

高等學校教學用書

木材與纖維素化學

B. M. 尼基琴著

高等教育出版社

高等學校教學用書



木材與纖維素化學

B. M. 尼基琴 著
天津大學化工系譯

高等教育出版社

本書係根據蘇聯國立林業造紙出版社 (Гослесбумиздат) 出版的尼基琴 (В. М. Никитин) 教授所著木材與纖維素化學 (Химия древесины и целлюлозы) 1951 年版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為森林工業高等學校教科書。

本書介紹了木材化學領域內主要的科學與工程的成就, 詳述了木材的主要組成部份: 纖維素、木素、半纖維素等以及木材的物理化學性質。並在木材化學材料敘述之前, 有木材化學的理論基礎高分子物化學的概要的敘述。

本書由天津大學化工系教師翻譯, 參加翻譯和校閱的有陳國符、汪德熙、蕭連波、李允明、楊之禮、葉才、蘇宗元、惲魁宏、杜恩佑。

木材與纖維素化學

В. М. 尼基琴 著

天津大學化工系譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

號 431 (課 402) 開本 850×1168 1/32 印張 14 10/16 插頁 4 字數 392,000

一九五五年十月上海第一版

一九五六年一月上海第二次印刷

印數: 601-1,600

定價: (8) ¥ 2.63

目 錄

序.....	9
緒論.....	11
第一章 高分子化合物.....	16
高分子化合物的概念	17
聚合同系列	19
高聚合物的膠體性質	20
高分子物質的基本分類	22
高分子化合物的製備方法	24
聚合	24
聚合的機理	27
多縮合	31
自然界中多醣(特別是纖維素)的形成	34
締合	37
高分子化合物分子量的測定法	41
物理方法	43
冰點降低法	43
滲透壓力法	45
擴散法	47
利用超離心機的方法	47
分子量的黏度測定法	48
高分子化合物研究的其他物理方法	48
化學方法	49
聚合物之分解爲其組成部份	51
高分子化合物研究的合成法	53
高分子化合物結構理論	53
高分子化合物化學反應的型式	57
第二章 木材的物理性質與化學性質.....	61

木材的物理性質	61
濕份	61
木材的乾燥與水份的吸收	63
木材的比重與容積重量	67
木材的導電性	69
木材的導熱性、熱膨脹與熱容	70
燃燒溫度與熱值	70
木材的機械性質	72
木材的化學性質	72
木材的元素組成	72
木材的灰份及灰份的組成	74
木材的化學組成	75
樹皮的化學組成	78
脂肪、蠟及松香	79
蛋白質	80
第三章 木素	81
木素的定性顏色反應	85
木素的定量測定法	87
木素的分離方法	92
木素的分子量	100
木素的化學反應	102
木素的氧化	102
木素的氫化和還原	105
木素的碱溶化	110
木素的乾餾	112
木素的硝化	114
木素的鹵化	116
木素的甲基化	117
木素的乙酰化與其他酯的製備	119
木素的汞化	120
木素的水解	121
碱溶液對木素的作用	122
苯肼的作用	123

木素的官能基	124
甲氧基	124
羥基	125
木素的芳香族特性	125
木素的雙鍵	126
羰基	127
羧基	128
乙醛基和甲醛基	130
二羥亞甲基	130
酮-烯醇基	131
木素的結構理論和結構式	136
木素的實際利用與其化學反應	151
在漿的亞硫酸鹽蒸煮時木素的轉變	151
在漿的碱法蒸煮時木素的轉變	155
水解木素及其應用	157
碱木素及其應用	160
亞硫酸鹽液、廢膠的濃縮物與它們的利用	161
第四章 纖維素	164
纖維素纖維結構	164
纖維素結構的理論概念	167
纖維素的結構式	176
纖維素測定法	180
定性測定	180
定量測定	181
纖維素的製備方法	188
α -、 β -、 γ -纖維素的測定	189
純棉花纖維素的製備	195
自木材製漿	197
亞硫酸鹽法製漿	198
燒碱法與硫化鈉法製漿	205
氯-碱法製漿	210
硝酸-碱法製漿	212
纖維素的化學反應	214

