

C 30 - 20 ②

硝化纖維素

蘇聯技術科學博士

A. II. 扎柯申柯夫教授 著



國防工業出版社

硝 化 纖 維 素

蘇聯技術科學博士

A. II. 扎柯申柯夫教授 著

王 義 劉俊峯

李 慶生 林 根 尚全德 譯



國防工業出版社

內容介紹

本書為硝化纖維素生產中的化學問題及化學工藝原理問題方面的專門著作。

作者認為硝化纖維素的化學問題和化學工藝問題的闡述，應以研究有關纖維素結構與性質為基礎，所以以較多篇幅在第一章中詳細闡明了纖維素的結構與性質，在第二章中說明了天然纖維素中的非纖維素成分與雜質。第三章與第四章分別敘述了棉纖維素與木纖維素的製取過程。第五章專門討論硝化纖維素，主要是關於硝化纖維素的各種理化性質。最後，第六章硝化纖維素的製造，除描述製造方法而外，更着重地探討了硝化過程中各種因素對硝化纖維素的作用問題。

本書特點是較完整而系統地述明硝化纖維素生產領域中的各種基本理論問題，引證了蘇聯及各國學者們大量的研究資料，並加以正確的評定。

本書可供有關硝化纖維素工業（軍用與民用）研究、製造的工程技術人員參考，同時也可作為高等專門學校有關課程的教材。

А. И. ЗАКОЩИКОВ
НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗА
ГОСУДАРСТВЕННОЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
МОСКВА 1950

本書係根據蘇聯國防工業出版社
一九五〇年俄文版譯出

硝化纖維素

[蘇] А. И. 扎柯申柯大教授 著

王 義、劉俊舉、喬全德 譯

李寧生、顧林根、

李寧生、顧林根 校閱

蔣繼孝、王 義 復校

李兆麟 最後校閱

*

國防工業出版社 出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第 074 號
旅大日報印刷廠印刷 新華書店發行

*

850 × 1168 耗 3/32 · 133 1/4 印張 · 362,000 字

一九五六年六月第一版

一九五六年六月大連第一次印刷

印數：1—4,500 冊 定價：(10)2.50 元

序 言

目前有關研究硝化纖維素化學和工藝的書籍不多。但在一些定期出刊的文獻中曾刊載有大量的實驗著作，研究的是纖維素及其衍生物的化學和工藝中的各種問題，這就使得有可能對這些問題加以試驗性的概括。這裡確定纖維素化學和工藝與硝化纖維素化學和工藝各個問題之間應有的關係一點，具有特殊的意義。因此作者將纖維素的化學和工藝提到了顯著的地位。

編輯本書時，作者廣泛採用了期刊，特別是俄國的期刊。在發展纖維素與硝化纖維素化學和工藝中，我國學者的作用是巨大的，並且這種作用還在不斷地增長。特別是高聚合物方面的研究，近 20—25 年來在蘇聯得到了特別蓬勃的發展。

但就在從前，俄國科學界一些最著名的代表對於纖維素及其衍生物的研究也十分注意。偉大的俄國學者 A. И. 門得烈耶夫早在 1891—1895 年就在硝化纖維素和無煙藥的研究方面做了許多工作，並且奠定了這種研究的基礎，這對於在俄國以及全世界新起的火藥業有着巨大的意義。門得烈耶夫為建立火藥工業奠定了理論基礎，發明了皮羅膠棉的製造；皮羅膠棉就是一種能全部溶解於醇醚溶劑中的硝化纖維素，最初在俄國，而後是在美國開始用它製造發射藥。門得烈耶夫的這樣一些發明，例如，把硝化纖維素生產中最危險的一道工序——乾燥換成了酒精脫水，在世界各工廠中都得到了普遍應用。與門得烈耶夫同時代的其他一些俄國學者——A. B. 薩包日尼柯夫、H. A. 高魯必茨基、Г. 吉斯涅姆斯基等人的著作都有巨大的意義。

