

NMMO/H₂O 均相体系制备 羧甲基纤维素的研究

张勇,唐盛伟,甘攀学,张涛*

(四川大学化学工程学院多相流传质与反应工程实验室,四川 成都 610065)

摘要:采用 *N*-甲基氧化吗啉(NMMO)/H₂O 的纤维素均相溶解体系对羧甲基纤维素(CMC)的制备进行研究。通过 ¹H-NMR 方法测定了羧甲基在脱水葡萄糖单元(AGU)上的取代情况,研究了醚化剂摩尔比、醚化时间及醚化温度对取代度(DS)和取代基分布的影响。结果表明,较优的 NMMO/H₂O 均相羧甲基化工艺条件为:醚化剂摩尔比为 10:1,醚化时间为 120 min,醚化温度为 90℃,在此条件下取代度为 1.26;羧甲基取代顺序表现为 C(6) > C(2) > C(3),增加醚化剂用量和延长醚化时间可以促进 C(2)和 C(6)位的取代,提高反应温度更有利于提高 C(6)的取代。与工业淤浆工艺所得的产品进行对比发现,NMMO/H₂O 均相体系制备的羧甲基纤维素产品具有更高的取代度和均匀的取代基分布。

关键词:纤维素; *N*-甲基氧化吗啉(NMMO);均相;羧甲基化

中图分类号:TQ341.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0084-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.020

A homogeneous technology to prepare carboxymethyl cellulose in NMMO/H₂O

ZHANG Yong, TANG Sheng-wei, GAN Pan-xue, ZHANG Tao*

(Multi-phase Mass Transfer and Reaction Engineering Laboratory, College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: NMMO/H₂O solution is an ideal solvent for dissolving cellulose to get a homogeneous liquid. It is used as a homogeneous reaction medium to prepare the carboxymethyl cellulose (CMC) in this study. The degree of substitution (DS) and the distribution of substituents on anhydroglucose (AGU) are characterized by ¹H-NMR. The effects of the operation parameters, including dosage of monochloroacetate acid, etherification time and etherification temperature, on the degree substitution (DS) and distribution of substituents are systematically investigated. The optimum conditions are shown as follows: 10:1 molar ratio of monochloroacetate acid and AGU, 120 minutes of etherification time and 90℃ of the etherification temperature. Under the optimal operation condition, a DS of 1.26 is achieved. The results also indicate that the sequence of substitution order is C(6) > C(2) > C(3). In addition, increasing the monochloroacetate acid dosage and etherification time can promote the substitution on C(2) and C(6), while increasing the etherification temperature is more conducive to improve the substitution on C(6). The CMC prepared by the homogeneous technology in NMMO/H₂O has a higher DS and an improved substitution uniformity than that of the products obtained by the conventional slurry technology.

Key words: cellulose; *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO); homogeneous; carboxymethylation

羧甲基纤维素(CMC)作为一种重要的离子型纤维素醚,具有良好的增稠、成膜、黏结、保水等性质,广泛应用于石油钻井、涂料、建材、食品、医药等领域^[1]。目前,CMC生产分为碱化反应和醚化(羧甲基化)反应2个阶段,均采用非均相法制备。由于非均相体系中存在复杂的传质、传热过程,影响了CMC产品的均匀性和纯度,产品品质不稳定。均相反应体系可以控制反应过程在均一可控的条件下进行,因此研究和开发CMC的均相制备工艺成为关注的热点。目前均相制备CMC的体系主要包括

NaOH/尿素体系^[2]、LiOH/尿素体系^[3]、二甲亚砜(DMSO)/四丁基氟化铵(TBAF)^[4]、Ni(tren)(OH)₂ [tren = tris(2-aminoethyl)amine]体系、LiClO₄·3H₂O体系以及DMSO/NMMO溶液体系^[5]等,上述体系仍然存在纤维素及碱化试剂溶解性差,工业应用困难等问题。NMMO/H₂O是一种优良的纤维素溶剂体系,成功应用于纺丝工业之中^[6],但目前关于该体系的研究主要集中在NMMO与纤维素的相互作用以及NMMO再生纤维素的结构变化等^[7-8],将该体系应用于纤维素功能化领域的研究工作较少。

