

邵自强 王飞俊 编著

纤维素醚

(第二版)

CELLULOSE
ETHER



化学工业出版社

纤维素醚

(第二版)

邵自强 王飞俊 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面论述了纤维素醚的结构、制备原理、生产工艺、设备发展、应用领域以及分析测试技术。全书共七章,内容包括:纤维素结构与分类,甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素以及其他纤维素醚的合成原理、结构特点、产品类型、生产工艺和应用领域,还简要介绍了几种重要的纤维素醚的分析测试技术。

本书可供从事纤维素醚以及其他天然高分子材料改性的技术人员参考,也可以作为高等院校高分子材料专业的参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

纤维素醚/邵自强,王飞俊编著. —2版. —北京:

化学工业出版社, 2016.8

ISBN 978-7-122-27528-8

I. ①纤… II. ①邵…②王… III. ①纤维素醚

IV. ①TQ321.23

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第151275号

责任编辑:韩霄翠 仇志刚

装帧设计:张 辉

责任校对:边 涛

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张21 字数381千字 2016年11月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00元

版权所有 违者必究

前言

纤维素是地球上最为丰富的天然可再生资源，来源于植物光合作用和微生物代谢，其中通过光合作用生长的绿色植物是自然界中纤维素的主要来源，可分为棉、木、麻及农作物秸秆等，每年再生量达到数十亿吨，是自然界中可利用量最大的、“取之不尽、用之不竭”的可再生资源。纤维素及其衍生产品与人类的关系日益紧密，已经遍布衣、食、住、行各个方面，在人类活动与生存中起到越来越重要的作用。

纤维素醚是纤维素上的羟基被醚基取代后的产物，是用量大、品种多、应用领域广泛的一类纤维素衍生物。世界上最早报道的纤维素醚的合成工作始于20世纪初。我国的纤维素醚研究起步较晚，始于20世纪50年代。但随着技术的发展和应用领域的不断拓展，近十几年我国的纤维素醚发展迅速，目前产量已占世界产量的1/2，跃升为纤维素醚研究、生产制造与应用的大国。

虽然人们已经成功制备并应用了纤维素醚，但因为纤维素结构的复杂性和人类认识程度的有限性，对于纤维素醚的反应和结构控制仍然不尽如人意。对于未知的世界，好奇的人类永远不会停止探索的脚步，对于纤维素醚的结构与性能、生产设备、相关技术与应用技术等的研究一直在不间断地进行中。提升产品质量、降低生产成本、提高产品的可控性、提高应用技术与水平、建立有效环保措施、减少污染仍是纤维素醚行业追求的目标。

《纤维素醚》（第一版）自2007年9月出版以来，受到了广大高等院校、科研院所和相关企业科研人员、工程技术人员的广泛关注。本书以第一版为基础，吸纳了国内外最新研究成果，对第一版的相关内容进行了增补和修订。修订的主要内容如下：

第二章增加了羟丙基甲基纤维素醚生产工艺、设备与原料要求等内容，尤其增添了近年来应用技术的内容。

第五章对原内容进行了适当调整和修改，主要增加目前羧甲基纤维素醚国内外的主要分类与近年来的应用新领域等内容，尤其是增加了羧甲基纤维素新型盐类的内容。

第七章在原内容的基础上按照国际上新的规范，对纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、甲基纤维素以及羟丙基甲基纤维素的化学分析测试、仪器分析方法等内容进行了修订。

本书从多方面对纤维素及其各类醚类材料相关的基础理论和生产工艺进行了较为详尽的叙述，可使读者对代表性的纤维素醚化学结构、性能、生产过程、工艺条件、应用以及上述内容之间的相互关系有深入的了解，从而为从事纤维素醚的学习、研究、生产和应用奠定良好的基础。

全书由邵自强、王飞俊主持编著并定稿，赵明参与了第七章的修订。本书在编写和修改过程中得到了李友琦、田武、姚培源等纤维素醚业界专家的支持。同时，得到了化学工业出版社的大力支持和帮助，在此表示衷心感谢！

由于编者水平和时间所限，疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者
2016年5月

第一版前言

拓展以纤维素为主的天然资源的高附加值利用是国家可再生资源发展战略需要，是全球经济、能源和新材料发展的热点领域之一。纤维素醚是一种重要的纤维素衍生物，是以天然纤维素为原料，经碱化、醚化、纯化及干燥得到的一类多种衍生物总称，在国民经济中占有越来越重要的地位。大部分纤维素醚具有以下特点。

