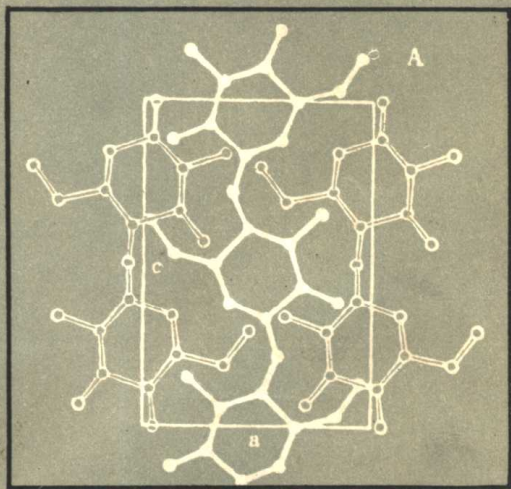


化学知识丛书 8

纤维素化学基础

刘仁庆 编著



科学出版社

纤维素化学基础

刘仁庆 编著

科学出版社

1985

内 容 简 介

纤维素是自然界广泛存在的一种天然高分子化合物，它在国民经济中有很大的实际用途。本书分五章，简明地概述了纤维素的基本化学知识；分别介绍了纤维素的存、伴生成分，结构以及化学的、物理化学的性质；纤维素的利用价值；最后讨论了纤维素化学研究的新动向。从而让读者对纤维素化学有一个系统的、清晰的概念。

本书适合于轻工、化工、纺织等行业的中初级科技人员和有关院校的师生，以及中等文化水平的读者阅读、参考。

纤维 素 化 学 基 础

刘仁庆 编 著

责任编辑 王玉生 姚平录

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985 年 9 月 第 一 版 开本：787×1092 1/32

1985 年 9 月 第 一 次 印 刷 印张：8 5/8 插页：1

印数：0001—3,600 字数：198,000

统一书号：13031·2990

本社书号：3886·13-4

定价：1.65 元

《化学知识丛书》编委会
(第二届 1984 年 5 月)

主 编	张青莲			
副主编	袁翰青	王 夔	赵匡华	
编 委	黄耀曾	程有庆	顾学民	金松寿
	阎长泰	曾云鹗	胡善浦	凌永乐
	王祖陶	陈荣三	谢高阳	季鸿昆
	郭正谊	孟乃昌	王荣顺	吕云阳
	王一川	周正宇	白广美	梁述尧
	蒋挺大	任定成	王玉生	

目 录

第一章 纤维素概论	(1)
I 纤维素的存在	(1)
从纤维谈起(1) 植物纤维细胞壁(5) 超微结构(9) 纤维素种 种(13)	
II 纤维素的伴生成分	(16)
木素(16) 半纤维素(25) 抽出物(28) 矿物质(37)	
III 纤维素的生成	(37)
细胞器与形成层(37) 光合作用(39) 用不完的资源(42)	
第二章 纤维素的结构	(63)
I 纤维素的分子结构	(63)
名称的由来(63) 实验结果(63) 化学结构式(66) 构型和构 象(71) 分子量与聚合度(74) 测定分子量的方法(78) 分级(94)	
II 纤维素的超分子结构	(101)
结构概念(101) X射线法的基本原理(102) 纤维素纤维的X射线衍 射图(110) 纤维素结晶结构模型(113) 纤维素织态结构模型(124) 纤维素折迭链结构模型(128) 无定形结构学说(132) 纤维素聚集态 的其他模型(138) 超分子结构的指标测定(141)	
第三章 纤维素的性质	(149)
I 纤维素的物理性质	(149)
比重(149) 比热(150) 比表面积(151) 折光性(151) 导电性(152)	
II 纤维素的物理化学性质	(153)
吸着与滞后现象(153) 纤维素纤维表面的 ζ -电位(158) 纤维素的溶 解与溶剂(159)	
III 纤维素的降解作用及性质	(163)

纤维素的酸性水解(163) 纤维素的碱性降解(176) 纤维素的氧化裂解(179) 纤维素的光化学裂解(183) 纤维素的热裂解(185) 纤维素的微生物分解(187)