收稿日期:2016-03-03

作者简介:张勇(1992-),男,硕士研究生,主要研究纤维素醚的新型均相制备工艺,zhangyong199111@sina.cn;张涛(1978-),男,博士,讲师,从事化学工程与工艺研究,通讯联系人,028-85464466,zhangtao@scu.edu.cn。

笔者利用 NMMO/H₂O/纤维素均相体系制备了 CMC 产品,通过¹H-NMR 确定了产品的取代度和羧甲基分布,研究了醚化剂用量、反应时间、反应温度等因素对于取代度和羧甲基分布的影响,分析了纤维素羧甲基化反应中不同取代位置的反应活性变化规律。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

精制棉(纤维素):金汉江纤维素有限责任公司生产,使用前于 60℃ 干燥 24 h;N-甲基氧化吗啉(97%):江苏华泰化工有限公司生产;NaOH(AR)、氯乙酸(AR)、乙醇(AR)、醋酸(AR):成都市科龙化工试剂厂生产。

¹H-NMR 分析采用德国 Bruker AR × 600 MHz 核磁共振波谱仪,样品预处理采用体积比为 75% 的 D₂O/D₂SO₄ 于 90℃ 水解^[9]。

1.2 CMC 的合成

1.2.1 CMC 的均相合成

表 1 NMMO/H₂O 均相体系制备 CMC 的工艺条件

样品编号	n(氯乙酸): n(脱水葡萄糖单元)	醚化时间/ min	醚化温度/ ℃
1	5:1	60	80
2	10:1	60	80
3	15:1	60	80
4	10:1	90	80
5	10:1	120	70
6	10:1	120	80
7	10:1	120	90

将烘干后的 1.00 g 纤维素加入到 103 g 含水 13.3% 的 NMMO/H₂O,升温至 90℃ 恒温 1 h,搅拌至完全溶解,按 n(NaOH):n(脱水葡萄糖单元)为 30:1 的比例加入 NaOH 进行碱化反应 90 min,再加入实验所需的氯乙酸进行羧甲基化,调节温度反应一定时间,加入乙醇沉析终止反应,抽滤,并用 80% 乙醇水溶液洗涤,60℃ 干燥得到产物(CMC—N)。具体工艺条件如表 1 所示。

1.2.2 工业淤浆法^[7]

将 0.53 g 氢氧化钠加入到 12.00 g 质量分数为 85% 的异丙醇水溶液中,然后加入纤维素 1.00 g,在 20℃ 条件下碱化反应 1 h,加入 1.25 g 50% 的氯乙酸/异丙醇溶液,升温至 60℃ 羧甲基化反应 1 h,用 50% 冰醋酸/异丙醇溶液中和,然后用 80% 的乙醇水溶液洗涤,抽滤,干燥得到产物(CMC—C)。

2 结果与讨论

2.1 CMC 的¹H-NMR 谱图分析

CMC 的¹H-NMR 谱图(产物 No. 1)如图 1 所示。由图 1 可以看出,化学位移 3.10~4.10 ppm 处是葡萄糖环基(AGU,图 2)上的质子峰,4.10~4.50 ppm 为羧甲基的特征峰,其中 4.15 ppm 为 C(6) 位置的羧甲基信号峰,4.28 ppm 为 C(2β) 位置的羧甲基信号峰,而 4.38~4.48 ppm 为 C(2α) 和 C(3) 位置的羧甲基信号峰。4.55~5.40 ppm 处为 AGU 上还原性末端 C(1) 上的质子共振峰,其中 4.55~4.70 ppm 为 C(1β) 共振峰,5.14~5.40 ppm 为 C(1α) 共振峰。

(上接第 83 页)

化冰性能提高的机理有待于进一步研究,为 BFA 雪剂的深入开发奠定基础。

参考文献

- [1] 孙婷婷. 化学融雪剂对高速公路路旁土壤中水溶性盐离子含量及氮素转化的影响[D]. 沈阳:辽宁大学硕士学位论文,2013.
- [2] 王小光,贾华丽,章亚东. 高效复合防腐型融雪剂的研制[J]. 盐业与化工,2008,37(4):10-18.
- [3] 许英梅,王丽萍,祁恩云,等. 复合 CMA 环保型融雪剂的融冰能力研究[J]. 化学世界,2011,(7):404-406.
- [4] 许英梅,张秋民. 一种新型环保型融雪剂及其制备方法:CN, 101531939[P]. 2008-10-20.
- [5] 梁西良,崔宝军,白雪峰,等. 高效环保融雪剂的研究[J]. 化学与粘合,2014,36(2):146-149.

