

醇解法研究纖維素的結構

И. И. Корольков, В. И. Шарков Е. Н. Гарманова

[原文載 *ЖЛХ*, 30, 586—598 (1957)]

纖維素各種不同的化學和物理性質表明其結構的不同一性，通常用以其結構中存在鬆散的不規則的所謂無定形區域和緊密的規則的所謂結晶區域來解釋這種不同一性。目前有着很多不

同的物理方法和化學方法供定量測定纖維素的不同一性之用,其中包括下述一些方法。

水解反應法。 藉助於稀酸^[1, 2]水解纖維素而把測定纖維素無定形部分和結晶部分的方法作了一些修正。這方法原則上基於纖維素的這些部分能夠以不同的速度水解。最近這種方法遭到了嚴厲的批評^[3-6], 因為預料到由於無定形纖維素區在水解時要重結晶化, 因而用這種方法得到的數據就會降低。

應用氫氧化物的方法^[7]。 此法基於把纖維素放置在重水中時氫置換纖維素羥基的氫, 同時在樣品鬆散區域中的置換速度大大快於其緊密區域。但是, 不僅僅位於纖維素無定形區的羥基參加到纖維素易取代的羥基數目中去, 而且分佈在緊密區域表面上的羥基也同樣是易取代的。因為目前尚沒有準確測定後者大小的方法, 所以就不能承認測量纖維素無定形區中可取代的羥基數目的方法是足夠準確的。

應用鉍(Tl)的乙醇化物來處理纖維素的方法^[8]。 由於這樣的處理, 纖維素易取代的羥基就參加到反應中去並生成鉍的醇化物。通過在碘代甲烷作用下用甲氧基置換鉍並隨後測定纖維素中甲氧基含量的方法找出了鉍的醇化物的數量。此法具有和前一種方法相同的缺點。

測定吸附水汽量的方法^[9]。 此法是以纖維素易取代的羥基和水汽結合的假設出發。它具有和前兩種方法相同的缺點。

卡路里方法^[10]。 它基於這樣的假設, 即被纖維素所吸收的並被自由羥基的氫鍵所固着的水在樣品凍結時並不結冰。此法有如上列測量易取代羥基數量的方法相同的缺點。也有在這些條件下位於細微毛細管中的水同樣也不結冰的假設基礎。

測定纖維素密度的方法^[11]。 此法利用了纖維素結晶形態和無定形形態在密度值上不同的特點。由於缺乏有關晶態纖維素和無定形纖維素密度的準確數據, 此法存誤差。

倫琴射綫擴散散射的方法^[12, 11]。 此法基於應用所研究的纖維素樣品的倫琴射綫圖變黑強度的曲綫。根據射綫擴散散射區的大小來斷定無定形部分的數量。此法僅給予有關非均一區等等所存在的相對概念。

表 1 中列舉了從不同的研究工作取來的測定幾種纖維素樣品中無定形部分的一些數據。

表 1 利用各種不同方法測定纖維素無定形部分的結果

方法名稱	各種樣品中無定形部分的含量(以%計)					
	棉纖維素	木纖維素	絲光化木纖維素	絲光化棉纖維素	粘 液 絲	
					未拉伸的	拉 伸 的
倫琴射綫法 ^[12, 15]	31	—	—	—	61	—
密度法 ^[9, 12]	42	47	—	60	75	68—76
水的吸附法 ^[9]	22	35	57	—	65	82
卡路里測定法 ^[10]	13—19	—	—	23	48	—
氫氧化物法 ^[7]	22	37	—	—	—	80
鉍化法 ^[8]	0.4	—	—	17—22	—	—
水解法 ^[2, 16]	5	10	—	11	21	—

從上列數據明顯看出所採用的全部方法都指出纖維素樣品結構的非均一性, 可是, 依靠各種方法來定量計算這種非均一性所得的結果是有波動的。考慮到這種波動以及各種方法所具有的重大缺點, 目前很難作出關於各種纖維素樣品非均一性的定量的結論。

本文嘗試利用纖維素在非水介質中的裂解反應例如醇解, 來解決這個問題。

在這種情況下可以預計, 在低極性的介質中處理纖維素時它的無定形區域重結晶的過程應當強烈地變弱或者全部停止, 由此, 這種方法應當比應用水解反應的方法得出更近於真實情況的

