

纖維素及其伴生物化学

З. А. 罗果文 著
Н. Н. 肖雷金 娜

科学出版社

纖維素及其伴生物化学

З. А. Роговин 著
Н. Н. Шорыгина

中國科學院應用化學研究所
纖維素化學譯校小組譯

科學出版社

1958

纖維素及其伴生物化学

原著者 [苏联] З. А. Роговин 等
翻譯者 中国科学院应用化学研究所
纖維素化学譯校小組
出版者 科 学 出 版 社
北京朝陽門大街117号
北京市書刊出版业营业許可証出字第061号
印刷者 科学出版社上海印刷厂
总經售 新 华 書 店

1958年3月第一版 書号: 1068
1958年3月第一次印刷 字数: 573,000
道: 1—236 开本: 787×1092 1/18
(源) 報: 1—943 印张: 29 2/3 插頁: 3

定价: (10) 道林布面精裝 7.10 元
报纸紙面精裝 5.20 元

原著者的中譯版序言

作为“纖維素及其伴生物的化学”这本书的作者，对该书将以中译本出版特别感到兴趣。

现在，正当中华人民共和国坚定和成功地走上社会主义建设的道路的时候，详细了解在科学和技术各部门的现状、成就以及进一步研究的方向对我们的中国朋友和同志们更有着重大的意义。

在中国所富有的各种天然资源中，植物纖維素材料占着很重要的地位。

只有在详细地了解了关于纖維素及其衍生物的结构和性质的近代概念和用各种化学与物理方法使之朝所需方向变化的可能性的条件下，才有可能从国民经济的观点来适当地和最合理地利用这些资源。

世界各国有许多学者在研究这些复杂的理论上有意义、实际上又很重要的问题，每年都有大量的工作发表。

对广大的热中于这些问题和在与纖維素的分离及其化学加工有关的各工业部门中的科学工作者和工程师们来说，在许多情况下，直接地全部熟悉这些研究工作就有很大的困难。

这就突出地提高了那些企图总结和批判地分析在这个领域中大量的实验工作和理论研究结果的专著的作用。我们也曾在“纖維素及其伴生物的化学”这本书中做了这样的尝试。在这本书里我们希望能以大量的实际材料为基础叙述纖維素及其衍生物和伴生物的结构与性能的近代概念，提出不明白的和尚未解决的问题，并指出在这个领域中进一步研究的途径。由于我们是在1952年结束这本书的编著工作的，当然不可能在这本书中发现最近四年来所发表的许多有意义的研究工作的反映。我们希望这本书对现在已经在这个复杂的、但是饶有兴味并且实际上又很重要的高分子化合物化学这一领域中，从事广泛研究的中国同行们带来一定的益处。

所有关于本书缺点的意见，作者将感激地接受。

З. А. Роговин

Н. Н. Шорыгина

1956年7月于莫斯科

譯 序

Роговин 与 Шорыгина 編著的“纖維素及其伴生物的化学”是現代有关纖維素化学專著中具有很高价值的一本書。作者从大量的实验資料总结了在这一科学領域內各方面的成就，用唯物辯証的方法对以往科学家所作的研究工作和結論加以正确的分析和批判，闡明了纖維素化学上的基本原理，尤其是纖維素大分子結構的現代概念，糾正了过去一些形而上学的观点，使讀者对現代的纖維素化学有一正确的認識，本書作者不仅善于总结过去的科学成就，而且善于提出科学問題，为今后从事这方面的研究工作者指出道路，在分析問題时所运用的观点和方法，也給讀者以很大的启发。至于概念明确，又是本書的另一优点。

纖維素工业在我国虽有悠久的历史，但有关纖維素化学的科学專著，在国内尚少出版，而发展这一門科学，又为目前經濟建設中所迫切需要，誠如作者在中譯本序言中所指出，只有詳細地了解了纖維素及其衍生物的結構与性質，才有可能合理地利用这些資源，這本書为我們提供了这种可能的条件。因此，翻譯這本書是具有实际意义的。

本書翻譯同志系利用业余时间工作，因而在時間上拖延很久。参加翻譯的同志分工如下：第一章欧阳均，第二章刘鑫叶，第三章刘成英，第四章張自成，第五章与第六章謝洪泉，第七章与第八章无机酸酯部分（除黃酸鹽外）張震亞，有机酸酯部分刘克靜，黃酸鹽部分岑翼南，第九章岑翼南，第十章唐学明，第十一章陈东霖。翻譯的同志并相互校閱，此外参加譯本校閱的同志还有張維綱（第一章至第二章，第十章至第十一章），沈文建（第一章至第三章与第九章一部分）。