(1) 原料资源丰富、可再生。纤维素醚原料是天然纤维素，是地球上最为丰富的天然有机可再生资源，每年仅通过光合作用再生的植物纤维素就有数万亿吨。

(2) 可生物降解、低热量、无毒且生物相容性好。大部分纤维素醚具有环境友好性，对人、畜无毒无害，可用于食品、医药、化妆品等行业。

(3) 产品用途广。作为重要的水溶性高分子，纤维素醚应用领域涉及石油开采、陶瓷、洗涤粉、食品、医药、化妆品、印染、建材、造纸、纺织、涂料、皮革、高分子聚合、航空航天及国防等。

(4) 产品丰富，性能多样，产量大。纤维素醚种类多，目前能够合成的纤维素醚已有数十种，具备大规模生产条件的有十余种；纤维素醚产量大，在世界范围内，其每年总生产能力有 60 多万吨，其中非离子型纤维素醚约 20 万吨，离子型纤维素醚 40 多万吨，且还在不断增长。

最早合成的纤维素醚是 Suida 在 1905 年合成的甲基纤维素 (MC)。Lilienfeld 于 1912 年用硫酸二乙酯为醚化剂与碱纤维素作用，首先制备了乙基纤维素 (EC)，E. Jansen 于 1918 年制备了羧甲基纤维素 (CMC)。而后人们相继制备了多种纤维素醚，像羟丙基纤维素 (HPC)、羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、羟乙基纤维素 (HEC)、羟丙基羧甲基纤维素 (HPCMC) 等纤维素醚。同时纤维素醚的制备方法、工艺控制、性能研究与产品应用得到了极大发展，一些新型纤维素

醚产品、新工艺、新设备、新理论、新应用领域和新应用技术不断涌现。

本书从纤维素的种类、结构入手，系统论述了甲基类纤维素、乙基纤维素、羟烷基纤维素、羧甲基纤维素以及其他纤维素醚的合成原理、结构特点、产品类型、生产工艺、应用领域和测试方法等，基本体现了纤维素醚的生产工艺、生产设备与分析测试现状。本书可供从事纤维素以及其他天然高分子材料改性的生产、科研与教学人员参考。

本书第一至六章由邵自强编写，第七章由王飞俊编写。全书的编写还得到了纤维素醚行业诸位同仁的支持，在此一并表示感谢！

由于编者水平和经验所限，本书在内容与取材上的不妥之处在所难免，诚请读者不吝指正，以臻完善。

邵自强

2007年8月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 纤维素	1
一、纤维素的来源与种类	1
二、纤维素结构	3
第二节 纤维素醚	15
一、纤维素醚的结构与种类	16
二、纤维素醚工业生产与均相制备进展	20
三、纤维素醚的通性与应用	27
参考文献	33
第二章 甲基类纤维素	36
第一节 概述	38
一、甲基类纤维素的分类	38
二、甲基类纤维素的性能	39
三、甲基类纤维素溶液	54
四、甲基类纤维素薄膜	57
第二节 甲基纤维素	58
一、甲基纤维素的分子结构与合成原理	58
二、甲基纤维素的制备工艺	60
三、甲基纤维素的应用	63
第三节 羟丙基甲基纤维素	70
一、羟丙基甲基纤维素分子结构及合成原理	71

二、羟丙基甲基纤维素的生产工艺	75
三、羟丙基甲基纤维素的生產过程控制与产品质量标准	81
四、羟丙基甲基纤维素的应用	91
五、羟丙基甲基纤维素的酯化产物及应用	100
参考文献	105
第三章 乙基纤维素	107
第一节 乙基纤维素的结构、合成与分类	108
第二节 乙基纤维素的生產工艺	110
第三节 乙基纤维素的性能与用途	112
一、乙基纤维素的性能	112
二、乙基纤维素的用途	115
第四节 乙基混合纤维素及接枝、嵌段、共聚改性物	120
一、乙基混合纤维素	120
二、乙基纤维素的接枝、嵌段、共聚等衍生物	121
参考文献	122
第四章 羟烷基纤维素	123
第一节 羟乙基纤维素	124
一、羟乙基纤维素的合成原理与结构特征	125
二、羟乙基纤维素的生產	131
三、羟乙基纤维素的性能	136
四、羟乙基纤维素的应用	143
五、羟乙基纤维素的改性研究进展	150
第二节 羟丙基纤维素	156
一、羟丙基纤维素的合成原理与结构	157
二、羟丙基纤维素的制备工艺	158
三、羟丙基纤维素及其溶液的性能	162
四、羟丙基纤维素的应用	169
参考文献	172
第五章 羧甲基纤维素	174
第一节 羧甲基纤维素的合成原理与结构特征	175
第二节 羧甲基纤维素的生產工艺	181
一、CMC 水媒法生产工艺	181
二、CMC 溶媒法生产工艺	186