- [6] 郭金禹,王树轩. 缓蚀型氯化钙融雪剂的开发[J]. 盐业与化工,2010,39(6):12-14.
- [7] 王萌,李晓林,杜丹超,等. 一种有机无机复合环保融雪剂的制备及性能研究[J]. 现代化工,2014,34(12):66-69.
- [8] 王小光,章亚东. 融雪剂的研究进展及发展方向[J]. 无机盐工业,2007,39(3):8-10.
- [9] 杨光,孙晓然,赵艳琴,等. 黄腐酸的物质基础及药理活性研究进展[J]. 广州化学,2014,42(10):15-17.
- [10] 龙江虹,曾平,阳杰. 环境友好型氯盐融雪剂的研制[J]. 中国井矿盐,2014,45(5):1-7.
- [11] 彭茜,冉德钦,王平,等. 不同 pH 值下腐殖酸反渗透膜污染中的界面相互作用解析[J]. 中国环境科学,2011,31(4):616-621.
- [12] 张元,冯琼,杨小方,等. 黄腐酸对盐胁迫下红花种子萌发及幼苗生理特性的影响[J]. 河南农业科学,2015,44(11):24-27. ■

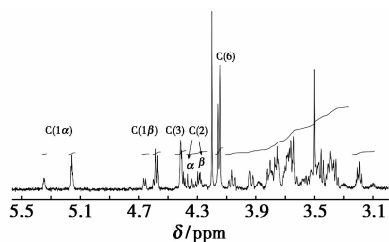


图 1 $DS = 0.84$ 的 CMC 样品 600 MHz 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱

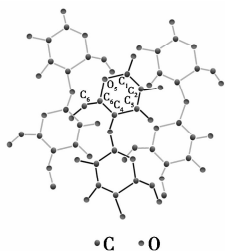


图 2 纤维素的分子结构图

CMC 的取代度 (DS) 的计算式为^[9]:

$$DS = A/B \quad (1)$$

式中: A 为 4.10 ~ 4.50 ppm 之间区域的羧甲基信号积分值的一半; B 为 3.10 ~ 4.10 ppm 之间质子信号峰总积分值的 1/6。

CMC 中羧甲基在 C(2)、C(3) 和 C(6) 位的分布可表示为:

$$S_{C(x)} = DS \times [A_{C(x)} / (A_{C(2)} + A_{C(3)} + A_{C(6)})] \quad (2)$$

式中: DS 为取代度; x 分别为 2、3、6; $A_{C(x)}$ 为羧甲基峰的积分面积。

采用上述 $^1\text{H-NMR}$ 核磁图谱分析法对 7 组 CMC—N 和 1 组 CMC—C 中的取代度和取代基分布进行计算, 结果如表 2 所示。

表 2 CMC 取代度和取代基分布

样品 编号	取代度 (DS)	取代基分布			
		C(2)	C(3)	C(6)	C(2):C(3):C(6)
1	0.84	0.31	0.13	0.41	2.34:1:3.12
2	0.86	0.30	0.12	0.44	2.53:1:3.79
3	1.04	0.39	0.14	0.51	2.74:1:3.56
4	1.03	0.38	0.14	0.51	2.71:1:3.66
5	1.06	0.42	0.15	0.49	2.88:1:3.38
6	1.02	0.37	0.12	0.53	3.16:1:4.55
7	1.26	0.43	0.17	0.66	2.58:1:3.89
8 ^①	0.83	0.45	0.08	0.30	5.61:1:3.76

