

非均相体系高取代度羟乙基纤维素的制备及表征

凡俊琳, 赵文恩

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:在 500 L 反应釜中,以精制棉为原料,在 500 L 反应釜中,以 87.7% 异丙醇-水为溶剂,采用一步碱化分步中和分步醚化工艺制备羟乙基纤维素(HEC)。通过色谱法测定所制备 HEC 的摩尔取代度 MS。以纤维素质量为 1,运用正交实验设计对碱量、溶剂量、醚化剂加入量进行优化,得到制备高取代度 HEC 最佳工艺条件为:碱量为 0.3,溶剂量为 9,环氧乙烷量为 1.0。经红外和¹³C 质谱法对所得 HEC 进行定性分析,并与商品级 Dows 250 型 HEC 产品进行对比。结果表明,制备出的产品为羟乙基纤维素,取代度 MS 为 2.2~2.9,达到与取代度为 2.2~2.4 的商品级 Dows 250 型 HEC 产品相同的质量标准。将该 HEC 用于乳胶漆的制作,对乳胶漆的成膜性、流平性均有改善作用。

关键词:羟乙基纤维素;高取代度;非均相体系;制备;表征

中图分类号:TQ314.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0075-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.018

Preparation and characterization of hydroxyethyl cellulose with high degree of substitution in heterogeneous system

FAN Jun-lin, ZHAO Wen-en

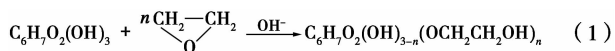
(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Hydroxyethyl cellulose (HEC) is prepared in isopropanol-water heterogeneous system through an alkalization/fractional neutralization/fractional etherification process by using refined cotton as raw material. The molar degree of substitution (MS) of HEC is tested by chromatography. The optimization of reaction conditions for preparation of HEC is conducted by using orthogonal experimental method taking the weight of cellulose as 1. The MS of HEC can reach as high as 2.2 to 2.9 under the following conditions: 0.3 of alkali, 9 of solvent volume, 1 of epoxy ethane volume, which is comparable with the commercial product 250 HEC products from Dows. When HEC is used in the production of latex paint, both latex film formation and leveling effects are improved.

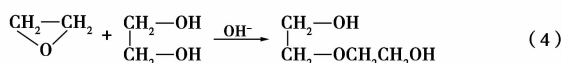
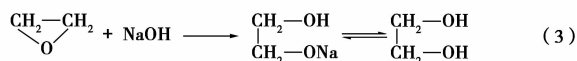
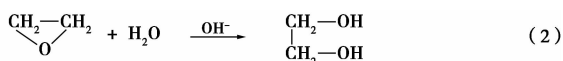
Key words: hydroxyethyl cellulose (HEC); high degree of substitution; heterogeneous system; preparation; characterization

羟乙基纤维素醚是一种以天然纤维素为原料,经过化学改性得到的一种水溶性高分子化合物,具有增稠、悬浮、分散、保水等杰出性能,广泛应用于石油化工、建筑、水性涂料、日化等领域。

制备羟乙基纤维素醚的主反应如下:



可能发生的副反应如下:



高取代度羟乙基纤维素 250 HEC 因水溶性佳,成膜保水性好,抗酶性能优良,耐高温性能卓越,具有较高的低剪切黏度和较低的高剪切黏度,因而应

用范围比普通取代度羟乙基纤维素更广^[1]。

早在 2002 年,国家经贸委投资与规划司就将纤维素醚类产品作为我国新领域精细化工产品中的“双高一优”技术改造项目。但目前国内 HEC 技术发展水平仍停留在国外 20 世纪 60、70 年代的技术水平,高取代度 250 HEC 一直被国外大公司(主要由美国 dows.co 及 hercules.co)垄断经营^[1]。国内对于 250 HEC 的需求大约在 10 000 t/a,海关数据显示高取代度 250 HEC 80% 依赖进口,而且市场需求量以每年 10%~15% 的速度增长,因而研究 250 HEC 的制备工艺具有重要经济意义。

笔者在 500 L 反应釜中,以精制棉纤维素为原料,87.7% 异丙醇-水溶液为溶剂,采用一步碱化部分中和分步醚化工艺制备出高取代度羟乙基纤维素 250 HEC。通过正交试验得到优化的合成工艺条件,并对合成出来的羟乙基纤维素进行定性和定量

分析,同时通过产品在乳胶漆方面的应用试验检验产品应用性能。

1 实验

1.1 试剂

异丙醇,纯度 99.5%,工业级;NaOH,纯度 99.8%,工业级;CH₃COOH,纯度 99.8%,工业级;环氧乙烷,纯度 99.9%,工业级;HI,57%,分析纯;水,普通自来水;精制棉纤维素 1000#,江苏镇江生产;DOWS HEC250 型样品为市场购得。

