

174324

关于纖維素及  
硝酸酯化学的  
几个問題

※

(論文集)



國防工業出版社

05

6062

关于纖維素及  
硝酸酯化学的  
几个問題

(論文集)



國防工業出版社

本書系由選譯自蘇、美化學雜誌中有关纖維素及硝酸酯化學方面的三個短篇論文所組成。

“关于近代纖維素化學的幾個問題”系作者S.A. 罗果紋对纖維素化學中幾個理論性問題提出自己精湛的見解；“硝酸酯的化學”系總結近年來硝酸酯化合物的合成製備法、物理与化學性質等方面的研究成果，并系統地加以綜合論述；

“硝化纖維素熱分解動力學”系以紅外線光譜法及重量法研究硝化纖維素熱分解的動力學和反應歷程結果的報導。

本書可作为纖維素及硝酸酯化學研究工作人員及高等學院有关專業學生的參考資料。

关于纖維素及  
硝酸酯化學的  
幾個問題  
(論文集)

國防工業出版社出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第074号

北京新中印刷厂印刷 新华書店發行

\*

787×1092 耗 1/32 • 33/15 印張 • 67,500 字

一九五七年八月第一版

一九五七年八月北京第一次印刷

印數：1—1,260 冊 定價：(10)0.46 元

## 目 次

### 关于近代纖維素化学的几个問題

(B. A. 罗果紋著 李宁生譯)..... 1

### 硝酸酯的化学

(R. 巴司成等著 曾紹興譯)..... 41

### 硝化纖維素热分解动力学

(R. W. 菲利浦斯等著 戴德华譯)..... 84

## 关于近代纖維素化学的几个問題

3·A·罗果紋 (莫斯科)

最近几年来学者們在进一步研究纖維素和其衍生物的结构和性質方面获得了极大之成就。在有关纖維素結構方面也取得了許多比現有論点更为深入一步的新的有价值的試驗数据, 合成出新的纖維素衍生物, 这些衍生物具有新的极宝贵的性質。在許多有关纖維素的化学和物理方面(纖維素的氧化和水解, 碱类对纖維素的作用, 纖維素纖維的机械性能)还要作进一步的研究。現在, 纖維素物質的结构和性質方面具有总结性的新論点正在有成效地树立起来, 这些論点給更深入一步和正确地解决纖維素化学的重大問題<sup>[1]</sup>提供了可能。

但是, 到目前为止, 还存在着一系列未闡明的原則性問題, 为了創立纖維素結構的新理論, 就必須將這些問題加以解决。对于这些問題也存在着多种多样的看法, 同时还有些試驗数据, 但是这些数据却又可以用各种不同方式来加以解釋。显然, 現在要想有成效地解决这些問題的主要条件就是采取正确的方法对現有之实际数据加以分析, 并提出解决这些問題所需的新的試驗和研究成果。

在本文中对于近代纖維素化学具有重要意义的一系列重要問題作了嘗試性的闡述, 这些問題即是:

- 1) 纖維素的大分子結構。
- 2) 纖維素(尤其是經氧化的)或其酯类的大分子中的**氫鍵**对受各种試剂(特別是酸类和碱类)作用时的稳定性。

3) 用各种不同試剂(特别是濃碱溶液)处理对纖維素及其酯化物的反应能力和溶解度改变的影响。

4) 纖維素大分子的单元鏈节中伯醇基和仲醇基在各种不同酯化过程中反应能力的比較。

这些問題显然未将創立纖維素結構新理論所必須加以解决的一切未决問題都包括无遺, 尤其是在本文中未涉及到有关纖維素无定形結構和結晶形結構的問題, 而这种問題还需要做专门的研究。

## 纖維素的大分子結構

纖維素的大分子基本上是无水氧六圓葡萄糖的聚合物, 其单元鏈节之間借縮醛鍵而相互連結, 对于这种說法已經没有什么爭論了。要解决的主要問題乃在于由各种不同植物中所取得之纖維素的大分子中是否其单元鏈节的化学成分和結構都相同, 以及連結单元鏈节的鍵是否都是同一类型还是极相似, 对于各种不同的纖維素材料來說, 正确的推断还需要作更深一步的探討。