譯本中所用化学名詞主要系根据 1953 年中国化学会出版的“化学名詞”与 1955 年中国科学院出版的“化学化工術語”二書。

翻譯本書時曾遇到一些疑問，經数次去函向原作者請教，承 Роговин 教授逐一答复，故譯本中有些地方已加修改。

本譯本虽經譯校同志相互校閱修改达七、八次之多，但由于工作同志科学水平与語文修养均不够，錯誤將仍难免，热誠希望讀者、專家随时予以指正。

譯稿第二章与第十一章中部分材料承申宗圻教授与潘瑞熾教授予以校閱，我們深表謝意。

本譯本承原作者惠予序言，特此誌謝。

纖維素化学譯校小組 1956 年 9 月 15 日

原 序

自 1939 年再版发行了 П. П. Шорыгин 院士的遺著“纖維素化学”一書以来, 已經 14 年了。这 14 年来, 在纖維素本身和它在植物細胞壁內的伴生物如木質素、多糖的結構及性質的研究上, 已获得显著而极其重要的結果。在这期間, 肯定了许多新的有意义的事实, 从而导出一系列重要的結論。这些主要由苏联科学家們所得出的結論使得能够按照新的途徑, 較深入而正确地解决纖維素化学中最重要的問題, 这对于闡明纖維素及其衍生物的性質, 以及使它們能够按所需要的方向而改变來說, 都有着重要的意义。

目前还没有一种完善的、为一般所公認的纖維素結構理論, 足以依据来彻底并合理地解釋新的实验事实。这就使得在纖維素及其衍生物化学及工艺学各部門工作的科学工作者和工程师們, 面临着不断发生的許多理論和实际問題, 难以解决。还在 10—15 年以前, 就曾較广泛地流行过一些关于纖維素結構及其轉化过程的学說 (許道丁格, 馬克和迈耶尔)。但是, 由于它們在基本方法論上的錯誤, 以及主要結論不能与近年来所得到的新的实验結果相符合, 它們在目前还不能被大家所公認。

为了进一步有效地解决有关纖維素制备及化学加工中一些最重要的工艺問題, 就必须建立現代的纖維素結構理論和纖維素各轉化过程的正确概念。

这项重大的研究工作开始于 П. П. Шорыгин 的生活后期, 并且为許多在这个領域內工作的苏联化学家及物理学家所繼承下来。

目前, 只能記述現代纖維素結構理論的一般概况。这本书就试图来解决这一个任务, 并且通过对近年来所获得的大量实验資料的批判、分析和綜合, 更从作者多年来在纖維素的化学結構及其物理構造方面研究結果所得出的基本概念出发, 闡述我們近代在纖維素及其伴生物的化学一般問題和个别問題上的知識概况。必須指出, 在纖維素及其衍生物的化学中的一系列的原則性問題, 还不能有一致的解决。为了正确地理解和解釋一系列已經发表, 但又相互矛盾的实验結果, 还需要进一步进行更多的实验及理論性的工作。

因此, 我們認為不仅需要叙述那些在目前已經沒有爭論并为大家一致公認的結論和原理, 而且有必要使广大的研究工作者們对那些尚未在实验上获得充分根据的原理和值得爭論的問題加以注意。这些問題都还需要繼續研究和分析, 不解决这些問題, 就不可能建立完善的、現代的纖維素結構理論, 正确地解釋为数众多的纖維素

轉化过程。

在文章的叙述中,我們力求在基本上保持 П. П. Шорыгин 在他的“纖維素化学”一書中的次序。

我們在編写本書中,得到了 С. Н. Данилов、Н. И. Никитит、А. Б. Пакшвер及其他同志的許多珍貴指示,特此致以謝意。

書中关于纖維素化学的几章(第一章至第九章)是 З. А. Роговин 所写的,木質素化学部分(第十一章)是 Н. Н. Шорыгина 所写的,而有关多糖类化学的一章(第十章)是 А. А. Конкин 写的。

З. Роговин

Н. Шорыгина

З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина
ХИМИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ЕЕ СПУТНИКОВ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1953

內 容 提 要

这是一本关于纖維素及其伴生物的化学的專著。書中敘述关于纖維素的化学、其化学轉化的历程和条件、纖維素及其衍生物的性质近代概念。另有專章討論纖維素最重要的伴生物——多糖与木質素。本書系供在纖維素的制取及化学加工方面——纖維素工业、紡織、造紙、油漆、水解、人造纖維、塑料等工业——工作的科学工作者和工程師、技術員用。本書对有关專业的研究生和高年級学生亦有裨益。