概論	214
在酸作用下纖維素的水解	215
木材的工業水解	230
氯化氫對纖維素的作用	234
纖維素的酯解	237
纖維素的醇解	242
纖維素的氧化分解	242
在碱影響下之纖維素的分解	250
纖維素的熱分解	252
細菌與黴菌對纖維素的分解	255
纖維素的羥基的反應	260
鹼對纖維素的作用	262
纖維素的硫酸酯	267
纖維素的硝酸酯	269
純硝酸的硝化作用	271
氧化氮的硝化	272
有磷酸時的硝化	272
加硫酸的硝化	273
水對硝化過程的作用	274
硝化混合物的計算	275
纖維素——酸的比例	276
硝化的溫度	277
硝化纖維素的穩定化	278
硝化纖維素的分析	279
纖維素的脫硝	280
硝化纖維素的物理性質	281
硝化纖維素的製造原料	283
硝化纖維素的工業製造	283
硝化纖維素的工業應用	285
纖維素的黃原酸酯	288
黏液纖維的製造	288
無機酸與纖維素的其他酯	293
有機酸與纖維素的酯	294
酯酸酯	294

羧酸酯	302
纖維素與其他脂肪酸的酯	304
芳香酸酯	304
纖維素的混合酯	305
纖維素的醚	306
纖維素的甲基醚	308
纖維素的乙基醚	310
纖維素的其他醚	313
纖維素在銅鉍溶液和各種鹽中的溶解性	315
在銅鉍溶液中的溶解性	315
在鹽的水溶液中的溶解性	318
第五章 半纖維素和多糖尾酸化物	321
多縮戊糖	324
多縮甲基戊糖	337
多縮己糖	339
半纖維素的工業意義	346
多糖尾酸化物	352
膠	353
果膠	355
全纖維素	361
第六章 木材中的香精油和松香酸	365
香精油	365
脂肪族萜烯	367
羅勒烯	368
別體羅勒烯	368
月桂烯	370
風呂醇	370
橙花醇	371
伽羅木醇	371
單環萜烯	372
對-萜的衍生物	372
間-萜的衍生物	386
1-, 2-, 3-, 3-四甲基環己烷的衍生物	387

胡蘿蔔素和維生素A	388
雙環萜烯	389
莖的衍生物	390
側柏醇	395
杜松醇	396
側柏酮	397
薔的衍生物	397
薑的衍生物	402
茨的衍生物	416
蒔的衍生物	427
松香酸	428
第七章 鞣質或丹寧質	434
丹寧質的分析	435
鞣質的化學性質及結構	438
縮醌類	440
丹寧類	441
縮沒食子酸鞣質	443
縮沒食子酸	444
芳族醌類	445
兒茶素鞣質	446
丹寧質的製造與應用	447
第八章 木材的塑料化與浸滲	450
木材的塑料化	450
木材的浸滲	457
防止木材敗壞的浸滲	457
無機保存劑	458
有機保存劑	460
聯合防腐劑	461
木材浸滲的方法	461
耐火木材的製備	462
憎水木材的製備	464
木材的金屬化	466
木材化學穩定性的增加	467

序

蘇聯社會主義經濟的不斷發展，在科學工作者以及工業的工程師、技術員、工人面前提出了新的任務。必須利用鋸木與伐木工業的廢料，使之變為國民經濟所必需的產品。因此，必須研究出木材化學加工的新方法，因為舊的不是任何時間都能適應於新的要求和新的可能性。

在黨與政府的關懷下進行的伐木工業的基本工程的重行裝備，其結果，僅在戰後的五年時間內，在森林中已引用了許多新的機器，急速地復興了伐木企業的動力裝備，改變了伐木工藝學，這樣才有可能在一處集中大量伐木的殘餘物，這種殘餘物是有價值的工業原料，但目前還利用得很不夠合理，不夠充分。

國家希望從現有的企業得到數量日益增長的紙漿、紙、松香、松節油、鞣質材料和其他十分需要與重要的產物。因此在紙漿造紙與木漿化學工業的工人面前擺着的任務，就是要以最大限度利用現有設備及研究方法，以獲得大量的產物。

