

高等学校教学用书

纤维素化学

华南化工学院造纸系 楊之礼 編

輕工業出版社

高等学校教学用書

纖維素化学

华南化工学院造纸系 楊之礼編

輕工业出版社

1961年·北京

内 容 介 紹

本書是根据华南化工学院造纸系教学大纲，并参酌各方意见，經多次修改編写而成，已在該院教学中使用。現为适应各地高等院校造纸專業教学之需，特予出版。主要内容包括：造纸用植物組織与纖維形态；纖維原料与纖維的物理化学性能和化学成分；木素；纖維素；纖維素衍生物；半纖維素；树脂与树脂障碍等七章。

作者在編写本書时，一方面参考了苏联等国外的資料和研究成果，一方面密切結合了我国制漿造纸原料以草类纖維为主的具体情况，因此本書适合于作高等院校造纸專業“纖維素化学”一課的教学用書，亦可供一般学习和参考之用。

高等学校教学用書

纖維素化学

华南化工学院造纸系 楊之礼 編

輕工業出版社出版

(北京市广安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 699 号

北京市印刷一厂印刷

新华書店科技發行所發行

各地新华書店經銷

850 × 1168 毫米 $\frac{1}{32}$ × 11 $\frac{10}{32}$ 印張 · 270,000 字

1961 年 2 月 第 1 版

1961 年 2 月 北京第 1 次印刷

印 数：1—7350 定 价：10 1.65 元

統一書号：7042·1198

目 录

序言	10
第一章 造纸用植物组织与纤维形态	12
第一节 绪言	12
第二节 细胞与细胞壁的结构	13
一、细胞壁的一般构造	13
二、细胞壁的化学组成	17
第三节 植物的各种组织通论	19
一、表皮组织	19
二、薄壁组织	21
三、厚角组织	21
四、厚壁组织	22
第四节 木材的组织构造与纤维形态	23
一、树木的粗视构造	23
二、木质部的显微构造	25
(一) 针叶树木质部的构造与纤维形态	26
(二) 阔叶树木质部的构造与纤维形态	33
(三) 针叶树、阔叶树木质部中各种组织单体含量比较	38
第五节 草本植物组织构造与纤维形态	39
第六节 各种纤维的定量	43
第二章 纤维素原料与纤维的物理化学性质和化学成分	45
第一节 一般物理化学性质	45
一、真比重、容积重量和多孔性	45
二、纤维原料的含水与纤维饱和点	49
三、纤维的比表面及其吸附性质	51
四、水分对纤维膨胀与收缩的影响	54
五、水分对纤维强度的影响	56

六、水分对纖維素纖維的导电性的影响	57
七、纖維素纖維表面电化学性質 - ξ - 电位	58
八、纖維对金屬阳离子的交換吸附能力	63
九、纖維的机械性質	65
第二节 植物原料的化学成分	69
一、木材原料的化学成分	69
二、非木材原料的化学成分	70
第三章 木素	73
第一节 木素在木素化植物組織中的作用	73
第二节 植物中木素的来源与形成	75
第三节 木素与醌类物質的結合	78
第四节 木素的顏色反应	81
第五节 木素的分离	83
第六节 木素的物理性質与分子量	91
第七节 木素中各种特性官能基团	92
一、甲氧基	92
二、羟基	93
三、双鍵	95
四、巰基	96
五、羧基	97
六、酮-烯醇基	98
第八节 木素的化学結構式	103
一、弗萊頓堡木素結構式	104
二、布朗斯木素結構式	107
三、邵雷金娜的木素結構式	108
四、关于木素結構式的小結	112
第九节 木素的化学变化	114
一、亞硫酸化	114
(一) 克拉遜的理論	117
(二) 賀盧堡的理論	119
(三) 爱德曼和林德格林的理論	125