目 录

原著者的中譯版序言	xi
譯序	xii
原序	xiii
第一章 纖維素的結構	1
1. 纖維素大分子的結構	3
2. 纖維素的分子量	15
測定纖維素分子量的化学方法(端基含量的測定)	15
測定纖維素分子量的物理化学方法	19
纖維素及其酯醚类的多分散性	29
3. 纖維素大分子的形狀	34
4. 纖維素大分子之間鍵的性質	37
鍵的各种类型	37
纖維素纖維中大分子及其环节的定向度	42
5. 纖維素制品的結構变体	47
6. 纖維素的平衡态	57
7. 現代的纖維素結構概念	64
参考文献	67
第二章 天然纖維素	72
1. 棉纖維素	72
棉纖維組成在生長过程中的变化	72
棉纖維形态的非均一性	79
棉纖維的精制方法	84
2. 木材的纖維素	88
木材的構造	88
木材的組成	95
从木材中分离纖維素的方法	100
3. 紙漿品質的測定方法	106
4. 动物与細菌纖維素	108
5. 人造纖維素纖維	108
参考文献	111

第三章 碱溶液与鹽溶液对纖維素的作用	114
1. 碱金属氢氧化物的作用	115
碱纖維素的形成	115
碱纖維素的組成	119
各种因素对碱纖維素的生成与組成的影响	123
碱纖維素的結構变体	127
纖維素的溶脹与溶解	127
2. 氨的作用	134
3. 碱金属的作用	135
4. 銅氨液(銅氨氢氧化物)的作用	137
纖維素銅氨化合物的組成	138
纖維素在銅氨溶液內的溶解度	147
纖維素銅氨溶液的性質	148
銅氨人造纖維的生产	149
5. 鹽类溶液的作用	150
参考文献	151
第四章 纖維素的裂構方法	153
1. 热裂構	154
2. 机械裂構	158
3. 光化学裂構	161
参考文献	165
第五章 纖維素的水解	166
1. 研究纖維素水解过程的方法, 測定水解速度	167
2. 纖維素水解过程的基本規律	172
3. 纖維素水解产物的組成及性質	183
4. 纖維素水解的方法	190
用濃无机酸水解	190
用稀酸水解	192
非水介質中纖維素的裂構	193
无水无机酸的作用	195
参考文献	196
第六章 纖維素的氧化	198
1. 选择性氧化	200

伯醇基的氧化·····	201
仲醇基的氧化·····	207
2. 氧化纖維素制品中羰基及羧基含量的测定方法·····	212
羰基含量的测定·····	212
羧基含量的测定·····	214
3. 氧化过程中纖維素分子量的降低·····	220
4. 氧化纖維素制品的性质·····	222
5. 纖維素氧化的方法·····	225
参考文献·····	233
第七章 纖維素酯、醚化反应的基本规律·····	235
1. 纖維素酯、醚化反应的特点·····	235
2. 在單相介質中的酯、醚化·····	236
3. 在多相介質中的酯、醚化·····	237
4. 纖維素的伯羟基和仲羟基在酯、醚化过程中的区别·····	241
5. 在纖維素酯、醚制品中羟基和酯、醚基位置的测定法·····	241
参考文献·····	246
第八章 纖維素的酯类·····	248
A. 无机酸和纖維素的酯类·····	248
1. 纖維素的硫酸酯类·····	248
2. 纖維素的硝酸酯类(硝酸纖維素、硝化纖維素)·····	251
纖維素硝化过程的特点·····	253
纖維素硝化的方法·····	254
用硝酸硝化·····	254
用多元混合物硝化·····	256
用硝酸和硫酸的混合物硝化·····	258
硝化混合物的組成·····	258
硝化的時間·····	260
硝化的溫度·····	261
液比·····	261
原纖維素的性質·····	261
硝化过程的理論·····	262
硝酸纖維素的安定处理·····	264
硝酸纖維素的主要性質·····	266
酯化度·····	266

