚氯酸钠处理无抽提物试样，使木素被氧化而除去，得到含有部分降解的碳水化合物产物即为综纤维素。

(3) 二氧化氯法：1921年由Schmidt等提出，用二氧化氯加碳酸氢钠的饱和溶液处理无抽提物试样，把其中的木素氧化除去，残渣即为综纤维素。

(4) 过醋酸法：在醋酸钠溶液中加入醋酸酐和过氧化氢形成过醋酸溶液，用它在70℃下处理无抽提物试样，将木素氧化而除去，残渣即为综纤维素。

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样重量的100%。但在实验中，若将无抽提物试样中木素完全除去，往往有部分综纤维素也被溶出。为保留全部综纤维素，需保留部分木素。因此，实际得到的综纤维素通常含有少量木素，即使如此也难免在脱除木素过程中损失少量碳水化合物。

2. α -纤维素、 β -纤维素、 γ -纤维素、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性的非纤维素碳水化合物，称为综纤维素的 α -纤维素(或化学浆的 α -纤维素)。漂白化学木浆经上述处理所得到的溶解部分，用醋酸中和后沉淀出来的部分，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中的降解产物。习惯上将 β -纤维素及 γ -纤维素之和称为工业半纤维素，以示与天然半纤维素有别。

化学浆中 α -纤维素含量，对纤维素衍生物和纸的改性处理等生产过程及产品质量的影响很大。

3. 克-贝纤维素

克罗斯 (Cross) 和贝文 (Bevan) 分离纤维素的方法创立于 1880 年。其后此法曾有若干修正。此法系采用氯气处理湿润的无抽提物试样，使木素转化为氯化木素，然后用亚硫酸及约含 2% 亚硫酸钠溶液洗涤，以溶出木素。重复以上处理，直至加入亚硫酸钠后仅显淡红色为止。

克-贝纤维素较综纤维素降解稍多，而且部分非纤维素的碳水化合物被溶出。但与工业纸浆中的纤维素相比，其降解程度较小。克-贝纤维素包括了纤维素与一部分非纤维素的碳水化合物，并含 0.1%~0.3% 的木素。

4. 硝酸-乙醇纤维素

硝酸-乙醇法测定纤维素的含量是由法国人库尔施纳 (Kurschner) 和霍弗 (Hoffer) 提出的，该方法的原理基于用 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的试样，使其中的木素变为硝化木素，溶于乙醇中而被除去，所得残渣即为硝酸-乙醇法纤维素。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了降解，故其组成、性质与克-贝纤维素也有所不同。

二、植物纤维原料的少量组成

植物纤维原料中除上述几种主要组成之外，还含有少量的抽出物和灰分等物质。尽管这些物质的含量不太大，但往往对制浆、漂白及造纸等生产过程及产品质量造成不良影响。

(一) 抽出物

虽然抽出物是植物纤维原料中的少量成分，但其包括数千种各式各样的物质，木材中抽出物的组成如表 1-1。抽出物大多数为低分子物质，可溶于中性有机溶剂、稀碱溶液或水中。抽出物可以分为亲脂性和亲水性两类物质，属于木材中的非结构物质 (nonstructural wood constituents)。“树脂 (resin)” 通常指亲脂性物质 (不包括酚类化合物)，可用非极性有机溶剂抽提出，但不溶于水。抽出物给予木材颜色和气味，其中一部分树脂是

表 1-1 木材中有机溶剂抽出物的化学组成

脂肪族和脂环族化合物	酚类化合物	其他化合物
萜烯及萜烯类化合物 (包括树脂酸和类固醇)	简单的苯酚 1,2-二苯乙烯 木酯素	碳水化合物 环多醇 环庚三烯酚酮
脂肪酸的酯 (脂肪和蜡)	异黄酮类化合物 缩合型单宁	氨基酸 生物碱
脂肪酸和醇	黄酮类化合物	香豆素类化合物
烷烃	水解类单宁	蒽醌类化合物

细胞生命活动的能量来源（脂肪和蜡），而大部分树脂可保护树木免遭微生物和昆虫的侵害。抽出物的含量和成分与原料的种类、生长期、产地、气候条件等有关，对同一种原料，抽出物的含量和成分也因部位不同而异。在分离过程中，因选用的溶剂不同而溶出的成分和程度不同。

1. 有机溶剂抽出物

有机溶剂抽出物是指植物纤维原料中可溶于非极性有机溶剂的化合物。其含量、存在的部位和组成，随原料种类的不同而各不相同。有机溶剂的种类对抽出物的含量和组成有很大的影响，常用的有机溶剂包括乙醚、苯、丙酮、乙醇、苯-乙醇混合液、四氯化碳、二氯甲烷和石油醚等。

2. 水抽出物

原料中的部分无机盐类、糖、生物碱、单宁、色素及多糖类物质如：树胶、黏液、淀粉、果胶质等成分均能被水抽出。根据水抽出物的抽提条件不同，分为冷水抽出物和热水抽出物两种。热水抽出物的数量较冷水抽出物多，且含有较多糖类物质。

3. 稀碱抽出物

稀碱不仅可以溶出原料中被水溶出的物质外，还可以溶出部分木素、聚戊糖、树脂酸、糖醛酸等。植物纤维原料稀碱抽出物含量，在一定程度上可用以表明造纸原料受到光、热、氧化或细菌等作用而变质或腐朽的程度。

（二）不同原料的有机溶剂抽出物

1. 针叶材有机溶剂抽出物

针叶材的有机溶剂抽出物主要是：松香酸、萜烯类化合物、脂肪酸及不皂化物等。针叶材的有机溶剂抽出物含量较高（尤其是心材中），如：红松的乙醚抽出物为 4.69%，马尾松乙醚抽出物为 4.43%。针叶材的有机溶剂抽出物主要存在于树脂道和木射线薄壁细胞中。

