

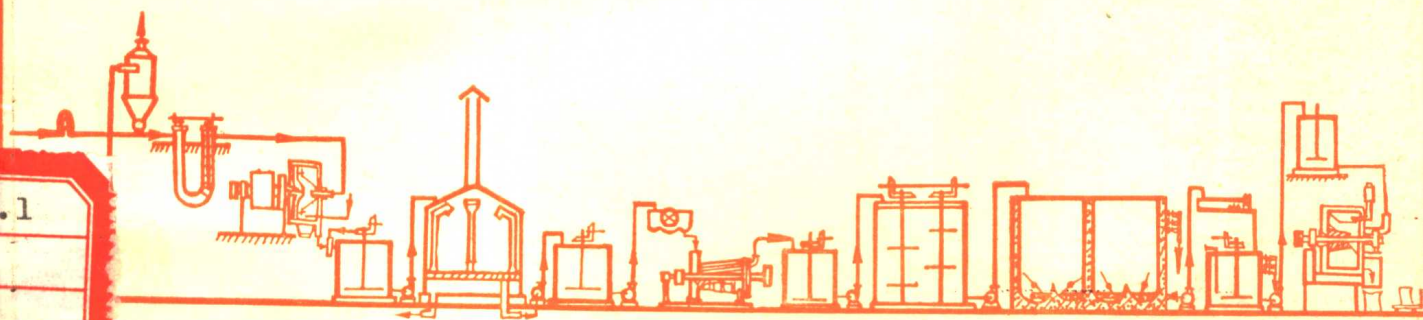
硝化纤维素化学工艺学

硝化纤维素

化学工艺学

厉宝瑄 白文英 王继勋 编著

TQ346.1



国防工业出版社

硝化纤维素化学工艺学

厉宝瑄 白文英 王继勋 编著

国防工业出版社

内 容 简 介

本书较系统与全面地论述硝化纤维素化学、物理化学与工艺基本原理,全书共分八章。第一章至第三章为纤维素的结构、性质与棉纤维的精制工艺;第四章至第七章为纤维素与硝酸进行酯化反应的基本原理,硝化纤维素的性质以及棉纤维的酯化工艺;第八章为硝化纤维素安定处理的原理及工艺。

本书为高等院校火药专业的教科书;亦可供有关此专业的工程技术、科研人员工作中参考。

硝化纤维素化学工艺学

厉宝琮 白文英 王继勋 编著

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张11¹/₈ 256千字

1982年12月第一版 1982年12月第一次印刷 印数:0,001—1,800册

统一书号:15034·2476 定价:1.20元

序 言

硝化纤维素 (NITROCELLULOSE), 又称为纤维素硝酸酯 (CELLULOSE NITRATE), 它是纤维素与硝酸进行酯化反应的产物。在以棉纤维素做为原料时, 该酯化产物俗称为硝化棉。

硝化纤维素是天然高聚物——纤维素的衍生物, 它具有高聚物的一系列特性, 因而被用于制造各种胶片、塑料、清漆和喷漆等。硝化纤维素具有燃烧爆炸性, 所以也是制造火药的重要原料。

随着合成高聚物的发展, 硝化纤维素在制造胶片、塑料、喷漆等方面的用量已有所减少。然而, 硝化纤维素所具有的某些特性却未能被其它高聚物所全部取代。关于硝化纤维素膜片, 它具有记载高能粒子通过后的径迹 (Track) 的这一特性, 是当前硝化纤维素应用中的一个重要分支。它将日益地、大量地应用于各个科学领域及工程领域中去。因此, 对硝化纤维素的工艺理论, 物理化学性质及其改性等的研究具有不可忽视的实际价值。

硝化纤维素自1833年勃瑞根奈特 (Braconnot) 发现之后, 至今已有百余年的历史。但是, 人们对它的认识尚未达到理性的、定量的和微观结构的程度, 基本上还处于描述性的、定性的及宏观结构的水平。为了符合化学发展的趋势: 从描述性向推理性过渡, 从宏观结构理论深入到微观结构理论。因此, 本书在内容的取舍上, 不是完全按照研究的成熟程度来取舍, 而是考虑到当前化学发展的趋势。尽管本书有许多内容还欠成熟, 在实践中还未能直接应用, 但是, 它的方向是符合当前化学发展趋势的, 对学生的学习与启发思路是有收益的。另外, 在内容的介绍上也兼顾到各种学派的观点, 这样做有利于本学科的发展。

最后应指出, 由于硝化纤维素是一高聚物, 因此其发展必然与高聚物学科的发展密切相关。在结构方面, 将随高聚物的链构象和超分子结构的研究而获得进一步的确定。化学性质, 将随量子化学的发展而获得理论基础。硝化纤维素的溶解及溶液性质, 将随着大分子在溶液中的构象研究及高聚物中的热力学研究而获得理性认识及定量规律。纤维素的多相化学反应动力学, 将由高聚物的非均相反应机理的研究而获得深入认识。以上所述相互关系, 在学习本课程中是不可忽视的。

