

纖維素物理化學

李之工 編譯



# 纖維素物理化学

李之工 编译

中国财政经济出版社

1965年·北京

## 内 容 提 要

本书简明地介绍了纖維素的微细结构及其测定方法，纖維素纖維的结构及其形成理论；详细地论述了纖維素纖維的流变性质，纖維素的溶胀与溶解，纖維素溶液的热力学、动力学和光学性质及其理论处理；最后也比较全面地介绍了纖維素分子量及其分布的测定。

本书可供化学纖維、纺织染整、制浆造纸、塑料喷漆、无烟火药等专业的科学研究人员、工程技术人员及大专师生参考，亦可做为高分子物理化学方面的参考书。

## 纖維素物理化学

李之工 编译

中国财政經濟出版社出版

(北京永安路18号)

北京市書刊出版业营业許可証出字第111号

中国财政經濟出版社印刷厂印刷

新华書店北京发行所发行

各地新华書店經售

850×1168毫米1/32·10<sup>14</sup>/<sub>32</sub>印张·264千字

1965年3月第1版

1965年3月北京第1次印刷

印数：1~3,600 定价：(科七)1.60元

統一書号：15166·230

# 纖維素物理化学

李之工 编译

中国财政经济出版社

1965年·北京

## 内 容 提 要

本书简明地介绍了纖維素的微细结构及其测定方法，纖維素纖維的结构及其形成理论；详细地论述了纖維素纖維的流变性质，纖維素的溶胀与溶解，纖維素溶液的热力学、动力学和光学性质及其理论处理；最后也比较全面地介绍了纖維素分子量及其分布的测定。

本书可供化学纖維、纺织染整、制浆造纸、塑料喷漆、无烟火药等专业的科学研究人员、工程技术人员及大专师生参考，亦可做为高分子物理化学方面的参考书。

## 纖維素物理化学

李之工 编译

中国财政經濟出版社出版

(北京永安路18号)

北京市書刊出版业营业許可証出字第111号

中国财政經濟出版社印刷厂印刷

新华書店北京发行所发行

各地新华書店經售

850×1168毫米1/32·10<sup>14</sup>/<sub>32</sub>印张·264千字

1965年3月第1版

1965年3月北京第1次印刷

印数：1~3,600 定价：(科七)1.60元

統一書号：15166·230

## 序 言

纖維素是自然界中产量最大、分布最广和被研究得最多的高分子物。它在国民经济和高分子科学的发展中，都占有重要地位。有关纖維素的文献资料，数量非常庞大，如果没有系统专著，阅读很不方便。

迄今为止，我国出版界还缺乏一本纖維素物理化学的专门著作。北京化学纖維工学院李之工同志从1959年日本祖父江宽等编著的“纖維素手冊”中采取部分材料，编译成本书，恰能填补这一空白。它不但对纖維素科学研究工作者是一本阐述基础理论的参考书，而且也对化学纖維、制浆造纸、塑料、喷漆、无烟火药等纖維素化学工业的工程技术人员以及相应专业的大专学生，具有较大的参考价值。

本书的叙述对象虽然是纖維素，但阐述方法却是从高分子物理化学的一般理论着眼的，因此本书无疑也是一本高分子物理化学书籍，对于一般从事高分子科学和工业技术的工作人员，也具有参考价值。

编译者对第四、五、六各章补充了不少材料和推导，这样虽增加了一些篇幅，但使读者毋需查阅其他文献，就能一口气顺利通读；原书中若干印误的地方，编译者也作了校正。

承编译者囑对本书的绝大部分进行校阅，在感谢编译者给以优先阅读机会的同时，特补写几句，作为对本书的评论和介绍。

錢 宝 鈞

1964年6月于华东纺织工学院

## 編譯者的話

本书基本上选译自1959年日本祖父江宽等编著的“纖維素手冊”一书。它阐述了纖維素物理化学的基础理论，并且根据近年来高分子物理化学的成就，结合现代纖維素化学工业技术的要求，提供了大量的研究数据。因此，本书对于我国的纖維素科学研究工作者、纖維素化学工业的工程技术人员以及相应专业的大专学生，都是具有一定参考价值的。