在以前的評論<sup>[2]</sup>之一中曾有一些数据記載, 根据这些数据就足可証明, 由某些植物材料中, 尤其是由木材中得出之纖維素物質, 所含的是混合大分子, 即其組成不仅是氧六圓葡萄糖基, 同时还有其他的单糖酐。近年来所获得之新試驗数据証实了此一論点。但遺憾的是不論过去和現在研究人員研究这个具有决定性意义的問題, 都采用主要由棉花和木材这两种植物材料中所得的纖維素物質, 而由其他植物材料(亞麻, 大麻, 禾稻以及其他)所得之纖維素, 几乎从未对其大分子的化学結構进行过系統的研究。

最近曾发表了一篇著作<sup>[3]</sup>，是有关由木棉經亚氯酸盐和 NaOH 溶液反复处理所得纖維素化学成分的研究。經处理后所得的纖維素中含有 11% 戊糖和 3.6% 糖醛酸。查普夫認為戊糖和糖醛酸在纖維素大分子中与水氧六圓葡萄糖成化学結合。远在 1942 年卡斯<sup>[4]</sup>在研究木材纖維素物質时也曾得到相类似之結果，他曾指出，要将纖維素中的其他多糖物加以分离出是不可能的，也就是說不論是用复沉淀或是分級溶解纖維素本身或其硝酸酯，都不能得到不含戊糖基和糖醛酸基的纖維素。他在 1949 年所发表的著作<sup>[5]</sup>中曾有一些补充数据証实了这一結論。

最近查普夫<sup>[6]</sup>曾試将木材纖維素中之其他多糖物用掺有 8% 酒石酸鉀鈉溶液的銅銨溶液以复沉淀法加以分离。查普夫所得之数据列于表 1：

木材纖維素用銅銨溶液經复沉淀以后  
化学成分的改变

表 1

|       | 木材纖維素    |       | $\alpha$ -纖維素 |       |
|-------|----------|-------|---------------|-------|
|       | 戊糖含量     | 糖醛酸含量 | 戊糖含量          | 糖醛酸含量 |
|       | 占纖維素重量之% |       | 占纖維素重量之%      |       |
| 复沉淀以前 | 10.7     | 1.57  | 2.26          | 1.86  |
| 复沉淀以后 | 2.7      | 0.86  | 2.26          | 2.15  |

由表 1 中可見，經复沉淀以后木材纖維素物質中的戊糖含量急遽下降（由于在复沉淀时含有較多数量戊糖的低分子物質被除去），但有一定数量的戊糖及糖醛酸，在經

过多次的复沉淀以后，仍不能由纖維素中除去。但例外的是在 $\alpha$ -纖維素中的戊糖及糖醛酸含量在复沉淀后并不改变。因此說，在木材纖維素物質中含有一定数量与纖維素牢固結合的戊糖及糖醛酸。这些物質不論是用碱处理（游离聚糖醛酸和戊糖一般都是极易溶于碱中）或是用銅鉍溶液复沉淀都不能由纖維素中将其分离出。

佐恩<sup>[7]</sup>关于确定各种纖維素物質在受处理时所生成之还原性酸数量的研究試驗也再次証明在纖維素大分子中是存在着与氧六圓葡萄糖的化学成分不相同的单元鏈节。

还原性酸是一种具有强还原性和  $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \quad || \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \end{array}$  基的烯二

醇。在采用 5 % 草酸溶液和 125° 温度及加压之处理条件时，此烯二醇最初由果胶中析离出，而由木胶<sup>[8]</sup>中仅析离出一小部分，以后在木材水解<sup>[9]</sup>和纖維素在 125°C 和加压下用 5 % 草酸溶液进行水解时也会析离出。研究的結果說明，不同类的纖維素物質水解时所生成的还原性酸的数量也各不相同。例如棉花在上述条件下水解时，平均是大分子的每 35 个单元鏈节能生成一个分子还原性酸，松木制成的亚硫酸盐纖維素水解时則为每 85 个单元鏈节能生成一个，棉花絨和山毛櫸木纖維素水解时則为每 115~130 单元鏈节能生成一个。但当纖維素物質在銅鉍溶液中复沉淀时，还原性酸的实际生成数量卻并无变化。因而不能認為，水解时能生成还原性酸的物質是雜質（用复沉淀法能使纖維素与这些雜質分开）。显然，在受水解的物質中有羧基存在，是多糖物水解时生成还原性酸的先决条件。在同样条件下，氧化纖維素物質水解时能生成大量的还原性酸的事实（大分子每 10~12 个单元鏈节就能生成一个分子