本书由厉宝瑄同志主编, 其中第一章至第三章由白文英同志编写。第四章至第七章由厉宝瑄同志编写。第八章由王继勋同志编写。全书由廖奕尔同志审校, 在此表示感谢。

限于编者水平, 书中不妥和错误之处在所难免, 恳请读者给予批评指正。

编 者

目 录

第一章 纤维素的结构..... 1	§ 2 硝化纤维素的光学性质.....86
§ 1 纤维素的分子结构..... 1	§ 3 硝化纤维素对光的吸收.....87
§ 2 天然纤维素纤维的形态结构..... 8	§ 4 硝化纤维素的分子量与粘度.....88
第二章 纤维素的性质.....11	§ 5 硝化纤维素的热分解.....101
§ 1 纤维素的物理性质.....11	§ 6 硝化纤维素的爆炸性质.....109
§ 2 纤维素的化学反应特征.....12	§ 7 硝化纤维素的物理常数.....113
§ 3 纤维素与各种试剂的作用.....13	§ 8 各类试剂对硝化纤维素的作用.....116
§ 4 纤维素在某些物理作用下的降解.....23	§ 9 硝化纤维素的光化分解.....118
第三章 棉纤维和木纤维的精制.....24	§ 10 硝化纤维素的凝胶与交联.....120
§ 1 棉纤维的精制.....24	第六章 硝化纤维素的溶解.....122
§ 2 木纤维的精制.....41	§ 1 膨润、塑化与溶解.....122
第四章 纤维素与硝酸的酯化反应.....43	§ 2 硝化纤维素对溶剂的吸附.....123
§ 1 纤维素酯化的工艺流程.....43	§ 3 硝化纤维素的溶剂化.....130
§ 2 硝化纤维素的分类.....44	§ 4 硝化纤维素的溶剂.....132
§ 3 在硝酸蒸气中的酯化.....46	§ 5 溶解热力学与动力学.....136
§ 4 纤维素对硝酸的吸附及化合物的生成.....48	第七章 纤维素酯化工艺.....142
§ 5 在硝酸中的酯化.....50	§ 1 精制棉的酯化.....142
§ 6 多元酯化剂的选择.....52	§ 2 硝化纤维素与酯化酸的分离.....147
§ 7 硝硫混酸的酯化.....53	§ 3 精制棉的二次烘干与配酸.....150
§ 8 混酸组成与含氮量.....56	第八章 硝化纤维素的安定处理.....153
§ 9 有效酯化剂的分子类型.....59	§ 1 安定处理的意义.....153
§ 10 宏观多相反应动力学.....62	§ 2 硝化纤维素不安定的原因.....153
§ 11 纤维素的多相酯化.....64	§ 3 硝化纤维素中各种杂质的产生和除去.....154
§ 12 混酸与纤维素的相互作用.....68	§ 4 硝化纤维素在安定处理过程中的物理化学变化.....156
§ 13 纤维素酯化的可逆性.....70	§ 5 安定处理方法.....158
§ 14 酯化与脱硝过程.....73	§ 6 硝化纤维素的混同及后处理.....166
§ 15 酯化平衡.....75	§ 7 废水中硝化纤维素的回收.....171
§ 16 酯化热效应.....77	§ 8 硝化纤维素车间的废水处理.....172
§ 17 硝酸的吸附.....78	参考文献.....173
第五章 硝化纤维素的性质..... 82	
§ 1 硝化纤维素的结构.....82	

第一章 纤维素的结构

纤维素结构是纤维素性质的内在因素。因此，为了更合理地利用纤维素制备各种产品，研究与学习纤维素结构对于深刻理解与掌握其所具备的性质以便正确地制定加工工艺条件有着极其重要的意义。为此，长期以来，纤维素结构的研究一直是人们重视的一个课题。

纤维素的结构研究工作主要包括纤维素的化学结构、高分子结构和纤维素纤维的形态结构。

§1 纤维素的分子结构

一、纤维素的化学组成与分子结构式

经过许多研究者共同的努力，于上世纪末确定了纤维素的化学组成。纯纤维素的元素组成如下：

$$C = 44.4\%$$

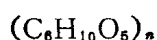
$$H = 6.2\%$$

$$O = 49.4\%$$

由此，得到实验式为：

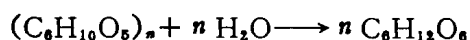


但是，纤维素的分子量比此实验式 $C_6H_{10}O_5$ 相应的分子量大得多，所以纤维素大分子的通式常写为：



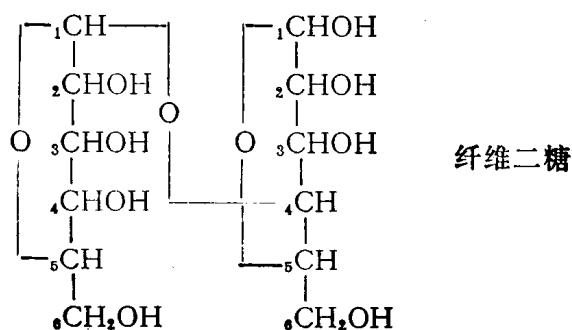
在研究纤维素结构时，得到了一些有重要意义的实验资料：

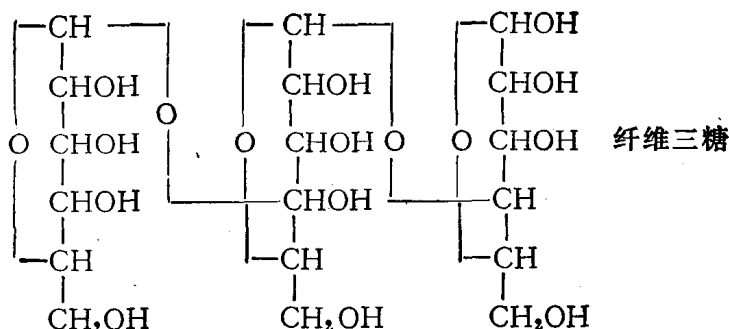
纤维素与无机酸作用可发生水解反应，最终得到接近理论产量的 d-葡萄糖如下式：



上式可说明纤维素与葡萄糖之间的关系。

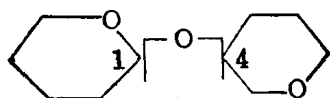
若在无机酸存在下，将纤维素进行不完全的水解作用，不仅能得到葡萄糖，并可得到纤维二糖、三糖等较复杂的碳水化合物。这些物质由二、三和更多个葡萄糖残基（即失水葡萄糖）构成：



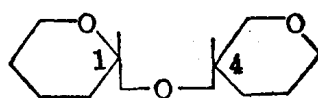


由此，可以说明纤维素分子中的葡萄糖残基之间是如何结合着（如纤维二糖是葡萄糖残基的二聚物，纤维三糖是葡萄糖残基的三聚物，可依此类推。所以，纤维素是由葡萄糖残基构成的高分子化合物）。