這一本木材與纖維素教科書，是榮獲勞動紅旗勳章的阿爾漢格爾斯克森林工業學院中多年來講授的講義增訂而成。這教科書並不闡明木材化學領域內科學與工程上的一切成就，而是僅僅闡明我們認為對於培養樹木化學工藝學專業的工程師所必需的材料。

教科書中，在敘述木材化學的材料之前，有高分子物化學的概要的敘述，這是木材化學的理論基礎。纖維素、木素、半纖維素與木材複合體本身的所有化學反應與物理變化，都是在高分子化合物化學的基礎上敘述的。

材料的佈置較從前寫的教程稍有不同，我們認為這在教學法上是

適宜的。製漿是與木素除去有關的，而要除去木素，則必須知道木素的化學性質。所以木素化學章放在纖維素化學章之前。木材及其各組份的分析的材料與這些物質的化學敘述密切地聯系在一起，這樣能使分析的安排，較把木材及其組份的分析脫離它們的化學來進行，更為合理。

纖維素、木素與其他樹木組份的化學的敘述方法，與以前出版的關於木材化學教科書中材料的敘述方法，有顯著的不同。我們認為，敘述應當是有系統的而不是帶有概括性質的。

列入萜烯與松香酸化學的一章，其篇幅相當於分配給這部份的時數。在最後的一章敘述有關木材的塑料化與浸滲方面的一些知識。

在這本著作中可能有疏漏或不確切的地方，因此著者請求本行同志們幫助消除這些缺點，願以感謝的心情接受一切意見。

緒 論

木材自古以來就是燃料，它是被控制的能的第一來源。但木材不僅作為燃料而有它的重要性，亦作為木材處理工業的原料而有它的重要性。

有機化學與和它同時的有機化學工藝學的發展，非常地擴大了木材化學處理的可能性，這許多發展更增加了木材的重要性。除煤與石油外，現在木材是有機化學工業的最重要原料。

炭化屬於木材化學處理的最古部門。它把木材變為木炭，它焚燒時無煙與灰。這樣的木炭適於製高品級的鑄鐵與鐵。在很久以後的時候，木炭用以製活性炭，它應用於各種工業部門。

隔絕空氣而把木材加熱至高溫度，就是木材碳化，它也生成液態產物與氣體。

在十七世紀，俄國的焦油蒸餾仍是十分發達的，它自針葉樹（主要自松）得到焦油，在木材造船中，普遍地把它塗於船舶、繩索等。

出口數據可以說明在俄國這工業發展的高度水平。僅經過阿爾漢格里司克港，在十八世紀初葉，每年出口九萬桶焦油。其後焦油製造由於木材造船的強烈減縮而先衰落，再由於橡皮與許多其他工業部門對於它的需要而重新發展。

闊葉品種（其中有樺）木材的乾餾，對於醋酸、乙醇與丙酮的生產有重要的意義。直到近時，這些產物，幾乎只自木材製造，但在近來若干年（其特徵為脂肪系的有機工藝學的工業的強烈發展）自氧化碳與氫製造甲醇（這常常甚至稱為木醇）的方法已被研究出來。合成產物較為純淨與價廉。在醋酸製造中，合成方法佔有較大的地位。現在用含澱粉

物質的發酵方法可以製得比自木材製得的更價廉與純淨的丙酮。

但木漿化學的醋酸，至今仍保持它的重要性，它在木材熱解的一切產物的綜合利用中可製得之，又在從木材製造木炭與發生爐氣時，可作為副產物而得此酸。

在作為闊葉種木材乾餾產物的焦油方面，呈現出新的消費者——液態燃料工業，在其中焦油的某些餾份用作阻化劑，以防止裂化汽油中瀝青的形成。

自木材提取香精油與松香是在古代早就知道的特殊部門。在工程方面而論，重要的是自松製得的松節油與松香。近來 60 年的特徵是萜烯化學的發展，萜烯是香精油與松香酸（松香由此組成）的組份，這門化學發展的結果，產生了應用松節油與松香的工業，這種化學原料在化粧品、假漆色料製造與其他國民經濟部門，以及醫藥中，都用作原料。松節油與松香在未加工的形態普遍地被工業所利用。松節油與松香不僅產生木漿化學工業的巨大工廠，而且產生工藝合作社的手工業企業。

