

## 模塑制品热压过程中木素结构变化研究

岳欣, 张阳阳, 郑丁源, 赵银玲, 岳金权, 肖生苓

(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

**摘要:** **目的** 探讨以高得率浆(HYP)为原料制备模塑制品过程中木素结构的变化规律, 为研究以HYP为代表的高木素含量原料制备模塑制品的强度形成机理提供理论依据, 为逐步构建纸浆模塑技术纤维结合强度形成理论奠定基础。**方法** 采用相对分子质量测定(GPC)、红外光谱分析(FT-IR)、二维核磁共振谱图(2D-HSQC)、定量磷谱分析( $^{31}\text{P-NMR}$ )等手段, 通过模拟纸浆模塑热压干燥过程前后木素结构的对比, 研究热压过程对木素结构的影响。**结果** 基于落叶松HYP为原料的热压过程, 模塑浆板(MPB)中的磨木木素(MWL)分子质量由5216 g/mol提高到6132 g/mol; FT-IR分析证实MPB-MWL的非共轭羰基减少, 共轭羰基增加; 从HYP-MWL到MPB-MWL的过程中, 2D-HSQC解析证实树脂醇(B)结构百分比由8.66%减少到6.68% (以芳环为内标, 下同), 而苯基香豆满(C)结构百分比由15.45%增加到20.88%; 由 $^{31}\text{P-NMR}$ 定量结果可知, MPB-MWL中脂肪族羟基、G型酚羟基结构、对-羟基酚羟基均较HYP-MWL有所降低。**结论** MPB-MWL相对分子质量的提高说明木素在热压过程中发生了聚合反应; FT-IR分析证实非共轭羰基(C=O)化学键的断裂、共轭羰基(C=O)化学键的生成在热压过程中共存; 2D-HSQC和 $^{31}\text{P-NMR}$ 分析证实木素解聚反应和聚合反应同时发生, 是一对竞争性的反应, 但聚合反应的程度大于解聚反应。

**关键词:** 模塑制品; 热压; 木素; 结构变化

**中图分类号:** TB484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)01-0084-07

## Structural Changes of Lignin during Molding Hot Pressing

YUE Xin, ZHANG Yang-yang, ZHENG Ding-yuan, ZHAO Yin-ling, YUE Jin-quan, XIAO Sheng-ling  
(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**ABSTRACT:** The work aims to discuss the structural changes of lignin in the process of preparing the molding products with the high yield pulp (HYP) as the raw material, provide theoretical basis for the study on the strength formation mechanism of the molded products prepared by the raw material with high content of lignin represented by HYP, and lay a foundation for gradually forming the theory of formation of fiber bonding strength based on the pulp molding technology. By means of gel permeation chromatography (GPC), Fourier transform infrared (FT-IR), two-dimensional heteronuclear signal quantum coherence (2D-HSQC) spectra and quantitative  $^{31}\text{P-NMR}$ , the comparison of the lignin structures before and after the pulp molding hot pressing and drying process was simulated. The influence of hot pressing process on the lignin structure was studied. Based on the hot pressing process with the dahurian larch HYP as raw material, the molecular weight of MWL in the molding pulp boards (MPB) increased from 5216 g/mol to 6132 g/mol. FT-IR analysis confirmed that the non-conjugated carbonyl groups of MPB-MWL decreased while the conjugated carbonyl groups increased. 2D-HSQC analysis confirmed that the resinol (B) structure percentage from HYP-MWL to MPB-MWL decreased from 8.66% to 6.68% (with aromatic ring as the internal standard, the same below), while that of the phenylcoumarans (C) structure increased from 15.45% to 20.88%.  $^{31}\text{P-NMR}$  quantitative results showed that, the structures of aliphatic hydroxyl groups, G type phenolic hydroxyl groups, and p-coumarates in MPB-MWL were lower than those in HYP-MWL. The increase in molecular weight of MPB-MWL illustrates that the polymerization of lignin occurs in the process of hot press-

收稿日期: 2017-08-03

作者简介: 岳欣(1991—), 女, 东北林业大学硕士生, 主攻高得率浆制浆机理和包装材料。

通讯作者: 岳金权(1963—), 男, 东北林业大学副教授, 主要研究方向为清洁制浆及高得率浆基础理论和生产技术。

ing. FT-IR analysis indicates that both the cleavage of non-conjugated (C=O) chemical bonds and the formation of conjugated (C=O) chemical bonds coexist during the hot pressing. 2D-HSQC and  $^{31}\text{P}$ -NMR analysis confirms that depolymerization and polymerization occur simultaneously, which are a pair of competitive reactions, but the extent of polymerization is greater than depolymerization.