淀粉也可以最后水解成葡萄糖。但淀粉与纤维素不同，淀粉水解后的二聚物为麦芽糖而不是纤维二糖，两者之间的区别在于甙键的空间构型不同。在纤维二糖中，1和4碳原子的结合是在 β 位置上，而麦芽糖是在 α 位置上。



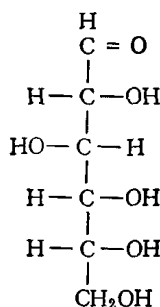
纤维二糖



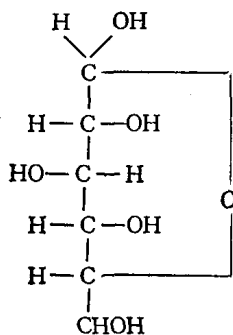
麦芽糖

由于两者的结构不同，故性质亦各异。通过对纤维素衍生物旋光性研究以及 x 射线结构分析等均证明纤维素是 β 型的葡萄糖甙。

葡萄糖的分子结构有开链式与氧环式两种

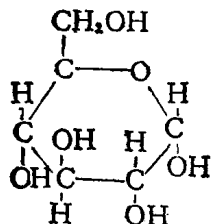
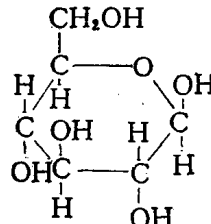


开链式 d-葡萄糖

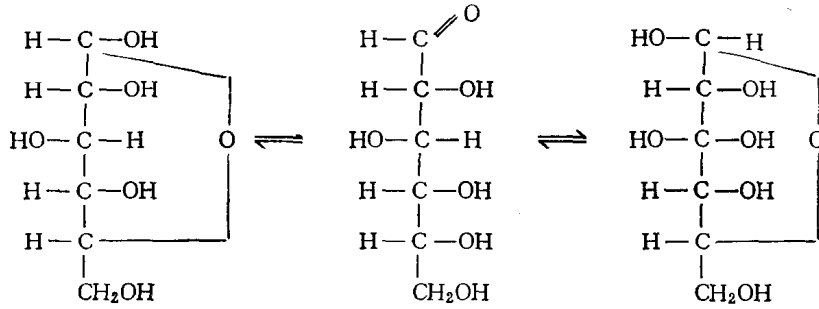


氧环式 d-葡萄糖

氧环式（是分子内的半缩醛结构）存在两种不同的空间排列，即有两种不同的异构体。我们把第一个碳上的半缩醛羟基（亦叫甙羟基）与第二个碳上的醇羟基同在环平面一边的叫 α -d-葡萄糖，把分别在环平面两边的叫 β -d-葡萄糖。

 α -d-葡萄糖（旋光度 $+113^\circ$ ） β -d-葡萄糖（旋光度 $+19^\circ$ ）

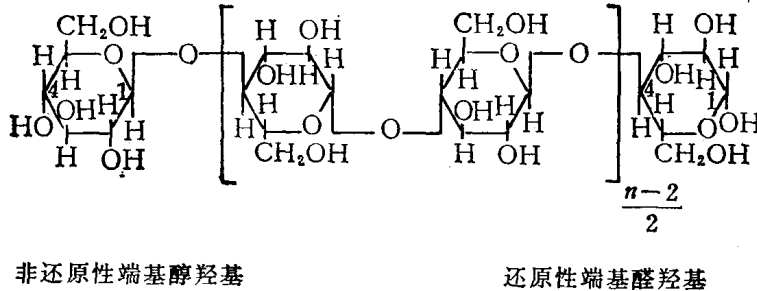
在固体状态时，此两种结构均能单独存在。于溶液中则通过开链式相互转变，以平衡状态存在如下：



溶液中氧环式占绝大部分，开链式分子只有极少数。

将纤维素中所有的羟基用甲氧基取代，所得甲基纤维素再行水解，此时尽管分子裂解了而甲氧基仍固定于原有位置上，由此得到的是 2, 3, 6-三甲基葡萄糖，还有很少量的 2, 3, 4, 6-四甲基葡萄糖。此结果说明在纤维素大分子中每个葡萄糖残基上只有三个羟基，三个羟基的位置分别在 2, 3, 6-碳原子上（其中有一个伯羟基，两个仲羟基）。各个葡萄糖残基是由 1, 4-碳原子上的羟基失水结合而成的，只有末端的葡萄糖残基才有四个羟基，形成四取代物，故量很少。

根据上述资料，已公认纤维素是由失水 d-葡萄糖作为单位环节，各环节间是 1, 4-碳原子以氧桥联接起来的 β 型配糖物所构成。它属于缩醛链合的杂链线型高聚物。其分子结构式如下：



其中，各个单位环节为椅式构型。如下图：

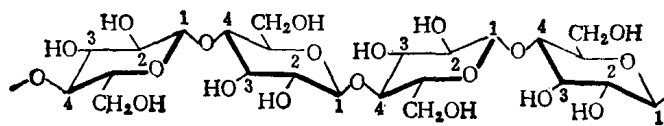


图1-1 纤维素分子构型

经过很多人的研究，在纤维素的生化合成过程中，纤维素大分子除了由上述 d-葡萄糖残基所构成以外，还杂有少量其它单糖的残基；除具有六环结构外，可能还含有少量五环结构及开式基环。这些环节的反应能力及连结它们的甙键对各种试剂作用的稳定性都要比 d-葡萄糖残基的情况差得多。下图即根据斯特列别也夫 (Стрепихеев) 提出的含有开式基环的纤维素大分子的结构图形。