但是，从我国的上述读者的需要和要求来看，原著的某些部分就感到内容有欠完备和充实。因此，编译者参考了其他有关的文献资料，在不改变原书结构的基础上，尽量作了一些补充，并对某些常用的理论公式作了一些推导。只是限于编译者的水平，缺点和错误在所难免，尚請有关专家和广大读者批评指正。

本书第一、二、四、五、六各章承錢宝钧教授，第三章承徐学庄工程师作了详细的审校，提出了许多宝贵的意见，对于提高本书质量起了很大作用。錢宝钧教授并为本书写了序言。编译者特此表示深切的感谢！

李之工

1964年6月于北京

# 目 录

<b>第一章 纖維素的微細結構</b> .....	祖父江寬( 9 )
第一节 绪論.....	( 9 )
第二节 結晶結構.....	( 10 )
一、天然纖維素(纖維素 I) .....	( 10 )
二、水化纖維素(纖維素 II) .....	( 16 )
三、纖維素的其他結構變體 .....	( 20 )
四、纖維素分子化合物的結晶結構.....	( 21 )
五、纖維素衍生物的結晶結構 .....	( 23 )
第三节 晶區含量(結晶度)和可及度.....	( 25 )
一、X-線衍射強度分布法 .....	( 25 )
二、吸附法和比重法 .....	( 26 )
三、酸水解法及其他化學方法 .....	( 27 )
四、重氫取代法及其他 .....	( 30 )
第四节 側序分布.....	( 32 )
第五节 微胞和分子的取向態.....	( 39 )
<b>第二章 纖維素纖維的結構</b> .....	岡島三郎( 50 )
第一节 天然纖維的結構.....	( 50 )
一、次生壁 .....	( 53 )
二、初生壁 .....	( 63 )
三、纖維結構模型 .....	( 66 )
第二节 人造纖維的結構.....	( 71 )
一、皮層和芯層.....	( 71 )
二、皮芯結構的形成机理 .....	( 78 )
三、原纖維結構 .....	( 80 )
<b>第三章 纖維素纖維與纖維制品的流變學</b> .....	( 86 )
第一节 線性粘彈性的現象理論.....	河合弘迪( 86 )



一、 Boltzmann叠加原理与线性粘弹性的基本公式 .....	( 87 )
二、从线性粘弹性基本公式推导几个现象函数 .....	( 89 )
三、现象函数与分布函数 (谱, Spectrum) .....	( 90 )
<b>第二节 线型高分子物松弛谱的形式及其对应的</b>	
<b>松弛机理</b> .....	( 93 )
一、非晶态线型高分子物 .....	( 93 )
二、结晶高分子物 .....	( 96 )
<b>第三节 影响纤维素材料复数动态弹性模数的</b>	
<b>各种因素</b> .....	( 99 )
一、测定时力学条件的影响 .....	(100)
二、结构要素取向性的影响 .....	(104)
三、测定用频率的影响 .....	(107)
四、温度的影响 .....	(110)
五、相对湿度和增塑剂的影响 .....	(113)
<b>第四节 纤维素纤维及纤维制品的蠕变性质</b> ··石川欣造	(115)
一、各种纤维素纤维及纤维制品的蠕变概论 .....	(116)
二、应力对蠕变的影响 .....	(118)
三、湿度对蠕变的影响 .....	(120)
四、温度对蠕变的影响 .....	(123)
<b>第五节 纤维素纤维及纤维制品的应力松弛</b> .....	(124)
一、应力松弛的实测例 .....	(127)
二、外界条件的影响 .....	(129)
三、初期条件的影响 .....	(133)
四、转矩的松弛 .....	(135)
<b>第六节 断裂强度与负荷-伸长曲线</b> .....	(136)
一、标准条件下的负荷-伸长曲线 .....	(136)
二、温度和湿度的影响 .....	(138)
三、断裂强度 .....	(142)
<b>第七节 疲劳</b> .....	熨斗秀夫(143)