**KEY WORDS:** molding products; hot pressing; lignin; structural changes

模塑技术是发源于塑料行业的一种成型加工技术,通过与造纸技术结合,衍生出利用植物纤维材料的一种立体造纸技术——纸浆模塑。纸浆模塑制品用于包容和限制被包装物的固体容器,是近几年发展迅猛的新型包装材料,是木材的优良替代品。

纸浆模塑技术与造纸技术虽均为植物纤维重组技术,其基本工艺过程均包括低浓成型(一般在纸浆质量分数低于 1% 的条件下抄造成型)、挤压脱水、干燥脱水等环节,但与传统造纸技术相比,纸浆模塑技术的干燥脱水(热压干燥)过程允许使用更高压力和更高干燥温度,干燥温度可达 190 °C 甚至更高,这与传统造纸技术的 110 °C 以下干燥温度相比存在着重大差异。依据无胶纤维板生产过程中有关纤维间结合强度形成理论的研究结果,在 180 °C 以上干燥、无胶条件下的纤维间结合强度的形成,除氢键结合外,还存在木素热重组、木素自缩合、木素与碳水化合物降解产物间发生的酚醛聚合等<sup>[1]</sup>。可见,在较高的干燥温度条件下,植物纤维间结合强度的形成已经脱离了传统造纸技术的氢键结合理论,使得浆料中原本在造纸过程中对纤维结合强度产生不良影响的残余木素有可能对纤维结合强度产生积极的贡献。关于这一点,已经在前期研究中取得了肯定的工程结论<sup>[2]</sup>。

这里以具有高木素含量特征的高得率浆(HYP)为研究对象,通过对模拟纸浆模塑热压干燥过程前后木素结构的对比,研究热压过程对木素结构的影响,揭示木素在高温热压条件下发生的结构变化,为逐步构建纸浆模塑技术纤维结合强度形成理论奠定基础。

## 1 实验

### 1.1 材料和设备

主要材料:西伯利亚落叶松木片,取自东北林业大学林场;实验所用药品,除特殊说明外,均为市售分析纯化学试剂。主要设备:ZDPH 高浓度磨浆机,诸城市福源造纸机械有限公司;Y32B-100T 型热压机,任丘市佳友机械制造有限公司;JM-2L 水冷式实验搅拌球磨机,长沙天创粉末技术有限公司;Anglent 1200 凝胶色谱(GPC),济南赛畅科学仪器有限公司;VERTEX 80 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国珀金埃尔默股份有限公司;AVANCEIIIHD 核磁共振波谱仪,德国布鲁克科学仪器有限公司;ZQS2-23 型瓦利式(Valley)打浆机,西安陕西科技大学机械厂。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 落叶松 HYP 的制备

以落叶松为原料在质量分数为 15% 的氢氧化钠、落叶松和水的质量比为 1:3.5、十二烷基苯磺酸钠质量分数为 0.5% 的条件下煮沸浸渍 3 h 后,采用高浓磨浆机制备 HYP(属 HYP 中的 CMP),并采用瓦利打浆机打浆至叩解度为 10° SR。HYP 中木素质量分数为 30.62%。

#### 1.2.2 模塑制品的制备

制备定量为 1000 g/m<sup>2</sup> 的模塑浆板(MPB)。按照传统抄纸工艺真空抄造,得到湿板坯,然后经挤压脱水后,采用热压机在 190 °C 和 4 MPa 的条件下,热压 25 min。将所得制品室温冷却,密封保存,备用。MPB 的厚度为 1.13 mm,密度为 0.84 g/cm<sup>2</sup>。

#### 1.2.3 HYP 和 MPB 木素的分离与提纯

将 HYP 和 MPB 在 60 °C 干燥箱中放置 24 h,然后用植物微型粉碎机粉碎、过筛,收集 40~60 目的木粉,并分别保存在塑封袋中置于干燥器中备用。磨木木素(MWL)的分离与提纯采用经典的 Björkman 法<sup>[3]</sup>。

### 1.3 分析

#### 1.3.1 木素相对分子质量的测定

采用凝胶色谱法(GPC)进行测定,木素质量浓度为 2 mg/mL(2 mg MWL 样品溶于 1 mL 色谱纯 THF),流速为 1 mL/min,进样量为 50 μL。

#### 1.3.2 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪 KBr 压片法测定,扫描波数为 4000~500 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>,每个样品扫描 32 次。

#### 1.3.3 核磁共振分析

1) 二维核磁共振谱图分析(2D-HSQC)。木素样品的二维核磁共振谱图采用核磁共振波谱仪测定。30 mg 木素样品溶解在 0.5 mL 氘代二甲亚砜中, $^{13}\text{C}$  和  $^1\text{H}$  这 2 个通道的谱宽分别设置为 3400 和 18 700 Hz, $^{13}\text{C}$  采样点数为 256,扫描次数为 257, $^1\text{H}$  采样点数为 1024,弛豫时间为 1.5 s,扫描次数为 128<sup>[4]</sup>。

2) 定量磷谱分析( $^{31}\text{P}$ -NMR)。木素定量磷谱的测定根据现有文献进行<sup>[5-7]</sup>。以胆固醇作为内标,三价乙酰丙酮铬作为松弛剂。采用磷化试剂 2-氯-4,