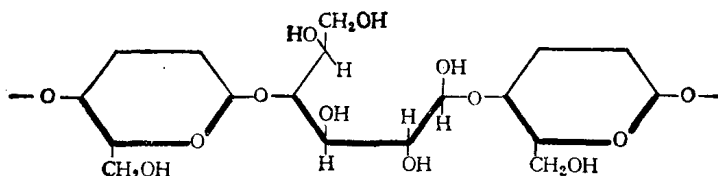


图1-2 斯特列别也夫的纤维素分子结构

二、纤维素的相态

纤维素的相态即分子链排列方式问题已进行过很多工作，曾提出过各种结构理论。最早提出的为微分子理论和微晶体理论，继之，又提过大分子理论与连续结构理论。这些理论虽然均基于一定的实验材料所得出，但又都由于对某些事实不能给予清楚解释而未能得到公认。直到目前为止，关于纤维素的相态结构仍存在两种见解——无定形结构（即液相结构）和晶区与非晶区共存的结构——究竟那种正确，至今还未作出定论。因此，对两种见解分别给予介绍。

（一）纤维素为无定形结构 苏联的卡尔金（Каркин）学派在纤维素结构理论的研究中以下述实验结果为依据：

（1）根据同时用不同波长的衍射图（ x 射线图谱和电子图谱）来研究纤维素及其酯的结构的结果；

（2）根据纤维素酯类薄膜结构在光学和机械上各向异性的平行研究的结果；

（3）根据研究已定向纤维素制品性质的结果，特别是根据它们在加热时定向的变化。提出纤维素是单相体系为无定形结构。并由此认为纤维素结构概念的形成应从下列几点出发：

（1）纤维素的大分子是由氧环式d-葡萄糖残基所组成，它们彼此之间以 β 1-4甙键相连结。纤维素大分子的这种结构是主要的，但不是唯一的。大分子的组成中可能还含一些开链式葡萄糖残基以及其他单糖，特别是戊糖和糖醛酸的残基。在各种纤维素制品中这些开式的比例和单糖含量是不同的。

（2）在纤维素及其衍生物的大分子中，甙键对各种作用的稳定性与分子中官能团的性质和位置有关（化学组成相同的纤维素衍生物由于分子中官能团的位置不同而造成性质上的不同，即化学上同分异构）。

（3）纤维素大分子是高度不对称的线型分子。在各种作用下分子的形状可以起变化，这直接影响到纤维素制品的溶解度和机械性质。官能团在分子内和分子间的相互作用强度决定着大分子的形状，这种作用强度可以在各种因素（如纤维素酯、醚类在溶液中的浓度、温度、溶剂特性，对纤维素制品的机械作用）的影响下而有所改变。

（4）天然纤维素制品的分子量很高，可达2000000（聚合度为10000~15000），纤维素的高分子量对于纤维素材料的性质具有很大的影响，但在多数情况下并不是决定性因素。因仅在聚合度低于600时，在天然纤维素纤维的聚合度和综合的各种机械性质间才存在有直接关系。

一切纤维素的制品都是多分散性的产物。在各种处理下，纤维素的分散性能够显著改变。

(5) 在纤维素纤维内各大分子间的互相作用是借各种类型的键来实现的，其中各个基环的极性基间的相互作用是基本的。羟基间相互作用可借助分子间力或氢键力。氢键与其它类型分子间键的不同比例决定纤维素制品在溶解度和反应能力上的差别。经不同处理后氢键的多少可以有很大改变。也有少量分子间价键（醚键或酯键），这些键在化学加工中遭到不可逆的破坏。而氢键则可再生。

(6) 在天然纤维素制品中的各个微小部分内，大分子或其基环的均整度和定向度是不同的，这就造成扩散速度不同，由此表现出纤维各个部分内的反应速度不同。一切纤维素制品在结构上都是非均一的。纤维中定向和非定向区的比例可因各种加工而改变，例如拉伸纤维时定向性增加，化学处理后定向性减弱。

(7) 纤维素及其酯醚类的制品可能有各种的结构变体。这些变体在大分子中各个环节的构型上，大分子的不对称度上，在它们之间键的强度上及其制品的性质上都是互不相同的。在各种作用下，又能发生各种结构变体的相互转变，并相应地发生纤维素性质的改变。

(8) 纤维素及其衍生物的各种制品在性质上彼此可能不同。这些不同点可能由于：

① 纤维素材料的物理的非均一性；化学非均一性；形态上非均一性（由于成熟度不同所致）；

② 纤维素酯醚类的化学同分异构；

③ 由各种环节的构型，大分子的形状和它们之间的各种键型所引起的结构非均一性。

上述所有这些结构和键型的多样性，它们的相互连系和相互转变的可能性，决定着纤维素制品的结构和性质。

(二) 纤维素为晶区与非晶区共存的结构 按照缨状胶束理论 (Fringe micellar theory) 纤维素具有晶区与非晶区共存的结构。

早在1928年马克 (H. Mark) 和迈耶 (K. H. Meyer) 曾提出过纤维素为晶体结构。晶格属单斜晶系，晶胞参数为 $a = 8.35$ 埃、 $b = 10.3$ 埃、 $c = 7.9$ 埃、 $\beta = 84^\circ$ ，如图1-3所示。

根据 x 射线研究的结果，一些研究者认为：纤维素分子于纤维中形成结晶状的取向的微粒。迈耶、马克等认为这种结晶微粒相当于古典的胶束，纤维素分子链沿纤维轴向互相平行地堆集成束即胶束，胶束的长度等于分子的长度。纤维素胶束结构图描绘于图1-4中。

后来，从斯坦丁格尔 (Standinger) 关于粘度的研究中得知组成胶束的分子也可以分散成分子状态溶解，而且一个分子的长度远远大于由 x 射线所推测的胶束的长度。因此，弗雷-威斯林 (Frey-Wyssling) 和克瑞德基 (Kratky) 把格恩格罗斯 (Gerngross) 等人最初对凝胶提出的缨状胶束结构转用于纤维素，认为纤维素具有晶区与非晶区共存的结构。纤维素中的晶区即胶束。由于一个分子的长度远远大于一个胶束的长度，故一个分子链不能被容纳在一个不连续的胶束中，纤维素分子可以穿过一个胶束进入一个非晶区并可能再进入到另一个胶束中。这个概念的最重要特点是在晶区与非晶区之间不存在明确的界面并假设了中等有序区域。在纤维素结构中从完全结晶到完全无序的变化是连续的。