一、疲劳的定义	(143)
二、疲劳损伤的机理	(144)
三、疲劳寿命的变异	(144)
四、疲劳作用的应力形式	(146)
五、帘子线疲劳试验机	(147)
六、疲劳性能的测定结果	(147)
<b>第四章 纖維素的溶解</b>	(159)
第一节 线型高分子物的溶胀与溶解概论	……祖父江宽 (159)
第二节 纖維素的溶解	(165)
第三节 溶剂的溶解力	(175)
第四节 不完全溶解	(182)
第五节 铜氨溶液对纖維素的溶解作用	……宗像英二 (183)
一、铜氨溶液	(183)
二、铜氨溶液对纖維素的溶解作用	(184)
<b>第五章 纖維素溶液</b>	……旗野晃, 田畑米穗 (193)
第一节 热力学性质	(193)
一、理想溶液的热力学性质	(193)
二、高分子溶液的热力学性质	(196)
第二节 光散射	(206)
第三节 沉降和扩散	(211)
第四节 流动双折射	(217)
第五节 粘性理论	(218)
一、刚体粒子	(219)
二、柔性链线型分子的溶液	(221)
第六节 流变性	(229)
一、牛顿流体	(230)
二、非牛顿流体	(230)
三、Bingham流体	(231)
四、纖維素及其衍生物溶液	(232)

五、粘度的网格理论 .....	(236)
<b>第六章 纖維素的分子量</b> .....	祖父江宽, 浅岗宏(241)
<b>第一节 纖維素分子量和聚合度的定义及其大小</b> .....	(241)
一、定义 .....	(241)
二、各种平均分子量的大小 .....	(243)
三、分子量的不均一性 .....	(247)
<b>第二节 分子量(聚合度)分布的定义</b> .....	(248)
<b>第三节 分子量和聚合度的测定方法</b> .....	(253)
一、端基测定法 .....	(254)
二、粘度法 .....	(256)
三、渗透压法 .....	(292)
四、光散射法 .....	(301)
五、超速离心法 .....	(304)
六、各种纖維素的聚合度测定结果 .....	(307)
<b>第四节 聚合度分布的测定方法</b> .....	(310)
一、聚合度分布测定的原理与操作方法 .....	(310)
二、用分级沉淀法测定纖維素硝酸酯的聚合度分布 .....	(313)
三、分布曲线的作图法 .....	(317)
四、各种纖維素聚合度分布的测定结果 .....	(320)

# 第一章 纖維素的微細結構

## 第一节 緒 論

线型高分子物在适当条件下显示出复杂的多相结构，构成分子取向不完全的固体，其中一部分成为晶区，另一部分成为非晶区。在晶区里，线型高分子已经高度取向，并能呈现出结晶的特性。晶区一般都很小，称为“微胞”或“胶束”<sup>①</sup>。纖維素是最早发现有微胞存在的有机高分子物，从而认为纖維素具有微胞结构。Ambronn<sup>[1]</sup>根据偏振光学的研究结果，证实了Nägeli提出的假说，即纖維素纖維由微胞所构成。西川<sup>[2]</sup>、Polanyi<sup>[2]</sup>、Herzog以及Mark等，根据X-线研究结果得到了同样的结论。如所周知，肥皂等胶体粒子在某一定浓度以上时，是由胶束构成的。若以 $\text{—}\bigcirc\text{—}$ 表示脂肪酸钠分子，则其排列状态如图1—1所示，分子末端排得很整齐。但是由线型高分子所构成的微胞，根据Staudinger大分子点阵 (Makromolekülgitter) 的学说，在三度空间中分子末端并未排列整齐，如图1—2所示。