第四章 纤维素的利用(190)

I 纤维素纤维(190)

纺织工业(190) 制浆造纸(192) 深度水解(197) 文物保护(199)
能源开发(201) 环境治理(202)

II 纤维素酯(203)

纤维素硝酸酯(203) 纤维素醋酸酯(216) 纤维素黄酸酯(228)

III 纤维素醚(239)

甲基纤维素(239) 乙基纤维素(241) 羧甲基纤维素(244)

第五章 纤维素化学进展(246)

I 纤维素的改性(246)

接枝共聚(246) 等离子体改(251) 功能化纤维素(252)

II 纤维素酶(259)

纤维素酶及其作用(259) 纤维素酶的制法(263) 纤维素酶的应用(265)

III 纤维素的人工合成(268)

纤维素的体内合成(268) 纤维素的体外合成(270) 展望(272)

第一章 纤维素概论

I 纤维素的的存在

从纤维谈起

平时我们所说的纤维,如棉、毛、丝、麻等,皆为细长柔韧的物质,这是大家都晓得的。实际上纤维的种类很多,其中有天然存在的植物纤维、动物纤维和矿物纤维;还有人工制成的化学纤维(粘胶纤维与合成纤维)、玻璃纤维和金属纤维等等。这些纤维的化学成分各不相同,性质和用途自然也有差别。而植物纤维是由纤维素组成的。那么,纤维素是什么东西呀?它与纤维究竟有什么关系呢?

纤维与纤维素虽仅是一字之差,但却是两个不同的概念。前者表示物质的微小形状,而后者则表示物质的化学成分。纤维的一般概念可以理解成:凡是用肉眼难以直接测量(不借助工具和仪器),其长度比宽度大几十倍、几百倍以上的固形物质。而纤维素则是植物纤维的主要化学成分之一,它跟淀粉、糖类同属于碳水化合物。因此,又可以把植物纤维称之为纤维素纤维。

植物纤维有着跟别的纤维不同的特性。这点从下述简单实验可以看出:当植物纤维如棉、麻纤维一接触火焰就会迅速燃烧,最后剩下少许粉状的白灰,没有臭味。动物纤维如羊

毛、蚕丝着火时出现缩卷现象，同时伴有烧焦臭味(蛋白质分解放出了氨、胺化物、硫化物等)，灰烬为膨胀易碎的黑色颗粒。化学纤维则特别容易着火。众所周知，矿物纤维如石棉还有玻璃丝和金属丝是不会燃烧的。

所谓植物纤维，具体地说就是植物体内的一种细而长的细胞。从宏观上看一根纤维等于一个死细胞；从微观上看植物纤维的层次结构就十分复杂了。

大家知道，自然界的植物是由细胞构成的，或者反过来说植物细胞是组成植物的基本单位。由于细胞在植物体内所占的位置、机能和生理作用不同，随着生长、发育和分化，它们的形状也变得多种多样，这是植物细胞发生数量增加和体积变化的结果。

细胞数量的增加是通过分裂作用进行的。植物体内的分生组织是具有分裂能力的细胞群，呈球状或袋状。其内含有细胞质和细胞核，细胞核周围有色素体，这些原生质体的主要成分是蛋白质。植物吸收养料发生生长涉及两个过程：细胞分裂和细胞伸长。细胞分裂仅见于分布在根、茎尖端以及叶芽和花芽等处的分生组织。草本植物的分生区在叶与根之间接近地面处；谷类植物的分生组织在茎部的每一个结节，叶片从那里长出。当分生细胞分裂时，在遗传物质的复制以及两个子细胞核的分离之后，形成了横亘细胞的新的隔壁。开始，细胞质中出现一串分散的小泡，随后这些小泡很快发生融合，从而形成新的隔壁，把细胞一分为二。细胞分裂是植物生长所必需的，但它不能直接增加植物的体积，因为每一个子细胞的