結果。

實 驗 部 分

爲了選擇作測定纖維素樣品結構非均一性而應用的最合理的醇解條件，曾經作了兩種極端的變體纖維素，在有稀硫酸存在下水解和醇解後的反應能力的對比。以原棉纖維素和乾磨後的纖維素樣品作爲上述兩種纖維素變體。

爲了粉碎棉纖維素使用了我們和工程師 Л. М. Сведенцовый 一起設計出來的振動磨。它是一個體積爲 300 毫升的鋼球，鋼球被直徑爲 15 毫米的小鋼球填充一半。用機械系統使鋼球沿垂直方向以每分鐘 1000 周次的頻率和 8 毫米的振幅作振動。

通過對很好地乾燥過的纖維素樣品進行磨碎的預先實驗的方法選擇出了以 60 分鐘爲最適宜的磨碎時間。

由於這樣磨碎得到具有聚合度爲 330 和真比重爲 1.509 的白細粉末狀的“無定形”纖維素樣品。兩種纖維素樣品的倫琴射綫圖(見圖 1)證明磨碎了的纖維素能明顯地顯示出無定形部分的倫琴射綫散射圖譜。樣品的水解和醇解是在存有 10% 的硫酸溶液中進行，放料於熱壓器後使之在沸水浴中加熱反應。根據反應樣品經用水洗滌後的重量損失及按溶於溶液中的還原物質的量來決定反應結果。爲了測定醇解後所得到溶液中還原物質的量，從液體中把醇趕出並把殘渣轉化以破壞已生成的葡萄糖甙。

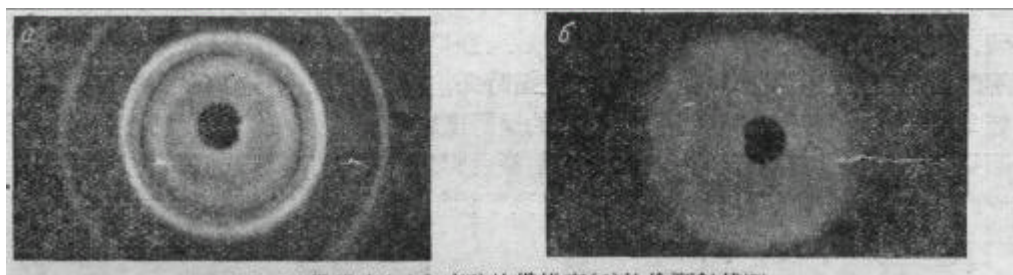


圖 1. 棉纖維素(a)和磨碎的纖維素(b)的倫琴射綫圖

醇解是在甲醇、乙醇、丙醇和丁醇中進行的，這些醇化合物先用硫酸銅再用金屬鈉乾燥，隨後蒸餾。

天然棉纖維素反應能力特性方面的數據列於表 2 中，而磨碎的棉纖維素的則列於表 3 中。

根據所得數據可用反應速度常數的一階方程式算出纖維素諸樣品的溶解度。對於磨碎的纖維素來說，對每段依次連續排列的反應時間區間的常數值已計算出來了(例如，從 0 到 20 分鐘，從 20 到 60 分鐘等等區間的)。

爲了明顯起見，各種反應的速度常數以係數 β 表示出來，係數 β 是作爲所找到的常數對原料天然纖維素水解速度常數的比值而得到的。

從含有不大量無定形物質的天然纖維素樣品所得的數據指出了它在醇類中的反應速度與水解比較時差異的方式。原來，在甲醇解、乙醇解和丙醇解時的反應速度比在水解時的高到 2—3 倍。至於丁醇解，則觀察到反應速度的減少，並且其 β 值只等於 0.7。

根據對磨碎的纖維素所得的數據，在頭 20 分鐘內它的水解速度對應着 β 值等於 12.6，但是後來速度迅速地降低了，並且在反應 3 小時之後，當它將近有 20% 的重量溶於溶液中時，速度

表 2 原棉纖維素反應能力的特性
(反應時間爲 180 分鐘)

反應名稱	溶解纖維素量 (%)	反應速度常數 $K_{分}^{-1}$	係數 β
水 解	5.0	0.00028	1.0
甲 醇 解	13.3	0.00079	2.8
乙 醇 解	9.1	0.00053	1.9
丙 醇 解	8.3	0.00048	1.7
丁 醇 解	3.4	0.00013	0.7