本書適用於科學研究機關和工業部門中的專家，也適用於高等學校的大學生和研究生。

作者謹對 З. А. 羅果紋、Д. И. 屠瑪爾金、P. A 馬拉霍夫幾位致以衷心的謝意，感謝他們擔負了本書的校閱工作。

目 錄

第一章 纖 維 素

1. 纖維素的天然來源	1
2. 纖維素分子原基的結構	3
3. 分子的端基	5
4. 纖維素結構的各種理論	7
5. 纖維素結構的理論概念和植物纖維的真實構造	12
6. 纖維素結構的最新見解	16
7. 纖維素表面性質。纖維內表面	18
8. 各種液體對纖維素的濕潤性	18
9. 纖維素的光學性質，雙折射	21
10. 纖維素及其衍生物的 X 光研究	22
11. 纖維素及其衍生物的同質多晶現象	24
12. 纖維素的類型	24
13. 纖維素及其衍生物的反應類型	26
14. 纖維素中“較堅固”及“欠堅固”的鍵	27
15. 纖維素分子中羥基的反應能力	30
16. 纖維素的羧基	32
17. 纖維素的反應能力	33
18. 纖維素的吸附性質	35
19. 纖維素的膨潤。有限和無限膨潤	42
20. 纖維素的溶解度	50
21. 纖維素及其衍生物溶液的粘度	54
22. 纖維素及其衍生物的不一致性	59
23. 纖維素及其衍生物分子量的測定	64
24. 酸對纖維素的作用	66
25. 氧化劑對纖維素的作用	76
26. 光對纖維素的作用	87
27. 熱對纖維素的作用	88

28. 機械作用下纖維素的變化	90
29. 纖維素及其衍生物的機械性質	95

第二章 天然纖維中非纖維素成分

1. 半纖維素	111
2. 果膠	117
3. 木質素	120
4. 鞣質	134
5. 天然染料	137
6. 能為有機溶劑抽取出的物質	139
7. 含氮物	143
8. 礦物質	147

第三章 棉纖維素

1. 清棉工廠和榨油工廠的原棉加工	156
2. 短花分類	160
3. 棉纖維結構	160
4. 棉纖維的成長	165
5. 棉纖維的化學成分	173
6. 棉纖維素製取過程	179
1) 棉纖維的蒸煮	182
2) 棉纖維素漂白	191
3) 活性漂白	206

第四章 木纖維素

1. 概論	217
2. 木纖維素的纖維結構	226
3. 亞硫酸鹽纖維素	233
1) 纖維素的蒸煮	233
2) 亞硫酸鹽纖維素漂白	240
4. 硫酸鹽纖維素的製造	247
1) 硫酸鹽纖維素的蒸煮	247
2) 硫酸鹽纖維素漂白	251
5. 木纖維素精製	253

1) 亞硫酸鹽纖維素精製	257
(1) 熱法精製	257
(1) 冷法精製	264
2) 硫酸鹽纖維素精製	266
6. 適於硝化用木纖維素形狀的製取	267
1) 薄紙狀木纖維素的製造	271
2) 棉絨狀(扁帶狀)硝化用木纖維素的製取	275
3) 硝化用木纖維素紙板的製造	279
7) 製造纖維素的新操作法	281

第五章 硝化纖維素

1. 基本概念	285
2. 硝化纖維素分類	288
3. 各種硝化纖維素的用途	292
4. 硝化纖維素與纖維素的區別	294
5. 硝化纖維素的光學性質	296
6. 硝化纖維素的吸附性質	297
7. 硝化纖維素的溶解	300
8. 硝化纖維素溶液的粘度	307
9. 硝化纖維素的不均勻性	314
10. 酸液對硝化纖維素的作用	316
11. 氧化劑對硝化纖維素的作用	318
12. 鹼對硝化纖維素的作用	318
13. 還原劑對硝化纖維素的作用	319
14. 光對硝化纖維素的作用	320
15. 硝化纖維素的熱安定性	321
16. 硝化纖維素的細斷	326

第六章 硝化纖維素的製造

1. 製造硝化纖維素的硝酸硝化法	333
2. 製造硝化纖維素的硝酸混酸硝化法	336
3. 纖維素硝化過程的可逆性	340
4. 硝化纖維素所吸附的混酸和廢酸成分	342

