

# 纤维素化学与 工艺学

〔美〕J·C·小阿瑟 主编

陈德峻 王远丰 卢今怡 苏茂尧 张运展 合译

王宗和 等校

• 轻工业出版社 •

# 纤维素化学与工艺学

J. C. 小阿瑟 主编

陈德峻 王远丰 卢今怡 合译  
苏茂尧 张运展  
王宗和 等校

轻工业出版社

## 内 容 提 要

本书选译自美国化学协会论文集 43 集。本书共发表了美、英、东德、西德、苏、法、日、澳大利亚、加拿大等国的科学家在纤维素及其衍生物、木素、其它多糖物质的结构与性质研究上的最新成果共 18 篇。书中论文分别应用了 X-射线、红外光谱、喇曼光谱、动态及静态热声技术等国际上现代的先进科研手段以及堆砌分析等先进的实验方法，便于读者了解上述各学科领域中目前国际上的科学研究水平、成就和发展方向。

本书适于制浆造纸专业、纤维素及其伴生物、衍生物化学专业的高等院校师生、科研人员等参考。

**Cellulose Chemistry and Technology**

**ACS Symposium Series 48**

**Jett C. Arthur, Jr.**

**American Chemical Society, Washington, D. C., 1977**

### 纤维素化学与工艺学

J. C. 小阿瑟 主编

陈德峻 王远丰 卢今怡 合译

苏茂尧 张运展

王宗和 等校

\*

轻工业出版社出版

(北京阜成路 3 号)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

\*

787×1092毫米 1/32 印张：9 $\frac{20}{32}$  字数：211 千字

1983年 8 月 第一版第一次印刷

印数：1—7,000 定价：1.10元

统一书号：15042·1765

## 原书序言

美国化学协会一百周年的年会为纤维素、纸和纺织组提供了一个机会，把纤维素、纸和纺织方面各国的研究成果及时编辑成论文集。代表 16 个以上的国家管理机构和学术界、工业界中的科学家相互配合，在纸、木材和纤维素化学以及在棉花、羊毛和纺织纤维化学等方面提出了重要的研究成果。

在这一册中，由澳大利亚、加拿大、东德、西德、日本、挪威、英国、苏联和美国的研究者提供了纤维素化学中结构、性质和反应方面的研究成果。另外的两册，即“纺织和纸的化学与工艺学”和“纤维素和纤维科学的发展：世界展望”将包括其他提供的论文原稿。

我同样感谢会议参加者、主持会议的主席、特别是 P. 阿耳伯兴，D. F. 德索，C. T. 汉迪，B. 累波耳德，A. 萨科，L. 塞格耳和 A. M. 苏克索等人，他们的领导使得专题讨论会 22 次会议成为真正国际范围的会议。此外，H. 马克对开这次专题讨论会会议给予了极其亲切的关心。

会议主席：

J. C. 小阿瑟

## 译者的话

美国化学协会自 1974 年以来采用了论文集的形式把世界各国化学界最新的研究成果以快速出版的方式与读者见面，对各国学者了解有关化学各领域的研究现状、推动各国的科学研究起了极大的作用。

本论文集是美国化学协会新近出版的第 48 集，由该讨论会的纤维素、纸、纺织组主办，全书包括科学论文二十五篇，“结构”部分十四篇文章为有关天然纤维素、纤维素衍生物和其他多糖物质的结构及链的构象等方面的最新研究成果。“性质与反应”部分提出了纤维素的溶剂、热性能、接枝变性等方面科研成就，以及树木木质化和脱木素过程新的论证，并对缺能时代纤维素的地位加以评述。书中各国科学家提出的论文理论水平较高，并应用了 X-射线、动态和静态热声技术、红外光谱和喇曼光谱来研究纤维素及其他多糖的结构，应用了紫外线和  $\gamma$ -射线为引发剂进行纤维素接枝改性的研究，这些现代的先进科研技术无疑对促进我国在纤维素、木素和其他多糖物质等领域的研究工作，有较大的参考价值，而且为有关的科技工作者、高等院校师生提供了极好的学习和参考资料。这里，我们选择了其中与制浆造纸专业纤维素及其衍生物专业有关的 18 篇论文翻译出版。