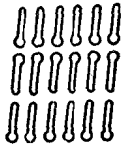


图1—1 肥皂胶束

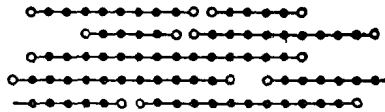


图1—2 大分子点阵

西川等根据X-线的研究结果，确认纖維素中有微胞存在，

① 本書中micelle一詞，除与胶体化学概念密切有关的部分譯成“胶束”外，一般均譯作“微胞”。——譯者注

并假设晶区是不连续的，则纖維应具有一定的X-线衍射图。由此得到，成纖維高分子物必须是由平行于纖維轴的结晶群组成，即成为微晶聚集体。

有关纖維素超显微镜的结构，即微细结构问题，多年以来已进行了很多研究工作，至今已了解得相当仔细，其中研究最细致的是纖維素结晶结构，今叙述如下。

## 第二节 结晶结构

### 一、天然纖維素（纖維素 I）

属于天然纖維素纖維的有亚麻和苧麻等麻类纖維、棉纖維以及木材纖維等。而棉、麻等天然纖維素纖維能得出美丽的X-线衍射图，如图1—3所示。其纖維轴向的周期为 $10.3\text{\AA}$ 。棉纖維素的X-线干涉点稍呈弧形，微胞长轴与纖維轴具有一定角度（约 $45^\circ$ ）；苧麻的X-线干涉点则为一些斑点，因为其微胞与纖維轴的夹角较小，约在 $5^\circ$ 左右。X-线的纖維等同周期 $10.3\text{\AA}$ 相当于

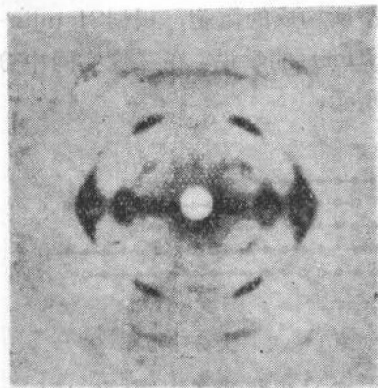


图 1—3 天然纖維素纖維的x-线衍射图

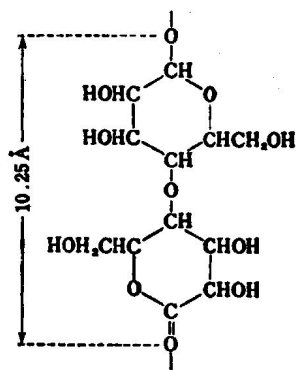


图 1—4 Sponsler和Dore提出的纖維素分子中葡萄糖残基的连接方式

两个葡萄糖残基的长度。纤维素分子是葡萄糖残基联结起来的长链，最初用两个葡萄糖残基解释纤维周期的是 Sponser 和 Dore<sup>[3]</sup>。他们认为，葡萄糖残基之间的连接方式是 1,1 葡萄糖甙键和 4,4 醚键，如图 1—4 所示。而且提出这种结构的纤维素分子链成为斜方晶系的单元晶格或称晶胞，其各棱长度分别为  $a = 10.8 \text{ \AA}$ ， $b = 10.25 \text{ \AA}$ ， $c = 12.2 \text{ \AA}$ ，在对角面上的排列方式如图 1—5 所示。在他们以前，Polanyi (1920年) 曾提出，纤维素为斜方晶系的晶胞，其棱长  $a = 8.45 \text{ \AA}$ ， $b = 10.2 \text{ \AA}$ ， $c = 7.9 \text{ \AA}$ 。W.N.Haworth<sup>[4]</sup> 根据纤维素水解时生成大量纤维素甙糖，而所得纤维素甙糖均为 1,4 甙键，认为纤维素分子中葡萄糖残基不是以 1,1 或 4,4 键相结合，而是只以 1,4 葡萄糖甙键相结合的长分子链。K.H.Meyer 和 H. Mark<sup>[6]</sup> 立即采纳了这种说法，并且为了说明纤维等同周期等于  $10.3 \text{ \AA}$ ，提出了如图 1—6 所示的模型。模型中葡萄糖残基以 1,4 甙键相结合，相邻残基互成  $180^\circ$  角，具有二次螺旋轴，晶格属单斜晶系；其参数： $a = 8.3 \text{ \AA}$ ， $b = 10.3 \text{ \AA}$ ， $c = 7.9 \text{ \AA}$ ， $\beta = 84^\circ$ 。第二年，Andress 更根据精确的实验，提出  $a = 8.23 \text{ \AA}$ ， $b = 10.28 \text{ \AA}$ ， $c = 7.84 \text{ \AA}$ ， $\beta = 84^\circ$ 。根据这些数据，用单斜晶系的自乘式