分子量和多分散性·····	267
在各種溶劑中的溶解度·····	268
溶液的黏度·····	269
硝酸纖維素的穩定性·····	270
吸濕性和比重·····	271
硝酸纖維素的脫硝·····	271
3. 纖維素的磷酸酯類·····	272
4. 纖維素黃酸鹽·····	272
纖維素黃酸鹽的組成·····	275
纖維素黃酸鹽的性質·····	283
纖維素黃酸鹽製備條件·····	287
纖維素黃酸鹽溶液的性質·····	289
5. 纖維素有機酸酯·····	292
1. 纖維素羧酸酯·····	295
2. 纖維素醋酸酯(醋酸纖維素)·····	296
纖維素乙酰化過程的基本規律·····	297
纖維素的乙酰化方法·····	299
伯醋酸酯與仲醋酸酯·····	305
醋酸纖維素的製備·····	308
纖維素的預先溶脹·····	308
乙酰化時間·····	310
乙酰化溫度·····	310
液比·····	310
伯醋酸纖維素的皂化·····	311
醋酸纖維素的沉淀·····	311
醋酸纖維素的性質·····	311
3. 纖維素丙酸酯及丁酸酯·····	313
4. 纖維素的高級脂肪酸酯·····	314
5. 纖維素的二元脂肪酸酯·····	314
6. 纖維素芳香酸酯·····	316
苯甲酸酯·····	316
苯二甲酸酯·····	316
纖維素有機磺酸酯·····	317
7. 纖維素混合酯·····	318

参考文献	321
第九章 纖維素醚类	325
1. 纖維素醚类形成的基本規律	325
2. 纖維素醚的性質	329
3. 纖維素与脂肪族醇的醚类	334
甲基纖維素	334
乙基纖維素	338
丙基纖維素	340
丁基纖維素	341
高級脂肪族醇的醚类	341
丙烯基纖維素	342
乙烯基醚	342
羥乙基醚	343
丙三醇醚(甘油醚)	345
混合醚	346
4. 纖維素与芳香族醇的醚	347
苯甲基醚	347
纖維素三苯甲基醚	350
5. 含羧基的纖維素醚类	352
6. 纖維素亞甲基醚	353
7. 纖維素与有机硅化合物所成的醚	355
参考文献	355
第十章 多糖(Полиозы)	358
1. 多糖的分类	358
2. 多糖結構的測定	364
基环的組成	366
环間的鍵型和基环的結構	366
基环間的鍵形	371
大分子的分子量与形狀	371
3. 均一的多糖	372
由單糖殘基所組成的多糖	372
多縮戊糖	372
多縮己糖	379

多縮甘露糖·····	379
多縮葡萄糖·····	382
多縮果糖·····	385
多縮半乳糖·····	386
由局部酯化的單糖殘基所組成的多糖·····	387
多縮糖醛酸·····	390
4. 混雜的多糖·····	393
由二種不同的單糖殘基所組成的多糖·····	393
多縮戊糖·····	393
多縮戊糖-多縮己糖·····	393
多縮己糖·····	395
由各種單糖和糖醛酸殘基所組成的多糖·····	396
樹膠·····	397
植物黏液·····	401
參考文獻·····	403
第十一章 木質素·····	406
1. 木質素的定性反應·····	406
2. 從木材中分離木質素·····	409
以溶解碳水化合物為基礎的方法·····	409
以溶解木質素為基礎的方法·····	411
從木材中分離木質素的其他方法·····	415
3. 植物材料中木質素的定量·····	416
直接法測定木質素·····	416
間接法測定木質素·····	417
4. 木質素的物理及物理化學性質·····	418
5. 木質素的化學組成及特性官能團·····	421
元素組成·····	421
甲氧基·····	421
羥基·····	421
羰基·····	423
二氧亞甲基·····	424
雙鍵·····	425
6. 木質素的化學變化·····	427
硝化·····	427

•	
卤化.....	429
氯化.....	432
还原.....	437
氢化.....	437
干餾.....	441
无机酸的作用.....	442
碱熔.....	443
醇解.....	444
液态氨中碱金属的作用.....	447
亞硫酸鹽化.....	448
汞化.....	455
与氧化乙烯的反应.....	455
与苯甲醛的反应.....	455
与酚的反应.....	456
7. 木質素的結構.....	457
8. 木質化植物組織中木質素的作用.....	467
9. 植物中木質素的形成.....	469
10. 木質素与木材中碳水化合物組分的結合.....	479
参考文献.....	481
譯者附录.....	488
索引.....	491

第一章

纖維素的結構

在國民經濟各部門中合理利用纖維素，以制备具有所需性質的產品，與纖維素結構基本問題的闡明和纖維素材料性質的詳細研究有着直接的关系。这首先与那些以纖維素的化学加工为基础的工业部門（如制备清漆、膜片、人造纖維、无煙火药等等）以及紡織、造紙等工业有关。由于对纖維素結構概念的認識不同，所以在决定纖維素化学加工过程的最合适条件上，以及在决定用以使成品的物理化学性質和机械性質按預期要求改变而采取的方法上所得出的結論也各个不同。这也就是为什么無論过去或今天一直都有許多科学家在致力于纖維素結構这一問題的研究。