本书是在王宗和教授指导下，由大连轻工业学院王远丰、张运展同志和华南工学院陈德峻、苏茂尧、卢今怡同志共同合作完成全部翻译工作。

参加本书校核的有华南工学院王宗和教授，杨之礼、陈

嘉翔、黄仲涛副教授及中国科学院广州化学研究所高洁副研究员。

全书翻译工作最后由卢今怡同志作综合整理，并由王宗和教授对全书翻译进行总审核。

由于水平所限，译校工作中难免有错误和缺点，恳切希望广大读者批评指正。

译者

# 目 录

## 结 构

低聚纤维素醋酸酯和纤维素醋酸酯 II 的晶体结构·····	1
纤维素 I 的一种虚设键模拟研究·····	10
纤维素中多晶型物的研究——纤维素 IV 和温度的某些 影响·····	32
天然纤维素和再生纤维素的结构·····	46
多糖及其衍生物的构象和堆砌分析 三甲基链淀粉的详细推定·····	63
纤维素结构在纸的制造和加工过程中的变化·····	81
应用静态和动态热声技术鉴定纤维素纤维和合成纤维的 特性·····	100
热引起棉纤维性质的变化·····	117
纤维素的红外光谱和喇曼光谱·····	135

## 性 质 和 反 应

针叶树中的次生木质化作用·····	150
纤维素阴离子交换剂中叔胺的电子给予体性能·····	166
纤维素氯化或添加氯化锌后的热分解·····	180
脱木素过程的一个推理性的图象·····	193
纤维素的非水溶剂·····	198
苯乙烯与 $\gamma$ -射线辐照纤维素接枝共聚的溶剂效应·····	218
辐射对固态纤维素的作用·····	233

以紫外线和 $\gamma$ -射线为引发剂, 各种单体在纤维素上的 接枝 .....	258
缺能时代的纤维素地位 .....	293



# 结 构

## 低聚纤维素醋酸酯和纤维素

### 醋酸酯 II 的晶体结构

R. H. 马凯索尔特

加拿大蒙特利尔大学，化学系

H. 钱齐

法国格勒诺布尔植物大分子研究中心；国立科学研究中心

多糖的晶体结构可通过先测定它的低聚糖单晶结构而得到。用外推法并与纤维素衍射图相比较，就可得到多糖的结构。这是用于聚合物结构研究的经典方法，按照这个方向有些研究工作应用了粉末衍射数据<sup>[1]</sup>，报导了对纤维素体系进行的有关纤维四糖单晶的研究<sup>[2]</sup>。过去，弗罗登贝尔格(Freudenberg)已对纤维素低聚糖进行了广泛的研究(如水解、旋光性的研究)，由于齐聚物分子的结构是可以精确确定的，通过揭示其性质，并推论到纤维素所表现的性质，可对纤维素结构提供一个证据<sup>[3]</sup>。针对同一目的，本文的方法是研究纤维素三醋酸酯晶体结构中重复的脱水葡萄糖三醋酸酯的构象和堆砌情况<sup>[4]</sup>。

我们选择与纤维素三醋酸酯(CTA)晶体结构有关的纤维素低聚糖醋酸酯，其理由如下：

纯的低聚糖级分是容易得到的，与未乙酰化的齐聚物比较起来，乙酰化齐聚物可较容易得到尺寸适当和完整的单晶，

因为在乙酰酯化体系中没有氢键，故认为这种齐聚物有接近于聚合物的构象；

齐聚物的晶体结构可与质量突出的纤维图数据：纤维素三醋酸酯Ⅱ相比较；

CTAⅡ片状单晶得到的电子衍射数据可用来确定 CTAⅡ晶体的基本投影。

普通的纤维图最好也不过得到 5~10 个赤道 ( $hko$ ) 衍射点，而由片状单晶得到的电子衍射图数据至少为赤道衍射数据的五倍。因为赤道衍射相当于晶胞由纤维轴向下投影的傅里叶变换，电子衍射图将有助于解决 CTAⅡ的堆砌问题<sup>[4]</sup>，而且，从这些更多的数据使空间基团的选择有更大的可靠性，方可得到更精确的晶胞参数。这个方法也适用于水合多糖的情况，因为，甚至利用冷却镜台使电子显微镜处于真空时<sup>[6]</sup>，仍可以观察到由水合晶体产生的衍射。