第三节	羧甲基纤维素的基本性能	206
第四节	聚阴离子纤维素	211
一、	聚阴离子纤维素的生产工艺与设备	212
二、	聚阴离子纤维素的 结构分析	213
三、	聚阴离子纤维素的 特性	216
第五节	羧甲基纤维素的应用	221
一、	石油、天然气钻探工业	222
二、	涂料工业	224
三、	食品行业	224
四、	陶瓷工业	227
五、	建材工业	229
六、	造纸工业	229
七、	牙膏生产工业	230
八、	采矿工业	230
九、	纺织与印染工业	231
十、	医药工业领域	232
十一、	其他领域	232
第六节	其他羧甲基纤维素醚及改性物	233
一、	羧甲基纤维素铵	233
二、	羧甲基纤维素锂	234
三、	羧甲基纤维素钾	235
四、	羧甲基羟乙基纤维素	236
五、	羧甲基羟丙基纤维素	236
六、	羧甲基乙基纤维素	237
七、	羧甲基磺乙基纤维素	238
八、	羧甲基纤维素的疏水改性	239
九、	4-羧苯基氨基羧甲基纤维素	240
参考文献		241
第六章	其他纤维素醚及其改性物	243
第一节	其他烷基纤维素醚	243
一、	丙基纤维素	243
二、	丁基纤维素	243
三、	高级脂肪族醇的醚类	244

第二节 不饱和羟基纤维素醚	244
一、丙烯酸纤维素	244
二、乙烯基纤维素	245
三、羟基丁烯纤维素	245
第三节 多羟基纤维素及其改性物	246
一、二羟丙基纤维素	246
二、三羟丁基纤维素	248
第四节 芳香基纤维素醚	249
一、苄基纤维素	249
二、三苯基甲基纤维素	251
第五节 氰乙基纤维素和氰乙基醋酸纤维素	252
一、氰乙基纤维素	252
二、氰乙基醋酸纤维素	253
第六节 羧乙基纤维素	254
第七节 其他纤维素醚	254
一、纤维素有机硅醚	254
二、磺乙基纤维素	254
三、膦酰甲基纤维素	254
四、羟乙基膦酰甲基纤维素	255
五、二乙氨乙基纤维素	255
参考文献	256
第七章 纤维素及其醚产品的分析测试	257
第一节 纤维素的分析测试	257
一、 α -纤维素含量	257
二、聚合度	258
三、吸湿度	260
四、硫酸不溶物含量	260
五、铁含量	261
六、灰分	262
七、水分	263
第二节 羟烷基与烷基纤维素的分析测试	263
一、羟丙基纤维素的分析测试	263
二、羟乙基纤维素的分析测试	267
三、甲基纤维素的分析测试	271

四、羟丙基甲基纤维素的分析测试	276
第三节 羧甲基纤维素的分析测试	288
一、CMC 的鉴别方法	288
二、干燥减量	289
三、取代度	289
四、黏度	292
五、CMC 的纯度	293
六、羟乙酸钠	293
七、氯化钠	294
八、密度	295
九、砷含量测定（二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法）	295
十、铅含量的测定	297
第四节 纤维素醚的仪器分析方法	298
一、气相色谱法在纤维素醚分析中的应用	298
二、核磁共振波谱法在纤维素醚分析中的应用	303
三、纤维素及其衍生物聚合度的测定	318
四、纤维素醚的其他分析法	321
参考文献	322

第一章 绪 论

第一节 纤 维 素

纤维素醚是以天然纤维素为原料,经过醚化得到的一类多种衍生物的总称。作为主要原材料,纤维素的来源、种类、处理方法和工艺过程对纤维素醚的合成、应用有决定性影响。

纤维素是地球上最古老、最丰富的天然高分子,是取之不尽用之不竭的、人类最宝贵的天然可再生资源。纤维素化学与工业始于 160 多年前,是高分子化学诞生及发展时期的主要研究对象,纤维素及其衍生物的研究成果又为高分子物理及化学学科创立、发展和丰富作出了重大贡献。曾经有一个时期,由于纤维素的水敏感性、难溶及难熔性,以及石油化工合成产品和材料的兴起,而使人们对纤维素研究的兴趣有所减少。但 20 世纪 70 年代后,因为石油危机及合成化工原料的紧缺,其价格不断上涨,并随着人们对环境污染问题的日趋重视,价廉物丰、可生物降解、无毒、生物相容性好的可再生纤维素资源及其衍生物的研究、开发和应用又迎来了第二个春天。