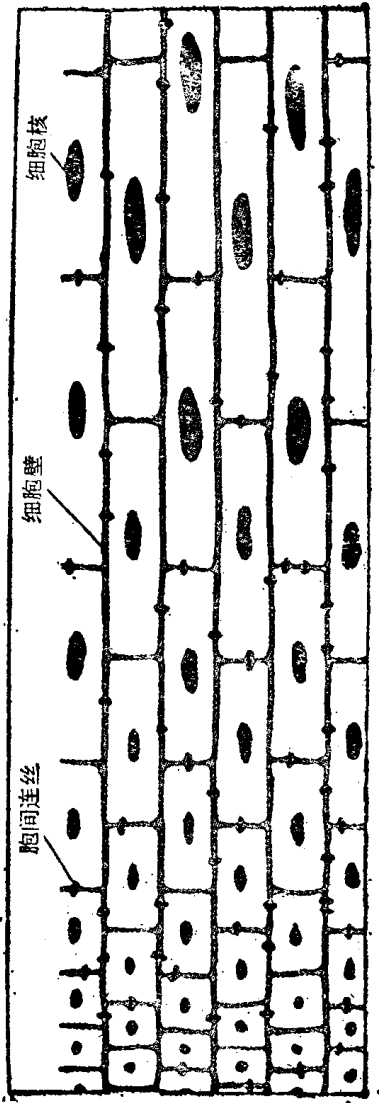


图1 植物细胞的生长示意

体积只有母细胞的一半。植物体大小的真正的增加完全是由于子细胞扩大的结果。据研究，细胞分裂后新形成的细胞可以不断地伸长，甚至达到原细胞长度的100倍。在生长中的植物组织例如根尖的纵切面中，可以看到离分生区越远，细胞越长越老(图1)。

但是，生长中植物细胞的扩展，乃是一种线状型的生长。每当出现新的隔壁(即细胞壁)时，隔一定的距离就有称为胞间连丝的结构穿过，把相邻细胞的细胞质沟通起来。同时，细胞壁也把各个相邻的细胞分隔开来，并形成连续的网络。正是由于细胞壁的限制，才使细胞的扩展局限于单一的轴上，从而决定了细胞的形状和生长速率。

在细胞生长期间，它的形状是不固定的，包裹着细胞的细胞壁比较薄，处于这个发育阶段的细胞壁称为初生壁。直到细胞成熟，细胞壁才开始变厚，必然有新的物质加入。可是细胞壁中的平均化学成分却不会因细胞伸长而改变。这时的细胞壁称为次生壁。从初生壁转变为次生壁的分化过程尚不甚了解。上述新的物质有果胶、木素，最主要的化学成分还是纤维素的沉积。

一般分生的细胞有两大类：一类是仍然具有分生能力的原生细胞；另一类是衍生细胞，或者说是成熟细胞，它们都具有适应于细胞的特殊功能的、特征性的次生壁，因而不再能够进行分生活动，故有人把它叫做永久(组织)细胞。在光学显微镜下则可以观察到不同形态的永久细胞(俗称死细胞)。换句话说，一根纤维就是一个死细胞。

衍生细胞分生、成熟的过程也是细胞内原生质体和细胞壁发生变化的过程。细胞形态随细胞的不同功能而异，例如纤维细胞由于它在植物体中起支撑作用，互相挤簇，彼此紧靠，从而长成细长状。为了保持细胞自身的强度，细胞壁层多次加厚。细胞壁包围在构成细胞本身界限的质膜的外面。细胞壁容许形形色色的分子自由通过，而质膜对于分子的透过却具有选择性，它可以把某些可溶性分子和离子集中在细胞之内。结果，水由于渗透作用而扩散入质膜，提高了细胞的内压力，因而使质膜对细胞壁产生膨胀压。质膜是有弹性的，然而若是没有细胞壁的约束，它就会胀裂。控制植物生长和细胞生长的就是这种渗透压。