CTA 的单晶结构与天然纤维素的形态有密切的关系。非均相乙酰化<sup>[7]</sup>能够保持天然纤维素的微纤维，其晶胞称为纤维素三醋酸酯Ⅰ (CTAⅠ)。将离析出来的微纤维用简单的热处理可转化为纤维素三醋酸酯Ⅱ (CTAⅡ) 的微纤维。对于离析出来的微纤维，可以观察到<sup>[5]</sup>这一转化是在微胞内，同时伴随着一种串型多晶 (Shish-Kebab)\* 结构的产生。结晶学上认为，这种转化意味着在 CTAⅡ中含有反平行链的排列，因为从前关于这一体系的研究在这方面尚无结果<sup>[4]</sup>，所以，我们的一个任务是解决链的极性问题。

最近的研究已证明<sup>[9]</sup>，当链的坐标由直接相关的二聚物单晶结构推定出来时，这种多糖链的构象分析是最可靠的，

---

\* 原书前后有两种写法：“Shish-Kebab”和“Shish-Kebob”，现统一采用后一种写法——译者注。

本文将提供这方面的数据。然而，应该知道，纤维三糖醋酸酯 ( $C_{40}O_{27}H_{54}$ ) 的分子量为 966，这是至今所从事研究的最大的低聚糖结构；这样，如果我们的研究目的可完全达到，则对这一物系中更大的齐聚物结构也有希望得以解决。

## 实 验

$\beta$ -纤维二糖八醋酸酯 ( $G_2$ ) 晶体结构的测定已有报导<sup>[10]</sup>。

从霍顿 (D. Horton) (俄亥俄州哥伦布城，俄亥俄州立大学) 那里可得到  $\beta$ -纤维三糖十一醋酸酯的样品，迪基 (Dickey) 和沃尔弗罗姆 (Wolfrom) 制备的材料的一部分也作为样品<sup>[11]</sup>。将这种试样溶于含水 5% 左右的热乙醇中，待溶剂缓慢蒸发后 (约二星期)，可得到适用于 X-射线研究的长针状结晶，这些晶体的形状与用于纤维二糖八醋酸酯研究的形状相类似。详细的情况是：该晶体是平行六面体，平行六面体的二条最长的轴垂直于一特有的轴。

从韦森伯格 (Weissenberg) 和以往的衍射照片得到有关  $\beta$ -纤维二糖醋酸酯和  $\beta$ -纤维三糖醋酸酯晶胞和空间基因的资料，记录了  $\beta$ -纤维二糖醋酸酯的三维衍射，记录了 3013 个衍射数据，并利用三维整理的直接方法<sup>[10]</sup> 解释其结构。

对  $\beta$ -纤维三糖醋酸酯 ( $G_3$ )，所记录的 3396 个衍射数据可用直接法加以解释，但后者已被用已知的  $\beta$ -纤维二糖醋酸酯的构象和两种分子的分子长度值 (这两种分子的长度由晶胞  $c$  的长度得到) 之间的明显关系加以修正<sup>[12]</sup> (参看下文)。这种方法包括利用  $\beta$ -纤维二糖醋酸酯的坐标产生  $\beta$ -纤维三糖醋酸酯的坐标，并用另一个与  $\beta$ -纤维二糖醋酸酯非还原单元的几何形状相同的单元加入到非还原末端基上。用