还原性酸)也可証明这一点。

生物化学合成过程中能生成混合大分子,且其成分对于各种不同之纖維素來說,由于在自然界中各有其特具之生长条件而有很大的不同,根据此論点就可以解釋棉花和木纖維素在性質上各不相同的原因所在。

此两种纖維素物質在化学和理化性質上的主要不同处如下\*:

a) 在木纖維素中所含之羧基和甲氧基之数量較多<sup>[10]</sup>。

б) 在木纖維素大分子中有其他的单糖 (尤其是木糖) 酐存在<sup>[5]</sup>。

в) 木纖維素硝酸酯的丙酮溶液粘度与木纖維素的銅鉍溶液粘度大不一样。

一般,木纖維素所制硝酸酯的丙酮溶液之  $K_m$  值总是比木纖維素銅鉍溶液的該值要大許多<sup>[6]</sup>。由棉花所制之硝酸酯的丙酮溶液与棉纖維素的銅鉍溶液的  $K_m$  值一般沒有这样大的差別<sup>[11]</sup>。

г) 木纖維素所制之纖維素硝酸酯濃溶液的結構要比棉纖維素所制硝酸酯同濃度溶液的結構較大<sup>[6]</sup>。

д) 木纖維素在碱性介質中的各种酯化(或醚化)反应能力要較棉纖維素的为强 (如黃原酸化,某些纖維素醚的制取)。

最后两条差別在工艺上具有极大意义。工艺实践証明,两个木纖維素样品,虽然具有同样之分析結果(指一

---

\* 此处所談不包括一般皆知的棉纖維及木纖維在結構上的形态上的不同处。

般用做鑒別纖維素質量者)；但其酯類(尤其是纖維素硝酸酯)濃溶液的粘度却大不相同。此種現象較可靠的解釋之一，是因為在木纖維素的混合大分子中，可能含有不同數量之他種單糖酐(氧六圓葡萄糖酐除外)，因而就使纖維素硝酸酯溶液具有不同之結構。

表2中所列為查普夫<sup>[6]</sup>有關各種纖維素之硝酸酯溶液的濃度曲綫(聚合物在溶液中濃度增大時，溶液粘度的增加情況)特性研究數據：

表 2

| 材料名稱            | 纖維素中<br>多縮戊糖<br>的含量<br>(%) | 纖維素硝<br>酸酯的<br>含氮量<br>(%) | 硝酸酯<br>(cn)值<br>(滲透) | $K_m^{10^4}$ | 溶液粘度 (泊) |      |      |
|-----------------|----------------------------|---------------------------|----------------------|--------------|----------|------|------|
|                 |                            |                           |                      |              | 溶液濃度     |      |      |
|                 |                            |                           |                      |              | 1.5%     | 3%   | 8%   |
| 部分經水解<br>分離的棉絨  | 2                          | 13.68                     | 900                  | 10.8         | 2.8      | 42.5 | 650  |
| 精制亞硫酸<br>鹽纖維素   | 5                          | 13.64                     | 490                  | 20.8         | 3.1      | 54.5 | 1140 |
| 亞硫酸鹽山毛<br>櫸木纖維素 | 11.3                       | 13.55                     | 380                  | 25.6         | 3.0      | 88.2 | 8500 |

由表2所列數據中可看出，在大分子中含有大量其他單糖(遺憾的是查普夫的研究數據中未說明糖醛酸的含量)的木纖維素所制硝酸酯溶液的  $K_m$  值等於棉纖維素硝酸酯的 1~1.5 倍。所研究之各纖維素硝酸酯溶液在濃度較低(1.5% 以下)時，粘度雖然一樣，但在溶液濃度大時，粘度卻相差達12倍。這種現象可以說是因為在木纖維素中存在有大量的羧基，因此濃溶液中纖維素硝酸酯的大分子產生較強的縮合作用，從而使溶液的結構度和粘度增高。這種論點在某種程度上可用下述事實加以證明，即用流出