表 3 在水解和醇解時磨碎了的棉纖維素反應能力的特性

反 應	反應時間 (以分計)	溶解物量 (以劑量%計)	溶解物產量 (以劑量%計)	對連續時間區間來說 反應速度減小常數	係 數 β
水 解	20	6.3	7.0	0.0034	12.6
	60	12.9	14.4	0.0018	6.7
	180	19.8	22.0	0.00069	2.5
甲 醇 解	20	27.8	—	0.0162	60.0
	60	44.1	—	0.0064	23.7
	180	59.0	—	0.0026	9.6
乙 醇 解	20	24.0	20.6	0.137	51.0
	60	48.0	45.8	0.0095	34.0
	180	63.2	61.4	0.0029	10.0
丙 醇 解	20	10.6	—	0.0056	20.7
	60	20.5	—	0.0042	15.5
	180	43.7	—	0.0024	9.0
丁 醇 解	20	4.8	—	0.0025	9.3
	60	7.7	—	0.00077	2.8
	180	15.6	—	0.00074	2.7

就接近於天然纖維素的水解速度了。這種樣品甲醇解和乙醇解的初始速度其對應的 β 係數為 50—60。在增加反應時間時係數 β 就逐漸減小，經過 3 小時後它就接近於天然纖維素甲醇解和乙醇解的速度，同時將近有 60% 的纖維素在這時間溶於溶液中。

經 20 分鐘的水解和乙醇解之後所得到的磨碎纖維素殘餘物的倫琴射綫圖形示於圖 2。從圖 2 顯見：乙醇解之後所得到的樣品的倫琴射綫圖圖形只有原來樣品擴散圈的某些表現。對於在其他的醇中醇解之後所得到的樣品來說得到了相類似的圖形。

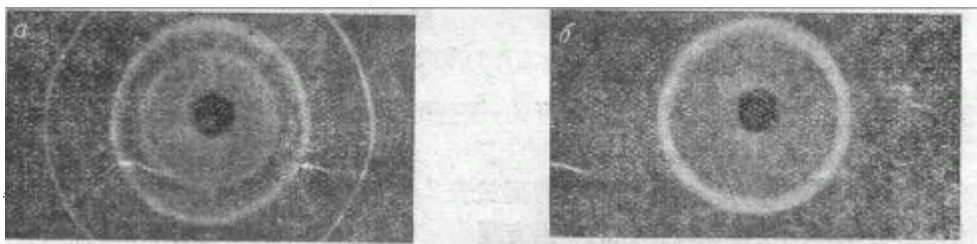


圖 2. 在水解(a)和酒解(b)以後磨碎的纖維素的倫琴射綫圖

至於講到水解後所得到的樣品，則雖然它的重量損失比在乙醇解時要小得多，但是在倫琴射綫圖上仍可看到接近於天然纖維素倫琴射綫圖形的干涉圖形。

因此，在水解磨碎的纖維素樣品時觀察到反應速度的迅速減少，這表明了為天然纖維所特有的倫琴射綫圖上干涉的出現。這種樣品的甲醇解和乙醇解是以在物質的較深處其溶解反應的速度較快為特徵的，並且此時其殘餘物的倫琴射綫圖形僅以起先無定形環的易被澄清為特徵。在丙醇解和丁醇解時，雖然同樣觀察到倫琴射綫圖中無定形圓環輕微的明晰，可是，這裏的反應速度比在甲醇解和乙醇解時大大地小了。

上列數據得出結論，即在醇解也就是說在具有低極性值的介質中進行反應時，纖維素的無定形結構並不被緊密化或重結晶化，因此這個反應能被用來定量測定纖維素物質中無定形部分的含量。實際上乙醇解反應是最可行的。也用磨碎的纖維素在含有 10% 的硫酸和低於乙醇的介電常數的純二氧六圓介質中的裂解反應來檢驗纖維素在低介電常數的介質中消除重結晶現象的可能性。按照相似於乙醇解的方法進行了實驗。