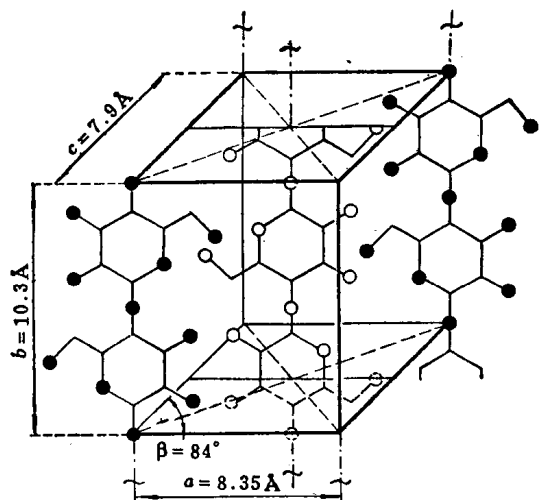


图1-3 纤维素的单元晶胞

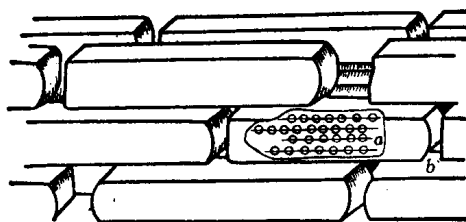
图1-4 纤维素胶束结构图
a—胶束中大分子的排列；b—胶束。

图1-5 纤维素纒状胶束结构图

关于纤维素结构理论的确定问题，还有待于进一步研究。有序区中分子的排列是取向还是结晶仍有争论的。取向和结晶是两个不同的概念，取向是指大分子沿分子链方向定向排列，其有序性是单向的；结晶是指大分子规整地堆砌成点阵，其有序性是三度空间的。

纤维素大分子于纤维中的排列是非均一的，有较疏松的部位，即分子成非定向排列的无序区和较紧密的部位，为分子成定向排列的有序区，这一概念是确定无疑的。

三、纤维素的结构变体（即结构的同分异构）

很多年以来，对纤维素超微细结构的研究工作进行得相当多。随着新型测试技术的发展，特别对其结晶结构了解得越来越细致了。

根据 x 射线研究，确认纤维素至少有四种结构变体。五十年代末又提出一种新的变体即纤维素 x 。

四种结构变体分别为：

纤维素Ⅰ——即天然纤维素。

纤维素Ⅱ——即丝光化纤维素（亦叫水化纤维素）。由天然纤维素用浓碱液处理后形成碱纤维素，再通过水洗除去碱，经干燥后制得。

纤维素Ⅲ——经过乙胺处理的纤维素。

纤维素Ⅳ——经过乙二胺-二甲替甲酰胺处理的纤维素。

各种类型纤维素的晶胞（cell）尺寸之间的区别可通过结晶学测定的晶胞参数的差别说明之。见表1-1（根据近年来实验结果整理而成）。

在纤维素纤维的结晶结构的研究中，埃莱夫桑（Ellefsen）和诺曼（Norman）等人于1959年首次提出纤维素 x 的问题。纤维素 x 为一种新的纤维素结构变体，它具有明显地不同于以前已知变体的 x 射线衍射图（如图1-6所示）。

纤维素与约40%的盐酸反应后，用氢氧化钠中和。于一定温度下将纤维素沉淀，纤维素有经洗涤、干燥得到细小的粉末即纤维素 x 。

表1-1 各种纤维素结构变体的晶胞参数

参数	纤维素 I	纤维素 II	纤维素 III	纤维素 IV
a 轴 (埃)	8.2	8.0	7.8	8.1
b 轴 (埃) (沿纤维方向)	10.3	10.3	10.3	10.3
c 轴 (埃)	7.9	9.1	10.0	7.9
β 角 (度)	83	63	58	90

根据处理条件以及当具有纤维素 α 点阵的沉淀物产生时所形成的再生纤维素的无定形结构说明这种纤维素变体是一种已降解的纤维素。这点已通过 Cuen (铜乙二氨的氢氧化物) 中对最纯的纤维素 α 样品进行的粘度测定结果所证实。这些样品的聚合度只有 15~20。

根据现有研究结果认为似乎具有和纤维素 IV 同样尺寸的单元晶胞是纤维素 α 变体最可能的结构。如果能确定此种变体的单元晶胞不同于纤维素 IV 的单元晶胞, 就会将此种变体标志为纤维素 V。

关于纤维素 α 变体需要依靠 x 光和红外以及其它的研究方法相结合进一步详尽的研究, 因为对这种纤维素变体的研究可能为阐述从低聚糖到普通纤维素之间的必然连系具有重要的意义。

此外, 各种类型的变体之间在一定的条件 (温度、膨润剂等) 下存在着相互转变的可能性 (如图 1-7 所示)。

最后, 还应指出: 关于无定形纤维素的概念至今仍是有争论的, 对于这类纤维素来讲, 仍未找到能被公认的定义。

根据 x 衍射的研究结果, 有人把这类纤维素作为一种特殊变体, 这种变体在 x 衍射图中表现出一种限定的无序度 (即并非完全无序)。

在近期的工作中, 有些研究者把在球形磨中干磨过的纤维素作为一种标准的无定形纤维素样品, 这种样品在衍射图中没有晶体干涉的痕迹。这些仍是处于研究讨论阶段中提出的一些方法, 并未定论。