二、木素的酸縮合	130
三、与碱液的作用	136
四、氯化	143
五、硝化	143
六、与 ClO_2 的作用	150
七、与酚的作用	151
第十节 木素的利用	153
一、亞硫酸鹽廢液木素的利用	153
二、黑液木素的利用	155
三、水解木素的利用	155
第四章 纖維素	158
第一节 纖維素的結構理論	158
一、纖維素大分子的結構式	158
二、纖維素的光学性質	162
三、纖維素的結構理論	165
(一) 微分子理論	165
(二) 膠粒理論、晶格構造	166
(三) 巨分子理論	170
(四) 連續結構理論	170
四、小纖維的結構	174
五、纖維素大分子間力——氫鍵	175
第二节 纖維素的分子量与聚合度	179
一、纖維素平均分子量概念	179
二、數量平均聚合度与重量平均聚合度受影响的靈敏性比較	181
三、平均分子量的測定方法	183
(一) 滲透压法	183
(二) 粘度法	186
(三) 超离心沉降法	192
(四) 化学末端基法	195
四、关于纖維素分子量的小結	197
第三节 纖維素分子量的分級	198

一、分級溶解法	198
二、分級沉淀法	201
三、 α - β - γ -纖維素	203
第四節 水化纖維素及其結構理論	204
第五節 纖維素的水解作用	207
一、纖維素水解的化學動力學和水解度的測定	209
二、纖維素水解過程的基本規律性	210
三、水解纖維素產物的組成與性質	213
四、纖維素的濃酸及稀酸水解作用的比較	215
第六節 纖維素的氧化作用	216
一、氧化纖維素的概念	216
二、纖維素選擇性的氧化作用	218
三、纖維素在氧化過程中分子量的降低問題	221
四、氧化纖維素產物的性質及其影響的因素	223
五、幾種氧化劑對纖維素氧化和裂解的機理	226
(一) 纖維素在銅氨溶液中受空氣氧化和裂解的機理	227
(二) 纖維素在鹼介質中受空氣氧化和裂解的機理	228
(三) 次氯酸鹽對纖維素的氧化與裂解的機理	230
六、關於氧化纖維素的小結	231
第七節 氫氧化鈉濃溶液對纖維素的作用	232
一、化學作用	232
(一) 鹼纖維素的生成	232
(二) 鹼纖維素的組成	234
(三) 影響鹼纖維素的生成和組成的各種因素	236
二、結構變體	239
三、物理—化學變化	239
(一) 潤脹的理論	239
(二) 影響潤脹的各種因素	244
(三) 溶解的極限聚合度	247
(四) 對纖維素性質的影響	247
第八節 銅氨溶劑對纖維素的溶解作用	252

第九节 某些鹽溶液对纖維素的作用	255
第十节 光对纖維素的作用	256
第十一节 热对纖維素的作用	258
第十二节 細菌与霉菌对纖維素的分解	260
第五章 纖維素衍生物	262
第一节 纖維素黃酸鹽	262
一、粘膠人造絲的生产过程	263
二、纖維素黃酸鹽的組成	265
三、黃化时發生的副反应	267
四、纖維素黃酸鹽溶液的性質	263
五、人造絲漿質量的要求与影响	270
第二节 纖維素的硝酸酯	276
一、纖維素硝化的方法	277
二、水在硝化过程中的影响	278
三、温度对硝化作用的影响	279
四、纖維素性質对硝化作用的影响	280
五、硝化纖維素的稳定	230
六、硝化纖維素稳定性的測定	281
七、硝化纖維素溶液的粘度	281
八、紙漿的硝化	282
第三节 纖維素的醋酸酯	283
一、纖維素醋酸化的基本規律性	284
二、醋酸化的方法	285
三、一級与二級醋酸纖維素	288
四、醋酸纖維素的制备方法	238
五、紙漿的質量要求	290
第四节 甲基纖維素	290
一、甲基纖維素的制备	290
二、甲基纖維素的性質	291
第五节 乙基纖維素	293
一、乙基纖維素的制备	293

二、乙基纖維素的性質	295
三、乙基纖維素的用途	295
四、乙基纖維素指标	296
第六节 羧甲基纖維素	293
第七节 苯甲基纖維素	297
第八节 丁酸醋酸纖維素	219
第六章 半纖維素	300
第一节 概論	300
一、半纖維素概念	300
二、半纖維素的分类	301
三、各种半纖維素多聚糖的性質和結構式的特点	303
第二节 戊聚糖	306
一、戊聚糖含量的分析与换算系数	306
二、木聚糖	311
(一) 制取木聚糖的方法	311
(二) 制取结晶木糖的方法	312
(三) 木聚糖的化学性質	313
(四) 木聚糖的化学結構式	315
(五) 木聚糖和木糖的化学利用价值	318
三、阿拉伯聚糖	321
第三节 甲基戊聚糖	322
第四节 己聚糖	323
一、甘露聚糖	324
二、分解乳聚糖	327
第五节 糖醛酸化合物	328
第六节 全纖維素	332
第七节 半纖維素在亞硫酸鹽蒸煮中發生的变化	335
一、半纖維素的溶解及其水解作用	335
二、單糖的分解作用	337
第八节 半纖維素在碱法蒸煮中發生的变化	342
第九节 半纖維素在造紙工業上的意义	346