一、纤维素的来源与种类

早在 1838 年,法国植物学家 Anselme Payen 用硝酸、氢氧化钠溶液交替处理木材,分离出来一种结构均匀的白色物质,首次将其命名为 cellulose,即纤维素,意指细胞破裂后所得到的物质。直到 1932 年才由 Staudinger 确定纤维素的聚合物形式。



作为地球上最为丰富的天然有机可再生资源，纤维素来源于绿色的陆生、海底植物和动物体内。植物纤维素又根据来源分为棉、木、麻和各种秸秆等种类，是植物纤维细胞壁的主要成分；另外还有一些是来自动物细菌、海底生物和各种动物体内的动物纤维素。对于纤维素醚工业生产来讲，根据各国资源差异，所用的原料纤维素主要是棉、木纤维素两大类。

在我国，纤维素醚制造厂家主要采用棉纤维素，即常讲的精制棉。其主要是除去长绒后残留在棉籽壳上的长度小于 10mm 的棉短绒经过精制后得到的。棉籽上的棉短绒富含纤维素，含量约 65%~80%，其余的成分是脂肪、蜡质、果胶和灰分等。精制的目的就是通过化学处理除去这些成分和杂质，得到纤维素含量 99.5% 的精制棉，精制过程是在精制棉厂完成的。精制首先是将棉短绒原料经过开松、除尘后，浸于稀的烧碱溶液中在压力下加热蒸煮，以除去脂肪、蜡质、残留的籽壳、果胶和灰分等，同时破坏纤维的外层初生细胞壁，使细胞发生膨胀，也能够降低纤维素的结晶度，增大纤维素纤维间隙与其比表面积，有利于提高棉浆的化学反应能力。蒸煮后的浆料再经过洗涤、除砂、打浆、漂白、脱水和干燥等工序，最后得到纤维素含量合格的精制棉产品。纤维素含量主要是指 α -纤维素含量，其定义是在 20℃ 时不溶于 17.5% NaOH 水溶液的纤维素含量。

木材中含有 35%~45% 纤维素，其余的为半纤维素（25%~35%）、木质素（20%~30%）、脂肪、蜡质、残留的籽壳、果胶和灰分等，比较复杂。

由于气候和地域的差异，各个国家所拥有的木纤维的种类也有所不同，世界主要天然木纤维来自各种软木和硬木。除了天然林，还有一些人工种植的软木和硬木品种。其他各种非木材纤维原材料，主要是禾本科植物，如谷类（大米、小麦等）稻草秸秆、甘蔗渣和竹子等，也是重要的纤维来源，但还没有得到充分利用。

利用木材制得纤维素浆粕主要有亚硫酸氢盐工艺、亚硫酸钠工艺和预水解 Kraft 工艺，其目的都是先将半纤维素、大量残留的木质素溶解，再漂白后去除残留物，最后得到高 α -纤维素含量的高纯度浆粕。各种亚硫酸制浆工艺脱除木质素，实际是以二氧化硫为主，改变阳离子种类、溶液 pH 值和蒸煮温度。酸性亚硫酸氢钙制浆工艺遍及全球，但由于其化学再生时产生不溶性的硫酸钙，使用受到限制。后来，引入所谓的可溶性阳离子，如镁、钠和铵离子，溶液 pH 值从传统的亚硫酸氢钙工艺的 1~2，增加到亚硫酸氢镁工艺的 5，甚至达到亚硫酸氢钠/硫酸氢钠工艺的碱性条件。

酸性亚硫酸氢盐工艺和改进的两步或三步亚硫酸钠工艺，如 Rauma 工艺，在很长时间内曾对溶解制浆业发挥了重要作用，酸性亚硫酸氢盐工艺还一直沿用。多步法工艺的主要特点是亚硫酸氢盐/亚硫酸盐阶段和碱性阶段交替进行，工艺可以