法在加压下（在此压力下应能使濃溶液的結構部分产生破坏）測定 6 % 的纖維素硝酸酯溶液粘度时，木纖維素的硝酸酯溶液粘度就比棉纖維素硝酸酯的溶液粘度为低。假如說多縮戊糖和聚糖醛酸是作为杂质而存在于纖維素中时，則此种物質就不会对纖維素硝酸酯濃溶液的粘度起什么显著的影响。

此外，在表 2 中所列数据还說明，在測定纖維素酯各种稀溶液粘度时所得之結果，在許多情况下都并不能显示出該纖維素酯之濃溶液所具之特性，尤其是粘度。因而在确定纖維素酯是否适于化学处理时，就必须即測稀溶液之粘度，又測濃溶液的粘度。

近年来的研究結果使我們又得到棉纖維素与木纖維素在性質方面一个极重要之不同点。棉纖維素酯与木纖維素酯在碱性介質中經同样之条件酯化后，两者之溶解度却极不相同（具同一酯化度时）。此現象当然还需做进一步的研究，但显然，这是因为两者之結構不同，和大分子的化学成分不一样，因而使两者之大分子之間鍵的强度不同。

由于从各种含纖維素之植物中所得之纖維素在大分子的化学成分上各有不同，因此近年来曾提出<sup>[12]</sup>在纖維素化学中应加入一新的概念——“純纖維素”。此名称所指的是凡纖維素，其大分子的单元鏈节仅是无水氧六圓葡萄糖者始称为“純纖維素”。根据此論点克·梅耶尔曾指出，由各种植物中所得之纖維素，在大分子中除含有葡萄糖酐以外，总是含有一部分他种单元鏈节。

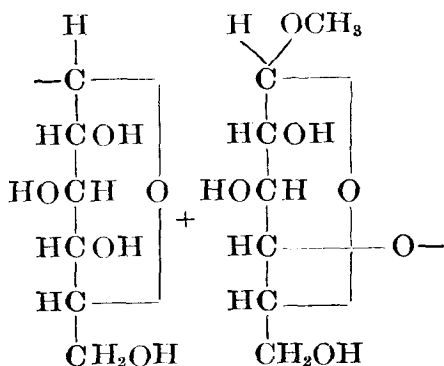
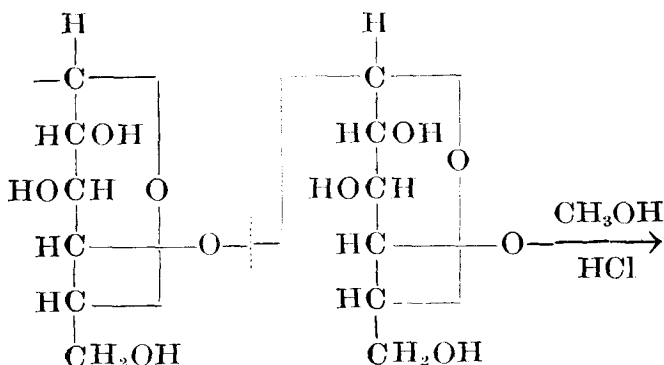
所得数据同时还証实了过去所作之如下結論<sup>[2]</sup>，即由各种不同植物中所得之纖維素，在大分子的化学成分上也并不完全一样。随着各种植物在生物化学合成方面各

有其特殊条件，因而由各种植物中所得之纖維素不仅在大分子中的葡萄糖酐和其他单糖的比例数有显著的不同，同时在結構上也各不相同，相应地在許多工业方面的主要性質上也各有不同。因此不同来源的纖維素物質，甚至是同一来源的，但在不同条件下（例如不同成熟度之棉纖維，由同一树木不同部位所得之纖維素）所得之纖維素物質显然在大分子的化学成分上是不完全相同的，相应地在一系列的性質上也都有差別。