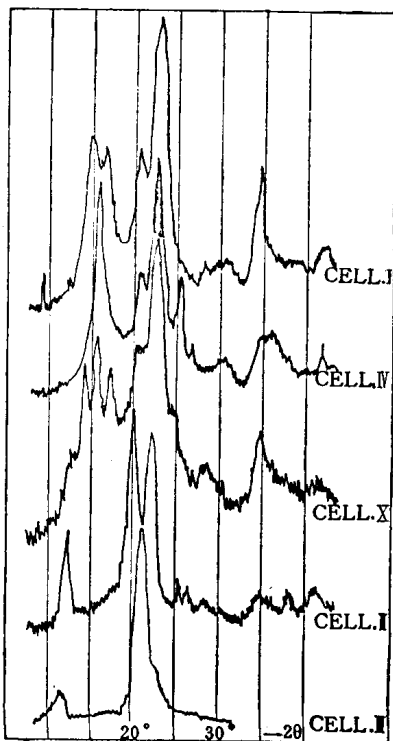
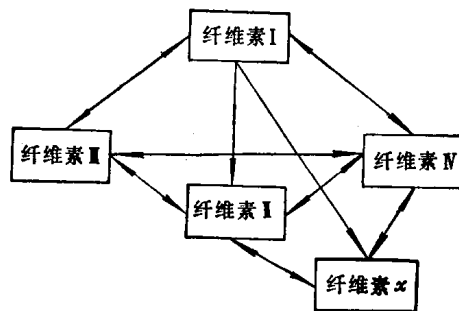
图1-6 各种纤维素变体的 x 射线衍射图

图1-7 各种变体之间相互转变的可能性

四、纤维素的结构参数

纤维素结构参数很多，我们在此仅介绍一种最常用的参数即纤维素的结晶度（纤维素纤维的晶区含量）。纤维素的结晶度有很多种测定方法（如x射线衍射法、比重法、酸水解法、重氢取代法及碘吸收法等）。各种方法中由于所用试样的制备过程千差万别，试样对各种测定方法的适应性也各不相同，所以如想对各种方法进行对比是很困难的。现在对各种纤维素试样的结晶度还不能测出绝对数值，但不管对那种方法来讲，各种试样数值之间的相对顺序还是相同的，如沃维克尔（Warwicker）等整理的结果（见表1-2）即可说明此问题。

表1-2 用各种方法测定的结晶度的平均值

方 法	棉	木 浆	丝 光 棉	再生纤维素
x射线衍射法	0.73	0.60	0.51	0.35
比重法	0.54	0.50	0.36	0.35
重氢取代法和吸附法	0.58	0.45	0.41	0.25
酸水解法	0.90	0.85	0.80	0.70
高磷酸法	0.92	0.92	0.90	0.80
碘吸收法	0.87	0.85	0.68	0.60
甲酰化法	0.79	0.75	0.65	0.35

结晶度对纤维素纤维性质产生的影响是有定性规律的。随着结晶度的增加，断裂强度、弹性模数、硬度、密度、形状稳定性都有提高，而延伸度、吸湿性、溶胀性、染料吸附性、化学反应性、柔软性都有降低。这种定性规律曾被许多试验结果所证实，但有时亦发生例外，此时就应考虑结构上其他方面的影响因素（如取向度、聚合度等）。

到目前为止，人们仍未找到一种较理想的方法来描述多相聚合物的结构特性。尽管至今已提出了一些描绘结构的参数（如结晶度、取向度等），但这些参数均属在特定测试条件下所得的结果，而且只能从某一侧面反映结构特征。因此，这些参数均有某种程度的局限性。所以，在实际工作中，我们不能企图用某一种结构参数来判断材料的性质，这种做法是不妥当或不正确的。

§2 天然纤维素纤维的形态结构

一、棉纤维的形态结构

棉纤维是棉籽上的茸毛，按其长短分成三类。长纺织纤维——长度在22~25毫米以上，短纤维——亦叫短花，长度由6~8到20~22毫米，最短纤维——即棉子毛，长6~8毫米以下，为工业上制造精制棉的原料。

在显微镜下观察的结果说明棉纤维是内有腔道的细管，固定于棉籽上的一端是开口的，另一端则是狭窄而紧闭着的。每根棉纤维均由三部分组成（初生壁、次生壁、纤维腔）。

（1）初生壁 初生壁即纤维的外皮，是透明的半渗透性的薄膜。根据电子显微镜的研究结果其厚度小于0.2微米，它的重量相当于纤维重的2.5~5.7%。

初生壁含有与次生壁相同的成分，但其中非纤维素的含量比次生壁要大得多。根据特

里普 (Tripp)、罗林斯 (Rollins) 等提供的资料如表1-3:

表1-3 初生壁与次生壁的化学组成^①

化学组成	初生壁	次生壁	化学组成	初生壁	次生壁
纤维素 (%)	52	95.3	灰份 (%)	3	0.9
蛋白质 ^② (%)	12	1.0	木栓质 (%)	3	/
果胶质 (%)	12	1.0	其它 (有机酸和糖类) (%)	11	1.0
蜡 (%)	7	0.8			

① 绝干重量%;

② $N\% \times 6.25$ 。

初生壁的反应能力远较主要由纤维素组成的次生壁为小。初生壁对于棉纤维素生产中所进行的各种处理有相当大的稳定性, 在很多情况下使溶液或试剂难以渗入纤维内, 因此初生壁的存在对纤维素的酯醚化和溶解性能影响较大。鉴于此点, 工业上为制备适于化学加工的棉纤维素, 首先要求将初生壁破坏得比较完全。在棉纤维精制的蒸煮与漂白过程中都可以对棉纤维的初生壁产生破坏作用。

(2) 次生壁 (也叫细胞壁) 纤维的次生壁一般认为是由纯纤维素组成的。

由纤维的横断面可知棉纤维的次生壁和其它植物的细胞壁一样, 主要由许多同心层 (也叫生长轮) 组成。生长在一般田野条件下的植物, 其纤维内生长轮的形成是由于温度变更而使纤维素生成速度和沉积速度变化所致。棉花若种植于人工照射的恒温室内, 则可得无生长轮的纤维。调整空气温度和照射条件可以随意改变生长轮的数量和厚度。

