

高分子物质的精制与化学反应

〔日〕大野泰雄等著

上海科学技术出版社

第 12 册

高分子物质的精制与化学反应

〔日〕大野泰雄等 著
吴 东 儕 译

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书譯自日文“高分子实验学讲座”第12册“高分子物质的精制与化学反应”一书。此书綜合叙述天然高分子和合成高分子物的分离和精制的实验方法与化学反应以及注意事項等。书中就各类有代表性的高分子物如纖維素、多糖类、淀粉、天然树脂、核酸及蛋白质、聚苯乙烯、聚酯酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、合成橡胶及高分子电解质等作了介紹并簡扼地叙述有关理論知識。

本书可供从事于高分子方面的科学研究工作者、工程技术人员及高等院校有关专业的师生参考。

高分子实验学講座 12

高分子物質の精製と化学反応

大野泰雄 等

共立出版株式会社・1958年

*

高分子实验学講座——第12册

高分子物質の精製と化学反応

吳 东 儕 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

大东集成联合印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印張 13 4/32 排版字數 344,000

1965年11月第1版 1965年11月第1次印刷

印數 1—2,000

統一書号 13119·684 定价(科六) 2.00 元

原 序

高分子科学正在迅速地发展,其成果和生产技术的紧密结合,对国民經济起着很大的影响。目前,对于高分子理論、实验技术及研究方法等逐渐有了精细的划分,内容也日益丰富。这些都是可喜的现象。然而,我們却赶不上这样的飞速进展。目前,尚不知有多少种实验方法,如何选择,并且在实验时得不到适当的参考。

在这种情况下,从事于高分子的研究颇为不易,这是因为除上述原因外,尚需扩大研究的领域,建立新的理論、合成新的物质,并为新的工业奠定基础。

本讲座不仅可指导当前参加高分子理論,实验技术及研究工作者,也为将来在高分子理論及技术开辟新领域的人有所适用,因此,动员了各方面的权威,就其亲身体驗汇集成书。当然,要将天然及所有合成高分子巨細不遺地罗列在内并将新的进展都即时編入,这是不可能的。为弥补这些缺陷,特另編第 14 册以資完善。至于很多执笔者的叙述体例、用語等难以統一,也是一些缺点。讀者认为本书有不妥之处尚請指正,以便今后修訂。

象这样龐大内容的有关高分子的实验书尚属少見,今能够完成深感欣慰,这是由于执笔者、編輯干事、出版社的热心协助所致。

高分子实验学讲座 神原 周
編輯主任委員

1957 年 9 月 9 日

第 12 册 序

高分子化学的研究目的之一，在于阐明合成或天然高分子化合物的结构及其物理与化学性能；同时探明高分子物形成的原理和过程以确立高分子合成的理论和技术。近年来，在合成高分子方面已获得惊人的发展，但对天然高分子物的合成尚存在许多困难，这是今后一个较大的研究课题。

在研究高分子物时，首先遇到的困难是不易分离和精制，很难制得纯粹的高分子物。另外，了解高分子物的化学反应不仅能进一步阐明它们的分子结构而且对那些有用物质的合成与生产也有很大帮助。基于上述观点，本书将综合叙述有关“天然及合成高分子物质的精制及化学反应”的各种实验方法。

如标题所示，本书最理想的叙述方法是：先把各类有代表性的高分子物的精制与化学反应尽可能在共同的基本立场上加以综合和归纳，再进一步将这些综合性知识广泛地演绎和应用到各别的高分子物。然而，由于本书所叙述的高分子物涉及面太广，目前要做到这一步尚有困难。

本书是各方面有经验的专家共同努力写成的。作为一本实验书，希望它能作为读者进行实验时的指针。

第 12 册 編輯干事 大野泰雄

目 录

原序

第12册序

第一章 天然高分子物质的精制	1
1.1 纤维素	1
1.1.1 棉纤维素	2
1.1.2 木材纤维素	10
1.2 多糖类	22
1.2.1 概論	22
1.2.2 半纤维素	26
1.2.3 木聚糖	29
1.2.4 甘露聚糖	32
1.2.5 果聚糖	35
1.2.6 糖原	38
1.2.7 葡甘露聚糖	40
1.2.8 果胶质	41
1.2.9 树胶及粘质物	46
1.2.10 藻朊酸	48
1.2.11 琼脂	49
1.2.12 角叉菜胶	52
1.2.13 甲壳质	54
1.3 淀粉	55
1.3.1 概論	55
1.3.2 淀粉处理的注意事項	57
1.3.3 粗淀粉的制备法	57
1.3.4 淀粉的精制法	60
1.3.5 淀粉分子的分級法	63
1.3.6 直鏈淀粉和支鏈淀粉的精制	70