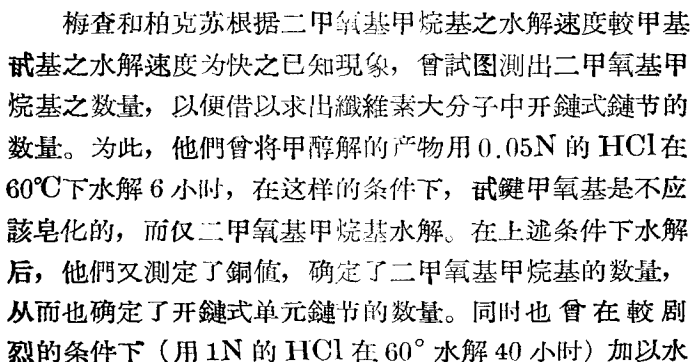
在纖維素大分子中的氧六圓葡萄糖基之間是否存在着与纖維素大分子間主要鍵型的  $\beta$ -甙鍵 1~4 不同的其他鍵型和結構的問題如果能加以闡明，則对于以后更深一步和更清楚地認識纖維素結構有着不小的意义。

近年来各研究者（赫斯和斯特耶尔<sup>[13]</sup>，柏克苏<sup>[14]</sup>，斯特列皮赫也夫<sup>[15]</sup>）基于各种前提曾提出一个論点：在纖維素大分子中存在着一定数量不是环状而是开鏈式的单元鍵节，因而也就存在着一定数量在受各种化学作用时呈現出不夠牢固的半縮醛鍵 1~5，而相邻大分子的单元鍵节間則正借此种鍵而相互連結（即在大分子之間存在着化学鍵）。这种論点我們在過去曾做了詳細的敘述<sup>[16]</sup>，因此在本文中需要指出的，仅仅是在近年来为了証实这种有价值的并在原理上完全有可能性的論点所进行的試驗。在 1949 年曾公布了梅查和柏克苏的研究著作<sup>[17]</sup>。他們为了証实在纖維素大分子中存在着一定数量的开鏈式单元鍵起见，曾將纖維素用氯化氫在甲醇中的饱和溶液在 0° 时加以醇解。这和水解之过程相同，即当纖維素的 (cn) 值降至 250 以后，纖維素的甲醇解就急遽減緩。研究者認為这种現象是因为在甲醇解过程的第一阶段相邻两分子开鏈式

单元鏈节間較弱的 1~5 鍵发生断裂。当大分子环状单元鏈节間的 1~4 甞鍵断裂时，在大分子端部的第一个碳原子上就生成一个甲氧基



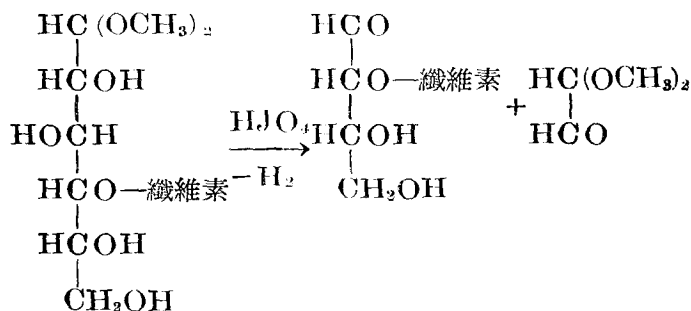
当 1~5 鍵断裂时，在第一个碳原子上就出现了两个甲氧基，即形成二甲氧基甲烷基



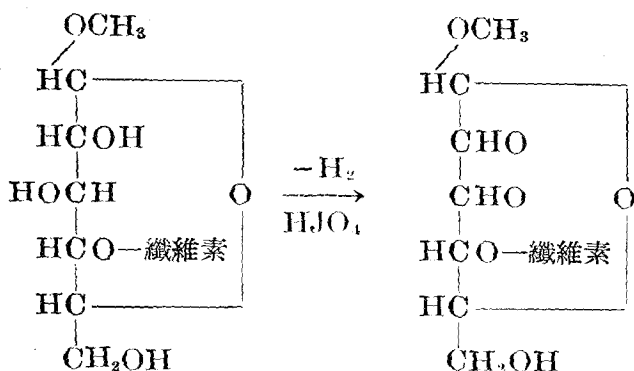
解，此时二甲氧基甲烷基及甲基貳基都产生皂化，因而得到位于甲醇解的大分子端部的醛基总数。经过计算得知，开链式的单元链节数量在天然棉纖維素大分子中为0.16%，而在分子量較低的水化纖維素（粘液絲）大分子中約为1%。