然而，这种渗透压在细胞成熟后会渐渐衰减。细胞质中含有的水份，通常称为液泡，其中含有糖类、无机盐和有机酸等。细胞老化成熟，细胞质急骤下降，并变成凝胶附着于细胞的内壁上；而细胞核从中心挤向细胞壁；细胞质完全消失，液泡殆尽，干后成为纤维的细胞腔。于是，纤维细胞即形成了。

由此可知，植物纤维对于某种植物说来，实际上是一种多层次的细胞壁实体。在细胞壁上平均化的主要化学成分就是纤维素。

植物纤维细胞壁

植物纤维是植物体内各种细胞(如薄壁细胞、石细胞等)的“大哥”。如上所说，一根(植物)纤维就是一个厚壁细胞，故植物纤维即是纤维细胞的同义语。

植物细胞都具有细胞壁，这是它与动物细胞最明显的区别。植物体中各种成熟细胞都具有一定的尺寸和大小，这与细胞壁(尤其是次生壁)有着密切的关系。因为细胞壁的结构,对于植物组织中的吸收、蒸发、运输、分泌等作用,以及赋予植物体的机械强度和抵抗能力,都会产生重大的影响。

如果把植物纤维细胞放大，看上去它好象是一个细长形的“圆筒”，中间空心

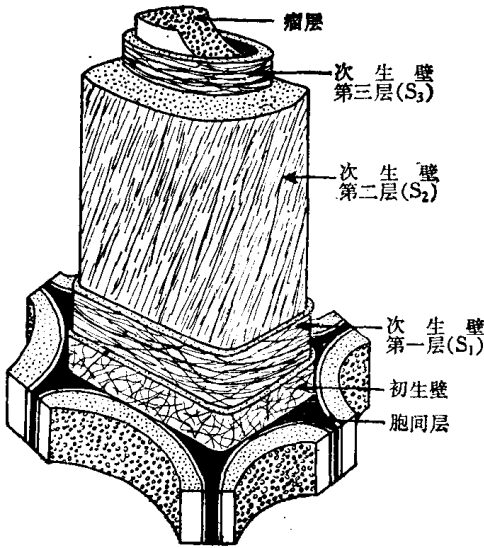


图2 植物细胞壁层次结构示意图

(叫做胞腔)，两端呈纺锤状。而胞腔的外边是一层层的细胞壁，代表着纤维的本体。这种多层次的细胞壁的结构又如何呢？

在电子显微镜下，剖析一根纤维的细胞壁之后，发现它是由许多薄层迭合起来的。

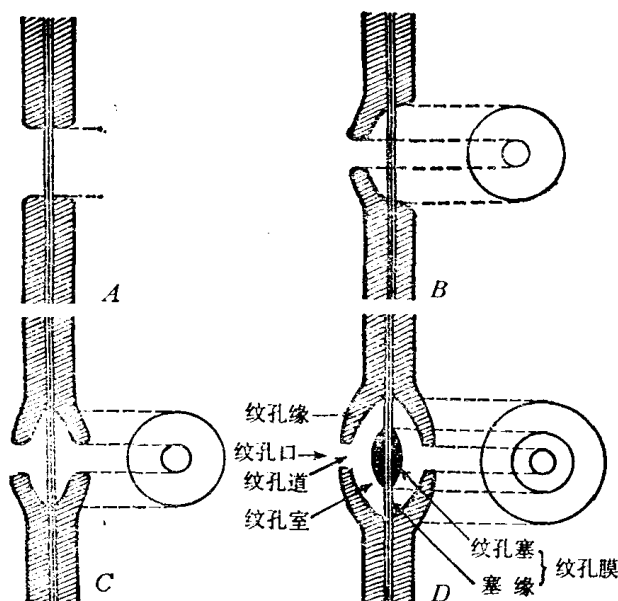
最外边是初生壁；在初生壁里面又形成了新壁，这层新壁较厚，被称为次生壁。次生壁至少又可分为三层，分别叫做外层(或第一层)、中层(或第二层)、内层(或第三层)。在向内又有一层叫三生层，靠近胞腔还有一层瘤层，等等(图2)。