第七章 树脂与树脂障碍	350
第一节 树脂的化学组成与一般性质	350
一、松节油的成分	350
二、树脂酸的成分	352
三、树脂的一般性质	354
四、病害树脂和生理树脂	354
五、有害的树脂	355
第二节 树脂在木材中的分佈	356
第三节 树脂障碍形成的原因及消除的基本原理	367

序 言

解放以来，在党的英明领导下，我国制浆造纸工业已经取得了巨大发展，有力地支援着国民经济建设的需要。

在我国优越的社会主义制度下，纸张以及其他工业品的生产和消费的增长速度必将一日千里。作为工业生产三大要素之一的原料问题，在当前我国制浆造纸工业中则具有更加现实的重要意义。而用于制浆造纸的各种草类、木材原料的主要成分是纤维素。

纤维素经过不同的化学或机械加工，可以制成上万种工、农业用品以及人民日常生活所必需的消费资料。因此，就制浆造纸工业来说，使从事这门工业的生产工作者和大专学生，深入地理解与掌握各种植物造纸原料中纤维素的物理、化学性能，从而使其最有效地应用于纸浆生产，是具有头等重要的意义的，这就是作者编写本书的目的。

本书是以苏联现行教材和资料为基本素材，并密切联系我国制浆造纸原料“以草类纤维为主，木材纤维为辅”的方针，把草类纤维列入各有关章节，并与木材纤维作了对比。

为使学生或读者迅速、系统而正确地掌握本课程的基本内容，必须认真貫徹实践——理论——实践的原则。如关于木素分子结构式及其与亚硫酸、酸缩合、氢氧化钠、硫化钠等作用的重要、实际而又复杂的问题，作者遵循这一原则，对木素的“反应基”作了理论联系实际的阐述，并初步把这些复杂的问题贯穿成一个比较严密的理论系统，以使学生和读者容易理解和掌握。

作为教材或教学参考书，除了把一些错综复杂的现象加以系统整理和概括外，更应就事物的内部联系从本质上阐明其规

律，如纖維素大分子的結構式與其結構變體，就是一個複雜的尚在探討的問題。本書對這些問題不是孤立地闡述理論，而是與纖維素水解規律、吸水性變化規律等緊密地聯繫起來。同時，對微分子理論、膠粒和晶格理論以及巨分子理論中的唯心主義觀點和片面觀點，作了分析批判。這樣，就比較易於說明和掌握事物的規律。

讀者學習或參考本書時，應該遵循實踐——理論——實踐的原則，把學到的理論靈活地與實際工作聯繫起來。

本書的編寫，雖系總結多年教學經驗，並在教學中幾經修改，但由於作者的科學水平所限，錯誤是難免的，熱誠地希望讀者給予指正。

在本書編寫過程中，得到天津大學陳國符教授和華東化工學院王宗和教授的具体指導和幫助，特此深表誌謝。

作者 1960年4月於華南化工學院

第一章 造紙用植物組織与纖維形态

第一节 結 言

在造紙工業中，所采用的纖維原料一般都是植物性的。但是，并非任何植物都适用作造紙原料。实际上，只有那些含有多量長度較大的纖維狀細胞植物，同时它們的胞壁中的纖維素含量較高，而其他不利于造紙加工的雜質(如樹脂、木質素等)含量較低的，才是良好的造紙原料植物。

造紙用植物纖維原料的選擇，不僅決定于造紙所需要的纖維質量与可应用的數量，而且还決定于原料運輸的条件等多种因素。因此，必須結合具体客觀条件来加以論証和理解。木材，就其纖維的單位容積重量和長寬比來說，比其他植物有其优越之处，因此，森林資源富足的國家多采用木材作主要原料。但是，由于我国在社会主义建設时期需用木材量極大，因此，在造紙工業上，采用草類纖維以及其他原料代替木材是完全必要的。