虽然对研究者的研究方法或是結論方面〔18〕都还存在着一系列的異議，但該研究工作仍不失为試驗証实大分子中存在有开链式单元链节的創举而引人注意。

此研究工作〔18〕在公布以后，又出現了里維斯的研究报告〔19〕，該报告中推翻了柏克苏的基本論点。为了証明甲醇解产物中是否存在二甲氧基甲烷基，里維斯用高碘酸氧化該种产物。当有二甲氧基甲烷基存在，和在大分子端部之单元链节中不存在内部氧桥时，氧化反应如下式进行



所生成之乙二醛的不对称二甲基縮醛在以后处理时，应能用水洗去。如果在大分子端部的单元链节中含有甲基貳基且本身为环状結構，則用高碘酸氧化时，应有如下之反应：



且低分子水溶性产物亦不会生成。因此，如果在用高碘酸氧化以后，甲醇解产物中所含甲氧基未生变化，则甲醇解的反应应如第二式进行。

經实验証实，所含之甲氧基在氧化后并未变化，因此里維斯認為，在甲醇解产物中并不含有二甲氧基甲基，从而柏克苏的結論不与事实相符。当然这种結論也并不是无可置疑的。在含有少量开鏈式单元鏈节的情况下，由于用高碘酸氧化后所生成的乙二醛的二甲基縮醛已溶于水；因此甲氧基数量的变化也仅是极微小的，甚至仅在实验的誤差范围之内。为了闡明此原則性的問題，就必须利用新的化学和物理研究方法做进一步的实验性研究。

纖維素大分子中在单元鏈节間，除去 1~4  $\beta$ -甙鍵以外是否还存在其他类型鍵的問題如能闡明，是具有一定意义的。到目前为止，由于缺少具体的方法（化学法或物理法），因此該問題的解决是存在着一定的困难，虽然可能用抗酸性似乎較差的其他类型甙鍵（尤其是 1~3 鍵）的存在来解釋在纖維素大分子中存在有所謂“薄弱环节”。在1953年曾发表一篇著作<sup>[20]</sup>，作者曾试图用半定量法測



定各种多糖物中（尤其是在淀粉和多缩葡萄糖中）所具有的 1~4 和 1~6 键的数量。为此他们利用了乙醚溴解反应（在有乙醚化剂——乙醚溴化物的存在下，用 HBr 作用）。当 1~4 键断裂时，反应的最終产物是具有一定旋光率（ $+17.4^\circ$ ）~（ $+16.2^\circ$ ）的 2, 3, 4, 6-四乙醚葡萄糖甙溴化物。而当 1~6 键断裂时，所得之产物却是具有另一较低之旋光率。这是因为  $\text{HBr} + \text{CH}_3\text{COBr}$  作用于含有 1~6 键的二糖或多糖时，所得到的不是 2, 3, 4, 6-四乙醚葡萄糖甙溴化物，而是一种目前成分不明的产物。多糖（尤其是多缩葡萄糖）分子中如果 1~6 键的数量越多，则多糖物在同样条件下经乙醚溴解以后的旋光率值就越低（见图 1）。

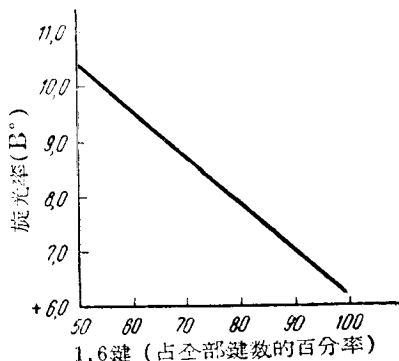


图 1

此现象曾用两个相应的典型物——具 1~4 键的二糖（八乙醚麦芽糖）和具 1~6 键的二糖（八乙醚龙胆二糖和八乙醚- $\beta$ -蜜二糖）作过验证。作者曾用 1~6 键以及 1~4 键的半定量测定法（测定乙醚溴解后所得溶液的旋光率值之大小）来研究胶淀粉和细菌糊精的结构。在此纤维素物质中并未测出是否存在有 1~6 键。在采用此方法时（在具有 1~6 键之化合物乙醚溴解时生成成分不明之产物）虽然所得之结果并不规律，但是此工作仍具有一定之意义，因为这是第一次用化学方法来测定多糖物大分