1.2 反应设备

500 L 立式不锈钢反应釜,耐压 4 MPa/cm²,双螺带搅拌桨,搅拌器为可调式,试验中选择转速为 80 r/min。

1.3 测试设备

质谱仪;色谱仪;红外光谱仪。

1.4 实验方法

将 NaOH 溶解于溶剂中并搅拌均匀,加入粉碎后的纤维素(过 80 目筛),常温碱化 1 h;加入一定量环氧乙烷,常温醚化 30 min 后,升温至 50~75℃ 醚化 60 min;降至常温并加入预定量的 CH₃COOH 部分中和 NaOH,然后加一定量环氧乙烷,再升温至 50~75℃ 醚化 60 min,降温至常温下加入剩余量 CH₃COOH 中和至中性,然后将产物与溶剂分离,洗涤,干燥,粉碎至 60~80 目后即得到成品。

产品的 MS 分析依据 ASTM D4794-03,即在 180℃ 下用 57% 的 HI 将样品分解成碘乙烷,然后通过色谱分析和计算得出 MS。采用红外法和质谱分析进行定性。

2 结果与分析

2.1 工艺条件的选择

由反应方程式可知,要提高环氧乙烷的反应效率,必须控制合适的碱量、水量和环氧乙烷加入量。以纤维素质量为 1,为了得到最佳的工艺条件,对碱

量、溶剂量和环氧乙烷量进行三因素三水平正交实验,具体实验如表 1 所示。

表 1 正交实验设计及结果

实验编号 因素	碱量	溶剂量	环氧 乙烷量	MS	环氧乙烷 反应效率/%
1	0.1	8	1.0	1.53	40.80
2	0.1	9	1.1	1.87	45.33
3	0.1	10	1.2	1.95	43.34
4	0.3	8	1.1	2.31	56.01
5	0.3	9	1.2	2.89	64.23
6	0.3	10	1.0	2.32	61.87
7	0.5	8	1.2	1.55	34.45
8	0.5	9	1.0	1.67	44.54
9	0.5	10	1.1	1.69	40.97
极差	20.716	7.614	1.730		

其中环氧乙烷反应效率的计算式为:

$$\text{环氧乙烷反应效率} = \left(\frac{\text{参加主反应的环氧乙烷质量}}{\text{加入环氧乙烷的总质量}} \right) \times 100\% \quad (5)$$

参加主反应的环氧乙烷的质量依据主反应方程式(1)由产物的 MS 反推得到,具体计算方法为:

$$\text{参加主反应的环氧乙烷质量} = (44 \times MS) / 165 \quad (6)$$

各因素效应曲线图如图 1 所示。

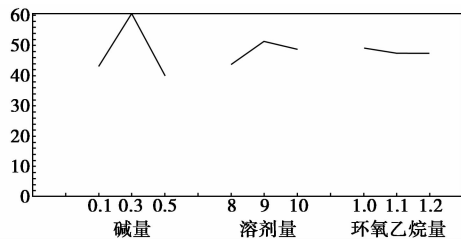


图 1 因素效应曲线图

从图 1 中可以得出,碱量和溶剂量对环氧乙烷的反应效率影响均是先增加后减小,有一个最高值。而环氧乙烷量对环氧乙烷反应效率的影响则是随着环氧乙烷量的增加,反应效率降低。因此确定最佳工艺条件是:碱量为 0.3,溶剂量为 9,环氧乙烷量为 1.0。

(上接第 74 页)

[8] 张永民,牛金平,李秋小. 脂肪醇醚磺酸盐类表面活性剂的合成进展[J]. 日用化学工业,2008,38(4):253-256.
 [9] 肖进新,赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
 [10] Gale W W, Saunders R K, Ashcraft T L. Oil recovery method using a surfactant; US,3977471 [P]. 1976-08-31.
 [11] Aoudia M, Al-Harhi Z, Al-maamari R S, et al. Novel alkyl ether sulfonates for high salinity reservoir: Effect of concentration on transient ultralow interfacial tension at the oil-water interface[J]. Jour-

nal of Surfactants & Detergents,2010,13(3):233-242.
 [12] Schmitt K D. Two-tailed surfactants having one aromatic containing tail and their use in chemical water flooding; US,4545912 [P]. 1985-03-05.
 [13] 牛金平,韩亚明. 驱油用磺酸盐的工业化生产现状与发展趋势[J]. 日用化学品科学,2008,11:4-7.
 [14] 申云霞,毕彩丰,赵宇,等. 2-羟基-3-氯丙磺酸钠的合成及结构表征[J]. 化工进展,2009,28(12):2218-2220.
 [15] 毛培坤编. 表面活性剂产品工业分析[M]. 北京:化学工业出版社,2003:20-22. ■