所得到列於表 4 中的數據證明，這種纖維素樣品在二氧六圓中是以近似於它在乙醇解時的溶解速度進行溶解的。

反應速度在兩種介質中很近似地相合，證實了使用無水乙醇作試劑的可能性，在無水乙醇中並不發生纖維素無定形部分的明顯的重結晶化。

為了定量測定試樣中無定形的部分，我們採用對依次連續排列的反應時間區間的乙醇解速度常數進行計算的方

表 4 磨碎了的纖維素在 1, 3-二氧六圓中“水解”的結果

反應時間 (分)	溶解物量(以劑量的%計)	
	在二氧六圓中	在乙醇中
20	20.2	24.0
60	50.7	53.6
180	67.0	63.2

法並制定出在常數值和轉入到溶液中去物質數量間的曲綫依從關係(圖 3)。

在此情況下把曲綫中的一點轉到接近於緊密纖維素或結晶纖維素乙醇解常數值的那點以前就溶解了的那部分纖維素當作無定形部分。取等於 0.002 分⁻¹的常數值作為那點大小，該值大於水合棉纖維素乙醇解速度常數值一倍。

必須指出，由於按照所指的方法測定無定形部分的結果必須對纖維素緊密部分同時的溶解進行修正。相應於上面所指出的等於 0.0001 分⁻¹的該過程的速度常數值，這種修正值將為樣品重量的 1.5% 或者更低些，其值與樣品中無定形部分的含量有關。這種修正值並不帶入於我們的計算當中。

所述方法曾用來測定各種纖維素樣品中無定形部分的含量以及用來研究為說明聚糖類物質結構和性質所必須的一系列問題。

用乙醇解方法來測量各種纖維素樣品中無定形部分的數量

曾用玻璃紙，粘液絲，也有棉纖維素和木質纖維素的樣品作研究。曾對這些樣品進行乙醇解並且按照上述方法在 20, 60, 180 和 300 分鐘內的過程中進行水解以作比較之用。

對表 5 中所得到的數據進行分析證明，各種纖維素樣品的乙醇解是以不同速度進行的，並且通常在乙醇解時溶解深度比它們在水解時大得多。圖 3 示出乙醇解速度常數對已溶解物質數量的曲綫依從關係。根據該圖上的曲綫我們發現，在棉纖維素中含無定形部分到 7%，在木質纖維素中將近 15%，在玻璃紙中約 42% 以及在粘液纖維中將近 45%。因此，研究的樣品中能起反應的無定形部分含量相互間非常不同。有趣的是，在再生纖維素中無定形部分的含量很高達到其重量的 45%。

列於表 5 中的常數是基於整塊的纖維素樣品的溶解度數據而計算出來的，並且它們僅僅表示出有關無定形部分本身乙醇解速度的相對概念。同時，測定無定形部分本身乙醇解速度常數值的方次以及尋找速度常數值在各種纖維素樣品中是怎樣變化着的工作是有意義的。從列於表 5 中所試驗的樣品中無定形部分的含量以及有關它們溶解度數據就可以得到這些數據。

對等於 1 小時的反應時間來說，所得到的這些計算數據列於表 6 中。所得數據證明，在所指的纖維素樣品中無定形部分乙醇解速度常數在 0.01—0.02 的範圍內。因此，其數值比纖維素

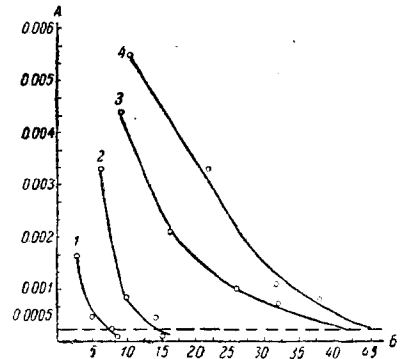


圖 3. 測定纖維素的各種樣品中的無定形部分所得到的圖形
A——減少常數 $K_{分^{-1}}$;
B——溶解了的纖維素數量(以%計)
1—棉纖維素, 2—木質纖維素,
3—玻璃紙, 4—粘絲。