这种方法，直接法与根据我们对这一物系所积累的立体化学知识有所偏差，用对以往的同系列（分子）结构的解释办法对于用直接法从晶体学上解释较大的结构是有帮助的。

密度用经典的浮力法测定。

## 结 果

因为纤维的 X-射线数据是按照使  $c$  轴平行于链轴的惯用方法得到的，而我们将从晶体学的观点出发，用一种不是惯用的方法发表齐聚物数据，这个方法使得齐聚物的单晶数据与纤维 X-射线数据之间较容易进行比较。

看来，三种齐聚物的针状晶体的形态和晶体内的分子定向都是相似的，要记住  $c$  是聚合物物系中独特的轴，针状聚合物单晶和片状聚合物单晶中相应的形状和分子的  $c$  轴方向示于图 1 中，这些数据是由  $\beta$ -纤维二糖醋酸酯<sup>[10]</sup>和  $\beta$ -纤维三糖醋酸酯<sup>[12]</sup>单晶的研究、CTA II 单晶的电子衍射<sup>[8]</sup>以及纤维 X-射线衍射数据<sup>[14]</sup>得到的。实际上， $G_2$  的分子轴并不完全平行于  $c$ ， $\beta$ -纤维三糖醋酸酯的数据还不足以确定是否具有完整的平行性。事实上， $G_2$  和  $G_3$  的  $c$  大小的差为 5.4 Å，这比由纤维衍射得到的值 5.2~5.3 Å 稍大一点。因此，似乎只有  $G_3$  或  $G_4$  的结构才有可能使齐聚物与聚合物之间的数值适当相等。

相应的晶体结构数据汇总于表 I 中， $c$  轴从  $G_2$  变到  $G_3$  增加的量相当于添加一个单体的增加量，但它与纤维的重复单元比较稍大一点。 $b$  的尺寸比较恒定，由  $G_2$  的晶体结构了解到  $b$  是  $G_2$  带状分子的厚度， $a$  的尺寸相当于带状分子的宽度。

$G_3$  理论上的密度接近于观测聚合物得到的密度。因此，

表 I

低聚纤维素醋酸酯和纤维素  
三醋酸酯 II 的晶胞参数

试 样	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\gamma$ (Å)	晶 胞
纤维二糖醋酸酯	19.414	5.614	31.814	90	斜方
纤维三糖醋酸酯	11.709	5.675	37.216	94.3	单斜
纤维素醋酸酯 II	24.36	11.42 ( $2 \times 5.71$ )	10.54 (纤维轴)	90	斜方

试 样	空间基团	每个晶胞 的分子数	密 度 (克/毫升)	分子量	实验式
纤维二糖醋酸酯	$P2_12_12_1$	4	1.26	678	$C_{28}H_{38}O_{19}$
纤维三糖醋酸酯	$P2_1$	2	1.28	996	$C_{40}H_{54}O_{27}$
纤维素醋酸酯 II	$P2_12_12_1$	4	1.29	288	$(C_{12}O_8H_{10})$

可以假定，在齐聚物和聚合物中存在着同种类型的链间力。 $G_3$  的空间基团是  $P2_1$ ，每个晶胞中有两个分子链，在这种情况下，“平行”链的结构是可行的，而聚合物具有  $P2_12_12_1$  的空间基团\*，每个晶胞内含有 4 个纤维二糖醋酸酯单元，这种空间基团必定包含反平行链的结构。达尔马奇(Duimage)<sup>[4]</sup> 在早期研究这种物系时提出：一对平行链形成不对称单元，因为空间基团还不明确，因此，还不能断定晶胞有等量的平行链和反平行链。

由单晶数据得到的一个结果是  $C(1)-O-C(4')$  的键角  $\tau$  和配糖键处的构象角  $\phi$  和  $\psi$  (图 2)。至今可得到的数据是有

\* 根据纤维图中有规则的消光和聚合物单晶的电子衍射图上两个主要方向上有规则的消光，得出这样的结论：这种聚合物最可能的空间基团是  $P2_12_12_1$ <sup>[4]</sup>。  
——原文注。

限的，但表 II 使人们作这样的打算：从  $G_3$  可以进一步演变，使  $\tau$ 、 $\phi$  和  $\psi$  收敛到接近于这种聚合物所推知的数值，这些数值是根据采用虚设键方法<sup>[13]</sup>进行构象分析取得的。