4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧磷杂环戊烷 (TMDP) 进行磷化处理后 15 min 后, 进行  $^{31}\text{P}$ -NMR 检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相对分子质量及其分布

高得率浆磨木木素 (HYP-MWL) 和模塑浆板磨木木素 (MPB-MWL) 的重均分子质量 ( $M_w$ ), 数均分子质量 ( $M_n$ ) 及分散度 ( $M_w/M_n$ ) 见表 1。由表 1 可知, MPB-MWL 的  $M_w$  较 HYP-MWL 高。HYP 的制备过程是纤维的分离过程, 在该过程中浸渍及高浓磨浆 (采用高浓磨浆机磨解、分离纤维原料, 磨浆质量分数为 20%~30%) 均会促进木素高分子发生降解。木素降解的同时, 纤维素和半纤维素的降解减少了木素再缩合的空间位阻, 反应的活性点增加。在模塑热压条件下, 较高的温度和压力促进木素聚合反应的发生, 导致 MPB 中 MWL 的  $M_w$  变大。

木素的重均分子质量分布曲线见图 1, 可以看出, HYP-MWL 和 MPB-MWL 的重均分子质量均表现出一个较宽的吸收峰。HYP-MWL 和 MPB-MWL 的重均分子质量分布曲线较为相似, 但 MPB-MWL 具有较高的分散度 (5.68)。木素与低相对分子质量化合物不同, 它是不同相对分子质量同系物组成的混合物, 木素的分散度是表征其多分散性的物理量。由表 1 可知, 在模塑热压条件下, HYP-MWL 的  $M_n$  与 MPB-MWL 的  $M_n$  相差不大, 而木素在热压过程中的含量可以认为不变, 说明在此条件下木素的低相对分子质量部分对  $M_n$  的贡献不大。MPB-MWL 分散度的升高主要由于木素发生聚合、相对分子质量升高所致。

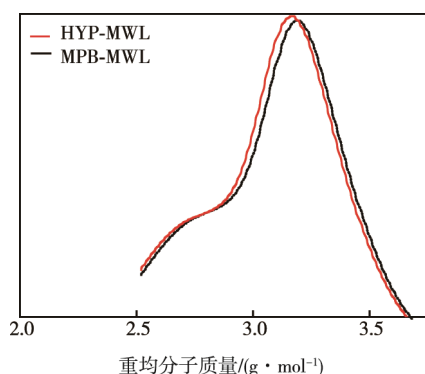


图 1 木素的重均分子质量分布曲线

Fig.1 Molecular weight distributions of the lignin

表 1 木素分子质量及分散度

Tab.1 The molecular weights and polydispersity of the lignin

样品	$M_w/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_w/M_n$
HYP-MWL	5216	1107	4.71
MPB-MWL	6132	1080	5.68

### 2.2 红外谱图分析

红外光谱是定性研究木素化学结构的一种有效手段, 该实验采用傅里叶变换红外光谱研究热压前后木素的结构特征<sup>[8-9]</sup>。HYP 和 MPB 中提取的木素样品的红外光谱见图 2。

