

# 云杉亚硫酸纸浆硝化纤维素的分子量

邓澧儒 程鎔時

(中国科学院应用化学研究所)

我国的森林资源比较缺乏,木材必须作合理的利用,因之了解树木的不同部位以及其制品是否有本质的差异,具有一定的意义。化学分析的结果,树木各不同部位的组成虽显示若干差异<sup>[1,2]</sup>,但区别不大。文献里虽有許多关于树木和纤维素纸浆及其衍生物的分子量的研究,但迄今为止还没有看到树木不同部位纤维素的分子量是否有所差异的报告。本工作对云杉的干木、中木和梢木以及相应的亚硫酸纸浆分别加以硝化,用粘度和渗透压测定了硝化纤维素的分子量,为比较起见对几种常用的漂白纸浆(棉浆、木浆和草浆)也一併作了同样的测定,所得结果都列于表1。

表1 硝化纤维素的分子量

試 样	硝化时间 小时	硝化产物 收量*, %	溶解度**, %	N %	[ $\eta$ ], 毫升/克	$k$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$
云杉干木	24	100	90	12.75	1906	0.22	57.1	—
云杉中木	24	98	94	12.36	1805	0.22	53.4	—
云杉梢木	24	96	95	12.98	1592	0.19	46.9	—
未漂亚硫酸云杉干木纸浆	2 $\frac{5}{12}$	162	全部溶解	12.37	2030	0.20	61.2	19.2
未漂亚硫酸云杉中木纸浆	2 $\frac{1}{2}$	165	全部溶解	12.73	1976	0.20	59.4	18.7
未漂亚硫酸云杉梢木纸浆	2 $\frac{3}{4}$	164	全部溶解	13.03	1377	0.20	56.2	15.3
漂白棉浆	1/3	177	全部溶解	13.74	1349	0.21	34.1	28.0
漂白亚硫酸木浆	1/3	174	全部溶解	13.58	1329	0.19	38.4	—
漂白亚硫酸草浆	1/3	172	微有不溶物	12.52	1195	0.20	34.2	—

\* 以硝化前的干试样重为基数。

\*\* 从不溶物的重量计算而得。

硝化漂白纸浆的收量接近理论值(183%),而硝化未漂亚硫酸木浆和硝化木材的收量则较理论值为低,尤以硝化木材为甚。这是由几个因素造成的,第一,试样中非纤维素组分的存在,

第二, 硝化和处理过程中纤维素的裂解散失。假定硝化产物全部为硝化纤维素, 从硝化收量来计算试样中纤维素的含量, 漂白纸浆为 94—96%, 未漂木浆为 88—90%, 皆接近于综纤维素化学分析的结果<sup>[2]</sup>, 而对木材言, 计算所得数值 51—53%, 比综纤维素的含量为低, 但高于  $\alpha$ -纤维素的含量。

各试样硝化产物丙酮溶液的粘度数据, 在实验的浓度范围里,  $\eta_{sp}/C$  对  $C$  的图都显著地向上弯曲, 但用外推公式<sup>[3]</sup>

$$\log \eta_{sp}/C = \log [\eta] + k[\eta]C$$

以  $\log \eta_{sp}/C$  对  $C$  所作的图(如图 1), 线性都相当良好, 而且  $k$  值几乎是一个常数( $\approx 0.20$ )。粘均分子量按