5. 原混酸中水含量對纖維素硝化過程的影響	346
6. 原混酸中硫酸和硝酸含量間比例的影響	349
7. 原混酸中硝酸含量的影響	354
8. 薩包日尼科夫的混酸理論	356
9. 法爾梅爾混酸理論	364
10. 混酸與被硝化纖維素相互作用的硝化過程	366
11. 最高硝化度硝化纖維素的製造	369
12. 硝化時混酸對纖維素中雜質以及纖維素的影響	370
13. 硝化時纖維素聚合度的變化	371
14. 溫度對纖維素硝化的影響	375
15. 硝化過程的速度	377
16. 混酸量與纖維素量比例(硝化係數)的影響	382
17. 混酸中所含氮氧化物對纖維素硝化的影響	383
18. 纖維素的質量和形狀對硝化反應的影響	385
19. 纖維素的其他硝化法	390
1) 用硝酸酐硝化	390
2) 用二氧化氮與硫酸的混合物進行硝化	391
3) 用硝酸與磷酸或磷酸酐的混合物進行硝化	392
4) 用硝酸與有機溶劑的混合物進行硝化	395
5) 將硝化生成物同時溶解在反應介質中進行硝化	396
20. 硝化纖維素的安定度	397
21. 製造硝化纖維素的操作過程	410
1) 硝化前纖維素的準備工作	410
2) 混酸的配製	410
3) 纖維素的硝化方法	410
(1) 湯姆遜硝化法	411
(2) 離心硝化法	412
(3) 硝化機硝化法	413
(4) 新硝化法的研究	415
4) 硝化纖維素的安定處理	418
5) 弱棉粘度的降低	424
6) 硝化纖維素的驅水	425

第 一 章

纖 維 素

1. 纖維素的天然來源

纖維素——植物界中最廣泛的材料之一——是植物的主要組成部份。

製取纖維素的最寶貴材料為棉纖維，其中含純纖維素達 92~93%。在各種木材中纖維素含量則少得多——45~50%，其餘部份則由木質素、多縮戊醣、多縮己醣、礦物鹽等組成。

甚至在同一類型的植物材料中，纖維素的成分與含量也會有很大差別。例如，棉纖維的成分隨其成熟度（表 1）的不同而有顯著差別 [1. 2]*

表 1

不同成熟度天然棉纖維的化學成分 (%)

成 分	不同成熟度的棉纖維樣品		
	I	II	III
纖維素	93.9	77.9	46.2
多縮戊醣	1.02	1.51	2.94
蛋白質	0.87	3.44	5.87
脂肪和蠟	0.63	2.36	4.47
水溶物	2.30	9.60	40.80
灰份	1.12	3.09	4.30

* 凡書中括號〔 〕內的數字均係每章末所附文獻的排列序號。—譯者

表 2 中所列資料為松木、樅木和樺木的成分 [3]。木材的特性乃是其中含有大量的木質素及多縮戊糖，由於這些物質難於除去，故採用化學處理法以便由木材中取得纖維素。

表 2

各種木材的化學成分 (%)

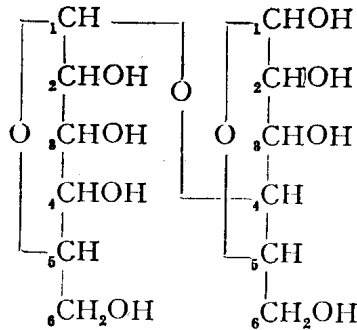
成 分	松 木	樅 木	樺 木
纖維素	52.1	55.0	53.4
多縮戊糖	11.2	11.2	25.0
木質素	27.2	29.6	17.3
熱水可溶物	2.1	1.6	1.0
硫醚和酒精抽取物	3.6	0.8	0.9
1% NaOH 溶液可溶物	1.0	0.4	5.0
灰份	0.23	0.39	0.22

在沒有足夠棉花和木材以製得適於化學處理的纖維素的國家中，常使用禾稻、玉米桿、西班牙草、甘蔗桿等。而對於這些原料的加工已經研究出了並採用着一些特殊的方法。此類原料中最廣泛採用的是稞麥稻 [4. 5]。但是這種纖維素不適合於化學處理。它的纖維太少而化學成分極不相同，並在漂白狀態下含有多縮戊糖和多量灰份（大部份呈矽化合物，達 25%）。所以通常用硫酸鹽法製取的禾稻纖維素，不經漂白者用於製造劣質包裝紙，如經漂白者則用作製造書寫紙的紙漿成分。用特殊方法可以由禾稻中製得適於化學處理的纖維素。