表 5 各種纖維素樣品乙醇解和水解的數據

樣品名稱	反應時間 (分)	乙 醇 解		水 解	
		溶解了的纖維素數量 (以原重的%計)	每段時間區間的 $K_{分}^{-1}$	溶解了的纖維素數量 (以原重的%計)	每段時間區間的 $K_{分}^{-1}$
棉纖維素	20	3.2	0.00160	—	—
	60	5.0	0.00047	—	—
	180	7.7	0.00024	4.0	—
	300	8.7	0.0001	4.7	—
木纖維素	20	6.4	0.00330	—	—
	60	9.5	0.00085	2.0	0.00034
	180	14.0	0.00042	4.3	0.0002
	300	15.0	0.00010	5.6	0.0001
玻璃紙	20	8.5	0.00440	3.3	0.00170
	60	15.9	0.00210	6.6	0.00086
	180	25.7	0.0010	12.5	0.00054
	300	31.8	0.0007	13.9	0.00013
粘液絲	20	10.5	0.0055	6.3	0.0032
	60	21.6	0.0033	9.3	0.00080
	180	31.5	0.0011	14.8	0.00052
	300	38.1	0.0008	18.2	0.00033

表 6 各種纖維素樣品中無定形部分酒精速度常數的計算數據(反應時間為 1 小時)

樣品名稱	無定形部分的數量 (以原重的%計)		$K_{分}^{-1}$
	反應前	反應後	
磨碎棉纖維素	68	48.0	0.0202
棉纖維素	7	2	0.0208
木纖維素	15	5.5	0.0167
	42	26	0.0080
粘 液 絲	45	23.5	0.0110

的緊密部分或結晶部分相應的乙醇解速度常數大到 50—100 倍。

用乙醇解來研究纖維素的重結晶化

曾取磨碎的棉纖維素和木質纖維素樣品作為研究無定形變體纖維素緊密化或重結晶化問題之用。

把樣品在不同溫度的水中浸透就發生了重結晶過程。在樣品浸濕以後用無水乙醇洗滌以除去水分並在 150°C 下乾燥之。曾把磨碎的棉纖維素放置在 20°C 的水中 1 小時以及在 100°C 的水中 1 小時和 3 小時。

這些樣品的倫琴射綫圖形證明，在圖上出現了與經水解後的樣品中所出現的干涉圈有相似的圖形。

列於表 7 中和圖 4 上的這些樣品乙醇解的數據指明樣品反應能力的急劇變化。所得曲綫指明，在磨碎纖維素的原始樣品中含無定形部分達 68%，放置於 20°C 水中 1 小時的樣品達 43%，放置於 100°C 的水中 1 小時的樣品達 37% 以及在放置於 100°C 的水中 3 小時的樣品達 30%。因此，所得數據指明，隨着溫度的增高和物料在水中浸濕時間的增長其中無定形部分的數量迅速地減少。曾用磨碎了的雲杉亞硫酸鹽紙漿樣品較詳細地研究了溫度對於無定形部分重結晶速度的影響。曾把這種樣品在不同溫度的水中浸潤 30 分鐘。測定纖維素重結晶化了的樣品中無定形部分時所得到的列於表 8 中和圖 5 上的數據證明，在溫度等於 1°C 時其中無定形部分的數量就從 68% 減少到 45%，當溫度升高時無定形部分的數量就進一步減少了，在 180°C 時就降低到樣品重量的 22% 了。必須指出，在用水處理時特別是在高溫時，一部分纖維素就轉到溶液中去，例如在 180°C 時約有原來樣品重量的 6% 轉到溶液中去。

表 7 磨碎的(重結晶)棉纖維素樣品的乙醇解數據

樣品名稱	酒解時間 (分)	溶解了的纖維 素數量 (以原重的%計)	每段時間區間 的酒解速度減 少常數 $K_{分}^{-1}$
最初的磨碎 纖維素	20	24.0	0.0137
	60	53.6	0.0123
	180	63.2	0.0019
在 18°C 的 水中放置 1 小時的	20	11.6	0.0063
	60	24.5	0.0039
	180	35.3	0.00128
在 100°C 的 水中放置 1 小時的	300	40.0	0.00063
	20	10.3	0.0054
	60	19.2	0.0026
在 100°C 的 水中放置 1 小時的	180	29.0	0.0011
	300	33.0	0.00044
	20	8.5	0.0048
在 100°C 的 水中放置 3 小時的	60	16.8	0.0024
	180	26.3	0.0010
	300	30.0	0.00042

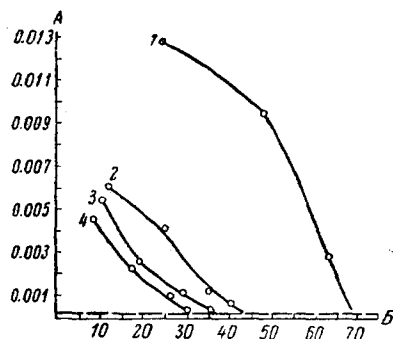


圖 4. 測定重結晶化的磨碎棉纖維素的樣品中無定形部分所得到的圖形

A——減少常數 $K_{分}^{-1}$ ，
B——溶解了的纖維素數量(以%計)。
放置在水中的纖維素：
1—磨碎的原料纖維素；
2—在 20°C 下放置 1 小時；
3—在 100°C 下放置 1 小時；
4—在 100°C 下放置 3 小時。

表 8 磨碎的(部分重結晶化的)木質纖維素樣品乙醇解的數據

重結晶 化溫度 (°C)	反應時間 (分)	乙 醇 解 數 據		無 定 形 部 分 的 數 量		無定形部分本 身乙醇解常數	
		溶解的纖維素數量 (以原重的%計)	每段時間區間的 $K_{分}^{-1}$	以原重的%計	以原來樣品中無定 形部分數量的%計		
纖維素的原料 樣品	20	30.3	0.0180	—	—	—	
	60	44.2	0.0056	—	—	—	
	180	62.3	0.0032	—	—	—	
	300	67.1	0.0011	70.0	100	0.0170	
	1	20	20.1	0.0110	—	—	—
		60	28.5	0.0028	—	—	—
		180	38.5	0.0012	—	—	—
		300	42.0	0.00049	45	64	0.0170
	20	20	18.2	0.010	—	—	—
		60	24.5	0.0020	—	—	—
		180	33.8	0.0011	—	—	—
	100	300	38.4	0.0006	41	58	0.015
20		13.4	0.0072	—	—	—	
60		18.3	0.0015	—	—	—	
140	180	27.0	0.00095	—	—	—	
	300	30.8	0.00044	35	50	0.012	
	20	10.3	0.0054	—	—	—	
180	60	15.4	0.0015	—	—	—	
	180	24.0	0.0009	—	—	—	
	300	28.1	0.0005	30	43	0.012	
	20	6.0	0.0030	—	—	—	
180	60	10.6	0.0012	—	—	—	
	180	16.4	0.0006	—	—	—	
	300	20.3	0.0004	22	31	0.011	

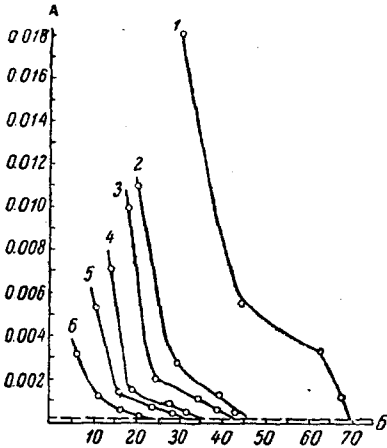


圖 5. 測定在各種溫度的水中已重結晶化的磨碎木質纖維素的樣品中無定形部分所得到的圖形
 A—減少常數 $K_{分}^{-1}$;
 B—溶解了的纖維素數量(以%計).
 溫度(以 °C 計):
 1—原料纖維素; 2—1;
 3—20; 4—100;
 5—140; 6—180.

按照上述方法計算出來的無定形部分本身醇解速度常數值列於表 8 中。有趣的是，這些數值等於 0.01—0.018，也就是說，位於曾在天然纖維素和再生纖維素等樣品那兒所尋找到的那個範圍之內。常數值隨着樣品中無定形部分的減少降低不多。因此，天然纖維素的，再生纖維素的，解聚纖維素的和部分重結晶的纖維素的樣品中無定形部分的反應能力是相近的。

剩餘的無定形纖維素數量對浸潤溫度的依從關係圖形示

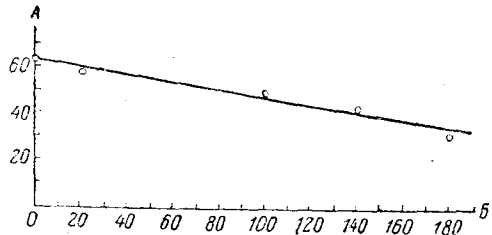


圖 6. 當把磨碎的纖維素放置在各種不同的溫度的水中時無定形部分數量變化曲綫
 A—無定形部分的數量(以它在原來樣品中數量的%計);
 B—溫度(以 °C 計).