2. 阔叶材有机溶剂抽出物

阔叶材的有机溶剂抽出物与针叶材有明显区别，阔叶材的有机溶剂抽出物主要存在于木射线细胞和木薄壁细胞中。主要含游离的及酯化的脂肪酸、中性物质，不含或只含少量的萜烯类化合物。阔叶材的有机溶剂抽出物含量较针叶材低，一般在 1% 以下，但内蒙的桦木乙醚抽出物较高，为 2.16%。

3. 禾本科原料的有机溶剂抽出物

禾本科原料的乙醚抽出物含量少，一般在 1% 以下。其化学组成也与木材不同，主要化学成分为蜡质（高级脂肪酸与高级脂肪醇形成的酯类），伴有少量的高级脂肪酸、高级醇等。蜡质存在于禾本科原料表皮层的外表面，对植株生长起着保护作用。由于含量少，故对制浆造纸过程及废液的回收利用影响不大。

但禾本科原料的苯-醇抽出物的含量相当高，一般在 3%~6%，有的高达 8%。原因是苯-醇抽出物除含乙醚抽出物的全部物质外，还含有单宁、红粉及色素等其他可被抽出物质。

（三）有机溶剂抽出物的化学组成

1. 萜烯类化合物

萜烯的基本结构单元是异戊二烯（2-甲基-1,3-丁二烯，分子式为 C_5H_8 ）。根据萜烯

所包含的异戊二烯 (C_5H_8) 单元的数目, 可分为: 单萜烯 ($C_{10}H_{16}$)、倍半萜烯 ($C_{15}H_{24}$)、二萜烯 ($C_{20}H_{32}$) 和三萜烯 ($C_{30}H_{48}$) 等。它们是无环或环状碳氢化合物。如果分子内还含有羧基、羟基、羰基及其他功能基, 则称为萜烯类化合物。为了简化, 有时将萜烯及萜烯类化合物统称为萜烯类化合物。萜烯类化合物在针叶材中含量较高, 在阔叶材中含量极少或没有。

(1) 单萜烯类化合物

单萜烯及单萜烯类化合物含两个异戊二烯结构单元, 主要存在于针叶材中的松节油或挥发性油中, 图 1-3 为一些常见的单萜烯及单萜烯类化合物。

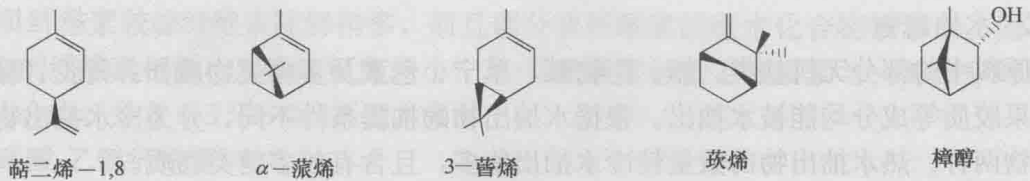


图 1-3 单萜烯及单萜烯类化合物

(2) 倍半萜烯类化合物

倍半萜烯及倍半萜烯类化合物含三个异戊二烯结构单元, 可从植物油中分离出来, 在一些典型的阔叶材中也含有倍半萜烯, 但含量极微。图 1-4 为 4 种倍半萜烯的结构式。

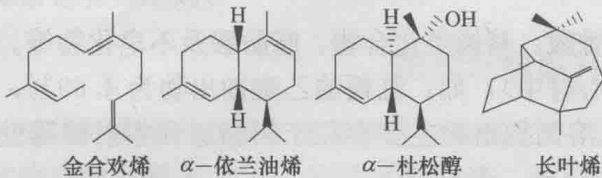


图 1-4 倍半萜烯及倍半萜烯类化合物

(3) 二萜烯类化合物 (树脂酸)

二萜烯及二萜烯类化合物含 4 个异戊二烯结构单元, 是具有 20 个碳为骨架的碳氢化合物。松木和云杉的含油树脂与树脂道抽出物的主要非挥发性成分树脂酸 (resin acids), 这些树脂酸是分子式为 $C_{20}H_{30}O_2$ 的二萜烯类化合物。

它们是烃化的氢化菲核的一元酸, 具有两个双键, 其所含 $-COOH$ 和两个双键决定了它们的化学性质。二萜烯类化合物有很多的异构体, 可以分为两种类型: 冷杉酸型与海松酸型。冷杉酸型的第 7 位含有一个异丙基侧链, 而海松酸型在该位置具有甲基与乙烯基取代物。如图 1-5 所示。

松香酸型的树脂酸具有的两个双键是共轭双键, 而海松酸型的树脂则无共轭双键, 也不能转化为共轭双键。这就使松香酸型较容易发生异构化、氧化和加成等反应, 其共轭双键体系也非常容易被空气氧化。木片在室温下曝露几小时足以引起木片树脂中左旋海松酸含量明显下降。许多研究者的工作也表明氧化结果在于除去共轭双键体系, 并形成过氧化物和羟基。

(4) 三萜烯类化合物

三萜烯及三萜烯类化合物一般视为由 6 个异戊二烯结构单元聚合而成, 也有少数三萜烯类化合物分子中的碳原子多于或少于 30 个。植物中三萜烯类化合物含量极少, 常见的有角鲨烯 (三十碳六烯)。在木材中只有少数材种中含有, 如松树皮与桦木等含有三萜烯及三萜烯类化合物。