碱性阶段开始或结束，后一种需要选择碱性提取以降低残留的半纤维素含量。

Kraft 制浆工艺是世界范围内常用的工艺，并作为评定纸板木浆等级的主要工艺。为了得到溶解木浆级产品，在 Kraft 蒸煮前要进行预水解。预水解是在 140～170℃下对木材碎片进行蒸汽处理或用水蒸煮，或者在 110～120℃用稀酸处理。蒸汽或水处理可以破坏木材中的乙酰基和甲酸基，形成乙酸和甲酸，使木材的 pH 值达到 3.5，以促使木材成分解聚，随水解时间和温度不同，质量可减少 5%～20%。近一半软木半纤维素主要是葡甘露聚糖，水解后就溶解，但木质素几乎不发生变化；而相对来讲，大量硬木木质素溶解了。如果延长水解时间，纤维素发生变化，又会导致 α-纤维素产量降低，使更多的木质素缩合；也使得在工艺后期去除木质素较困难，需要更强的碱和更高的温度。在预水解阶段木材损失 20%～22%，山毛榉（*fagus silvatica*）可得到较高的 α-纤维素含量（95%～96%）。增加木浆的预水解和 Kraft 蒸煮温度，可减少处理时间，同时在 α-纤维素含量相当的情况下黏度明显降低。所有条件相同的情况下，由松木和桦木得到的 α-纤维素含量（稍低于 96%）相同，而桉木则稍高于 97%，黏度同硬木浆大致相同，但明显高于松木浆。

原料从软木到硬木，工艺从酸性亚硫酸到碱性预水解 Kraft 法，现代溶解木浆生产工艺得到很大的发展。使用硬木可生产高 α-纤维素含量的木浆，且易实现完全无氯漂白（即 TCF 工艺过程，是指各工艺阶段都没有含氯物加入）过程漂白。然而归根结底，性能优良的再生纤维素要求纤维素活性高，α-纤维素含量高，聚合度分布窄及其溶液黏度容易控制等。

表 1-1 汇集了几种来源不同的纤维素及其衍生物的重均分子量 M_w 和聚合度 DP。来源不同，纤维素分子量的大小及其分布会直接影响材料的强度、模量和挠度等力学性能、溶解性能、老化性能与化学反应性能。测定纤维素分子量的常用方法有黏度法、渗透压法、超速离心沉降法和光散射法等。

表 1-1 部分纤维素和纤维素衍生物 的 M_w 和 DP

原 料	$M_w/\times 10^4$	DP	原 料	$M_w/\times 10^4$	DP
天然纤维素	60~150	3500~10000	人造丝	5.7~7.3	350~450
棉短绒	8~50	500~3000	玻璃纸	4.5~5.7	280~350
木浆	8~34	500~2100	商业硝酸纤维素	1.6~87.5	100~3500
细菌纤维素	30~120	2000~8000	商业醋酸纤维素	2.8~5.8	175~360

二、纤维素结构

物质的用途取决于组成它的材料的性质，而材料的性质又是由其结构决定的，

因此结构研究一直是纤维素科学领域研究的热点、难点和重点。由于纤维素在形成过程中的复杂性,以及在衍生、改性、再生过程中结构变化的多样性,使得纤维素及其衍生物的结构带有较大的复杂性、模糊性和不可知性。

对由分子组成的物质来说,结构包括两个方面的内容:一方面是在平衡状态下分子中原子的几何排列,也即分子结构(或化学结构);另一方面是分子间的几何排列,即超分子结构(或聚集态结构)。通过对分子运动规律的研究,掌握结构与性能之间的内在联系和相互关系,才能更好地做到物尽其用。

自从纤维素被发现以来,各国科学家对其组成和结构进行了大量的研究,其研究成果也为现代高分子物理学与高分子化学奠定了基础。正如 Antole Sarko 所说,纤维素常常是被新技术研究的对象,各个时代为了研究纤维素的结构都动用了各自时代最先进的研究手段。1858年,V. Nageli 首次报道了用偏光显微镜来测定纤维素的结晶度;X射线衍射技术首先用于测定晶体结构的高分子材料就是纤维素;同样,近年来发展的一种新技术 CP/MAS (cross-polarization/magic angle spinning) ^{13}C -NMR 刚一问世就被用来测定纤维素链 β -1,4-葡萄糖苷键中 $\text{C}(1)-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{C}(4)$ 键的张力角 Φ 和 Ψ 、 $\text{C}(5)-\text{C}(6)$ 键的张力角 χ ,以及由于 $\text{C}(6)$ 上的羟基(CH_2OH)的旁式构象(g)、反式构象(t)的不同而引起的化学位移及由此而引起的链构象的差异等结构参数。