1.4 天然橡胶	72
1.4.1 天然橡胶中的杂质	72
1.4.2 精制的方法及精制橡胶处理上的注意事项	75
1.4.3 精制操作	77
1.5 天然树脂	79
1.5.1 天然树脂的概要	79
1.5.2 天然树脂的精制	81
1.5.3 天然树脂的物理性质	86
1.5.4 天然树脂的化学研究	88
1.5.5 树脂的特征	90
1.5.6 天然树脂的特殊試驗	91
1.5.7 树脂混合物的研究	92
1.6 核酸及蛋白质	94
1.6.1 蛋白质的精制法	95
1.6.2 核酸的精制法	106
第二章 合成高分子物质的精制	120
2.1 概論	120
2.2 一般精制方法	121
2.2.1 洗涤	121
2.2.2 萃取法	123
2.2.3 重沉淀法	124
2.3 主要合成高分子物的精制方法	135
2.3.1 聚苯乙烯	135
2.3.2 聚醋酸乙烯酯	136
2.3.3 聚乙烯醇	138
2.3.4 聚甲基丙烯酸甲酯	138
2.3.5 聚丙烯酸甲酯	139
2.3.6 合成橡胶	139
2.3.7 高分子电解质	140
2.3.8 其他聚合物	143
第三章 天然高分子物质的化学反应	147
3.1 对纤维素的反应	147

3.1.1	纖維素纖維的精細結構与反应性	147
3.1.2	黃原酸化	165
3.1.3	硝化	182
3.1.4	乙酰化	198
3.1.5	氰乙化作用	218
3.1.6	其他酯及酰化	240
3.2	絲及羊毛的反应	262
3.2.1	概論	262
3.2.2	試样的制备	264
3.2.3	煙化	265
3.2.4	酰化	270
3.2.5	与 β -丙內酯的反应	272
3.2.6	硝化	273
3.2.7	縮甲醛化	273
3.2.8	与苯酚类的反应	274
3.2.9	卤化	275
3.2.10	新桥鍵的形成反应	277
3.2.11	在絲綢及羊毛纖維内部形成聚合物	281
3.2.12	氧化剂的反应	283
3.2.13	过收縮	284
3.2.14	溶解分散及再生	285
3.2.15	絲胶固定法	286
3.3	皮革的反应	287
3.3.1	皮革的构造	287
3.3.2	酵素反应	289
3.3.3	热反应	290
3.3.4	鞣革反应	292
3.4	橡胶的反应	294
3.4.1	概論	294
3.4.2	橡胶煙的結構	297
3.4.3	橡胶的素炼	298
3.4.4	硫化	302

3.4.5 天然橡膠的衍生体·····	310
3.5 淀粉的反应·····	326
3.5.1 預处理·····	326
3.5.2 乙酰化·····	328
3.5.3 甲基化·····	332
3.5.4 高碘酸氧化·····	335
3.5.5 碘反应·····	342
第四章 合成高分子物质的化学反应·····	346
4.1 聚乙烯醇·····	346
4.1.1 概論·····	346
4.1.2 由聚醋酸乙烯酯制聚乙烯醇·····	346
4.1.3 聚乙烯醇的乙酰化·····	352
4.1.4 各种有机酸酯的合成·····	354
4.1.5 无机酸酯·····	357
4.1.6 醚·····	360
4.1.7 縮醛·····	361
4.1.8 其他反应·····	367
4.2 聚苯乙烯·····	367
4.2.1 磺化·····	367
4.2.2 硝化·····	373
4.2.3 氯甲基化·····	374
4.2.4 胺化·····	376
4.2.5 氯甲基化聚苯乙烯的反应·····	378
4.2.6 聚氨基苯乙烯的反应·····	379
4.2.7 氯化·····	381
4.3 聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯·····	381
4.3.1 概論·····	381
4.3.2 均聚体的皂化·····	382
4.3.3 共聚体的皂化·····	386
4.3.4 聚丙烯酰肼的生成·····	388
4.3.5 聚丙烯酰迭氮的生成·····	389
4.3.6 聚丙烯酰肼的生成·····	390