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hlc\cos\beta}{acs\sin^2\beta}$$

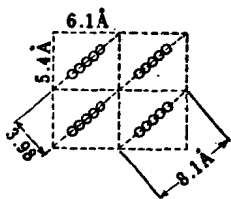


图 1—5 Sponser—Dore 晶胞  
垂直于纤维轴的截面

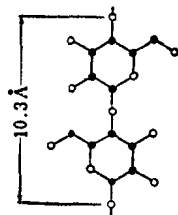


图 1—6 纤维素的纤维等同  
周期

并设定各干涉点所对应的面 (hkl) , 计算  $4\sin^2\theta/\lambda^2$  , 与实验数据相对照, 得到完全一致的结果, 而且几乎对所有天然纤维素的干涉点均能很好地加以说明。今将赤道线上各干涉点—— $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_4$ 、 $A_8$ 、 $A_9$ 、 $A_{10}$ 等的计算值与实测值, 列入表1—1。

表 1—1 天然纖維素X-綫衍射图中赤道綫上各干涉点的計算值与实测值比較

干 涉 点	面 指 数	实 测 $\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2}$	計 算 $\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2}$	
$A_1$	101	0.0284	0.0281	
$A_2$	101	0.0348	0.0347	
$A_4$	002	0.0660	0.0659	
$A_8$	301 } 003 } 103 }	0.149	0.141 } 0.148 } 0.153 }	
	$A_9$		400 } 303 }	0.240 } 0.253 }
			$A_{10}$	004

子午线上的干涉点中 (020) 非常清晰, 而 (010) 却难于辨认, (030) 不够鲜明但尚可分辨。Meyer和Mark认为, 天然纤维素具有单斜晶系的单元晶格, 并具有正常的光学活性。由此选定出空间群, 在单斜晶系的 $C_2$ 、 $C_s$ 、 $C_{2h}$ 中,  $C_s$ 有对称面;  $C_{2h}$ 有对称面并有2次旋转轴, 因而不能具有光学活性, 故必须属于 $C_2$ , 根据消光规则 (Auslöschungsregel) 探讨的结果,  $C_2^1$ 、 $C_2^3$ 是不适当的, 而 $C_2^2$ 是适当的。在 $C_2^2$ 的情况下, (0u0) 的u为奇数时将不显现干涉点, 但在X-綫衍射图中却出现了 (030) , 这被认为是杂质所引起的。其后, Sauter<sup>[6]</sup>、Kiessig<sup>[7]</sup>等用纯净的苧麻, 确定出 (010) 、 (030) 、 (050) 等面。此外, 用动物纖維素Tunicin、由细菌合成的细菌纖維素 (B-纖維素) 以及海藻Valonia ventricoca的细胞膜等, 也得到了和天然纖維素一样的X-綫衍射图。Gross、Clark用上述三种试样从三个方向以X-綫照射, 根据所得结果, 认为Meyer-Mark模型是对

的。

由葡萄糖残基通过1,4 甙键结合而成的纤维素分子，其两端基有所不同，一个是具有还原性的醛羟基，另一个是醇羟基，因此纤维素分子有极性和方向性。如果将这种极性分子按一个方向排列，则所得微胞亦必具有方向性。Meyer和Mark确曾依据植物生长的方向性考虑过此种模型，但是，Andress根据干涉强度的理论计算结果，认为晶胞的中央分子链稍向b轴方向推移，于是修改Meyer-Mark模型如图1—7所示。Meyer对纤维素分子在