对纤维素结构、改性及衍生研究之所以如此关注,其原因还在于纤维素结构的研究涉及生物科学和生命起源的探索。由于纤维素是天然生物合成的聚合物,其结构必定带有生物和生命的特征。弄清纤维素的结构、以最终能人工合成纤维素,这是科学家梦寐以求的事情,迄今为止,人工合成纤维素还没有成功。由于纤维素结构很复杂,又受到很多条件的影响,为此仍然有许多不清楚的地方。一旦弄清了纤维素的结构及构象,必将对整个高分子科学及生物、生命科学产生深远影响。

1. 化学组成

现在认为,纤维素大分子的基环是脱水葡萄糖,其分子式为: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$,其中含碳 44.44%、氢 6.17%、氧 49.39%。由于来源的不同,纤维素分子中葡萄糖残基的数目,即聚合度(DP)在 100~14000 很宽的范围。

2. 分子链的构型

经过长期的研究,如今对纤维素链的化学结构了解得比较透彻。纤维素分子是 D-吡喃式葡萄糖酐(1-5)彼此以 β -1,4-苷键连接而成的线型同质多聚物,属半刚性高聚物。其重复单元是纤维二糖(cellobiose),纤维二糖的 $\text{C}(1)$ 位上保持着半缩醛的形式,有还原性。葡萄糖残基的构象为椅式,相邻残基在连接时要翻转 180° 。



纤维素的化学结构特征可归纳为如下几点。

(1) 纤维素分子是由 n 个 D-吡喃式葡萄糖残基连接而成的长链状大分子，其化学结构通常有 Haworth 结构式和椅式构象结构式两种表示方法（见图 1-1）。

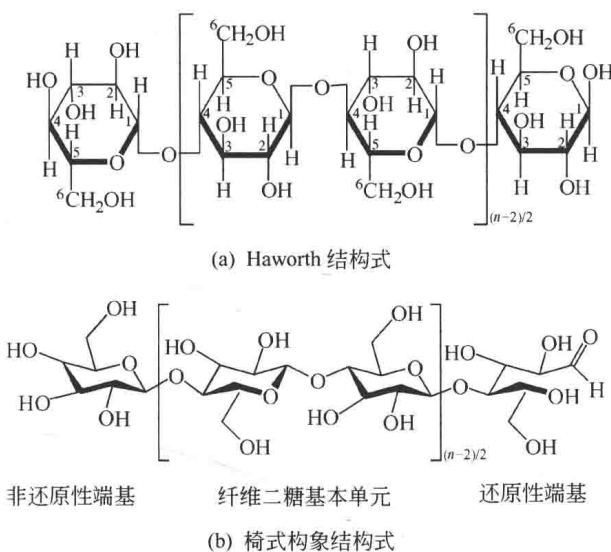


图 1-1 纤维素的化学结构

(2) 纤维素大分子中的每个葡萄糖残基环均含三个醇羟基，即 C(2)、C(3) 位仲醇羟基和 C(6) 位上的伯醇羟基，它们对纤维素的性质起着决定性影响。纤维素可以发生氧化、酯化、醚化等反应，分子间能形成氢键，纤维素可吸水、溶胀以及接枝共聚等，这些都与分子中存在着大量羟基有关，且不同位置羟基的反应能力也有所不同。

(3) 纤维素分子的两个末端具有不同的性质，一端的葡萄糖残基中的 C(4) 位上多一个仲醇羟基，另一端的葡萄糖残基中的 C(1) 位上多一个伯醇羟基。伯醇羟基上的氢原子极易转位与氧环的氧结合，使环式结构变为开链式结构，这时 C(1) 位碳原子变成醛基，表现出还原性，由于纤维素的每一条链只有一端具有隐性醛基，故整个大分子具有极性和方向性。

(4) 纤维素分子无支链，葡萄糖残基间彼此均为 β -1,4-糖苷键连接。在单糖的糖苷中， β 型糖苷较 α 型糖苷易于水解。但在高分子聚合物中，这种 β 型糖苷键的聚合物在酸中的水解速率仅为 α 型糖苷键的 1/3。在直链淀粉中， α -1,4-糖苷键连接的葡萄糖单元线型链非常柔顺；而纤维素分子中 β -1,4-糖苷键连接的长链却是硬而直的，这是由于葡萄糖残基在链中是一上一下交互排列的，因此纤维素链很容易并排起来，并因分子链内、链间氢键的存在而倍加稳定，形成结晶度较高的典型的两相体系。这种牢固的键合使得纤维素分子不溶于水，甚至不溶于较强的氢氧化钠