4.3.7	由聚丙烯酰胺制备高分子偶氮染料	391
4.3.8	聚丙烯酰胺的生成	391
4.3.9	聚丙烯甲醇的生成	393
4.3.10	叔醇及炔的生成	394
4.3.11	聚丙烯酸酯中醇成分的鉴别反应	394
4.3.12	聚丙烯酸甲酯的过氧化	394
4.3.13	氯化及氯化物与苯胺的反应	395
第五章 紙上色层分离法的应用		397
5.1	对纤维素系統高分子物的应用	397
5.1.1	水解操作	397
5.1.2	中和操作	398
5.1.3	蒸发濃縮操作	399
5.1.4	色层分离操作	400
5.1.5	定量法	403
5.1.6	应用例子	405
5.2	其他高分子物的应用	406
5.2.1	蛋白质	407
5.2.2	合成高分子物的应用	408

第一章 天然高分子物质的精制

1.1 纤维 素

纤维素是植物体的主要成分。在自然界中通过光合作用每年有几十亿吨的纤维素生成^[1]。因此,纤维素是天然有机高分子物中产量最丰富的一种。其用途也极为广泛。

一般在棉田培植的棉花,特别是属于树棉 (*Gossypium Arbo-reum*)、草棉 (*G. Herbaceum*)、陆地棉 (*G. Hirstum*) 品种的种籽絨(纤维细胞)是由棉长絨(lint 或 lint hair)和棉短絨(fuzz 或 fuzz hair)两种絨细胞所构成。其中,棉长絨是纺织用棉纤维的原料,而棉短絨主要用在制造纤维素酯或铜氨法人造丝方面,它们都是工业上重要的纤维素原料。

这些棉纤维(棉长絨及棉短絨)是棉籽表皮细胞中的单细胞向外伸展成长后,进一步增厚而形成。相反,木材纤维细胞是其形成层借细胞分裂作用而形成,故它存在于复杂的多层组织中。因此,与棉纤维相比,不仅是其形态学的构造各异,而且木材纤维细胞的化学组成以及其分布状况也更为复杂。在工业上,木材纤维细胞作为造纸纸浆或溶解纸浆的原料,是极重要的纤维素资源。

构成植物体骨架的多糖类——纤维素 (skeletal or structural polysaccharide) 的生成一般认为是不可逆反应 (另认为,部分纤维素会可逆地进入代谢过程^[2]), 因此, 它一旦生成后便离开代谢过程并越出反应体系外而成为最终产物。显然, 纤维素作为骨架主要是有利于植物体的机械强度。纤维素又是一种难溶性的天然高分子物。天然存在的纤维素除常杂有各种复杂的有机化合物外,

[1] Emil Ott, Cellulose and Cellulose Derivatives, Part I, Chapter 1

[2] オパーリン監修ケルトグワイツチ, 石本真訳, 植物生化学 II, p. 303, みすず書房

还含有杂质无机灰分。往往在經過很复杂的加工过程后,这些杂质仍少量殘存于纖維素中,导致最終纖維素制品的渾浊、变色以及出現其他弊病等。

有关各种纖維素原料在工业上的精制方法,本实验学讲座第8册^[1]中已有詳細叙述。本章将专门叙述从各种纖維素原料制备变质程度最小的且含非纖維素杂质最少的純淨纖維素的实验室方法。然而也应该指出,目前对取得完全接近于天然存在状态的纖維素的問題尚未完全解决。

1.1.1 棉纖維素(cotton cellulose)

1. 棉长絨(cotton lint) 为了闡明纖維素的化学或物理性质,最好能获得与天然存在状态相同的产物。目前所能得到的接近最純粹状态的纖維素为棉长絨。因此,采用棉长絨制定了标准纖維素(standard cellulose)的精制方法。

(1) 棉长絨的化学組成及其存在状态 在棉籽皮长絨細胞的出生过程中,核分裂开始时,在細胞两极相对的两群子染色体之間首先出現紡錘状的絲狀結構。此絲狀結構逐漸增厚,終于在絲狀体的中心处形成由許多顆粒在平面上排成一排的細胞板(此細胞板呈示果胶反应^[2],故可认为存在着原果胶)。其次,它向四方伸长,橫貫成膜体(phragmoplast),直到母細胞壁时,始观察到胞壁呈現輕微的各向异性。因此可以认为,纖維素在胞壁的两側生成并被固定(这大概是由于成膜体的机能所致),这样初生胞壁即形成^[3]。图1.1表示棉籽皮的纖維細胞的生成过程^[4]。