纤维各层的细胞壁由对纤维轴向呈恒定螺旋角具有螺旋构型的微纤维组成。各层螺旋方向都不一样 (这是在别种天然纤维中都不存在的为棉纤维所独有的特性), 由此形成一种编织结构。

当纤维与化学药剂作用或磨碎时, 细胞壁即解体为大小与形状均不相同的小片, 此小片即小纤维 (微纤维)。小纤维为由大分子束组成的在光学上观察得出的天然纤维的结构形态单元。许多与纤维的小纤维化有关的问题, 尤其是小纤维化时决定结构单元大小的基本因素问题尚待进一步研究。

在纤维结构的所有各个单元之间, 如小纤维之间, 分子束之间, 甚至大分子之间都有大量自由的充满空气的毛细管。因此, 纤维素纤维是多孔的组织, 具有很大的内表面。对棉或木纤维来讲, 粗的毛细管 (如纤维腔) 总表面积大致为 2×10^3 厘米²/克棉 (或木), 而细胞壁内部毛细管的总表面积大致为 3×10^6 厘米²/克棉 (或木)。

(3) 纤维腔 (细胞腔) 在活着的 (生长过程中) 纤维中纤维腔是原生质的所在地, 在这里合成沉积于细胞壁上的纤维素。当纤维成熟时原生质即枯干, 枯干的残渣便留于纤维腔内。

单根纤维示意图如下所示。

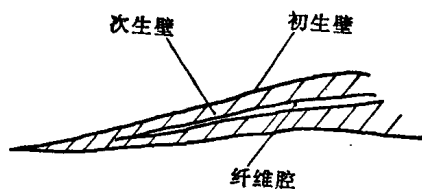


图1-8 单根纤维示意图

二、木纤维的形态结构

木材的构造无论是在组份数目方面或在结构方面都较棉纤维复杂。木材中纤维素含量

不超过45~50% (棉花为93~95%)。由于有大量其它成分,首先是木质素(占木材重量的20~30%)的存在,使得从木材中分离纤维素更为复杂化。

木材是各种不同形状的植物细胞的结合体,所有构成木材的细胞系由含大量木质素与多聚糖醛酸的所谓中间层坚固地结合着。当蒸煮木材以分离其中的纤维素时,中间层物质为蒸煮液所溶解,于是纤维便互相拆散而分离出来。

组成木材细胞的主要部分是管胞,它在制备木浆上具有重要的意义。管胞是细胞壁厚度不同两端稍尖的封闭着的长细胞。

每一管胞具有自80至200个联接两个相邻管胞的具缘纹孔(如图1-9)。

管胞的长度大约在2.5~4.5毫米之间,宽为0.03到0.075毫米。

木材纤维的形成原则上与棉纤维的形成相同。首先形成很薄的初生壁,它具有纤维的形状和大小;然后在初生壁的内壁产生各种成分的沉积。于是初生壁变厚而纤维外部的大小不变,同时形成次生壁(第二层)。

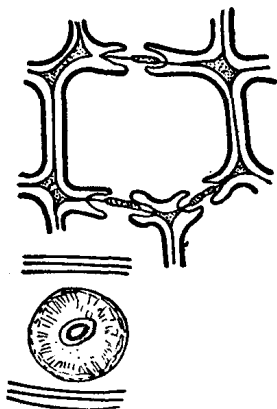


图1-9 植物细胞的具缘纹孔

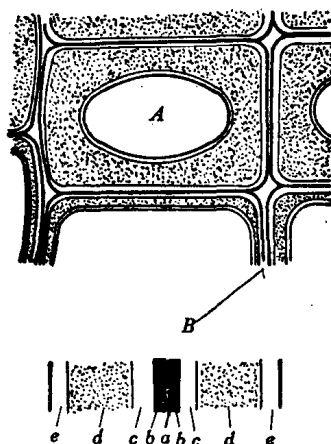


图1-10 木材纤维的横切面

A—细胞的一般形状; B—细胞壁的构造。

a—胞间质; b与b—两个相邻细胞的初生壁; bab—复合胞间层; cde—次生壁; c—外层; d—中层; e—内层(第三层)。

在偏光显微镜下研究时,次生壁的非均一性是特别明显的。从图1-10可以看出次生壁是由三层所构成的:

薄的内层,即所谓第三层e(含有纤维素和半纤维素),其次是宽的第二层d(由纤维素、木质素和半纤维素所组成)与狭窄的第一层cd。相邻纤维的两个第一层之间是用薄膜结合着,这个薄膜大概是由木质素和多糖醛酸所组成的。

两个相邻细胞的初生壁与存在于其间的胞间物质称为复合胞间层。在第一层中含木质素最多,达到存在该层中所有物质重量的70%。在次生壁中,木质素含量甚少(20~30%);次生壁的基本成分是纤维素。

木材纤维的次生壁与棉纤维相同,系由许多同心层所构成。当木材纤维由于化学与机械作用而被破坏时,它亦分解成为小纤维。

在根据纤维素的化学结构认识其特性时,必须全面地掌握其结构的各个方面(纤维素的化学结构、高分子结构以及纤维素纤维的形态结构)。只有这样,才能透彻地理解其所具有的性质以及在各种物理和化学作用中所表现的行为。

第二章 纤维素的性质

§ 1 纤维素的物理性质

纤维素是具有不同形态（纤维状或粉末状）的固体物质，无臭无味，比重为 1.50~1.56，比热为 0.31~0.33 卡/克·度。

一、纤维素的光学性质

纤维素纤维具有双折射现象，在纤维的轴向和横向上光的折射率不同。用偏光研究还可看出纤维的各向异性。纤维在尼克尔棱镜呈正交下可显出明亮的偏光色。纤维结构中的一切变化均会引起其双折射率及偏光色的变化。