在研究这些具有最重要的科学与实用意义的原則性問題上，我国的化学家曾作出了巨大的貢獻。

远在 40—45 年以前，当时纖維素的系統研究刚开始，俄罗斯的化学家們便进行了很多研究，在分子化学这一部門的各个方面奠定了基础。在这一时期所进行的研究中，必須指出的是 А. В. Сапожников^[1]（纖維素硝化过程的研究）和 А. М. Настюков^[2]（纖維素氧化过程的研究和纖維素与苯作用时所形成的纖維素新衍生物的制备）的工作。

Сапожников 第一个实现了硝酸纖維素的分級，他指出硝酸纖維素在化学上是不均一的，各个級分無論就分子量或者就酯化度来看都是不相同的。这个結論以后又在許多科学家的工作中得到証实，并且被应用于纖維素其他的酯醚。

上世紀九十年代末叶，曾流行过纖維素分子量不大的說法，可是在火药业方面工作的俄国学者們（Сапожников, Киснемский等）則強調指出，纖維素具有大分子量，并且用这來說明纖維素材料所以具有种种优越特性的原因^[3]。直到这些工作发表 25—30 年以后，纖維素的高分子量的概念才得到了广泛的傳播，到今天它已是众所公認的了。

Д. И. Менделеев^[4] 也研究过纖維素化学。如所周知，Менделеев 曾由他所制得的能完全溶于醇-醚混合物中的新型高酯化的纖維素硝酸酯，研究出一种新的无煙火药[所謂弱火药棉火药(пироколлодийный порох)]。

偉大的十月社会主义革命以后，尤其是在国家工业化的这些年代里，纖維素化学

的研究工作在苏联得到了广泛的发展。苏联化学家的工作大大地扩充并深化了現有的对纖維素結構与性質方面的概念,为今后的研究指出了新的、进步的途徑。在纖維素化学与物理的基本理論問題和工业問題的研究上,苏联科学家們已建立了并正建立着自己的学派和方向。

其他国家在纖維素化学和物理方面也进行着很多科学工作。但是当时在这門科学中曾占显著地位的主要学派和方向,現在都已丧失了它們的地位而失去了进步的意义。

15—20 年以前,关于纖維素結構的基本概念曾流行过三种学說^[5]。

1. Hess 学說 根据 Hess 的学說,纖維素的分子量不大,而它的特性是由于天然纖維素纖維的形态結構。这个学說因为方法論上的不正确,受到了許多科学家特别是 Шорыгин^[6] 的批評。現在 Hess 学說已完全失去它的作用,留下的仅是历史性的意义而已。

2. Staudinger 学說 根据这个学說,纖維素大分子是一种僵硬狀的杆棒,而纖維素和它的衍生物的全部性質仅决定于一个因素——纖維素的分子量。正如許多科学家,特别是 С. М. Липатов^[7] 所指出的,这个学說的特点是用片面的机械的态度来研究纖維素的結構,在纖維素化学发展的現阶段,不可能認為是有充分根据和正确的。

至于 Staudinger 工作中的大量实际資料現在已得到新的、更加正确的解釋。

3. Mark 与 Meyer 学說 这个学說是以纖維素的膠束 (мицеллы) 結構的概念为根据,亦即在纖維素中存在实际界面的膠束。

当这些概念的錯誤弄清楚之后,Mark 与 Meyer 的学說也就基本上失去了意义。

因之,現在还没有一个統一、完善的而又为一般所公認的、关于纖維素的結構,足以解釋近年来所获得的大量新的,有时又是互相矛盾的实验数据。

現代的纖維素結構理論應該建筑在另一种在方法論上比上述这些理論所据以建立的更为正确的基础上,它應該深入而全面地包括能影响纖維素結構和性質的全部因素 (詳細見 64 頁)。这样的理論應該是以高分子化合物的化学和物理的現代概念为基础,并应考虑到在这一部門中的最新成就。

目前仅能拟定纖維素結構現代理論的一些根本原則。它們主要是根据近年来苏联学者所进行的一些工作,这些研究工作將在本章适当部分分別叙述。

現代纖維素的結構理論必須能解答下列諸主要問題:

1. 纖維素大分子的結構: