

關於近代纖維化學的幾個問題

З. А. РОГОВИЧ

最近幾年，關於纖維素的性質，結構，及其衍生物深入的研究，在學術上獲得了極其重大的成果。由於得到新的、有意義的實驗數據，大大地加深了纖維素現有結構的概念；合成了新的纖維素衍生物，這些衍生物具有新的重大的價值。

纖維素的物理的和化學的很多方面（纖維素的氧化和水解，鹼對纖維素的處理，及纖維的機械性質）經過了進一步重要的研究。關於纖維素製品的性質和結構，新的綜合的概念，在近代得到順利的發展，這些對於解決纖維化學的重要問題^[1]，給予了更深刻更正確的可能性。

但是直到現在有些原則性的問題還是不清楚的，爲了建立現代的纖維素的結構理論，必須解決這些問題。在這些問題方面，存在着各種不同的觀點，以及有些實驗數據可能用種種的形式來解釋。在現代，已成為十分明顯的事，爲了很好的解決這些問題，基本的條件是：以正確的思想方法分析已有的實驗數據，同時提出新的實驗，並進行研究。

本文擬說明對於現代纖維化學具有重要意義的一些基本問題，這些問題是：

1. 纖維素大分子的結構。
2. 在纖維素大分子中，葡萄糖甙鏈的安定性（特別是氧化），或它們的酯類與各種試劑，特別是酸和鹼的作用。
3. 用各種試劑，特別是濃鹼溶液的處理，對於纖維素及其酯類反應能力及溶解度變化的影響。
4. 在各種酯化過程中，纖維素大分子的基本環節中，伯醇基和仲醇基比較的反應能力。

要建立現代纖維素的結構理論，必須對這些問題給予解答，但這些問題並非解決了所有沒有解決的問題，特別是，本文未涉及關於纖維素晶體和非晶體結構的問題，這需要專門的討論。

纖維素大分子的結構

纖維素大分子基本上是氧陸圓葡萄糖脫水的多縮產物，這些基本環節以縮醛鏈連結起來，關於這些情況，在現代已沒有爭論。需要解決的基本問題是：從各種植物中提取出來的大分子纖維素僅僅在化學組成，基本環節的結構，以及它們之間連結的形式一樣呢，還是主要是相似。對於各種纖維素物質正確的認識，需要進一步的研究。

曾有一篇論文^[2]引用了某些數據，在這些數據的基礎上充分地證明了，從各種植物中提取的，特別是從木材中提取出來的纖維素含有混合的大分子，它不僅由葡萄糖的殘基組成，而且有其他單糖的脫水物。最近幾年得到新的實驗數據證實了這種假設。可惜，這些原則性問題的研究，過去和現代的學者們，都是將纖維素製品主要取之於兩種植物——棉花和木材。從其他植物（亞麻，大麻，稻草等）提取出來的，纖維素大分子的化學結構系統的研究，以往幾乎沒有進行。最近發表了^[3]關於纖維素化學組成的研究工作，這些纖維素是從非洲產木棉應用亞氯酸鹽和氫氧化鈉溶液反覆的處理提取出來的。經過這樣處理後提取出來的纖維素，含有 11% 戊糖，3.6% 糖醛酸。Zapf 認爲：纖維素大分子中，戊糖和糖醛酸與氧陸圓葡萄糖的脫水物化

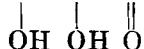
學地連結着。Haas^[4] 在 1942 年由木材纖維素製品得到類似的結果。他指出,不能將纖維素和其他的多糖分開,即不論用反覆重沉澱的方法,或分部溶解的方法,都不能製得不含有戊糖殘基和糖醛酸的纖維素,同樣地,纖維素硝酸酯也不能和其他多糖分開。他在 1949 年發表的工作中^[5]引用了補充的數據,證實了這個結論。

近來, Zapf^[6] 由木材提取出來的纖維素,企圖將它與其他多糖分開,應用重沉澱法在銅鉍溶液中加入 8% 的酒石酸鹽。他得的數據列如表 1。

表 1 木材纖維素從銅鉍溶液中重沉澱後,它的化學組成的變化

	木 材 纖 維 素		α -纖 維 素	
	戊 糖 的 含 量	糖 醛 酸 的 含 量	戊 糖 的 含 量	糖 醛 酸 的 含 量
	與纖維素重量的百分比		與纖維素重量的百分比	
重 沉 澱 前	10.7	1.57	2.26	1.86
重 沉 澱 後	2.7	0.86	2.26	2.15

從表 1 的數據,可以看到:重沉澱後,在木材纖維素製品中,戊糖的含量大大地降低(結果由重沉澱除去含有多量戊糖的低分子部份),但是,一定量的戊糖和糖醛酸甚至經過一系列的反覆重沉澱後,仍不能從纖維素中除去。在 α -纖維素中戊糖和糖醛酸含量的特徵是,重沉澱後沒有改變。因此,在木材纖維素製品中含有某些戊糖和糖醛酸,它們與纖維素堅固地結合在一起。從纖維素中分離這些物質,不論用碱處理的方法(已知游離的多糖醛酸及多縮戊糖均易溶於碱中),或在銅鉍溶液中用重沉澱的方法,都是不可能實現的。根據 Sohn^[7]的實驗結果,處理各種纖維素製品生成一定量的還元酸(1,2-二羥基環戊稀酮-[3]),進一步證實了在纖維素大分子中,基本環節的存在與氧陸園葡萄糖組成不同。還元酸具有強烈的還原性質,含有原子團 $\text{—C}=\text{C}—\text{C}—$ 。它最初取自果膠中,及少量取自多縮木糖^[8]中,以後又由木質^[9]水解及



纖維素水解(二者均在 125°, 加壓, 5% 草酸溶液中)得到。上述研究的結果已確定:各種纖維素製品水解形成各種不同量的還元酸,例如,在上述條件下,生成一分子還元酸;棉花水解,需大分子的 35 個基本環節;自松樹中提取的亞硫酸鹽纖維素,需 85 個基本環節;從山毛櫸提取的棉毛和木材纖維素需 115—130 個基本環節。從銅鉍溶液中,在纖維素製品重沉澱的條件下,生成的還元酸的量,實際上沒有改變。原來的產物,水解生成還元酸,因此,不能認為它是混合物,從這些混合物中,可以用重沉澱把纖維素分離出來。顯然,在水解的製品中,羧基的存在,是多糖水解過程中生成還元酸的先決條件,下列事實證明了這一點——在同樣條件下,氧化纖維素製品水解,生成還元酸的量大的多(大分子的 10—20 個基本環節生成一分子的還元酸)。

從生物化學合成過程中形成混合大分子的概念出發,在自然界一定的特殊條件下,形成各種纖維素物質;它們的主要區別,在於混合大分子的組成,從而可以來解釋棉花和木材纖維素製品在性質上不同的原因。

這兩種纖維素物質在化學及物理性質上的基本區別,可以歸納如下*:

* 我們沒有談到,棉花纖維和木材纖維結構一般所知在形態學上的區別。

1. 在木材纖維素中，羧基和甲氧基的含量較高^[10]。
2. 在木材纖維素的大分子中有其他單糖，特別是木糖脫水物的存在^[5]。
3. 木材纖維素硝酸酯在丙酮溶液中的粘度與原來的木材纖維素在銅鉍溶液中的粘度相差很大。

一般說來，由木材纖維素製得的纖維素硝酸酯在丙酮溶液中，比木材纖維素^[6]在銅鉍溶液中的 K_m 值大的多。由棉花製得的纖維素硝酸酯溶液與原來的棉花纖維素溶液，就一般而論，沒有發現在 K_m 值上有上述類似的情況^[11]。

4. 由木材纖維素製得的纖維素硝酸酯的溶液，比由棉花纖維素製得的纖維素硝酸酯同樣濃度的溶液“結構化”的程度更大些^[6]。

5. 在鹼溶液中進行的各種酯化*反應中(黃原酸化，某些纖維素醚類的製備)，木材纖維素比棉花纖維素有較高的反應能力。

最後兩種特徵具有很大的工業意義。工業的實踐證明：兩種木材纖維素具有同樣的分析鑑定，常以這些鑑定來決定纖維素的性質，但它們卻可以製得不相同的酯類(特別是纖維素硝酸酯)，這些酯類的濃溶液在粘度上有顯著的不同。這些事實最可能的解釋是：從木材提取出來的纖維素混合大分子中可能含有不同量的其他單糖脫水物(氧陸園葡萄糖除外)，這些單糖的量引起纖維素硝酸酯溶液不同的“結構化”的程度。

Zapf 的數據^[6]是由各種纖維素製得的硝酸酯溶液，關於濃度曲線特性的研究(在溶液中增大聚合物的濃度的條件下，溶液的粘度升高。)，列如表 2。

表 2

物 質 名 稱	在纖維素中 多縮木糖的 百分比	在纖維素硝 酸酯中氮的 百分比	硝酸酯的 厘泊(cP)(由 滲透法測得)	$K_m \cdot 10^4$	溶 液 粘 度 的 泊 數		
					溶 液 的 濃 度		
					1.5%	3%	8%
棉毛經水解後部份分解	2	13.68	900	10.8	2.8	42.5	650
精製的亞硫酸鹽纖維素	5	13.64	490	20.8	3.1	54.5	1140
亞硫酸鹽樺木纖維素	11.3	13.55	380	25.6	3.0	88.2	8500

從表 2 的數據中看到：在木材纖維素大分子中含有大量的其他單糖(可惜，在 Zapf 的工作中，未談到糖醛酸的含量)，由它製得的纖維素硝酸酯的 K_m 值為由棉花製得的纖維素硝酸酯的 2—2.5 倍；這些纖維素製品，用同一種粘度測定法比較時，低濃度的(1.5%)粘度和濃溶液的粘度相差 12 倍。這種事實是由於木材纖維素製品中有大量羧基存在，從而在濃溶液中，使纖維素硝酸酯的大分子的締合增大，相應地，增高了溶液結構化和粘滯的程度。這種假說，就現已知的程度可以證實如下：在升高壓力，採用射流法，測定 6% 纖維素硝酸酯的粘度；在此條件下，濃溶液的結構部份被破壞，從而由木材纖維素製得的纖維素硝酸酯溶液的粘度比由棉花製得纖維素硝酸酯溶液的粘度變低了些。假若把多縮戊糖及多糖醛酸當作是纖維素的雜質，則這些雜質對於纖維素硝酸酯濃溶液的粘度不會發生巨大的影響。

表 2 中所列數據，也附帶地證實了下列情況：測定稀溶液時得到的結果，在很多情況下，不能表徵它們的性質，特別是，不能表徵同一種纖維素酯濃溶液的粘度。關於纖維素酯在應用時的特性，在化學製造上，必須同時測定稀溶液和濃溶液的粘度。

* 按俄文 этерификация 在此包括酯化和醚化兩種作用——譯者註。

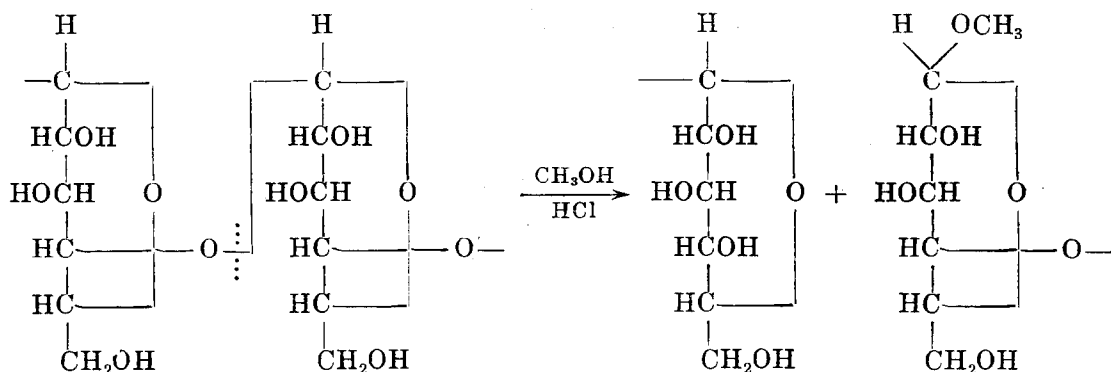
根據最近研究的結果，有了可能樹立棉花和纖維素間十分重要的差別。在鹼溶液中，相同的條件下酯化，由棉花和木材纖維素製得的纖維素酯主要的區別是它們的溶解度不同（在同樣酯化的程度下）。這種事實，需要作進一步的研究，很顯然，是由於在這些製品的大分子間連結的堅牢度不同，大分子不同的結構和不同的化學組成決定着這些製品的性質。

考慮到從各種含有纖維素物質的植物中提取出來的纖維素大分子的化學組成不同，近來有人建議^[12]在纖維素化學中採用新的概念——“純粹的纖維素”。這個名稱，被認為是在纖維素製品中，它們大分子的基本環節只含有脫水氧陸圓葡萄糖。在這種概念的基礎上，K. Meyer 指出，從各種植物提取出來的纖維素製品，在大分子中除了脫水葡萄糖外，常常含有一定量的其他基本環節。

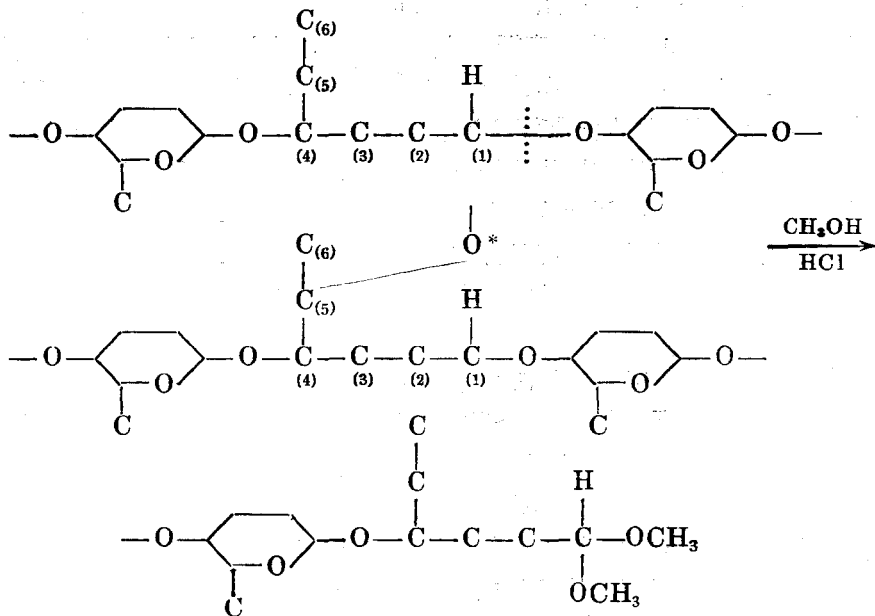
引用這些資料，附帶地證實了以往得出的結論^[2]，即從各種植物提取出來的纖維素製品，大分子的化學組成不完全是一樣的。各種植物的生物化學的合成決定於特定的條件，由這些物質提取出來的纖維素製品，主要地區別既可以在大分子中葡萄糖和其他單糖脫水物的對比關係，又可以在結構上，以及相應的若干工業上重要的性質。因此，來源不同，甚至同一種來源的纖維素製品，由於提取的條件不同（例如：成熟期不同的棉纖維；由同一棵樹不同的位置提取的纖維素。），顯然大分子的化學組成不完全一樣，從而相應地在很多性質上可能不同。

說明在纖維素大分子中，其他連結的形式和結構存在的問題，對於進一步加深和確立纖維素化學結構的知識具有極其重大的意義。這些大分子間連結的形式和結構，不同於纖維素大分子基本環節間連結的基本類型，即在葡萄糖殘基間 β -葡萄糖甙鏈^[1-4]。

最近幾年，若干學者（Hess 和 Steuer^[13]，Pacsu^[14]，Стрепихеев^[15]）從各種前提的基礎上，說明在纖維素大分子中某些基本環節，不是以環狀存在，而是開鏈的，以及對應的，對各種化學作用呈現出某些不安定的 1—5 半縮醛鏈的存在，藉助於這種鏈使相隣大分子的基本環節間連結起來（在大分子間有化學鍵存在）。這些假設我們在以前^[16]曾詳細地敘述過，因此在這篇文章裏必須指出，僅僅在最近幾年來才企圖用實驗證明這些有意義的，原則性的，完全可能的假設。1949 年發表了 Metha 和 Pacsu^[17] 的工作，爲了證明在纖維素大分子中某些基本環節以開鏈式存在，上述學者們使纖維素製品在氫化氫飽和的甲醇溶液中，在 0° 進行醇解。和水解一樣，當纖維素的粘度降低到 250 厘泊之後，纖維素的甲醇解顯著地緩慢下來。他們是這樣解釋這些事實的：在醇解過程的第一個階段，更弱的 1—5 鏈斷裂，這種鏈存在於相隣兩分子基本環節的開鏈式中；最後，在大分子的環式基本環節間葡萄糖甙 1—4 鏈斷裂，在大分子的第一個碳原子上形成了甲氧基：



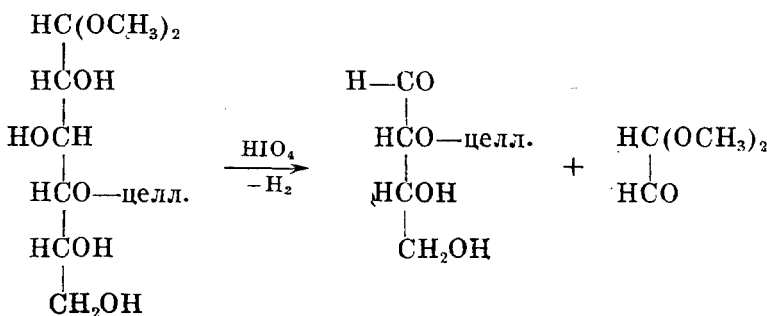
在 1—5 鏈斷裂的情況下，在第一個碳原子上出現了兩個甲氧基，即形成了二甲醇縮甲醛基。



根據已知的事實，二甲醇縮甲醛基的水解速度比甲基葡萄糖甙的水解速度要大些。Metha 及 Pacsu 曾企圖決定在纖維素大分子中二甲醇縮甲醛基的數量，也就是決定開鏈式基本環節的數量。為此目的，他們把甲醇解的產物在 0.05 N HCl ， 60° ，6 小時進行水解，他們認為在此條件下，葡萄糖甙的甲氧基不會水解，只有二甲醇縮甲醛基被水解。在上述條件下，水解後，測定了銅值，他們確定了二甲醇縮甲醛基的量，從而決定了開鏈式基本環節的數量。同時在較劇烈的條件下 (1 N HCl ， 60° ，40 小時) 進行水解，無論是二甲醇縮甲醛基或甲基葡萄糖甙都被水解，他們測定了在甲醇解後，位於大分子頂端的醛基的總數。從計算得知，開鏈式基本環節，在天然的棉花纖維素大分子中是 0.16% ，而在分子量較低的水合纖維素(粘液絲)的大分子中約為 1% 。

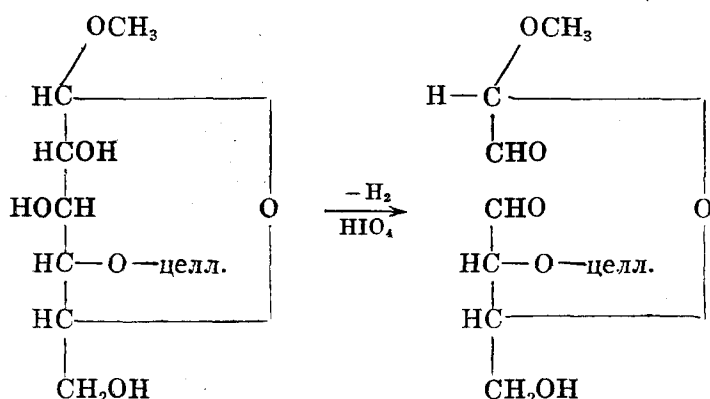
儘管有些不同的意見,這些不同的意見或者是所用方法方面,或是在學者們的結論上^[18]不同,但這些工作是值得注意的,它首先企圖以實驗來證明在大分子中開鏈式基本環節的存在。

在上述工作^[18]發表之後, Reeves^[19]的工作發表出來,他反駁 Pacsu 的基本結論。爲了檢查甲醇解產物(二甲醇縮甲醛基)的存在, Reeves 使這些產物用高碘酸氧化。在大分子頂端的基本環節中,有二甲醇縮甲醛基存在和沒有內部氧橋的條件下,氧化反應進行如下式:



* 原稿此 O 與 C₁ 上的 H 相連, 此 H 又與 C₂ 相連, 恐係印錯——譯者註。

生成的不對稱二甲醇縮乙二醛($\text{H}(\text{CH}_3\text{O})\text{C}-\text{CHO}$)必須立刻用水洗去。假若位於大分子頂端的環節含有甲基葡萄糖甙,亦即有環式結構,則用高碘酸氧化時,反應如下式:



從而不會生成溶於水的低分子產物。因此,若用高碘酸氧化後,在甲醇解的產物中甲氧基的含量沒有變化,則甲醇解反應是按照上述第二種方式進行的。

從實驗確定,氧化後,甲氧基的含量沒有改變,因此 Reeves 認為在甲醇解產物中沒有二甲醇縮甲醛基,也就是說 Pacsu 的結論與事實是不相符合的。但是,不能認為這個結論是沒有爭論的。在少量開鏈式基本環節的條件下,由高碘酸氧化生成的不對稱二甲醇縮乙二醛,結果溶解於水中,甲氧基量的變化必然很小,以及很可能是在實驗的誤差之內。查明這個原則性的問題,必須採用新的化學的物理的研究方法,作進一步實際的研究。

說明在纖維素大分子的基本環節間,除了 1—4 β 葡萄糖甙鏈以外,其他鏈形式的存在的企圖具有重大的意義。但在現代,說明這個問題是困難的,因為缺乏研究的方法(化學的或物理的)。雖然可能,由於葡萄糖甙鏈其他形式的存在(特別是 1—3 鏈),可能是在纖維大分子中有所謂“弱點”存在的一種解釋,顯然,這些甙鏈的存在,對酸的安定性是比較小的。在 1953 年發表的工作^[20],作者設法在各種多糖中(特別是在澱粉和多縮葡萄糖)以半量法測定 1—4 和 1—6 鏈。為此目的,他們採用了溴乙酰化反應(在乙酰化劑—溴乙酰—存在下,與 HBr 作用)。斷裂 1—4 鏈反應的最後產物是 2, 3, 4, 6—四乙酰葡萄糖甙溴化物,它具有一定的比旋光度($+17.4^\circ$)—($+16.2^\circ$)。1—6 鏈斷裂得到的產物具有較低的比旋光度。這是因為,以 $\text{HBr} + \text{CH}_3\text{COBr}$ 與含有 1—6 鏈的式糖或多糖製品作用時,得到的不是 2, 3, 4, 6—四乙酰葡萄糖甙溴化物,此產物的組成目前尚未確定。在多糖(特別是多縮葡萄糖)分子中 1—6 鏈的數量愈多,則在同樣條件下,多糖溴乙酰化後,比旋光度愈低(圖 1)。

這種事實曾被種種適當的標本——具有 1—4 鏈的式糖(八乙酰基麥芽糖),及具有 1—6 鏈的式糖(八乙酰基龍胆式糖及八乙酰基 β -蜜式糖)——所檢驗過。學者們曾用 1—6 鏈半量測定法,同時在溴乙酰化後的溶液中,用測定比旋光度的值來測定 1—4 鏈,研究膠澱粉及細菌糊精的結構。在纖維素製品中,1—6 鏈的存在尚未確定。

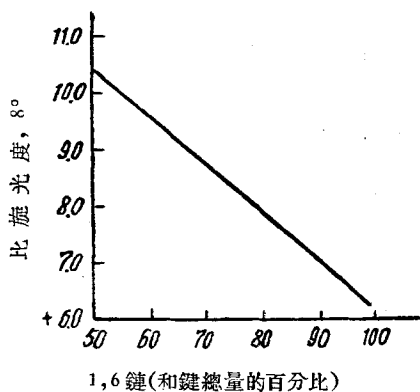


圖 1

儘管採用上述方法,得到的結果不完全一樣(具有 1—6 鍵的化合物溴乙酰化,生成組成不定的產物),這項工作是有其一定意義的。由於它首先企圖用化學方法決定在多糖大分子中各種類型的葡萄糖甙鍵。

對於同時含有 1—4 鍵及 1—3 鍵多糖溴乙酰化的產物,在比旋光度的大小上,沒有得到相似的差別。測定 1—3 鍵的存在,必須用特殊的方法,這個方法的基礎是,特別是具有 1—4 鍵的多糖製品中有二元醇基(2,3)存在,以及當 1—3 鍵存在時,則沒有此二元醇基。

在不同來源的纖維素大分子中,某些基本環節以氧伍圓形式存在的問題到現在仍不明白。直到現在,除了氧陸圓外,沒有能夠確定少量氧伍圓存在的可靠的實驗方法。認為氧伍圓通常是不安定的,因而在生物化學合成過程中,很少生成它們的概念,是與事實不相符合的。

就已知事實而論,不能由於纖維素完全水解僅形成 *d*-氧陸圓葡萄糖,就得出這樣的結論:在纖維素大分子中,脫水葡萄糖的基本環節只以氧陸圓的形式存在。例如,存在於天然多糖(蔗糖,棉子糖,菊糖)中的果糖具有丁碳氧橋(2—5)^[21]。但是這些多糖水解後,分出游離的果糖,則丁碳氧橋很快地重排為戊碳氧橋,從而得到具有氧陸圓結構的菓糖。因此可以推想:纖維素的水解,有可能使較不安定的氧伍圓結構轉變為較安定的氧陸圓結構。考慮到五環六環(氧伍圓和氧陸圓)不同的張力,可以預期採用精確的紅外光譜的方法,能夠適當地定性的,以至半定量的測定在多糖中,特別是在各種來源的纖維素製品中氧茂環的含量。說明這些問題,對於解決上面提出的命題(在纖維素大分子中“弱點”存在的原因),是具有重大意義的。

在纖維素大分子中葡萄糖甙鍵對各種試劑作用的安定性

幾年以前,提出了關於在纖維素和其他多糖大分子中葡萄糖甙鍵的安定性與各種試劑作用,各種因素的影響的系統的研究的題目^[22]。過去幾年來的工作,主要是蘇聯科學家們的工作,累集了相當多的實驗資料,這些資料,對於這個原則性的實際的重要問題,可以在此先提出某些結論。這些結論,綜述如下:

1. 在纖維素大分子中,經一系列的酯化和氧化過程,引入各種官能團,顯著地改變着葡萄糖甙鍵對各種試劑的安定性。主要影響於葡萄糖甙鍵安定性的,不僅是引入官能團的特性,而且與它們在大分子基本環節中的位置有關^[22]。

2. 被氧化或酯化的纖維素製品中,葡萄糖甙鍵對各種試劑的安定性,在整個過程各個方面變化着。葡萄糖甙鍵對於某一種試劑(如鹼)的安定性的相當大程度的降低並不同時引起它對於另一種試劑(如酸)安定性的降低。這些情況,就必然考慮到研究這個問題:關於在大分子中引入各種官能團,對葡萄糖甙安定性的變化,必須研究這個問題在各個方面的矛盾和複雜性。

3. 顯然,分子間互相作用的特性,對纖維素和其他多糖大分子中葡萄糖甙鍵的安定性有着巨大的影響。與某些試劑作用,特別是酸,分子間互相作用的強度愈大,葡萄糖甙鍵的安定性愈大。

我們引用一些數據,來說明和論證上面所述的種種情況。

對稀鹼溶液和熱水作用,在纖維素和所謂纖維素一元羧酸(纖維素用二氧化氮氧化的結果得到的製品)大分子中葡萄糖甙鍵安定性對比研究的情況下,所得到的結果是在式糖和多糖分子中葡萄糖甙鍵顯著變化的最鮮明最驚人的一個例子。Роговин, Кондращук, Малахов^[23]等指出,與上述試劑作用,葡萄糖甙鍵的安定性,在纖維素一元羧酸大分子中比在纖維素大分子中的小的多。把氧化纖維素組成的堅牢的織物在蒸餾水中短期煮沸,此織物完全失去了堅

牢性，而分散為粉末。對於適當的多糖標本——式糖，也得到相似的效果。纖維素用二氧化氮氧化得到的式糖^[24]，其中每個氧陸圍葡萄糖基本環節中第六位是羧基（但是在第一個基本環節中，第一個碳原子是羧基）。在纖維式糖二酸[6, 6']中葡萄糖甙鏈安定性，對稀鹼溶液作用，為纖維式糖及纖維式糖酸的幾百分之一。纖維式糖二酸[6, 6']的製品在蒸餾水中，加熱到 80°，經 20 分鐘，葡萄糖甙鏈總數的 50% 斷裂^[24]。在此酸的鈉鹽中，葡萄糖甙鏈的斷裂亦有相似的情況發生。這些製品在蒸餾水中，煮沸一小時，葡萄糖甙鏈的斷裂超過 50%。以熱的蒸餾水或常溫的稀鹼溶液處理的條件下，纖維素一元羧酸分子中葡萄糖甙鏈驚人的迅速的分解，其他式糖和多糖沒有這種類似情況；為了解釋這種事實曾提出了這樣的假設^[25]，在大分子基本環節中羧基在第六位的存在，是葡萄糖甙鏈與稀鹼溶液，以至蒸餾水作用顯著降低它的安定性的基本原因。

但是，很顯然，這個假設不是沒有爭論的。纖維素一元羧酸和其他多糖醛酸（藻朓酸，果膠酸）性質的比較（藻朓酸和果膠酸在基本環節的第六個碳原子也是羧基）證明：葡萄糖甙鏈的這種低的安定性不是其他多糖醛酸的特點。例如，用 1% NaOH 溶液，在 20° 下處理藻朓酸 20 小時，它溶液的粘度沒有降低^[26]，可是用上述試劑處理纖維素一元羧酸 1—2 分鐘，溶液的粘度顯著地降低下來。藻朓酸和果膠酸長時間在沸水中，分子量沒有顯明地減小。在纖維素一元羧酸和其他多糖醛酸大分子中，葡萄糖甙鏈安定性顯著的區別可能是由於下列二種原因：

1. 在這些糖醛酸的基本環節中，醇基的構型不同。
2. 在纖維素一元羧酸大分子中有少量其他官能團（醇基和羧基除外）存在，這些官能團是纖維素用二氧化氮氧化時生成，從而與上述試劑作用時，直接減小了葡萄糖甙鏈安定性。

這種假設——不僅在多相介質而且在單相介質中進行反應的條件下，由於醇基的構型不同，對葡萄糖甙鏈安定性的變化，這樣顯著影響的可能性——未必是對的，而且不能為任何理論根據和實驗所證實。

除了羧基外，其他官能團對葡萄糖甙鏈安定性變化的影響，可能性更大些。正如最近所證明的，纖維素用二氧化氮氧化像早些時候所認為的一樣，不完全是選擇性的。在二氧化氮作用的條件下，經常有某些數量的酮基^[27]在 2 或 3 位生成^[28]。最近，關於用氨和吡啶進行加工過了纖維素硝酸酯的研究證明^[29]：纖維素硝酸酯分子中，在 2 或 3 位的酮基部份去硝作用的結果，引起與弱鹼作用，大大地降低了葡萄糖甙鏈的安定性。但與纖維素一元羧酸不同，這些製品與熱水作用是安定的。

綜合以上種種意見，可以歸納結論如下：很顯然，在 N_2O_4 處理多糖，特別是處理纖維素的條件下，副反應的結果形成了少量酮基或其他官能團，是引起多糖分子中葡萄糖甙鏈對於熱水或稀鹼溶液作用的安定性顯著降低的一個原因。若按照氧化纖維素進行破壞反應的可能性，就其全部歷程來看，這些少量的官能團，在上述試劑作用下已足夠使它分解。這種假設完全是可能的，因為在不久以前曾證明^[30]：在鹼介質中，用空氣中的氧，氧化纖維素的過程，是經過游離基的階段，以鏈鎖反應的方式進行的。值得指出，假若用二氧化氮處理藻朓酸，則在此製品中羧基的含量，正如所預料的，沒有增大，而且對熱水和稀鹼溶液，葡萄糖甙鏈的安定性顯著地減小了。這些事實，附帶地證實了以 N_2O_4 與多糖作用，生成少量某種新的官能團的假設，這些官能團顯著地影響了大分子中葡萄糖甙鏈。

纖維素及纖維素一元酸的水解速度對比的研究，以及它們的標本（纖維式糖及纖維式糖二酸[6, 6']^[24]）證明：對酸作用，在第六位引入羧基，葡萄糖甙鏈的安定性有一點升高。纖維素和

其他多糖醛酸^[31](藻朮酸,果膠酸)的,及澱粉和其由二氧化氮氧化的產物(它的第六個碳原子為羧基)水解的動力學的研究,均得到相似的結果^[32]。

關於式糖和多糖分子中各種官能團對於葡萄糖甙鍵與鹼作用的安定性變化的影響的系統的研究,其困難在於缺乏鑑定葡萄糖甙鍵在鹼介質中分解速度的可靠的方法。在酸介質中,葡萄糖甙鍵分解速度的研究是不困難的,因為這些鍵的分解,在分子頂端出現了新的官能團,這些官能團的數量,能够很準確地確定。在鹼介質中,葡萄糖甙鍵的斷裂,同時可能發生異構化,在分子頂端生成醛基,測定這些基團的含量,在過去是很困難的。最近^[33],採用間接的方法,測定葡萄糖甙鍵在鹼介質中分解的速度,提供了消除這些困難的可能性,從而也就是在大分子中各種官能團,對於葡萄糖甙鍵在鹼介質中的分解速度的影響,接近了定量的研究。如Роговин, Рымашевская^[33]曾所證明的,在第一個位置上醛基的存在,是在鹼液中,顯著降低葡萄糖甙鍵安定性的一個基本原因。上述學者們把式糖當作多糖的標本,在式糖分子中,這些基團存在的條件下,葡萄糖甙鍵分解的速度增大 50—150 倍。把第一個碳原子的醛基換成羧基(纖維式糖及纖維式糖酸),對鹼作用,顯著地昇高了葡萄糖甙鍵的安定性,但對酸作用^[35],這個鍵的安定性並沒有改變。

對於氧化纖維素製品(如纖維素二醛和纖維素二酸)^[34],當基本環節中,醛基在第一位時,不是在 2 或 3 位,對鹼作用,曾得到顯著降低葡萄糖甙鍵安定性的相似的事實,若把醛基換成羧基,這種鍵的安定性昇高起來。在同樣情況下,把醛基換成羧基,對酸作用,葡萄糖甙鍵的安定性沒有變化。所引用的例子,構成了對上述論點顯著的證明,這些論點是:在大分子基本環節中,引入一定的官能團,對一種試劑作用(如鹼)能顯著地降低葡萄糖甙鍵的安定性,但與其他試劑(如酸)作用,並不降低,甚至在若干情況下,昇高了這種同一個鍵的安定性。

查明同一種官能團的影響是很有意義的,特別是醇基,對於各種構型的多糖大分子中葡萄糖甙鍵安定性的影響。1953 年,Конкин, Виноградова, Роговин^[35]曾進行過這個問題的研究;他們研究了,在單相和多相介質中,纖維素和多縮半乳糖的大分子中葡萄糖甙鍵的安定性,對於水解試劑的作用。這兩個多糖,僅僅在基本環節的第四個碳原子上氧“橋”的位置不同(在多縮半乳糖中者為順式,在纖維中者為反式)。上述學者們曾證明,在第四個碳原子上構型不同的醇基,以及相應的不同位置的氧“橋”,在單相介質中進行的水解反應,對於葡萄糖甙鍵安定性的變化引起一定的影響。在單相介質中進行的水解反應,多縮半乳糖分子中葡萄糖甙鍵的分解速度比同樣條件下,在纖維素大分子中葡萄糖甙鍵的分解速度大到 4 倍。但是在纖維素大分子的基本環節中,有一個醇基的構型不同,顯然,影響着大分子內和大分子間形成氫鍵的可能性,以及相應地影響着多糖的結構,這些結構决定着物質一系列重要的性質。

多糖不同的結構對它們水解的速度具有巨大的影響。這個論點現在已無爭論。但是為了解釋結構對於水解速度顯著的影響,提出了各種假設。如 Шарков 在長久的時期裏,一直為下列觀點辯護,這種觀點是:在多糖中,特別是在纖維素中,比較稠密區段的存在,使水解時,作為催化劑的酸難於進入,甚至在很多情況下,一般不能進入^[36],是多糖結構對於水解速度影響的基本原因。按照我們的意見,這個論點是不正確的,或者無論如何是片面的。已知種種纖維素轉變的反應中,所有的醇基起反應時,纖維素沒有巨大的膨脹,即在基本環節間沒有顯著距離的變化(例如,以金屬鈉在液體氨溶液中處理纖維素,在氣體氯化氫處理條件下纖維素的全部水解)。因此,在水的介質中進行反應的條件下,這時羥基起了水合反應,以及相應的纖維素膨脹;酸,或者準確一點說,氫離子竟然不能浸透到纖維素大分子的個別環節中去,是很少可能

的。關於與酸作用，纖維素水解速度的減慢，及在大分子中葡萄糖甙鍵安定性的昇高，更有根據的假設是：在增大結構密度的條件下，結果昇高分子間互相作用的強度，影響着對酸作用，葡萄糖甙鍵安定性的變化。這種假設，在 Конкин, Крылов, Роговин^[37] 等得到的結果中，獲得了實驗的證明。上述學者們，在單相介質中，在纖維素各種濃度的溶液中，進行水解，並得出結論，即在溶液中昇高纖維素的濃度，及相應的增大分子間互相作用的強度，水解速度大大地緩慢下來。十分明顯，不僅這種或那種官能團的存在，基本環節內或同一大分子中連結的種種形式的存在，而且在各種大分子中環節間互相作用的鍵的特性和強度，影響着多糖大分子中葡萄糖甙鍵安定性的變化。

多糖結構對水解速度巨大的，以及在很多情況下決定性的影響的確定，並不排斥在多糖分子中“弱點”^[38]存在的假設，在這些“弱點”中，由於在大分子間其他連結的形式或基本環節的其他組成，葡萄糖甙鍵的安定性對水解試劑作用，大大地降低下來。這個問題，在前些時候就很詳細地敘述過^[39]。最近幾年，得到新的事實，間接地證明了在纖維素大分子中“弱點”存在的假設。與此事實相關的是，由部份水解的纖維素^[40]製得的纖維素硝酸酯的多分散性大大的減小；這可由在大分子中有某些弱鍵存在的假設來解釋。按照 Schulz, Kommerling 的數據^[41]，這些鍵的數量約為葡萄糖甙鍵(鍵)總數的 0.2%。關於這些鍵的化學性質，上述學者們沒有給予任何假設。

最近幾年，從研究纖維素水解反應得到的事實，具有極其重大的意義，Reeves 及其共同工作者的數據，是關於在多相介質中^[42]，高度甲基化的纖維素水解反應的研究(水解的條件：在 0.1% 潤濕劑存在下，1 N HCl, 80°, 時間至 40 小時)。與早些時候很多學者得到的數據不同，按照他們的意見是，纖維素的分子量在水解過程中不斷地降低，而後在一定的時間中實際上保持不變；Reeves 得到的結論是，纖維素的分子量，在水解的開始階段顯著降低，但在水解的相當長時間(100 小時以上)以後，開始有規律的增大。相應的實驗數據如圖 2 所示。

這種出乎意外的事實，作者是這樣解釋的，在多相介質中，多糖的水解發生在纖維的表面，低分子部份很快地水解，轉變為溶液。從而在水解後，殘留的纖維素的平均分子量增大了。這種解釋是沒有爭論的，而需要補充的研究，來檢驗這些有趣味的事實。

綜合起來，可歸納如下：以前某些學者們所提出的纖維素水解速度變化的解釋，在纖維素中只考慮到一個因素的影響——物質不同的結構或在大分子中不同連結形式的存在——是片面的，而其方法是不正確的。正如化合物的結構一樣，在大分子中“弱點”的存在，在多相介質中，影響着纖維素水解的速度。結構的影響，基本上，由下列兩種因素所引起：分子間互相作用不同的強度，這種相互作用決定着，對酸作用，葡萄糖甙鍵安定性的變化；以及在纖維內水解試劑不同的擴散速度。對不同的纖維素製品，上述每種因素的影響，在水解速度的變化上，表現出不同的程度。顯然，在多數情況下，分子間互相作用(由製品不同的結構所決定)不同的強度，對結構上不同種類的製品具有決定性的影響。

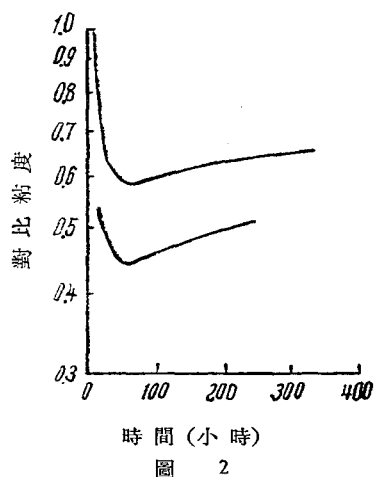


圖 2

以各種試劑處理,對纖維素及其酯類的反應能力和溶解度變化的影響

在分析這個具有重大的科學和工業意義的問題時,必須先闡明何以纖維素含有大量親水的醇基而不溶於水。在這方面,纖維素與其他多糖顯著不同,其他多糖(澱粉,多縮木糖,多縮半乳糖)的基本環節中,醇基的含量和纖維素一樣,或甚至還少一些,厘泊值為 100—200 的,均溶於水中。假若認為澱粉的溶解度比纖維素較高的原因,是由於澱粉大分子具有分枝狀的結構,從而相應的,在它們之間連結的堅牢度比線形的纖維素大分子之間的為弱(在一樣的 cn 平均值的條件下),則這種解釋不能用來說明纖維素和其他具有線形結構的多糖的溶解度不同的原因。在這方面,特別有意義的是纖維素和多縮半乳糖性質的對比。這兩個多糖均為線形結構,基本環節的結構一樣,環節間連結的形式也一樣,但是它們的溶解度顯著地不同。多縮半乳糖在 $cn=100-150$ 的條件下,很快而且完全地溶於水中,可是被強烈破壞的纖維素製品已具有較小的分子量,在水中仍不溶解。用什麼來解釋上述多糖性質上這些顯著的區別呢?按照我們的意見,下列假設是這些事實的一種可能的解釋:鑑於在這些多糖大分子基本環節中醇基的構型不同,羥基互相作用形成氫鍵的可能性和或然性將不同。這些因素,不僅對氫鍵的總數,而且對一個分子內及分子間形成氫鍵的對比,發生主要的影響。很顯然,這兩種類型的鍵對多糖的溶解度是不同的。可惜,到現在還沒有單獨測定分子內和分子間氫鍵的方法。

顯然,纖維素與其他多糖比較,上述原因使纖維素具有較低的反應能力,特別是表現在乙酰化和黃原酸化反應中。已知:在沒有催化劑^[43],以冰醋酸煮沸的條件下,澱粉可以完全被乙酰化。但同時,在上述條件下,用更長的時間處理粘液纖維或銅鉍纖維,均不能得到 $r>100$ ^[44] 的產物。用相同的厘泊平均值,在溫和作用催化劑(磷酸)存在下,纖維素乙酰化的速度比多縮半乳糖低的多^[45]。在 2%,甚至 0.8% NaOH 溶液^[46]中,用 CS_2 處理,可以得到較高度酯化的可溶性澱粉;可是,用 CS_2 處理纖維素,甚至在 8% NaOH 溶液中^[47],也得不到完全溶解的纖維素黃原酸酯。