鞣革——一個古老的工藝操作。在現在，鞣革工業已得到巨大的工廠規模，雖然製造技術已經變換與改良，然而鞣革的化學實質仍保留和從前一樣。用自植物抽提出來的天然鞣劑（五倍子）來加工可製得最堅固與耐水的優等皮革。廣泛品種的樹木（雲杉，松，柳，落葉松）的許多形式的樹皮；以及木材（櫟，栗）用為製備這些天然鞣革物質的來源，並在供給鞣革工廠以鞣革抽提物的特殊企業中加工製造之。除天然的外，還有其他人造的鞣革物質，但在許多很重要的皮革品級的生產中，它們仍不能替代以天然的鞣革物質。

在上世紀中葉，世界上包括俄國在內的許多國家幾乎同時產生工業的新部門，這工業現在每年吸收幾百萬立方米的木材——製漿。木材化學加工的這一部門從產生時候起一直到現在，不斷的在成長着與發展着。製漿方法不斷改進，生產範圍日益擴大。按化學處理中所用樹木之量而論，在所有木材化學處理的各工業部門中，製漿工業現佔第

一位。假使在近時，紙的頗多部份仍自棉布漿或麻布漿(破布)製造，則在現在，這部份紙已成為完全無意義的部份——紙幾乎完全自化學木漿或機械木漿製造。

現在化學漿在紡織品的製造中，佔重要的地位。黏液法絲是人造纖維的主要形式，它只自化學木漿製造。它又應用於製造賽璐玢(玻璃紙)和運輸水泥、肥料、與各式其他化學品的紙袋。某些化學木漿品級可用於製賽璐玢、電影膠片等。

在上世紀的初葉，在俄國的科學院，K. 基爾哥夫已研究出多醣水解方法——澱粉變成葡萄糖，且當時已知道葡萄糖發酵時變為酒精。

其他多醣(纖維素)的水解試驗，在幾年以後實行。木材的工廠水解的第一批試驗，在俄國於上世紀末期時，在阿爾漢格里司克進行，但僅在這世紀的第30年代中在蘇維埃政權下，木材水解工業才得到現在的發展。蘇維埃學者與工程師的工作結果，木材化學處理的這部門在短期內已成為社會主義國民經濟的巨大部門，它處理幾百萬噸的木材廢料。

木材水解結果所得單醣，可用各種型式的發酵來處理之，以成酒精(此產物對於國民經濟是非常重要的，在160以上的工業部門中使用着)、甘油、丁酸、丁醇、丙酮等等。自水解醣亦可製備含有脂肪與蛋白質的酵母。

水解生產在國民經濟上的重要性是難於估計的。在最近幾年一直到現在，它得到更急速的發展。

應注意，自木材用水解可以分出木材醣，自木材醣再依次製備木醇及木戊二酸。

木材醣部份利用的結果，得到各樣形態的木素(在溶解或不溶狀態)。科學在很早以前就作有關工業上利用木素問題的工作，並得到某些雖然不足夠的，而已看得到的成就。已能用某形態的木素來製塑料，得到優良產率的香草素，採用某些木素衍生物以製鑄造濃縮物，應用木

素磺酸作為鞣劑等等。但這些應用領域不能保證木素的完全化學利用。

用不同的化學物質來浸漬木材，而同時使它受到某些物理作用的影響，例如採用高壓力與高溫度，如此來改變木材的性質，是很有前途的方法。

木材是高分子化合物的有組織的複合體，它僅在小範圍內具有可塑性，浸漬與對木材的物理作用可改變這複合體的特性，其結果所得產物，其工藝性質要比原來木材更有價值。

木材的塑料化、浸漬或一般地說木材的精製，在現在已不再是僅僅乎實驗室研究的目標，而已得到工業上的重要性。

以上是用木材作為化學原料的各項工業的簡短敘述，由此可見，木材的化學利用的領域是很廣闊的。可以認為，化學工業現在要處理好幾百萬立方米的木材。假使細工木材要求一定的尺寸、標準與性質的話，則化學把木材用作原料時，對於它不需提出這樣嚴格的要求。化學處理可以用破碎狀態的木材。樹木浮運到鋸木廠，其中約 60% 被利用，而其餘頗多的部份是鋸末、背板、邊條等形狀的廢料。在傢具製造，木材按用途而被利用的部份更少，而更多部份成為廢料。