以下叙述由齐聚物数据变成为聚合物的外推法的一个实例：由齐聚物的  $c$  轴最后可推导出聚合物的观测值，实际上，齐聚物能对聚合物提供最正确的值（例如达尔马奇提出纤维的重复距离是  $10.43 \text{ \AA}$ ，而由纤维数据的最小二乘法整理得到  $10.54 \text{ \AA}$ ）。当齐聚物所处的情况为分子轴真正平行于  $c$ ；角  $\tau$ 、 $\phi$ 、 $\psi$  达到它们的极限值，则  $c_n$  对  $(n-2)$  的关系图为线性图（ $n$  是分子链中重复单元的数目或聚合度——译注）。

所提出的线性图是以一个“叠加”模型为依据的，在这个模型内，晶胞的  $c$  轴由每端的单体贡献值  $(a+e)$  和中间单体贡献值  $l$  所构成。不是上述的假定，则其关系图是非线性的。

$$\begin{aligned} c_3 &= a + e + l \\ c_n &= a + e + (n-2)l \\ \frac{c_n}{n-2} &= \frac{a+e}{n-2} + l \end{aligned}$$

$\beta$ -纤维二糖醋酸酯晶体结构的一个重要特点是在还原末端基 C(6) 上的醋酸基的位置不够明确，在  $\beta$ -纤维三糖醋酸酯的结构中尽管其构象的确是  $gt$ ，即  $O(5)-C(5)-C(6)-O(6) \approx \sim 60^\circ$ ，但也出现这同样的问题<sup>[12]</sup>。然而，对还原末端基以外的其他基团其 C(6) 的醋酸基的构象已被明确地确定下来，且相当于  $gg$  构象，即其构象角  $O(5)-C(5)-C(6)-O(6) \approx \sim -60^\circ$ 。因此，当  $G_2$  和  $G_3$  中所确定的扭转角绝对值不同时，其模型是相同的，即是说，同一平面内的 C(2) 和 C(3) 醋酸基是这样排列的：使羰基几乎遮住在相应碳环

上的轴向氢,还原末端基 C(6)上醋酸基与中间和末端链节中 C(6) 醋酸基的构象不同,因此,可认为  $gg$  构象是 CTA 中 C(6) 醋酸基构象的合理选择。

利用 CTA II 结构的单晶电子衍射数据和 CTA II 纤维的 X-射线数据,与以虚设键方法<sup>[13]</sup>为基础的经典构象分析方法相结合来确定结构。 $\beta$ -纤维二糖醋酸酯非还原性末端的坐标用来获得  $\tau$ 、 $\phi$ 、 $\psi$  值(参考图 2),这些值列于表 II 中。这

表 II 配糖键角( $\tau$ )和配糖扭转角( $\phi$ ,  $\psi$ )的数值

(单位:度)

	$\tau$	$\phi$	$\psi$
$\beta$ -纤维二糖醋酸酯	116.8	44	16
$\beta$ -纤维三糖醋酸酯 还原	115.5	46	12
无还原	117.0	24	-20
纤维素三醋酸酯 II (构象分析)	119	6	-12

些数值是根据已知的重复距离为  $10.5 \text{ \AA}$  和这样的假设而得到的:只考虑 C(2)和 C(3)上的醋酸基,可认为其二次螺旋轴沿链的方向。确定旋转基团最小能量位置是靠借助于四聚物,并利用一个叠代法<sup>[15]</sup>找出这些基团的最小能量位置,然后两个中间残基认为是相当于 CTA II 结晶的重复距离。重复的纤维二糖醋酸酯残基的投影表示于图 2 中。因为在齐聚物结构中已发现 C(6) 醋酸基处于两个不同的位置上,因此,不能维持二次螺旋的对称。事实上,对于 C(6) 醋酸基中各种键大范围的旋转,构象能力没有多少变化,这使得解释聚合物的结构十分困难。在本方法中, C(6) 醋酸基的构象是将试验的结构所预计的强度与赤道衍射的观察强度加以比较