$$[\eta] = 1.1 \times 10^{-2} M^{0.91}$$

计算<sup>[4]</sup>。渗透压数据如图 2, 并从外推值计算数均分子量。粘均和数均分子量的数值也都列在表 1 里。

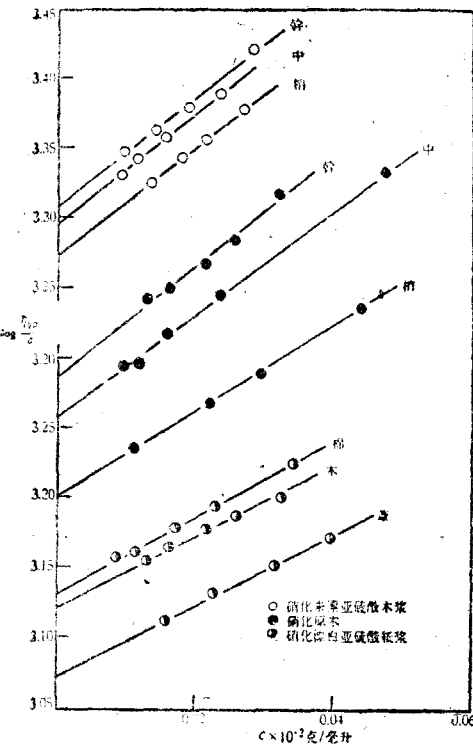


图 1 硝化纤维素丙酮溶液的粘度

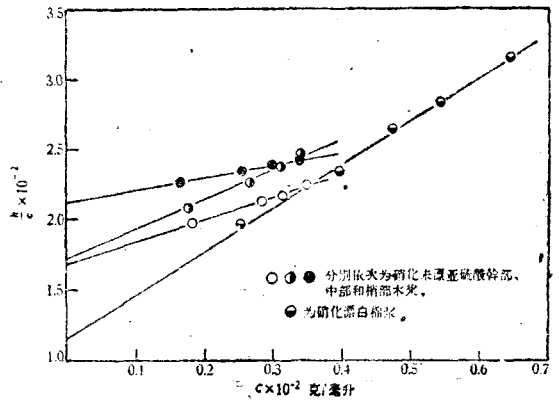


图 2 硝化纤维素丙酮溶液的渗透压数据, 25°C

表 1 的数据显示, 由各不同部位云杉所得硝化纤维素, 无论直接硝化原木或硝化相应的纸浆, 粘均和数均分子量都随树高的增加而递减, 但差别并不十分悬殊。因之, 云杉梢木和主材一样, 可以并且应该利用来制备纤维制品和衍生物, 这一点在纸浆的生产实践中已经得到证明。

### 实 验 部 分

**试样** 所用原木为云杉 (*Picea microserma* Carr.), 产于小兴安岭, 树高 32 米, 在原木的干部, 中部和梢部分别截取厚 2 厘米的圆盘, 直径各为 42—44, 32—34 及 7 厘米, 年轮各为 98, 51 及 16。试样经在甘油乙醇混合液中浸渍八个月后, 用切片机切取 1.5 厘米<sup>2</sup>、厚 50 $\mu$  的薄片, 依次用水, 乙醇, 苯及乙醚提取, 然后在空气中和真空下干燥至恒重。

从云杉干部、中部和梢部所制备的未漂亚硫酸纸浆, 在水中用玻棒搅散, 依次用水、乙醇和乙醚洗涤, 再在空气中和真空下干燥至恒重。亚硫酸漂白棉浆、木浆和草浆用同样的手续处理。

**硝化** 按 Mitchell 的方法<sup>[5]</sup>, 用 64:26:10 的 HNO<sub>3</sub>—H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 混合硝化液, 在 20°C

的温度下硝化經前述手續处理的試样，硝化时并加以适当的机械搖蕩。木材試样的硝化時間固定为 24 小时，紙浆的硝化時間則根据其高锰酸钾价的多寡而定<sup>[6]</sup>。木材硝化完毕后，迅速过滤并压榨硝化产物以除去剩余的硝化液，然后在 50% 的乙酸水溶液中浸漬半小时，用蒸餾水洗滌至中性，再反复与多量蒸餾水共煮以除去硝化木质素和有色物。硝化紙浆經脫酸后，用 1% 的  $K_2CO_3$  溶液处理 15 分钟，蒸餾水洗滌至中性，再用沸水处理半小时，过滤并压干。硝化产物經上述手續处理后，均用甲醇提取至提取液无色为止，在真空下干燥至恆重以計算收量。硝化产物用丙酮溶解，經过滤后即直接用于粘度的測定，渗透压所用試样則再經蒸餾水沉淀两次。

**粘度和渗透压** 以丙酮作溶剂，溶液的浓度单位是克/毫升，用称取定量溶液蒸干至恆重来測定。粘度的測量在  $20.0 \pm 0.005^\circ C$  的温度下进行，所用粘度計是稀释式粘度計并加动能改正。渗透压用經改良的 Zimm-Meyerson 型渗透計<sup>[7]</sup> 在  $25^\circ C$  时測量，半透膜是經硷处理的玻璃紙膜。

### 参 考 文 献

- [1] В. И. Шарков, В. А. Ефимов, В. С. Муромцева и А. В. Цаликова, ЖПХ, 26, 626 (1953).
- [2] 刘鑫业等, 中国科学院应用化学研究所研究报告.
- [3] A. F. Martin, Am. Chem. Soc. Meeting, Memphis, April 20-24, 1942.
- [4] E. H. Immergut, B. G. Ranby and H. F. Mark, Ind. Eng. Chem., 45, 2483 (1953).
- [5] R. L. Mitchell, Ind. Eng. Chem., 38, 843 (1946).
- [6] W. G. Alexander and R. L. Mitchell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 21, 1497 (1949).
- [7] 錢人元, 秦汝, 程銘时, 化学学报 22, 249 (1956).