化學能利用任何木材廢料，使它變成國民經濟所必需的物質。用木工生產與化學工業的聯合，可以最完全的利用樹木。

蘇聯具有巨大的森林資源。每年製備幾百萬立方米的木材。可以認為，木材的頗多部份即伐木的殘餘物不能自森林取出，而通常就地燒掉，這殘餘物約為全部採伐的木材的 30%。它們是化學處理的優良原料，但是把它們運往化學工廠則有很大的困難。

由於用化學處理來廣泛的利用木材的必要性，所以化學家有仔細地從化學上研究這事情的任務。

在 100 年以前就進行着把木材分為組成部份的工作，長久研究的結果中，已明瞭：除複雜的生理結構外，木材細胞是複雜的膠體化學的

複合體，它由醣(多醣)特性的物質、多醣結構而有羧基的物質與芳香族特性的物質等組成。所有這些化合物屬於高分子化合物之類。

除了這些主要物質外，木材含有松香、脂肪、蠟、各種特性與結構的鞣革物質；某些植物含有香精油、松香酸、生物鹼等。

爲了木材正確的化學利用起見，必需精確知道木材組成內的物質的特性。必須要會把它們分離、提純，把它們變爲化學上單個的物質之後，研究這些物質的物理的與化學的性質並確定它們的化學結構。有了木材組成中各個化合物的結構的詳細知識以及它們的化學反應，可以在工業中正確地實現自木材分離各個組份的方法，可以指出利用這些物質的途徑與方法，且最後可以幫助木材化學利用的工藝過程的管理與決定這些生產的方法與改進方向。

木材化學這門科學的工作是：研究木材組成中各物質的化學性質。自木材把這些物質以純粹形態分離出來的方法、樹木各個組份的分析測定方法，以及研究木材化學處理的工藝過程的化學實質，以使這些過程有合理的方向。

木材化學爲有機化學的分枝，而有機化學則研究在含碳化合物系列中的一般規律。有機化學的一般規則完全適用於樹木組成中的物質，但同時，木材有某些特點，其主要的就是木材的基本組成部份屬於高分子化合物類。

因爲有機化學領域中的進步將使木材化學的許多問題得到解決，木材化學的進步也是有機化學的進步，所以木材各個組份的化學發展史與整個木材化學一樣是與有機化學的總的發展緊密聯系的。

第一章 高分子化合物

近十年來化學家和物理學家對於高分子化合物特別的注意是一件突出的事，一門獨立的學科，即高分子化學，創造了並在發展中。因為很多工業上有價值的物質，其中如橡膠，各式各樣的塑料，纖維素及其許許多多的衍生物，木素，蛋白質以及很多的其他屬於高分子化合物的產品，在生產上具有重要意義，所以高分子化學的創始與發展是很自然的。所有在植物與動物器官中進行的生命過程，在某種程度上必然是關係到高分子化合物的變化的。因此有關高分子化合物的物理和化學的知識，對於生物化學和與之有關的、研究在動植物器官中所進行的過程的科學，無疑地具有重大意義。

不論高分子化合物屬於那一類的物質，它們的行為和性質中皆有某些一般的特徵，和一些僅僅存在於高分子化合物中而不存在於低分子化合物中特殊的特徵，以致於若不考慮這些特徵的話，就不可把很多的化學定律和概念直接用於高分子化合物，這些特徵的顯著，於此可見了。

某些高分子化合物具有很多可貴的性質，例如強度高而比重低，對於各種化學作用的穩定性，彈性，等等。由於這些性質，在工程上就無他物可代替它。

假如沒有橡膠，沒有羊毛、絲和棉的織物，沒有業已牢固地進入日常生活和工業中的各種塑料，沒有皮革、紙張，和許多別的從高分子化合物製得的材料，文明的生活是很難想像的。

木材就是屬於這類對於工業和文化有重要關係的物質，它是一個很複雜的高分子化合物：包含纖維素，半纖維素，木素和其他的成分。