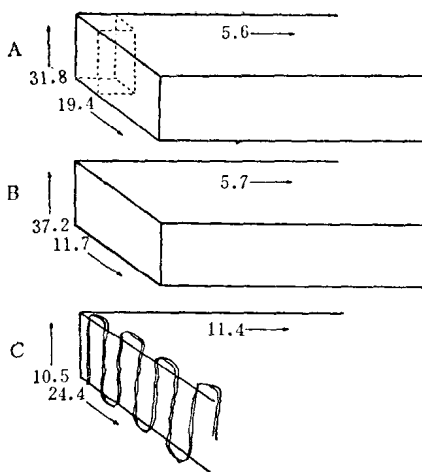


图 1

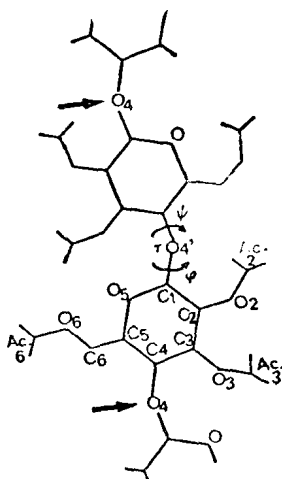


图 2

而予以鉴别。

至于链堆砌的情况，是根据最小能量（原则）从立体化学分析推断出来的。至今所推定的 CTA II 结构与达尔马奇<sup>[4]</sup>提出的结构极为相似，即两对有相同极性（ $2_1$  对称关系）的 CTA 链以反平行的形式排列在含 4 条链的斜方晶格中。然而，在目前的研究工作中，晶胞内链的准确位置有一些不同看法。

## 结 论

本方法提出了低聚糖结晶学研究方法中的新依据。

三糖中平行链的排列看来没有 CTA II 堆砌的特征，只有分子量较高时，链才采取有特征的 CTA II 结构。齐聚物结构对 C(6) 醋酸基的排列提供了有关的数据，并可与 CTA II



单晶的电子衍射结果进行比较。新引入数据的重要性和有用性，看来已由我们迄今的研究结果所证实。

(陈德峻、苏茂尧译，杨之礼校)

### 参 考 文 献

1. Williams, D. G., *J. Pol. Sci.*, (1970), 8, Part A-2, 637.
2. Poppleton, J. and Mathieson, A. M. L., *Nat. (London)*, (1968), 219, 1046.
3. Purves, C. B., "Cellulose and Cellulose Derivatives", Chap. IIA, E. Ott. Editor, Interscience Publ. Inc., New York (1943).
4. Dulmage, W. J., *J. Pol. Sci.*, (1957), 26, 277.
5. Chanzy, H., "Proceedings of the Eighth Cellulose Conf.", *Appl. Polymer Symposia Syracuse, New York, No. 28* (in press).
6. Taylor, K., Chanzy, H. and Marchessault, R. H., *J. Mol. Biol.* (1975), 92, 165.
7. Sprague, B. S., Riley, J. L. and Noether, H. D., *Text. Res. J.*, (1958), 28, 275.
8. Roche, E. and Chanzy, H., *J. Pol. Sci.*, Part A-2 (in press).
9. Marchessault, R. H. and Sundararajan, P. R., *Pure and Appl. Chem.*, (1975), 42, 399.
10. Leung, F., Chanzy, H., Pérez, S. and Marchessault, R. H., *Can. J. Chem.*, (1976), 54, 1365.
11. Dickey, E. F., and Wolfrom, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, (1949), 71, 825.
12. Pérez, S. and Brisse, F., *Acta Cryst.* (in press).
13. Sundararajan, P. R. and Marchessault, R. H., *Can. J. Chem.*, (1975), 53, 3563.
14. Chanzy, H., Roche, E., Boudeulle, M., Marchessault, R. H. and Sundararajan, P. R., *Third European Crystallography Conference, Zurich, Sept. (1976)*.
15. Sundararajan, P. R. and Marchessault, R. H., *Biopolymers*, (1972), 11, 829.