在初生壁之外，即两个相邻细胞之间，那一部分区域叫做胞间层(或过渡层、中层)。由于在光学显微镜的“视野”里，很

难把初生壁和毗邻的胞间层分别开来，所以又有人把它通称为复合胞间层。

在细胞生长过程中，初生壁的厚度和表面积不断增大，在壁上的某些“地区”为保持薄壁状发生伸缩而下陷，这些地区被叫做初生纹孔场，或原纹孔。在活细胞中，初生纹孔场的明显特征是具有许多胞间连丝，以连接相邻细胞的原生质体。

当次生壁在初生壁内表面沉积的时候，有的在原来的初生纹孔场上面断开；有的则完全覆盖了初生纹孔场的地区。于是没有覆盖的地区便留下一个或多个凹穴，这种凹穴便叫做纹孔(图3)。



A. 单纹孔对； B. 半具缘纹孔对； C-D. 具缘纹孔对。

图3 纹孔类型图解

纹孔是植物细胞之间的通道, 因为通过纹孔把水分、养料以及通过叶绿素进行光合作用后的产物, 不间断地输送到需要的部位。所以纹孔总是在毗邻的两个细胞壁上成对地出现, 换句话说, 一个细胞上的一个纹孔总是和另一个细胞上的一个纹孔对应地排列着, 这就是所谓的纹孔对。

纹孔的形状、大小和排列方式是多种多样的。它依照植物的品种和细胞的类别不同而不同。但是, 在同一种植物的同类细胞中, 它的形式往往又是固定的。因此, 又可以根据纹孔的特征来鉴别植物的品种和细胞的类别。

纹孔由纹孔腔和纹孔膜等组成。纹孔腔为细胞壁上的空缺部分, 而纹孔膜则是一对纹孔之间的隔膜, 由两个细胞的初生壁与胞间层组合而成。纹孔膜具有若干小孔, 能够透过空气、水分和养料等。

一般把纹孔分为两类, 即单纹孔和具缘纹孔。单纹孔是指纹孔膜上面没有次生壁沉积, 纹孔腔为等径的圆柱体, 这种纹孔多见于薄壁组织细胞。若在纹孔腔上方, 次生壁形成拱形的纹孔缘, 被称为具缘纹孔, 它常存在于管胞和导管分子中。

在具缘纹孔的纹孔腔内, 有一部分虚悬的次生壁, 这就叫纹孔缘。而纹孔膜的中央部分特厚, 被称为纹孔托。纹孔腔又分为纹孔室和纹孔道。纹孔道向着纹孔室的开口, 称为纹孔外口; 连着细胞腔的叫做纹孔内口。通常, 外口与内口在形状和大小上都不完全一样。

细胞壁上具缘纹孔的形状和排列方式很不相同。有的呈

环纹形；有的呈螺旋形；有的呈网纹形；有的呈孔纹形。至于纹孔排列则主要是梯形的、对列的和互列的，等等。

在植物细胞中，还存在有一种由一个具缘纹孔和一个单纹孔组成的纹孔对，被称为半具缘纹孔。它是介乎于具缘纹孔和单纹孔之间的一种特别纹孔。

纹孔的作用在于：沟通两个以至更多的相邻细胞腔之间的孔道，便于传递输送养分物质和水份。由于每一个细胞壁上的纹孔数量很多，故它的影响是不可忽视的。

超微结构

在电子显微镜的“视野”里，不仅发现了细胞壁的层次性（即由初生壁、次生壁等组成），而且也了解了它的螺旋结构，并进一步指明了细胞壁的“层”，实际上是由微纤丝等构成的。

习惯上常把在电子显微镜下所见到的形象结构叫做超微结构，或者亚微观结构，或者简化为超结构。

植物纤维的超微结构是一个十分复杂而有趣的课题，深入研究它，则有助于揭示大自然的奥秘，回答工业生产上出现故障的原因，从而能够提高人们对科学规律的认识。

由于采用的原料、研究者、方法和技术手段有差异，因此测量出来的细胞壁各层厚度的尺寸也不一样。例如，棉纤维的表面被蜡、脂肪和果胶质等所包蔽。其细胞间的胞间层不明显。经测定，初生壁厚为0.1—0.2微米，约占整个纤维壁厚的5%；次生壁外层厚为0.1微米；次生壁中层为4微米，占86%。又如，对赤松（针叶木）管胞的各层厚度测定的结果是：