目前，我国造紙業采用草類原料的數量和种类日漸增多。为了使生产的紙漿、紙張，在數量、質量方面都能滿足人民的需要，首先，必需选取可用的原料。此外，它們在工業上的使用价值，适用于制何种漿，造何种紙；化学藥品需通过何种途徑使纖維分离成紙漿；以及其纖維經過机械处理后，如何使其适用于造紙等各方面，也都必須通过对植物的組織和纖維的形态的研究来加以判断，从而在生产上进一步加以控制。

第二节 細胞与細胞壁的構造

細胞是構成植物有机体的單位（基本的單位），它是由原生質体的活質所組成的，原生質体又是由細胞質、細胞核、質体、綫粒体与各种內含物所組成。原生質位于細胞壁之內，而細胞壁則又是原生質体活动的产物，它是由纖維素等物質所組成。它就是造紙工業上可以利用的材料。

細胞的形狀、大小、机能等是非常多种多样的，关于細胞的發生与詳細的構造及其生物学特性等与我們关系不大，这里不准备涉及。而細胞壁的構造，与我們关系很密切，所以詳細地加以說明。

一、細胞壁的一般構造

植物細胞壁是有生命的原生質体活动的产物，在形成的过程中，它首先在原生質体外表面形成薄層，此薄層的厚度各不相同，按發展的程度，此薄層（亦称細胞膜）很快地生長而加厚起来，这时称为細胞壁。当細胞形成后，它的原生質体則消失，細胞的中間形成細胞腔，其中充滿水和空气，所以这时的細胞已变成中空管狀的形态，也就是纖維。我們平时所見的一根纖維，就是一个成長的失去生活机能的死細胞。它就是造紙的最好材料。

由于細胞所負的机能不同，細胞壁在發展过程中，会在大小、構造、成分等方面發生很大的变化。細胞壁在成分方面最常發生的变化是細胞壁的木素化，这点表现在木材与草类的細胞特別显著，不过对草类植物而言，細胞壁的木素化程度不如木材。

細胞壁的木素化就是在其中出現新的有机物——木素。木素化發生于細胞活着的时期，它也是由原生質体活动的結果。

新生細胞形成后，細胞壁的木素化發生很快，同時使細胞壁具有強度、剛度、硬度。因此木素化的過程在或多或少的程度上與細胞壁執行的機械功能有關。已經木素化的細胞壁，它的吸水與膨脹能力是減低了，但仍是相當大的。

層次構造——植物的細胞壁可以分為三個最主要的部分，即：胞間層，初生壁和次生壁（圖 1）。胞間層把相鄰細胞的初生壁粘合起來，次生壁則位於初生壁的內部，直接與胞腔相鄰接。

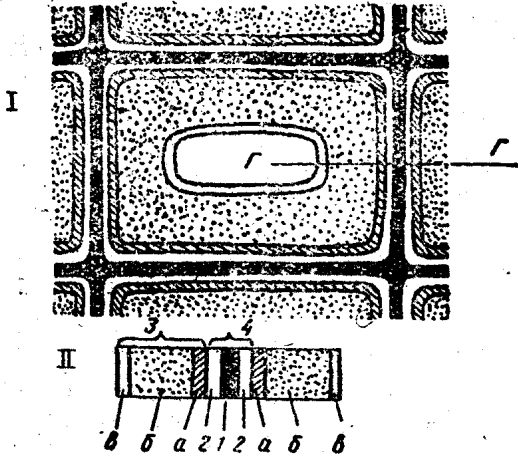


圖 1 細胞壁的橫斷面構造圖

I—細胞的橫斷面；II—兩個相鄰細胞(Γ—Γ)壁的斷面

1—胞間層物質；2—初生壁；3—次生壁；a, b, c 是次生壁中的外，中，內三層；4—複合胞間層

細胞壁的形成：首先形成薄壁的初生細胞壁，它具有纖維的形態與大小，然後在初生壁的內壁產生各種成分的沉澱，於是初生壁變厚而纖維外部的大小不變，同時形成次生壁（第二層），次生壁又形成第三層，這是細胞壁不均一性的特徵。最外層很狹窄，中層最厚，由纖維素、木素和半纖維素組成。最內層很薄（也稱第三層），含纖維素與半纖維素，相鄰纖維的