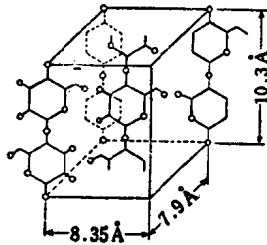


图1—7 Meyer-Mark-Andress的纤维素结构模型

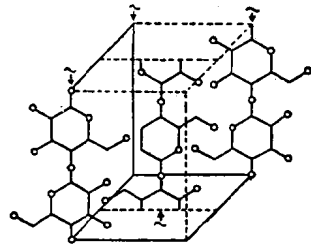


图1—8 Meyer-Misch的纤维素结构模型

晶胞中的方向性抱有疑问，经过仔细考究结果，终于在1937年和Misch一起，提出了将晶胞的中央分子链倒置的模型，如图1—8所示。其原子配布的状态，如图1—9所示。

同年（1937），Sauter<sup>[6]</sup>发表了天然纤维素结晶结构的新数据。Sauter用铜对阴极与钨对阴极发生X-线，以测角照相机精密地拍摄苧麻的X-线衍射图，得到具有67个干涉点的图谱，较以往只有25个干涉点的X-线图精确得多。根据这一实验结果，将Sponsler、Dore<sup>[3]</sup>的斜方晶系晶胞改成近似于单斜晶系的晶胞。由此得到晶胞参数为 $a=10.8\text{Å}$ ， $b=10.4\text{Å}$ ， $c=11.8\text{Å}$ ， $\beta=85^\circ$ 。并且指出，两个葡萄糖残基不在同一平面上，也没有二次螺旋轴，而是互成一定角度。同时，还指出了以前所谓 $A_1(101)$



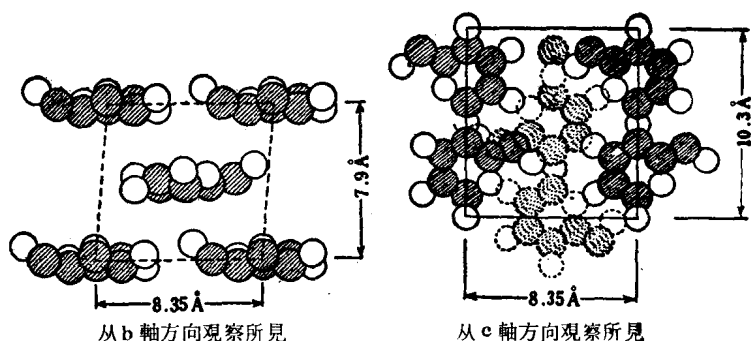


图1—9 Meyer-Misch纤维素结构模型的原子配布图

●—碳原子；○—氧原子。

与 $A_4(002)$ 面的反射是不对的，应该是两个平行面 $A_1(002)$ 与 $A_4(003)$ 的反射， $A_2(10\bar{1})$ 应为 $A_2(200)$ ， $A_1$ 的内部有出现 $(001)$ 、 $(100)$ 、 $(101)$ 、 $(10\bar{1})$ 等四个干涉点的可能性等等。实际上，用铈对阴极已经得到四个新的干涉点。其所以否定二次螺旋轴的存在，是根据确认出 $(010)$ 、 $(030)$ 、 $(050)$ 等子午线上的干涉点。在上述主张中， $A_1$ 内部的干涉点在铜对阴极时只出现一个，已为Kiessig<sup>[7]</sup>用 $CuK_\alpha$ 的半波长证实了 $A_1(101)$ 的反射。至于在铈对阴极时 $A_1$ 内部应出现4点的问题，久保<sup>[8]</sup>用钨喷镀对阴极，由此得到 $WL_\alpha$ 与 $WL_\beta$ 等X-射线，用以进行衍射结果，发现有 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_4$ 等面。但是，Gross和Clark<sup>[9]</sup>用高度取向的B-纤维素研究 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_4$ 的相互关系，结果不支持Sauter而支持Meyer-Mark的模型。至此，虽然Sauter的说法中，除了葡萄糖残基间成为某一角度以外，已全被否定；但是他所提出的单元晶格表示实测干涉点的事实，还是很有意义的。

事实上，Meyer-Mark、Sponsler-Dore-Sauter等晶胞模型间均有密切关系，而且是大同小异，如图1—10所示。

如果能了解到天然纤维素晶格内的分子排列状态，即可计算出基团间例如OH基间的作用力。在纤维素结晶中，除有晶格作