於圖 6。原來這種依從關係是綫性的。因為，隨着溫度的增高纖維素水解速度按對數曲綫形式增長，而重結晶速度則按直綫，那末可以預料，在高反應溫度時重結晶化對於水解結果的影響將被大大地減少了。

曾做過這樣的實驗來檢驗這種假設，即在 140°C 和 160°C 下有 1% 的硫酸存在時以及在 200°C 下有 0.5% 的硫酸存在時水解磨碎的木質纖維素。以糖分產量的曲綫形式表示出來的所得結果示於圖 7。根據這些數據，在 140°C 時糖分最大產量達到原重的 49%，在 160°C 時為 63% 而在 200°C 時為 76%。因此，隨着反應溫度從 140°C 增高到 200°C 糖分產量就由 49% 增高到 76%，即增加 27%。同時大家知道，在水解普通木質纖維素時反應溫度從 140°C 增高到 200°C 僅引起糖分最大產量由 34.5% 改變到 46.5%，即增加 12%。因此，在水解磨碎的纖維素時這種效應大大地增高了並能

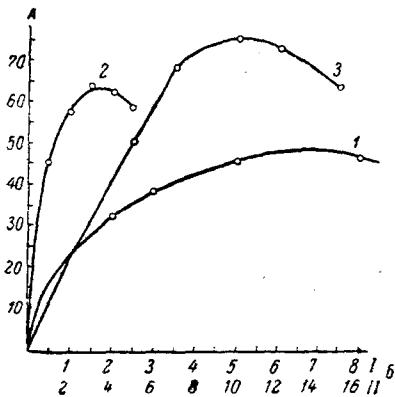


圖 7. 在各種不同的水解溫度下由磨碎的木質纖維素中析出糖分量的曲綫
 A—糖分析出量(以原量的%計);
 B—反應時間(對於溫度為 140 和 160°C 的以小時計, I),
 (對於 200°C 的以分計, II).

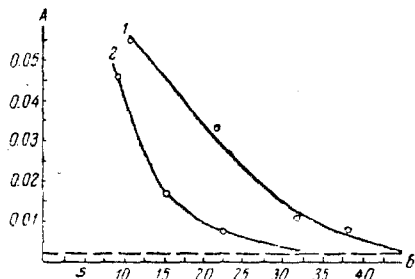


圖 8. 測定粘絲纖維中無定形部分所得到的曲綫圖
 A—減少常數 $K_{分}^{-1}$
 B—溶解了的纖維素數量(以%計).
 1. 原料纖維, 2. 在輕微水解之後.

依靠水解而析出未重結晶化的無定形纖維素來。

在水解磨碎的棉纖維素和磨碎的木漿時會得到相類似的結果。也曾進行過有關在 100°C 下用 1% 的硫酸軟化水解 30 分鐘的方法研究粘液絲重結晶的實驗。在這種處理時所取粘液絲重量的 5.1% 轉入到溶液中去。在被洗過以及被乾燥過的殘餘物中曾用乙醇解方法測定過無定形部分的含量。示於圖 8 上所得數據證明，在這種粘液絲樣品水解之後其中無定形部分的含量從 45% 減少到 32%，即減少 13%，在水解反應期內重量損失等於 5.1%。

因此，這裏也明顯地看到所表現出來的重結晶現象。

用乙醇解反應較精確地測定無定形纖維素的密度值

基於有關纖維素樣品中無定形部分的數量(以及這些樣品的密度值)的倫琴射綫圖的資料 Германс^[12]發現了無定形纖維素應當有等於 1.505 的密度值。自然，用倫琴射綫照像方法測定無定形部分的含量中的錯誤應當引起在測定密度值時相應的錯誤。與此同時，應用乙醇解方法所得到的數據來計算無定形纖維素的比重是有意義的。