不能認為,在纖維素中的醇基較其他多糖中的反應能力為低。這種假設令人難於相信,也不能為任何實驗根據所證明。顯然,在纖維素大分子間大量氫鍵的存在是:纖維素製品與其他多糖比較,在各種酯化過程中,纖維素大分子中醇基活動性較小,溶解度較低的原因。假若把纖維素大分子間大部份氫鍵斷裂,則纖維素製品中的羥基不比其他多糖的,甚至單糖的羥基反應能力低。例如,把酯化過的纖維素乙酸酯溶於冰醋酸中,將醋酸煮沸^[48]或以乙醇在醋酸鉀^[49]存在下可以使纖維素中游離的羥基繼續酯化。在多相介質中,這些催化劑存在下乙酰化,纖維素的酯化進行的非常緩慢和不完全。羥乙基纖維素製品,由於在其中引入羥乙基,在分子間形成氫鍵的可能性大大地減小,用冰醋酸煮沸 15 分鐘,即可幾乎完全乙酰化^[50]。

上述纖維素特殊的結構特點,決定着纖維素的溶解度*和它對各種處理過程的性能。用各種試劑處理纖維素,特別是濃鹼溶液,巨大的改變着纖維素的結構,相應的改變了大分子間氫鍵的數量,以及纖維素的溶解度和反應能力。正如所知道的,用濃鹼溶液處理纖維素的結果形成新的結構的變體——水合纖維素,從而纖維素的反應能力和溶解度增大起來。但是最近幾年所確定的,在絲光處理作用後,這些纖維素性質的變化是不一樣的,對一種試劑反應能力升高,同時,對另一試劑纖維素的活動性減小了。例如,水合纖維素對各種吸着過程(收濕性,可

* 形態學的結構,對纖維素及由它製得的酯類的溶解度具有巨大的影響,特別是,從各種含有纖維素的物質分離纖維素時,完全破壞了反應能力小的第一層細胞壁的情況下。這個問題應單獨去談,本文不擬討論。

着色性(,水解,以高碘酸氧化^[52]更活潑些。在溫和的條件下,水合纖維素乙酰化,乙酸酯的溶解度大大地高於在同樣條件下,從天然纖維素乙酰化得到的酯類。只有以天然纖維素,特別是木材纖維素為原料時,用濃鹼溶液處理後,才發生水解速度的升高。若使水合纖維素(粘液絲)經絲光處理作用,則如 Шарков, Парамонова, Кликашова^[53] 以及之後的 Roseveare^[54] 等所證明的,在濃鹼溶液處理後,它的水解速度大大地降低下來。因此,應用同一試劑處理後,就對酸的作用來說,在各個方面影響着纖維素安定性的變化,這些變化決定於用以水解的纖維素物質的性質。

用濃鹼溶液處理後,纖維素反應能力的減小,更清楚地表現在:粘滯化反應的研究上,即得到的纖維素黃原酸酯完全溶解於稀鹼溶液中,以及關於銅銨溶液中纖維素溶解度的研究。最近幾年來,Роговин, Шулятикова, Мендельбаум^[55] 曾證明,用 18—40% NaOH 溶液處理纖維素後,在含有少量的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的銅銨溶液中,纖維素的溶解度從 80% (精製的亞硫酸鹽紙漿)降低到 20—30% (從鹼液纖維中回收的纖維素)。為了製備全溶性纖維素黃原酸酯,所必須的 CS_2 的量從 80% 升高到 140%,此酯形成易於過濾的粘溶液(在一定條件下應用這個過程來測定在製備粘液的過程中所謂纖維素的反應能力)^[56]。用濃鹼溶液處理後,在溫和條件下乙酰化^[57],亦觀察到相似的纖維素反應能力的減小。相應的數據列如表 3。

表 3 在 60° 用乙酐和氮苯的混合物,天然的和絲光化了的纖維素乙酰化的比較的速度

乙酰化的時間	天 然 的 纖 維 素		絲光化了的纖維素 (水合纖維素)	
	$cn=2500$	$cn=340$	$cn=2200$	$cn=290$
乙 酰 基 百 分 數 的 含 量				
棉 花				
24 小時	4.3	5.4	0.7	0.7
408 小時	15.7	17.9	2.3	3.3
	$cn=1900$	$cn=450$	$cn=1800$	$cn=160$
乙 酰 基 的 百 分 數				
24 小時	2.1	2.9	0.9	1.6
408 小時	14.6	16.2	3.0	5.4

但是必須指出:與原來的纖維素比較,絲光化了的纖維素乙酰化速度的減小並非在所有的場合都是如此,就外層處理過的(инклюдированной)*水合纖維素的乙酰化說,它酯化的速度比原來外層處理過的纖維素要高^[57]。用濃鹼溶液處理後在各種試劑作用的各個方面,解釋上述纖維素製品性質變化的事實(特別是溶解度和反應能力),就現階段的研究來看,是很困難的。其特點是:與上述試劑作用,絲光化了的纖維素(水合纖維素)的反應能力和它的溶解度的減小,同時在水合纖維素大分子間的氫鍵較原來的纖維素總數減小。這種特徵,可由這些製品全部膨脹熱的測定以及紅外光譜的研究所證明^[58]。要解釋這些事實,必須考慮到:對粘滯化反應,水合纖維素反應能力的降低,及在銅銨溶液中溶解度的減小,在同樣條件下進行絲光處理作用,木材纖維素製品比棉花纖維素製品要大的多^[56]。

現在可以指出,經常所採用的假設,即用各種試劑(特別是濃鹼溶液)處理纖維素,常常只

* 此字未查到原文的真實意義,譯文可能不當,希予注意——譯者註。

引起纖維素製品一方面性質的變化,是與實際不相符合的。在很多情況下,在某一過程中,纖維素及其酯類的溶解度和反應能力升高,同時,在另一種反應中,它們的活動性降低下來。因此,用各種試劑處理後,纖維素製品的物理和化學性質的複雜的變化,比所預料的形式要複雜些,式樣多些。這些預料的形式,雖然是主要的,但却把它們看成是影響的唯一因素。

[未完待續; 任友達譯]