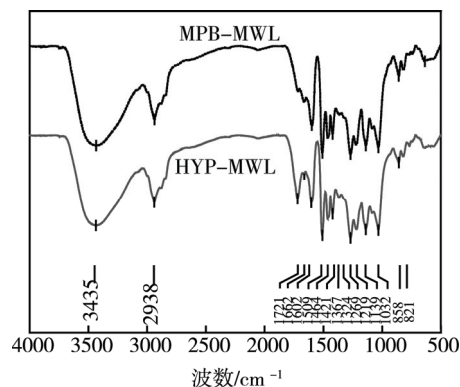


图 2 MPB-MWL 和 HYP-MWL 的红外光谱  
Fig.2 FT-IR spectra of MPB-MWL and HYP-MWL

由图 2 可以看出, HYP-MWL 和 MPB-MWL 都呈现出典型的木素红外吸收峰, 其中 1602, 1509, 1464, 1421  $\text{cm}^{-1}$ , 这 4 个吸收峰的存在表明所提取的木素的芳环骨架未被破坏、结构完整。MPB-MWL 较 HYP-MWL 在 1721  $\text{cm}^{-1}$  的吸收强度有很大程度的减弱, 说明热压过程中非共轭羰基发生了化学变化。在 HYP-MWL 谱图中, 1662  $\text{cm}^{-1}$  是木素共轭羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 的振动吸收峰, 而 MPB-MWL 在此处的光谱吸收强度明显高于 HYP-MWL, 说明木素分子中有与苯环共轭的羰基或者羧基产生<sup>[10]</sup>, 这些基团的变化在 190  $^{\circ}\text{C}$  和 4 MPa 的条件下, 发生在木素解聚与聚合的过程中。除此之外, 1367  $\text{cm}^{-1}$  是苯环氧键  $\text{Ar}-\text{OH}$  的伸缩振动, 1324  $\text{cm}^{-1}$  是缩合的愈创木基苯环  $\text{C}-\text{H}$  结构的伸缩振动, 木素 G 型结构 5 号位可以作为反应位点与其他结构单元发生缩合反应。1269  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰主要是 G 型结构单元中甲氧基  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动, 1139  $\text{cm}^{-1}$  愈创木型苯环  $\text{C}-\text{H}$  结构的伸缩振动, 1032  $\text{cm}^{-1}$  是愈创木基型芳香族  $\text{C}-\text{H}$  连接键的面内变形振动, 858 和 821  $\text{cm}^{-1}$  这 2 个特征吸收峰是芳香族愈创木型结构  $\text{C}-\text{H}$  面外伸缩振动, 这些官能团在 2 个木素样品中都被检测到, 但没有明显变化。

### 2.3 核磁共振分析

#### 2.3.1 二维核磁共振谱图分析

为更深层次分析木素的结构特点及在热压后内部基本连接键的变化, 对热压前后木素样品进行二维核磁共振表征。HYP-MWL 和 MPB-MWL 的 2D-HSQC 光谱见图 3 ( $\delta$  为化学位移), 该区域主要为 2D-HSQC 谱图的侧链区域 ( $\delta_{\text{C}}(45.0\sim 100.0)/\delta_{\text{H}}(2.5\sim 6.0)$ ) 和芳环区域 ( $\delta_{\text{C}}(100.0\sim 150.0)/\delta_{\text{H}}(6.0\sim 8.0)$ ) 和芳环区

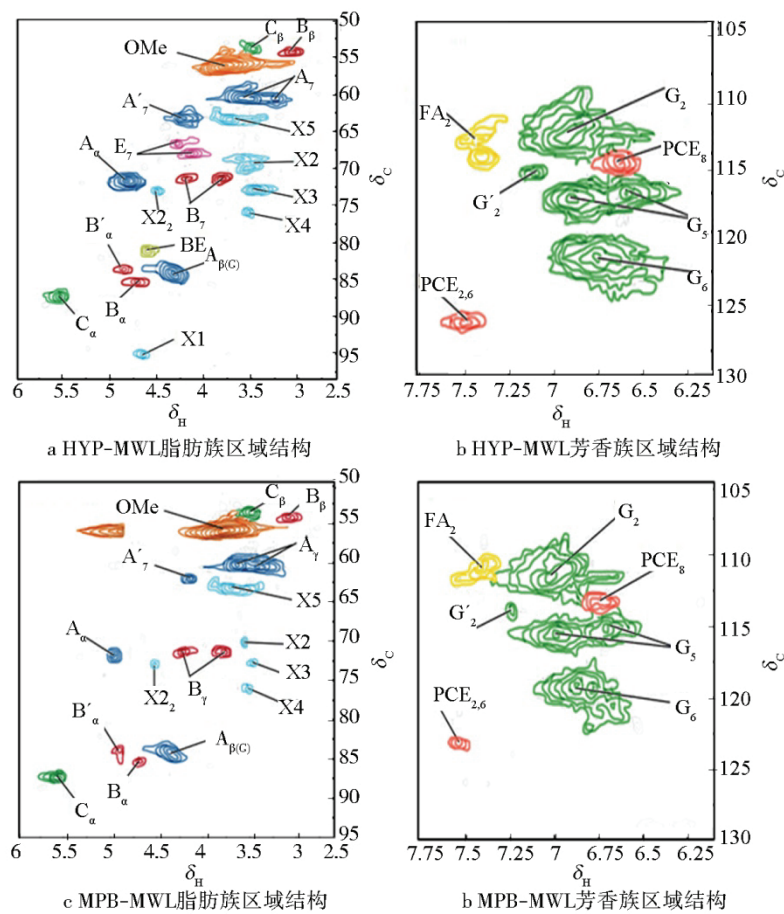


图 3 HYP-MWL 和 MPB-MWL 的 2D-HSQC 光谱  
Fig.3 2D-HSQC spectra of HYP-MWL and MPB-MWL