爲此目的曾應用了磨碎棉纖維素樣品所得到的一些數據。正如以前所指出的，這種樣品含有 68% 的無定形部分並且具有按照和四氯化碳一起浮選的方法所測得的等於 1.509 的密度。曾經把棉纖維素軟化水解藉此以除去無定形部分後用浮選^[11]方法所測出的數值當作纖維素結晶部分的密度值*。該數值原來等於 1.550，即近於以前所找到的 1.558 的大小。我們曾取此兩數值的平均值作爲計算之用，該平均值等於 1.554。對無定形纖維素的密度進行計算得到等於 1.488 的數值，即大大地小於爲 Германс 所找到的 1.505 值。

基於所找到的結晶部分和無定形部分的密度值，我們按照密度法測定了某些纖維素樣品中的無定形部分並把它們同按照乙醇解方法所得到的數據相比較。爲此，曾測定了磨碎的棉纖維素和粘液絲的部分重結晶化的樣品的密度值。

按照公式來計算纖維素中無定形部分的含量

$$a = 100 \frac{100 - (d_n - d_a)}{d_k - d_a},$$

這裏， d_n ——所試驗的物質的密度， d_k ——結晶纖維素的密度， d_a ——無定形纖維素的密度。

所得到的列於表 9 中的數據證明，應用我們所測定出來的纖維素結晶部分和無定形部分的密度值時，按照密度來測定無定形部分的方法得到了比以前更好的結果並和用乙醇解方法所找到的數據一致。

表 9 按照樣品密度測定纖維素無定形部分的數據

樣 品 名 稱	20°C 時的密度	無定形部分的數量(以%計)	
		用密度法	用乙醇解法
磨碎的棉纖維素	1.509	68	68
放置在 18°C 的水中的磨碎棉纖維素	1.517	56	43
放置在 100°C 水中 1 小時的磨碎棉纖維素	1.521	50	38
棉纖維素	1.542	18	7
粘液絲	1.523	47	45

結 論

1. 研究磨碎的纖維素在各種醇類中醇解時的反應能力時曾證明無定形纖維素的重結晶化實際上並不存在。

2. 斷定乙醇解能被用來作爲測定纖維素不同一性的方法。

* A. B. Крупнов 曾參加了測定纖維素樣品的密度的實驗工作。

3. 用乙醇解方法曾測定了各種纖維素樣品中無定形部分的含量。
4. 曾研究了溫度對於無定形纖維素重結晶化速度的影響並證明了,通過升高水解溫度的方法可以減少重結晶化對於無定形纖維素水解速度以及此時所生成的糖分產量的影響。
5. 斷定了,在水解含有大量無定形纖維素的纖維素樣品時觀察到其迅速的重結晶化。
6. 測定了無定形纖維素的密度並證明了,按照密度法測定無定形部分的結果與按照乙醇解方法所找到的數據相一致。

參 考 文 獻

- [1] В. И. Шарков, О. А. Добуш, Г. Д. Парамонова, Сб. тр. ВНИИГС, III, 31 (1950).
- [2] R. Nickerson, Ind. Eng. Chem., **33**, 1022 (1941); **34**, 85 (1942).
- [3] F. Brenner, V. Frilette, H. Mark, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2, 877 (1948).
- [4] H. Ingersoll, Applied Phys., **17**, 11, 924 (1946).
- [5] O. Battista, Ind. Eng. Chem., **42**, 3, 502 (1950).
- [6] W. E. Roseveare, Ind. Eng. Chem., **44**, 1, 168 (1952).
- [7] V. I. Frillete, I. Hanle, H. Mark, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1107 (1948).
- [8] A. G. Assaf, R. H. Haas, C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1, 59 (1944).
- [9] I. A. Howsman, Textile Research J., **19**, 3, 152 (1949).
- [10] F. C. Mayhes, H. I. Portas, H. Wakenam, J. Am. Chem. Soc., **69**, 8, 1896 (1947).
- [11] P. H. Hermans, I. I. Hermans, D. Vermaas, J. Polym. Sci., **1**, 3, 162 (1946).
- [12] P. H. Hermans, Contribution to the physics of cellulose fibers. Amsterdam (1946).
- [13] P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Am. Chem. Soc., **68**, 12, 2547 (1946).
- [14] P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Polym. Sci., **1**, 5, 533 (1951).
- [15] P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Appl. Phys., **19**, 491 (1948).
- [16] Nickerson, Habrle, Ind. Eng. Chem., **37**, 1115 (1945); **38**, 299 (1946).