二、纤维素的力学性质

纤维素纤维的力学性质与纤维的结构（如大分子的聚合度和分子排列的定向度）有关。对于天然棉纤维来讲，聚合度由 1650 降到 700 时，力学性质并不显著变坏。聚合度减至 600 时，纤维力学性质随纤维素的聚合度降低而相应地变坏。当聚合度小于 200 时，纤维即成为粉末。大分子在纤维中排列的越紧密即定向度越高，则大分子之间的结合就越坚固。由此，使得纤维的抗张强度（使纤维破断时所需的力）也越大，延伸能力（破断瞬间相应的变形）越小。

纤维中微纤维相对于纤维轴的角度（螺旋角）通常称为微纤维的取向度。微纤维的取向度与棉纤维的许多力学性质有着直接连系。如图 2-1 所示。微纤维取向度高的（ α 射线角度小）棉纤维具有高的弹性模量和回弹性及低的断裂伸长和永久形变。

三、纤维素的吸湿性

纤维素大分子中每个葡萄糖残基上均有三个羟基，使之具有亲水性；纤维素纤维具有巨大的内表面，为一多孔性物质，具有吸附性能。由此，决定了纤维素具有较强的吸湿性。

纤维素所含水份的数量与纤维素的性质及空气的温度、湿度有关。纤维素中的水蒸气压力与空气中水蒸气压力保持平衡状态。

纤维素被酯化后，羟基减少使吸湿性降低；纤维素经膨润处理后，内表面增大使吸湿性增加。

纤维素及其衍生物对水的亲合性，可由直接连接或借助于水分子连接纤维素链分子的氢键得到解释（如图 2-2 所示）。氢键的存在，已由纤维素及其衍生物的红外吸收光谱所证实。

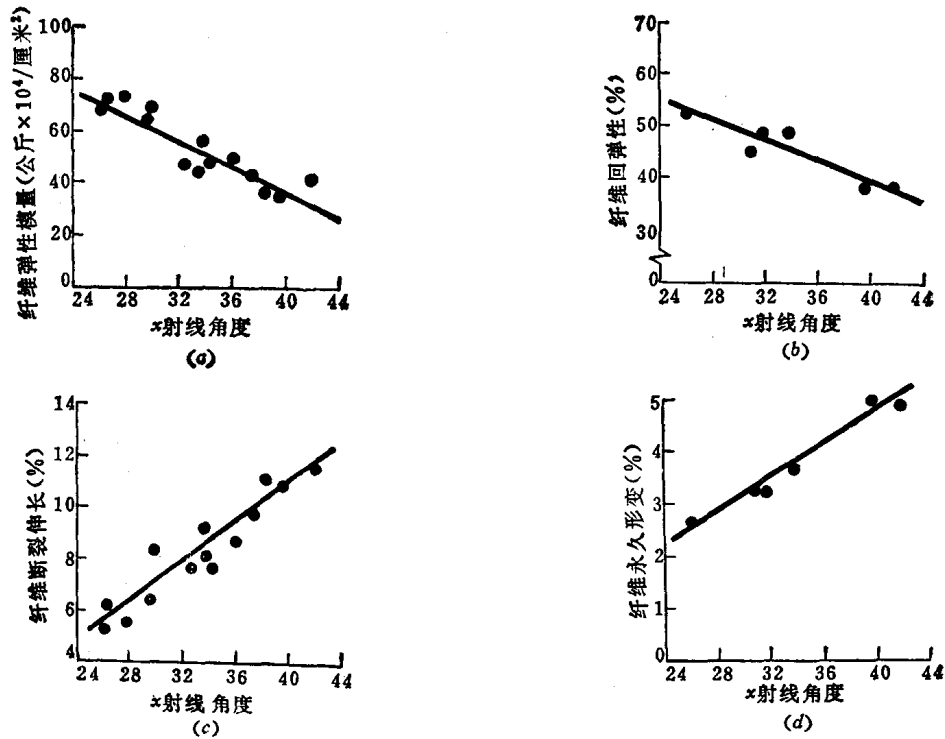


图2-1 棉纤维单丝的力学性质与用 α 射线角度测定的微纤维取向度的关系

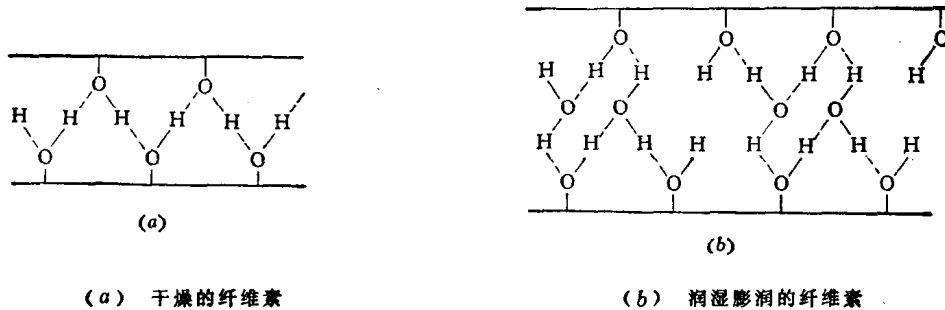


图2-2 带着氢键的纤维素分子链

§ 2 纤维素的化学反应特征

纤维素大分子的基环上有三个羟基，故可表现出多元醇的性质。这些羟基可以酯化、醚化；可以氧化成醛、酮、酸等。链的端基上有醛基，所以有醛的还原性。

纤维素与各种试剂间的化学反应大多数是属于非均相反应（如实际生产中的酯醚化过程即属这类反应）。在这种反应中，试剂对纤维素纤维的润湿能力决定着反应能否进行的可能性。试剂向纤维内部大分子之间的扩散速度 D 和试剂与纤维素相互作用时，化学反应速度 R 之间的关系直接影响着产物的均一性。

当 $D > R$ 时，即扩散速度大于反应速度时，就会得到均匀的产物。这种情况为均匀反应。

当 $D < R$ 时，即扩散速度小于化学反应速度时，就会得到不均匀的产物。这种情况属局部化学反应（所谓局部化学反应就是大分子与试剂在多相体系中以不同的速度互相反应）。