域,其中主要的信号根据现有文献进行归属<sup>[4, 11-13]</sup>,具体信号见表 2,木素的主要连接键结构及结构单元见图 4。

在 HYP-MWL 和 MPB-MWL 的二维谱图侧链区域中,显示出  $\beta$ -O-4' 醚键结构 (A)、树脂醇  $\beta$ - $\beta'$  结构 (B)、苯基香豆满  $\beta$ -5' 结构 (C) 等木素结构单元间连接方式的特征信号,其中,以  $\beta$ -O-4' 芳基醚键结构和 -OMe 的信号最强。 $\beta$ -O-4',  $\beta$ - $\beta'$ ,  $\beta$ -5' 结构的  $\delta_C/\delta_H$  相关信号分别为 71.5/4.73 ( $A_\alpha$ ), 84.41/4.21 ( $A_{\beta(G)}$ ), 85.46/4.63 ( $B_\alpha$ ), 87.37/5.43 ( $C_\alpha$ ), 54.12/3.06 ( $B_\beta$ ), 53.64/3.44 ( $C_\beta$ )。 $\gamma$  位 ( $A_\gamma$ ) 的  $C_\gamma$ - $H_\gamma$  相关信号有 2 个,即 60.48/3.45 和 60.38/3.22。63.07/3.18 为  $\beta$ -O-4' 结构中  $\gamma$  位酯化结构 ( $A_\gamma'$ ) 的特征信号,说明 MWL 中,木素的乙酰化反应发生在  $\beta$ -O-4' 醚键结构的  $\gamma$  位。从图 3 可以看出部分碳水化合物的信号,81.12/4.52 处的信号为木素-碳水化合物连接键苯基醚键 (BE) 的二维信号,而作为木素木聚糖 (X) 上 1, 2, 3, 4, 5 号位置的信号在木素样品中均可检测到,其中 2 号位酰化的信号 ( $X_{2,2}$ ) 出现在 73.03/4.43。此外,在 HYP-MWL 中,检测到  $\alpha$ - $\beta$ -二芳基醚键结构 ( $E_\gamma$ ),但在 MPB-MWL 中,并

未检测到 BE 和  $E_\gamma$  结构,这是因为在热压过程中,木素-碳水化合物连接键部分断裂,或者发生了化学变化,生成新的化学键。

在 MWL 的二维谱图的芳环区域,可以看到愈创木基型 (G) 木素结构单元 2, 5, 6 位,对香豆酸脂和阿魏酸 ( $FA_2$ ) 的相关信号。G 型结构单元 5 号位的  $C_5$ - $H_5$  相关信号为 115.07/6.68 和 115.57/6.95, 2 个  $C_5$ - $H_5$  相关信号说明 4 号位上发生了酯化或者醚化反应,而使木素样品中 G 型结构不均<sup>[14]</sup>。除此之外,还发现  $\alpha$  位为酮基的 G 型结构单元 ( $G'$ ) 2 号位置的信号 113.90/7.23。

2D-HSQC 可以实现对木素结构相对定量 (半定量) 的研究,以芳环为内标,假设木素芳环相对含量不变,定量木素中各种联接键的百分比。HYP-MWL 和 MPB-MWL 中主要连接键的百分比见表 3,根据定量结果, $\beta$ -O-4' 结构的百分比在 HYP-MWL 中为 49.57%,而在 MPB-MWL 中降到了 11.28%。表明在模塑热压条件下,木素侧链主要结构  $\beta$ -芳基醚键 (A) 断裂,木素发生降解。从 HYP-MWL 到 MPB-MWL 的过程中,树脂醇 (B) 结构百分比由 8.66% 减少到 6.68%,而苯基香豆满 (C) 结构百分比由 15.45% 增

表2 木素样品的二维 HSQC 谱图中主要相关化学位移归属  
Tab.2 Main chemical shift assignment in the 2D HSQC spectra of the lignin samples

信号	$\delta_C/\delta_H$	归属
$C_\beta$	53.71/3.45	$C_\beta-H_\beta$ 苯基香豆满结构 (C)
$B_\beta$	54.22/3.06	$C_\beta-H_\beta$ 树脂醇结构 (B)
$-OCH_3$	56.07/3.73	C-H 甲氧基结构
$A_\gamma$	(60.42~60.52)/(3.22~3.58)	$C_\gamma-H_\gamma$ 醚键结构 (A)
$A'_\gamma$	63.22/(4.17~4.43)	$C_\gamma-H_\gamma$ $\beta-O-4'$ 醚键结构, $\gamma$ 位为乙酰基 ( $A_\gamma$ 和 $A'_\gamma$ )
$B_\gamma$	71.42/(3.17, 4.14)	$C_\gamma-H_\gamma$ 树脂醇结构 (B)
$A_\alpha$	71.69/4.14	$C_\alpha-H_\alpha$ 醚键结构 (A) 和 $\beta-O-4'$ 醚键结构, $\gamma$ 位为乙酰基 ( $A'_\gamma$ )
$A_\beta(G)$	84.36/4.28	$C_\beta-H_\beta$ 愈创木基结构型醚键结构 (A)
$B_\alpha$	85.57/4.63	$C_\alpha-H_\alpha$ 树脂醇结构 (B)
$B'_\alpha$	83.82/4.84	$C_\alpha-H_\alpha$ $\beta-\beta'$ 结构 ( $B'$ , 四氢呋喃结构)
$C_\alpha$	87.40/5.54	$C_\alpha-H_\alpha$ 苯基香豆满结构 (C)
X5	60.59/(3.22, 3.48)	$C_5-H_5$ $\beta-D$ -木吡喃糖苷
X2	70.30/3.50	$C_2-H_2$ $\beta-D$ -木吡喃糖苷
X2 <sub>2</sub>	73.03/4.43	$C_2-H_2$ 2-O-乙酰基- $\beta-D$ -木吡喃糖苷
X3	73.10/3.42	$C_3-H_3$ $\beta-D$ -木吡喃糖苷
X4	76.14/3.48	$C_4-H_4$ $\beta-D$ -木吡喃糖苷
BE	81.12/4.52	苜基醚键, LCC 联接
$E_\gamma$	68.11/4.12	$\gamma$ -酯键, LCC 联接
$G_2$	111.51/6.99	$C_2-H_2$ 愈创木基结构 (G)
$G'_2$	113.88/7.14	$C_2-H_2$ 氧化愈创木基结构, $\alpha$ 位为酮基 (G)
$G_5$	115.57/6.96, 115.08/6.68	$C_5-H_5$ 愈创木基结构 (G)
$G_6$	119.48/6.91	$C_6-H_6$ 愈创木基结构 (G)
FA <sub>2</sub>	112.79/7.44	$C_2-H_2$ 阿魏酸酯 ( $p$ -FA)
PCE <sub>8</sub>	113.44/6.69	$C_8-H_8$ 对香豆酸酯结构 ( $p$ -CE)
PCE <sub>2,6</sub>	123.40/7.53	$C_{2,6}-H_{2,6}$ 对香豆酸酯结构 ( $p$ -CE)