棉长絨的生长过程一般可分成两个生长期:1)細胞的伸展生长(表面生长)期;2)胞壁的增厚生长期(参看图1.2)。細胞伸展生长期所形成的胞壁即初生胞壁(以后称为初生壁)与伸展生长过程完毕后始生成的次生胞壁(以后称为次生壁)在化学組成以及物

[1] 参看高分子实验学講座第8册,第12章及第13章

[2] W. A. Becker, Acta. Soc. Bot. Polon. Warschu., 11, 189~190 (1940)

[3] 金丸 競,高分子物質の天然における発生(高分子生成論,修教社,p. 215~242)

[4] D. B. Anderson, T. Kerr, Ind. Eng. Chem., 30, 48 (1938)

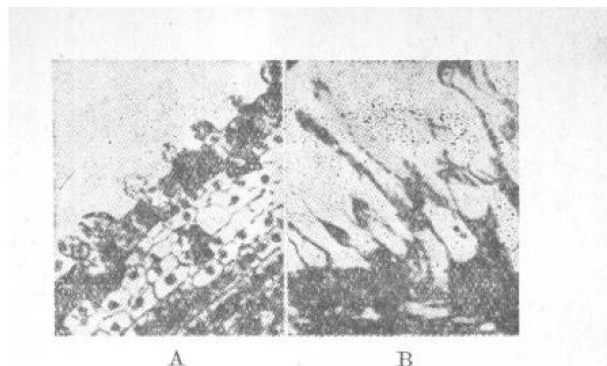


图 1.1 棉籽皮上纤维细胞的发生情况

A—刚开花后的长绒细胞(表示表皮细胞的突出情况);
B—开花后經 24 小时的长绒细胞(表示伸展生长)

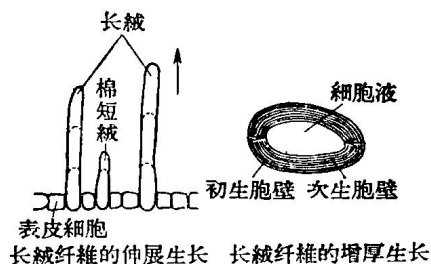


图 1.2 棉纤维生长过程中的长绒伸展生长与增厚生长

理构造方面頗不相同,而且,細胞的厚形管中化学組成的变化,随着棉长绒自伸长生长移至增厚生长而起急剧的变化,并继续使纤维素沉积于次生壁上^[1]。也即是棉纤维(长绒和短绒)的化学組成按其成熟度不同而异^[2,3]。表 1.1 表示棉纤维的成熟度和纤度与化学組成的关系。棉纤维的初生壁虽是以纤维素为支持成分,但仍以蜡和果胶质为构成成分,在次生壁中蜡和果胶却存在极少以致分析不出^[4,5]。次生壁主要是由纤维素构成,胞腔的内壁(又称为三生胞壁)存有与纤维素的生物合成有关的原生质殘渣(主要

- [1] 大野泰雄,織学誌, 12, 146(1956)
- [2] 大野泰雄,織学誌, 12, 443(1956)
- [3] 大野泰雄,織学誌, 13, 360, 509(1957)
- [4] 大野泰雄,織学誌, 12, 540(1956)
- [5] 大野泰雄,織学誌, 12, 689(1956)