2.2 产物表征

依据最佳工艺条件进行重复试验,选取其中编号0807的HEC样品,测定其 MS 为2.34,DOWS HEC250型样品的 MS 为2.40。对制备的HEC样品和DOWS HEC250型样品分别进行红外光谱分析,如图2、图3所示。结果表明,他们的光谱图一致。依据文献可知^[2], $3\ 000\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 处为游离—OH伸缩振动峰, $2\ 800\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₂和—CH伸缩振动峰, $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 为结晶水弯曲振动峰, $1\ 430\text{ cm}^{-1}$ 为—CH₂弯曲振动峰, $1\ 300\sim 1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处为C—O、—OH弯曲振动峰, $1\ 000\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处为C—O、—OH弯曲振动峰, $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 处为C—C骨架振动峰, $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH面外弯曲振动和—CH₂摇摆振动峰, $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处为羟基和氢键的弯曲振动。羟乙基的特征峰为 $3\ 000\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 处游离—OH宽厚特征峰,表明2个HEC样品均有明显的羟乙基特征峰。

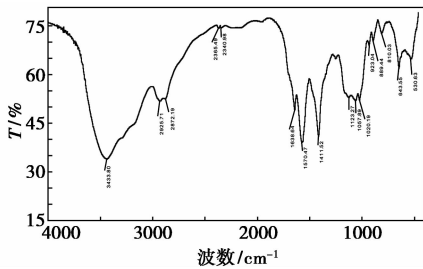


图2 0807号产品红外光谱

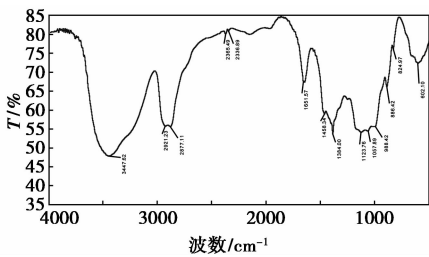


图3 Dows HEC250产品红外光谱

分别对研制的产品0807和DOWS HEC250进行¹³CNMR检测,研究纤维素葡萄糖环上C₂、C₃、C₆3个位置上的醚化反应情况及取代基团的分布情况,结果如表2所示。

表2 不同HEC化学位移强度

峰位置	C1	C2	C3	C4	C5	C6
化学位移/ppm	182.386	70.78	72.607	74.583	70.38	61.72
No. 0807 HEC	1	1.7509	3.3554	3.4451	4.2586	0.7397
DOWS HEC		0.175		7.142		3.434

根据化学位移强度和 MS ,按文献^[2]所述计算方法计算产品的平均取代度 DS , $DS(0807\text{ HEC}) = 1.57$, $DS(\text{DOWS HEC}) = 1.36$ 。 DS 的高低意味着取代基分布的均匀程度, DS 越大,取代基在不同碳位上的分布越均匀,产品的抗酶解性越好,产品的储存性能越好。由 DS 计算结果可知,依据本工艺制备的HEC取代基分布均匀度优于DOWS的HEC,表明本工艺制备的HEC取代基分布更均匀,抗酶解性更优。

2.3 产品在乳胶漆中的应用

将本工艺制备的产品应用于乳胶漆生产,乳胶漆配方如表3所示。

表3 乳胶漆配方

原料名称	水	丙二醇	AMP-95	防霉剂	R-902	1250目重钙	1250目滑石粉
用量/kg	100	20.0	2.0	1.5	225	50	40

原料名称	1250目硅酸铝	1118-1	成膜助剂	水	碱溶胀增稠剂	HEC	合计
用量/kg	50	450	16	60	2.0	5	1021.5

利用该产品制备出的乳胶漆在刮涂中表现出良好的流平性。将该乳胶漆涂于玻璃上,漆膜干后,用水冲刷,每次冲刷15 min,冲刷1 000次后,漆膜仍能保持平整,而且不脱落,表明该产品的成膜性能良好。将该产品的水溶液直接涂于玻璃上,刮平后,小颗粒的个数 < 100 个/ cm^2 ,同样证明了该产品具有良好的流平性,可用于高档涂料的制作。

3 结论

(1) 制备了取代度在2.2以上的高取代度HEC,以纤维素质量为1,最佳工艺条件为碱量为0.3,溶剂量为9,环氧乙烷量为1.0。

(2) 红外和质谱分析证明该产品是羟乙基纤维素,同时表明该HEC产品取代基分布较为均匀。

(3) 产品用于乳胶漆,表现出较好的流平性和成膜性,可用于高档涂料的制备。

(4) 产品在其他行业中的应用性能有待进一步研究。

参考文献

- [1] 赵明,邵自强,敖玲玲.羟乙基纤维素的性能、应用与市场现状[J].纤维素科学与技术,2013,21(2):70-78.
- [2] 杨之礼等.纤维素醚基础与应用[M].广州:华南理工大学出版社,1990. ■