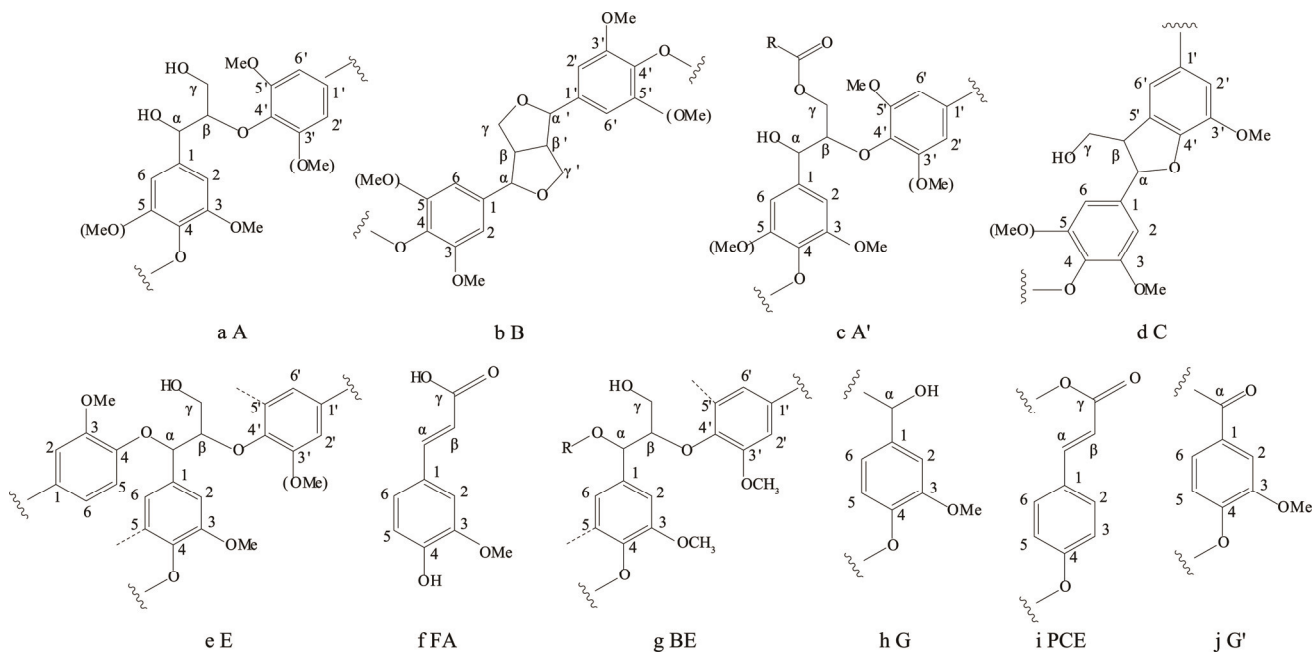


图4 木素样品侧链区域及芳香环区域的基本联接结构及木素结构单元

Fig.4 The basic connection structure and lignin structural unit in the side chain and aromatic nucleus areas of lignin

表 3 HYP-MWL 和 MPB-MWL 的主要连接键  
百分比定量分析

Tab.3 Quantitative analysis on the percentages of main connecting bounds of HYP-MWL and the MPB-MWL %

样品	$\beta$ -O-4'	$\beta$ - $\beta'$	$\beta$ -5'	PCE
HYP-MWL	49.57	8.66	15.45	6.59
MPB-MWL	11.28	6.68	20.88	3.11