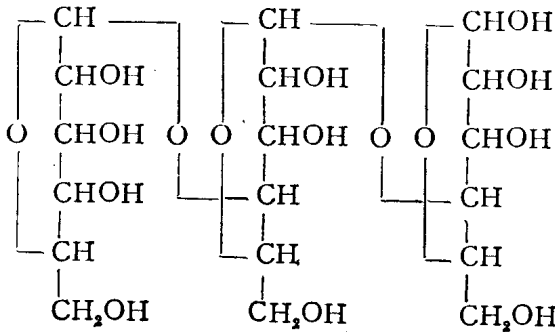
由不同材料所製得的纖維素價值亦不同。由於纖維的長度和結構以及雜質的含量不同，纖維素的質量亦有所差異。例如，不論是處理得如何潔淨的棉纖維素，總還是含有約 0.5% 的多縮戊糖和 0.03~0.06% 的灰份。而經最仔細清除掉雜質後的木纖維素中，多縮戊糖的含量僅可降低至 2~2.5%。

2. 這時葡萄糖所有的五個羥基都能參加反應，例如，能生成醚和脂，但由纖維素的每一個葡萄糖基上僅能够取代三個羥基，而纖維素的分子即由這些葡萄糖基所組成。這就說明在生成纖維素時，每一個葡萄糖基上要消耗兩個羥基。

3. 在緩和的水解條件下，不僅能得到葡萄糖，並能得到較為複雜的碳水化合物——纖維式糖、纖維叁糖及其他，這些物質由兩個、三個和更多數量的葡萄糖基所構成：



纖維式糖



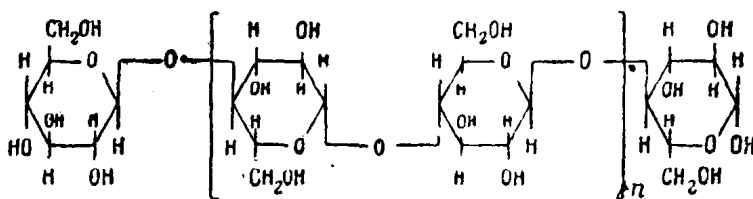
纖維叁糖

當纖維素水解時，纖維式糖的得率可達到纖維素重量的40%。纖維式糖、纖維叁糖和與它們相似的複雜化合物（寡糖）的結構，可以說明纖維素分子中的葡萄糖基之間是如何結合着。按照同一原理由大量葡萄糖基彼此結合而成的複雜纖維素分子，

隨其水解條件不同，能够分解為原葡萄糖基而生成最後生成物葡萄糖，或者是發生分解而仍保持分子的較大組成部份，其中每一個部份上有兩個、三個或更多數目的葡萄糖基彼此結合，如同在原來纖維素中的結合一樣。

4. 爲了說明葡萄糖分子中那一些碳原子參加葡萄糖基之間結合鍵的形成，可將纖維素甲基化，也就是將纖維素中所有的羥基用甲氧基取代。將所得甲基纖維素再行水解，於是其分子即分裂為葡萄糖基，但是並不裂出甲氧基。因此就能將所有甲氧基固定於它們原來在纖維素分子中所處的位置上。所以得到了 2, 3, 6-三甲基葡萄糖，此即說明在甲基纖維素分子中葡萄糖結合的情況與纖維式糖分子中的結合是一樣的（一個葡萄糖基的第一個碳原子與另外一個葡萄糖基的第四個碳原子結合在一起）。

纖維素分子結構可用以下結構式表示：



根據近代的觀念來說，纖維素是一種高聚合物，其分子是由大量的葡萄糖基所組成，並以同一形式彼此結合着。

纖維素分子從前常稱為主價鍵，這是由於所有葡萄糖基能以一般的化學親合力順鏈的長度結合起來，這時如它們要在纖維軸綫橫斷方向彼此結合，那祇有用范得華爾力，也就是用剩餘的親合力才可以實現。