初生壁厚 0.06 微米，占整个管胞壁厚的 2.4%；次生壁外层为 0.31 微米，占 21.6%；次生壁中层 19.3 微米，占 78.1%；次生壁内层 0.17 微米，占 6.9%。再如，山毛榉(阔叶木)的木纤维细胞各层经测定其初生壁厚 0.07 微米，占整个木纤维的 1.0%，次生壁外层为 0.51 微米，占 10%；次生壁中层为 4.32 微米，占 87%；次生壁内层为 0.10 微米，占 2%，等等。这些“壁”和“层”是由什么东西组合而成的呢？

根据现代超微结构的观点，在上述各层中都缠绕着许多纤丝(fibril)，由这些象绕毛线球似的“绒毛”状物，组成了细胞壁。纤丝又叫细纤维，也有人叫它原纤，名称不同，意思一样。由于多年来植物界、纺织界和造纸界较熟悉纤丝，故沿用此名。纤丝是由若干根微纤丝(Microfibril)聚集而成的。顺便说一下，微纤丝又名微细纤维或微纤，它是由许多纤维素分子聚合而成的“线状物”。有人认为，微纤丝中还可分出原纤丝(Elementary fibril)，或者叫原细纤维、基元原纤等。

如此说来，岂不是纤维素在细胞壁中“满盘皆是”？不见得。虽然，纤丝是纤维的形态结构单位(或者说是基本单位)，但它也许只是把纤维素分子与纤维细胞壁层次联系起来的“纽带”。简单点说，原料(木材)的纤维是由细胞壁组成，细胞壁则是以纤丝为主体缠绕而成，纤丝的缠绕有密有疏，并且按一定的角度呈不同的螺旋状，纤丝是由微纤丝聚集组成。微纤丝是宽度为 10—30 纳米、长度为 30—200 纳米的“线状物”它又是由许多原纤丝[又叫毫微纤丝(Nano-fibril)]接连而成的。原纤丝(长度 3—30 纳米)的构成是纤维素分子链。纤

纤维素分子链中有一部分是以“结晶格子”(微晶长 3 纳米)形式存在的,纤维素的最基本物质是葡萄糖。

那么,纤丝或微纤丝在细胞壁上是怎样分布的?是不是乱七八糟胡缠一通,没有规律可循?不是,恰恰相反,它们的缠绕方向(又叫取向性)大体上有:平行排列; S 形排列和 Z 形排列。换言之,即纤丝与假想的纤维中心轴呈相互垂直、左手螺旋和右手螺旋的取向状态。人们把微纤丝与纤维中心轴之间的夹角 θ 称为螺旋角或纤丝角,这就是所谓的纤维螺旋结构。

以天然植物纤维为例,其各层的缠绕方向和螺旋角的大小如下:

(1) P 层:外表面的微纤丝缠绕方向具有高度的独立性;内表面则呈近乎于平行排列,彼此形成疏松的网状, θ 角小,无法精确测出。

(2) S_1 层:在桦木和松木中,纤丝成交叉螺旋,即一层 S 形排列,一层 Z 形排列,呈明显地斜格形,具有 4—6 个薄层。其螺旋角的大小约为 45—50°。

(3) S_2 层:即次生壁中层,由 30—150 个薄层组成,是细胞壁的主要部分。这一层中的纤丝缠绕方向基本上是 Z 形排列,其螺旋角的大小能反映纤维强度的高低。换句话说,纤丝角大,强度低;纤丝角小,强度高。据研究,棉花的螺旋角约为 45°;鱼鳞松和落叶松的夹角(螺旋角)约为 30—40°。红松的夹角为 9.6—20°;马尾松的夹角是 10—11°;桦木和云杉的夹角很小,只有 2—5°。因此,纤丝大部分是紧密而又平行地排