加到 20.88%。以上分析结果可知,在整个过程中木素的降解反应和聚合反应同时发生,相互竞争。此外,对香豆酸脂结构单元(PCE)百分比从 6.59%降到了 3.11%。由此,在高温热压条件下,会对木素中主要

连接键  $\beta$ -O-4',  $\beta$ - $\beta'$ ,  $\beta$ -5' 以及 PCE 的含量造成不同程度的影响。

### 2.3.2 定量磷谱分析

定量  $^{31}\text{P}$ -NMR 是分析木素结构中活性羟基官能团的定量方法,采用普通的磷化试剂 TMDP 对木素中的脂肪族羟基、酚羟基以及羧酸结构进行衍生化反应,提高木素的溶解度。实验以内标胆固醇的积分值作为基准来定量计算木素样品中不同的—OH 含量。具体的信号归属及积分方法参考现有的文献<sup>[5-7]</sup>,木素样品的磷谱分析见图 5,木素中各羟基的定量计算结果见表 4。

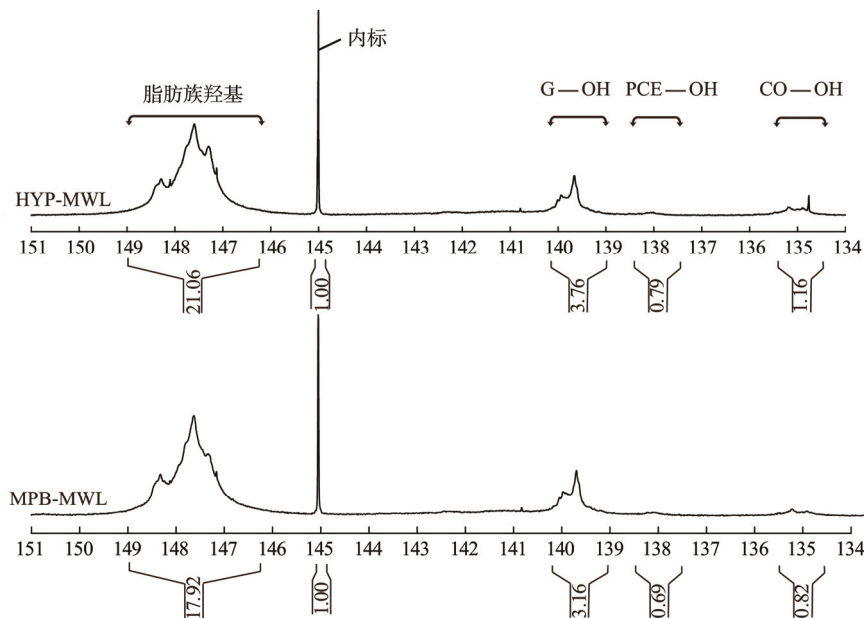


图 5 木素磷谱分析

Fig.5  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra of the lignin

表 4 木素中各羟基的含量及分布

Tab.4 Hydroxyl content and distribution in the lignin

样品	积分区间	羟基含量/(mmol·g <sup>-1</sup> )	
		HYP-MWL	MPB-MWL
脂肪族羟基	149.2~146.4	5.4466	4.6346
G 型酚羟基结构	139.2~140.4	0.9724	0.8173
对-羟基酚羟基	138.6~137.2	0.1345	0.1138
羧基	134.5~135.5	0.3	0.2121

由表 4 可知,MPB-MWL 中脂肪族羟基、G 型酚羟基结构、对-羟基酚羟基的含量较 HYP-MWL 中羟基的含量均有所降低,说明 MPB-MWL 中总羟基含量较 HYP-MWL 降低。总羟基含量的减少是由于木素之间发生了缩合反应。

MPB-MWL 中酚羟基的含量较 HYP-MWL 降低,证实模塑热压过程中芳基醚键聚合反应的发生。2D-HSQC 分析结果表明,在模塑热压条件下,

$\beta$ -O-4' 断裂,导致酚羟基的含量增加,证实模塑热压过程中芳基醚键解聚反应的发生。综合  $^{31}\text{P}$ -NMR 和 2D-HSQC 的分析结果可知,酚羟基在模塑工艺条件下参与化学反应,解聚作用和聚合作用同时发生。结合 MPB-MWL 经热压过程相对分子质量增加的分析结果,可知聚合过程是主要反应。MPB-MWL 中脂肪族羟基含量(4.6346 mmol/g)较 HYP-MWL(5.4466 mmol/g)降低,说明在热压过程中木素侧链上的羟基部分被氧化,或与木素发生脱水缩合反应有关,这和 Wen 等的研究结果一致<sup>[15-16]</sup>。热压前后羧酸含量没有明显的不同,说明在模塑热压过程中化学氧化反应不是主要反应。