两个第一層之間是用薄膜結合着，該薄膜大概是由木素、多醣醛酸和果膠等物質組成。

两个相鄰細胞的初生壁与存在其間的胞間層物質称为复合胞間層。

纖維形成过程中的木素化，大概在复合胞間層中含木素最多，达到存在該層中所有物質重量的70%。在次生壁中木素含量較少（20~30%），次生壁主要組成是纖維素。利用显微解剖器，已能自云杉木材中分离出其量足供分析用的复合胞間層，其中含纖維素4%，戊聚糖4%，木素71.4%，而在云杉的各部分的細胞壁中含有自31.6至41.1%的木素。

細胞壁的初生壁在銅氨溶液中并不潤脹，而次生壁的纖維素則潤脹得很厉害，致使初生壁变形，形成突起物。由于这两个細胞壁成分对这种試剂作用的不同，故纖維在銅氨溶液中出現潤脹的特殊圖形，即潤脹的纖維呈許多形狀不同的念珠形狀，若潤脹时纖維不出現念珠現象，这表示初生壁被破坏的緣故。

纖維在溶剂中形成念珠狀仅在厚壁組織纖維的木漿潤脹时，才能观察到。而木射綫細胞則沒有这种特征。非木材的纖維如甘蔗渣，在銅氨溶剂中，亦能观察到这种現象。

研究細胞壁的形态，对制造化学加工与溶解用的紙漿，具有很大实际意义。在人造纖維工業上已經知道，厚壁組織纖維細胞壁的外層的反应能力最小。所謂外層，是包括胞間層的殘余部分，初生壁和次生壁的外層（有螺旋的胞壁）。这外層在某种程度上与棉花纖維的初生壁相似，它在很大程度上决定着紙漿的反应能力，例如，纖維素酯（醚）化作用（如黃酸化），此層不溶解，因而使纖維素溶解困难。因此，为了制备具有反应能力好的木漿，必須除去含纖維素很少的外層。

磨碎纖維素是提高纖維素反应能力与增加其产物的溶解度的最有效方法之一，在这种处理下，毁坏不大活潑的細胞壁外

層，而且破壞纖維的形態結構，這樣的處理要比一般化學方法的處理更能提高漿的反應能力，我們常用的化學方法是利用蒸煮與漂白。

螺旋構造——在某些植物的管胞和導管的次生壁上，除了上述的三個明顯層次外，還有很薄的螺旋狀的加厚，稱之為螺旋加厚。

精細地研究螺旋狀的構造所得到的結論是：在第一層（即外層）內螺旋的方向幾乎與纖維縱軸的方向相垂直。在第二層的主要部分中螺旋（小纖維）的方向與纖維縱軸所成的角度很小，而第三層內螺旋的方向幾乎與纖維縱軸相垂直。

由此可見，細胞壁好像繩索一樣盤繞，研究潤脹的纖維細胞壁，就可以看出相互交叉的細線條，它們是該細胞壁中的各層在不同方向的盤繞，如圖 2 所示。

紋孔構造——在細胞壁生長加厚的過程中，細胞壁上常常保存有未加厚的地方，叫做紋孔。通過紋孔，使兩個相鄰細胞的腔相通，並經過紋孔，由一個細胞至另一個細胞輸送養料物質的溶液。

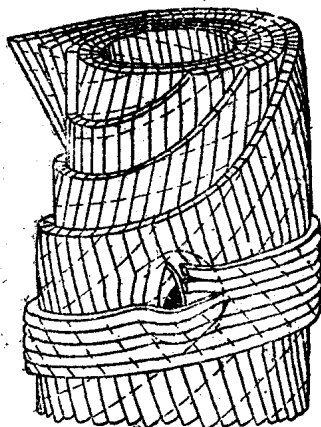


圖 2 針葉樹細胞壁的構造圖形

來，未加厚的部分在中間分開，閉塞紋孔，這種薄膜稱為紋孔

各種細胞的紋孔大小與形狀是十分不相同的。我們遇見的有單紋孔，緣紋孔和半緣紋孔（圖 3）。在顯微鏡下觀察植物細胞，都可以看見它們。

單紋孔是一種由薄膜（初生壁的一部分）分隔的洞孔，通常呈圓柱形。

緣紋孔（紋孔對）在斷面上呈兩個彼此相對的雙齒小叉狀，小叉由薄膜（初生壁留下來的未加厚部分）在中間分開，閉塞紋孔，這種薄膜稱為紋孔