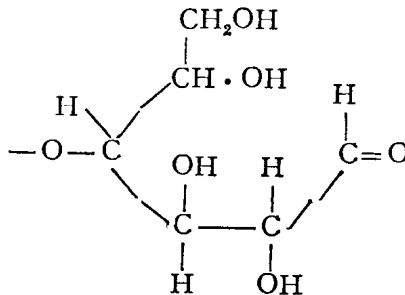
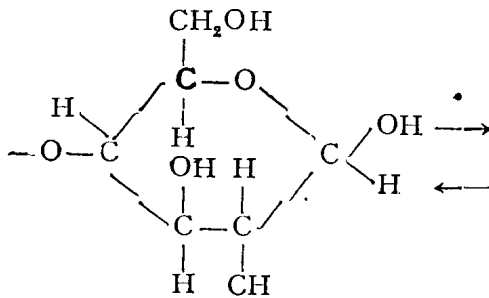
3. 分子的端基

由任一數目葡萄糖基所組成的纖維素大分子，除了兩端以外皆具有同一成分 ($C_6H_{10}O_5$) 的環。此種“中間”基中的每一個皆有三個羥基，這些羥基能變化，例如，能形成醚和酯。因為纖維素

分子是由大量的葡萄糖基所組成，所以中間基的性質可以表明纖維素的性質。

結構式右端所示的端基 $C_6H_{11}O_5$ 有四個羥基。爲了顯現這樣的基，可將纖維素轉化爲三甲基纖維素，此種纖維素再經水解後可得到三甲基葡萄糖和微量的四甲基葡萄糖。有人提出過根據四甲基葡萄糖的得率來測定纖維素分子量，這種方法遇到了許多異議，它們的根據是在處理時可能形成新的端基。但是對於具有較高分子量的纖維素來說，這種方法直到現在還有一定的意義，並且所得的結果與其他方法所得的結果相似 [6. 7]。

在以下結構式左邊所示 $C_6H_{12}O_6$ 的端基中有成隱沒狀態的醛基。若加入能還原的物質，則這種基會像游離醛基一樣發生反應。



纖維素分子中有醛基可以用還原許多物質的反應而鑑定，並且醛基本身氧化成羧基。

4. 纖維素結構的各種理論

最早曾企圖像確定簡單的有機化合物結構那樣來確定纖維素的結構，那時認為纖維素的分子量不大，且其結構並不複雜，可以用簡單的結構式表明。但所有這些企圖結果都徒勞無益，因為未曾估計到纖維素是一種高聚合物的這種特殊性質。植物學家聶蓋里（1858年）早期的著作有過一定的意義，他研究了澱粉、植物纖維和其他物質對偏光的關係，並提出了所謂微晶體理論。根據這種理論對於具有膠體特性的纖維素和其它物質，就提出了隱晶結構。在偏光中研究時，這些物質顯出雙折射的現象。聶蓋里認為它們是由微晶體所組成，這種微晶體是最微小而在顯微鏡下看不見的各向異性的結晶微粒，互不相連地存在於固體纖維中，並當纖維膨潤和溶解時，其大小和結構不加變化而變為溶液。

用X光研究纖維素證實了它的晶體結構，後來積累的大量實驗材料引起了一系列纖維素結構理論的創立，今將這些理論敘述如下。

微分子理論 按照這種理論 [8]，認為纖維素具有不大的分子量並且是由葡萄糖酐基所組成，而這些基則以締合方式彼此結合在一起（主要是靠羥基的剩餘親合力）。其它一些研究者也敘述過類似的見解，這些理論與纖維素許多實驗研究資料不大相符。

纖維在工業上的重要性質（強度、膨潤率及其他）常利用纖維的形態形質在這一方面所起的特殊作用這種概念來解釋 [8. 9. 10]。這個概念認為，所有纖維被相互長合並起着天然纖維支幹作用的“外膜”組織所貫穿。纖維素則充滿在“外膜”組織內所有的空隙中，成爲一種填充物。那時纖維在工業上的一切重要性能，主要就是用上述的外膜組織來解釋。雖然纖維形態結構問題的意義依然存在，並且這方面的工作仍在繼續，但纖維形態結構的理論在現時却只有歷史價值。

微晶體理論 關於纖維素分子是由大量葡萄糖基所構成的這一假定，是在 1926 年由斯朋斯列爾首次提出。更早一些，在

1925年卡茨曾談過，纖維素分子的實際大小要較晶苞*的大小大的多。晶苞的存在可用X光研究加以確證〔11〕。1928年邁耶爾和馬爾柯曾創立了高聚合物結構的微晶體理論。按照這個理論，纖維素具有晶體結構，晶體晶苞的是單斜晶系的平行六面體，其大小為 $8.3 \times 10.3 \times 7.9 \text{ \AA}$ ， β 角等於 84° 其體積為 6.8×10^{-22}