## 3 结语

1) MPB-MWL 的重均分子质量高于 HYP-MWL 的,表明模塑纸浆在热压过程中木素发生聚合反应,木素相对分子质量变大。

2) 从红外光谱分析中得出, 非共轭羰基减少, 共轭羰基增加, 上述官能团的变化说明 MPB 在热压过程中木素发生化学反应, 非共轭 C=O 化学键的断裂、共轭 C=O 化学键的生成是一对竞争性反应。

3) 2D-HSQC 解析证实 MPB-MWL 中树脂醇减少, 苯基香豆满结构增加, 在 190 °C, 4 MPa 条件下, 木素解聚和聚合反应均存在。由定量结果可知,  $\beta$ -O-4' 在木素结构中占主要地位, 热压过程造成其严重断裂。通过一些手段降低其断裂程度, 阻碍解聚反应的发生, 对模塑热压制品强度的提高具有重要的研究意义。

4) 由  $^{31}\text{P}$ -NMR 定量结果可知, MPB-MWL 中总羟基含量较 HYP-MWL 有所降低, 说明热压过程木素之间发生了缩合反应。综合  $^{31}\text{P}$ -NMR 和 2D-HSQC 分析结果可知, 酚羟基在模塑工艺条件下参与化学反应, 解聚作用和聚合作用同时发生。结合 MPB-MWL 经热压过程相对分子质量增加的分析结果, 可知聚合过程是主要反应。

#### 参考文献:

- [1] 李坚, 郑睿贤, 金春德. 无胶人造板研究与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2010.  
LI Jian, ZHENG Rui-xian, JIN Chun-de. Research and Practice of Non-adhesive Artificial Board[M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [2] 肖生苓, 李琛. 植物纤维绿色包装材料研究[M]. 北京: 科学出版社, 2016.  
XIAO Sheng-ling, LI Chen. Study on Green Packing Materials of Plant Fiber[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [3] BJÖRKMAN A. Isolation of Lignin from Finely Divided Wood with Neutral Solvents[J]. *Nature*, 1954, 174(4): 1057—1058.
- [4] RÍO J C D, PRINSEN P, RENCORET J, et al. Structural Characterization of the Lignin in the Cortex and Pith of Elephant Grass (*Pennisetum Purpureum*) Stems[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2012, 60(14): 3619.
- [5] PU Y, CAO S, RAGAUSKAS A J. Application of Quantitative  $^{31}\text{P}$  NMR in Biomass Lignin and Biofuel Precursors Characterization[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3154—3166.
- [6] AKIM L G, ARGYROPOULOS D S, JOUANIN L, et al. Quantitative  $^{31}\text{P}$  NMR Spectroscopy of Lignins from Transgenic Poplars[J]. *Holzforchung*, 2001, 55(4): 386—390.
- [7] JÄÄSKELÄINEN A S, SUN Y, ARGYROPOULOS D S, et al. The Effect of Isolation Method on the Chemical Structure of Residual Lignin[J]. *Wood Science & Technology*, 2012, 37(2): 91—102.
- [8] FAIX O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy[J]. *Holzforchung*, 2009(S): 21—28.
- [9] XU F, SUN R C, ZHAI M Z, et al. Comparative Study of Three Lignin Fractions Isolated from Mild Ball-milled Tamarix Austromogoliac and Caragana Sepium[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108(2): 1158—1168.
- [10] OKUDA N, HORI K, SATO M. Chemical Changes of Kenaf Core Binderless Boards during Hot Pressing(I): Influence of the Pressing Temperature Condition[J]. *Journal of Wood Science*, 2006, 52(3): 244—248.
- [11] ROBERT D. Carbon-13 NMR Spectra of Lignins, 8. Structural Differences between Lignins of Hardwoods, Softwoods, Grasses and Compression Wood[J]. *Holzforchung*, 1981, 35(1): 16—26.
- [12] SUN S L. Quantitative Structural Characterization of the Lignins from the Stem and Pith of Bamboo (*Phyllostachys Pubescens*)[J]. *Holzforchung*, 2013(6): 613—627.
- [13] CAPANEMA E A, BALAKSHIN M Y, KADLA J F. Quantitative Characterization of a Hardwood Milled Wood Lignin by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2005, 53(25): 39—49.
- [14] YUAN T Q, SUN S N, FENG X, et al. Isolation and Physico-chemical Characterization of Lignins from Ultrasound Irradiated Fast-growing Poplar Wood[J]. *Bioresources*, 2011, 6(1): 414—433.
- [15] WEN J L, SUN S L, XUE B L, et al. Quantitative Structures and Thermal Properties of Birch Lignins after Ionic Liquid Pretreatment[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2013, 61(3): 635—645.
- [16] WEN J L, SUN S L, YUAN T Q, et al. Understanding the Chemical and Structural Transformations of Lignin Macromolecule during Torrefaction[J]. *Applied Energy*, 2014, 121(10): 1—9.