表 1.1.1 棉纤维的成熟度及纤度与化学组成的关系

棉花品种: 陆地棉关农 1 号

纤维性能		开花后天数	8	12	17	19	21	24	26	32	35	40	45	51	59
纤维度	Micronaire 法	微米/2.54 厘米			1.20	1.65	2.00	2.50	2.90	4.00	4.60	5.20	5.40	5.65	5.80
	Areometer 法	毫克/2.54 厘米			1.20	1.46	2.14	2.80	3.00	4.21	4.58	5.31	5.50	5.53	5.83
	Caustic 法	毫克/2.54 厘米			1.20	1.46	2.14	2.60	3.00	4.15	4.58	5.21	5.50	5.53	5.77
成熟度		未成熟度比						3.26		2.49	2.10	2.03	1.93	1.85	1.84
		成熟度指数			48.0	51.0	53.9	59.8	62.0	72.8	76.5	80.8	81.5	83.0	84.7
化学组成	标准纤维素	毫克/长纤维 × 10 ⁻²				49.0	70.2		78.4		85.2	87.5	89.9		94.0
		%				0.514	0.797		0.846		1.16	1.60	2.19		2.71
	总含氮量	毫克/长纤维 × 10 ⁻⁴	2.54		1.52	1.34	1.34		0.843		0.522			0.143	0.131
学组	磷	毫克/长纤维 × 10 ⁻⁵			0.317	0.315	0.300		0.133		0.0764			0.0232	0.0234
		%			3.27	3.31	3.19		1.44		1.04			0.627	0.675
	灰分	毫克/长纤维 × 10 ⁻⁴				4.68			2.63		1.74			0.834	0.807
成		%			5.07	4.91			2.85		2.37			2.25	2.33
	蜡	毫克/长纤维 × 10 ⁻⁴			4.01		3.06	2.32		1.84	1.60		0.871	0.850	0.823
		%			3.21		3.21	2.48		2.10	2.18		2.12	2.30	2.37
成	果胶酸*	毫克/长纤维 × 10 ⁻⁴			4.30		3.87	2.55		1.91	1.50		0.814	0.778	0.725
		%			3.44		4.06	2.73		2.18	2.05		1.98	2.10	2.09
	还原糖	毫克/长纤维 × 10 ⁻³	24.5	32.5	21.9		11.8		5.34			1.13	0.840		0.110
成	糖	毫克/长纤维 × 10 ⁻³	1.35	2.60	2.30		1.24		0.577			0.212	0.200		0.0317
	总糖量	毫克/长纤维 × 10 ⁻³	25.5	36.2	23.8		12.7		51.8			1.21	0.890		0.110
		类	1.40	3.65	2.50		1.33		0.559			0.228	0.212		0.0317

* 原文有错, 现加以订正——译者注。

是蛋白质、还原糖、无机质、油状体和其他)。图 1.3 表示棉纤维的精细结构。

如上所述，棉纤维的化学组成随纤维的成熟程度而有不同，所以从纺织用棉制备标准纤维素时，最好是由成熟度指数为 80 以上而纤度为 5.2 微克/2.54 厘米以上的原棉中选择^[1]。

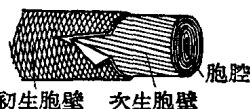


图 1.3 棉纤维的精细结构

一般说来，成熟的棉纤维具有如表 1.2 所示的化学成分：

表 1.2 棉纤维的化学组成

化 学 组 成	百分含量(按绝对干燥试样计算)		
	标 准	低	高
纤 维 素	94.0	88.0	96.0
蛋 白 质 (N×6.25)	1.3	1.1	1.9
果 胶 质	1.2	0.7	1.2
灰 分	1.2	0.7	1.6
油 脂	0.6	0.4	1.0
总 糖 类	0.3		
色 素	微量		
其 他	1.4		

(2) 棉长絨的精制 Corey 和 Gray^[2] 制定下述由棉长絨制备标准纤维素的精制方法。

标准纤维素的制备方法：

1. 用手工捺除机械杂质的原棉为原料(约 75 克)。
2. 在脂肪萃取器中，用 95% 乙醇萃取 6 小时，继而用乙醚萃取 6 小时。
3. 将棉移入镍制篮中，加入预先经加热驱出空气的 1% 氢氧化钠溶液 3 升，煮沸 10 小时。在此期间，不时加入新的 1% 氢氧化钠溶液置换，共用 10 升。

[1] 大野泰雄，紡績原料としての綿纖維に関する研究 (I) (II)，日本綿業技術研究所(昭 33.1)

[2] A. B. Corey and H. L. Gray, Ind. Eng. Chem., 16, 853, 1130 (1924)

4. 碱煮后,将碱液排出,加入蒸馏水(预先加热去除空气),用虹吸法调換蒸馏水数次。然后,以蒸馏水充分反复洗滌。最后,在1% 醋酸中浸漬2 小时后,用水充分洗滌,风干。

此法的主要目的是使原料棉花在不含空气的氢氧化鈉溶液中及較低温度下長時間处理,以便在避免氧化的情况下制取变质程度最小的純粹試样。图 1.4 表示其装置。严格地讲,应采用如图所示的鍍制吊籃。此吊籃,高为 16.5 厘米,直徑为 12.7 厘米,用 24 篩眼的鍍金网制成,借鍍制鏈条可上下移动。

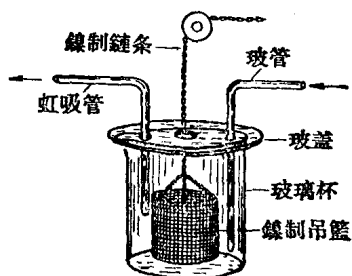


图 1.4 标准纖維素的制备装置

表 1.3 标准纖維素的性质

α-纖維素	99.81~99.88%
灰 分	0.042~0.067%
甲基藍值	0.869~0.871%
銅 值	0.0020~0.0205
含 氮 量	痕 量
树脂-脂蜡物质	沒 有

金丸 競^[1]曾按此法,将原料棉花長時間煮沸并通过比粘度、銅值和甲基藍吸收值等,詳細观察了其性质变化过程,証实了在特殊条件下可制取如表 1.3 所示变质小且含非纖維物质少的标准纖維素。

改进方法^[2] 作者曾按上述方法,作了若干改进如下:

試样先尽量除去机械杂质,然后在脂肪萃取器中用乙醇萃取 6 小时,再用乙醚萃取 6 小时。其后,将試样置于预先通入氮气除去空气的 1% 氢氧化鈉溶液中,在不断通入氮气的情况下煮沸 10 小时。此間,应不时換入新的 1% 氢氧化鈉溶液。图 1.5 表示此时所采用的装置。与 Corey-Gray 的方法不同,本法不采用鍍制吊籃,如图 1.5 所示用两个三口燒瓶 A 和 B。在三口燒瓶 B 中加入

[1] 金丸 競,纖維素工業,7,149(昭 6)

[2] 大野泰雄,紡績用原料としての綿纖維に関する研究,第 1 編綿纖維の生成と微細構造の発生に関する研究,日本綿業技術研究所(昭 33.1)

待精制的試样，在导入氮气的情况下用攪拌棒随时加以攪拌进行精制。新配制的氫氧化鈉溶液盛入三口燒瓶 A 中，并在通入氮气的情况下預先加以煮沸备用。为了調換三口燒瓶 B 中用过的氫氧化鈉溶液，先增加氮气通入量以取代瓶中的空气，然后打开彈簧夹取出用过的氫氧化鈉溶液。此間，用氮气充分取代瓶中空气以免待精制的試样与空气接触。其次，重新打开彈簧夹，將燒瓶 A 中預先准备好的新氫氧化鈉溶液注入燒瓶 B 中，并繼續进行精制。

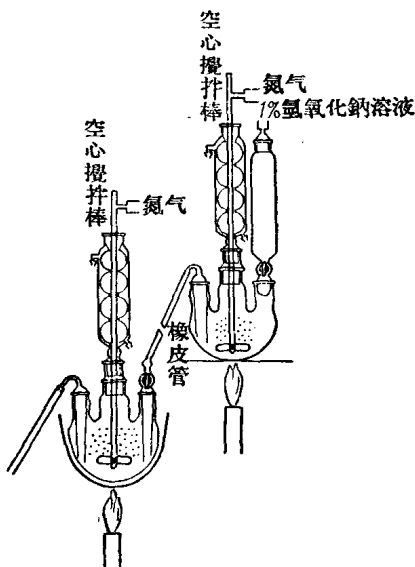


图 1.5 标准纖維素的精制装置

分批使用的 1% 氫氧化鈉溶液总量約为試样的 100 倍以上。

氫氧化鈉溶液处理完后仍在导入氮气的情况下用除去空气的蒸餾水加以充分洗滌，并在 1% 醋酸中浸漬 2 小时。最后，用蒸餾水充分洗滌，风干后再进行真空干燥即制成标准纖維素。

此法与 Corey-Gray 法相比可制得变质更少、純度更高的纖維素。然而，无论采用何种方法，所制得的纖維素都会发生或多或少的变质，欲得到近于天然存在状态的纖維素是有一定困难的。因此，更滿意的标准纖維素的制备方法还有待今后进一步研究。

2. 棉短絨(cotton linter) 如上所述，植棉是由棉长絨和棉短絨构成的。棉长絨与棉短絨最重要的差异是纖維的长度。另外，它們的直徑、胞腔的形状及外观等亦有不同。

从籽棉除去紡織用棉长絨后，收取棉短絨时，可采用棉絨除去机。根据收取棉短絨时所用操作方法的不同，棉短絨可分成若干种。以一步法收取棉短絨的为 Mill-run 法，它可以收得大部分的棉短絨，但其纖維长度分布不均，长短頗不整齐，平均长度約为