立方公分，由四個葡萄糖基所組成，這些基像螺旋綫一樣順纖維素長度排列着。相鄰的葡萄糖基

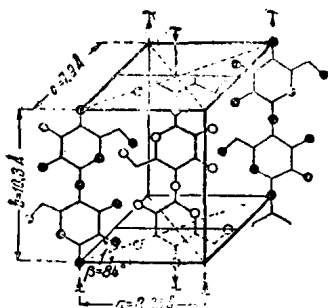


圖 1 纖維素的晶苞（根據邁耶爾的研究）

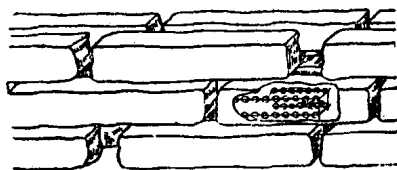


圖 2 纖維素微晶體結構

彼此相對成 80° 角，因此相當於一個纖維式糖基的兩個葡萄糖基每經過 10.3\AA 不斷地重覆着。圖 1 所示即為纖維素分子中這種纖維素基的結構。

纖維素微晶體的直徑約為 50\AA ，其長度不小於 600\AA ，這相當於在微晶體的長度上有不少於 100 個葡萄糖基存在。

葡萄糖基是靠主要的化學親合力結合成鏈，而鏈與鏈則藉剩餘親合力彼此結合成為鏈束——微晶體，它們是實際存在於固體纖維中而佔有一定空間的有限組織（見圖 2）。每個微晶體中有 40—60 個纖維素主價鏈，而每一個鏈由 30—60 個葡萄糖基所組成。在保持纖維結構的情況下，纖維素的變化可以引起鏈的化學變化，但是這些鏈仍然留在微晶體的組成內。當溶解纖維時微晶體即變為溶液，在這裡它們會發生變化，例如，解離成主價鏈，或者相反地會與其他微晶體結合在一起而形成較大的聚合體。

按照這一理論，纖維素結構可用如下化學式表示：

* 有些書中叫作單位晶格——譯者

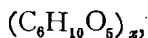


式中 x ——聚合係數，表示結合成主價鏈的葡萄糖基數目。
 y ——締合係數，表示由多少主價鏈形成纖維素的微晶體。

雖然這種理論長期爲人所公認，但馬爾柯和邁耶爾的學說還是不能解釋一系列的現象。例如，在固體纖維中用來結合微晶體的力的問題依然是完全不清楚。膨潤時引起膨潤的藥劑浸入微晶體間的空隙中並使微晶體分離，而纖維却仍能保持原有結構的這種事實也很難解釋〔12〕。許多研究者作出一種假定，說微晶體間的結合是藉助特殊“粘合”物質而構成，但是這種假定並不能將這一問題解釋清楚。

在對馬爾柯和邁耶爾理論的批評方面，蘇聯研究者——邵雷金，羅果紋，卡爾金等人的著作有着重大的意義。

大分子理論 此理論是基於很多實驗材料所得出。根據此理論，認爲纖維素的大分子（與主價鏈具同樣意義）就是纖維素結構（在固體狀態或在溶液中）的唯一單元。這一理論否認了微晶體是由主價鏈組成的真實有限組織而存在於固體纖維或溶液中。纖維素結構式可用如下化學式簡單表示：



式中 x ——聚合係數或聚合度，表示纖維素分子由多少葡萄糖單基物所構成。

纖維素不是由大小完全一樣的大分子所組成，而是由不同聚合度的分子混合組成。這種不同聚合度的分子同系物類似於有機化學中的同系物，故稱爲聚合同系物。纖維素大分子可以轉變成另外一種物質（例如，形成醚和酯）。在一定條件下這些變化能够在纖維素聚合度不改變的情況下完成。原來的物質和生成的物質在此情況下是等聚合度物質。研究纖維素及其他高聚合物的等聚合變化，可以得出這些物質在結構方面的重要結論。

按照這個理論，纖維素大分子的大小遠較微晶體理論中的要