注: ①为工业淤浆法。

2.2 醚化反应条件对 CMC 取代度和取代分布的影响

2.2.1 醚化剂摩尔比

在醚化时间为 60 min, 醚化温度为 80℃ 条件下, 考察醚化剂摩尔比分别为 5:1、10:1 和 15:1 时的醚化效果, 结果如表 2 中样品编号 1、2、3 所示。在实验范围内, 取代度随着醚化剂用量的增加而增加, 并由 0.84 增至 1.04, 其中 C(3) 取代受醚化剂用量的影响较小, 含量基本不变, 而 C(2) 和 C(6) 取代与总取代度的变化趋势一致, 随着醚化剂用量的增加不断增加。结果表明, 当醚化剂摩尔比增加时, 可促进 CMC 产品取代度的提高, 并且可以明显促进 C(2) 和 C(6) 位的醚化反应, 有利于增加 C(2) 和 C(6) 位的羧甲基含量, 从提高取代度和节约醚化剂的角度综合考虑, 较优的醚化剂摩尔比为 10:1。

2.2.2 醚化时间

在醚化剂摩尔比为 10:1, 醚化温度为 80℃ 条件下, 考察反应时间分别为 60、90 min 和 120 min 时的醚化效果, 结果如表 2 中的样品编号 2、4、6 所示。取代度随醚化时间的延长先增加然后基本保持不变, 并由 0.86 增至 1.02 左右, 其中 C(2) 和 C(6) 取代增加相对明显, 分别由 0.30 增至 0.37, 0.44 增至 0.53, 但 C(3) 位置的取代随时间增加变化并不显著。结果表明, 适当增加羧甲基化反应时间, 有利于增加 C(2) 和 C(6) 位取代和提高取代度, 适宜的醚化时间可选择为 120 min。

2.2.3 醚化温度

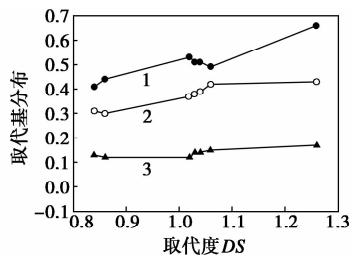
在醚化剂摩尔比为 10:1, 醚化时间为 120 min 条件下, 分别考察了温度分别为 70、80℃ 和 90℃ 时对羧甲基取代的影响, 结果如表 2 中的样品编号 5、6、7。当温度由 70℃ 增至 80℃ 时, 取代度略有下降, 但当温度继续增加至 90℃ 时, 取代度明显增加, 由 1.02 增加至 1.26, 其中 C(2) 和 C(3) 的取代与总取代度的变化一致, 但 C(6) 的取代在实验范围内随温度升高呈现不断增加的趋势。当反应温度为 90℃ 时, C(2)、C(3) 和 C(6) 各位置羧甲基含量的比例更为接近, 说明在此温度下进行反应, 产品中取代基分布相对更为均匀。结果表明, 在 NMMO/H₂O 溶剂体系中, 较高的反应温度对羧甲基的取代反应有显著的促进作用, 3 个取代位点的羧甲基含量均有明显上升, 因此较优的醚化温度为 90℃。

将 CMC—N 与 CMC—C (No. 8) 进行对比发现, CMC—N 取代度都要高于 CMC—C 的 0.83, 同时在取代均匀性上, CMC—N 均匀性也优于 CMC—C, 体

现了 NMMO/H₂O 均相体系相对于传统体系更有利于制备具有高取代度和均匀性的 CMC 产品。

2.3 取代度与羧甲基分布的讨论

NMMO/H₂O 均相法制得的 CMC 在取代度和羧甲基分布之间呈现出一定的规律性,如图 3 所示。



1—C(6); 2—C(2); 3—C(3)

图 3 取代度与取代基分布

由图 3 可以发现,羧甲基在 AGU 上的分布为 C(6) > C(2) > C(3),并且随着取代度的增加,羧甲基在 C(6) 和 C(2) 位置上的取代增加较为明显,而 C(3) 位置的取代基本保持不变。当取代度较低时 ($DS = 0.84 \sim 1.06$), C(6) 和 C(2) 位置的取代均有较为明显的提高,造成总取代度的增加;当取代度更高时 ($DS = 1.26$),总取代度的提高则主要来源于 C(6) 取代的增加,此时 C(2) 和 C(3) 取代的增加并不显著。

取代基的分布体现了纤维素不同位置羟基的反应能力差异,而此种差异受到制备体系和工艺条件的综合影响。在本实验中,以异丙醇/水体系为分散剂制得的 CMC 与文献[11]所述的一致,不同位置羟基的取代顺序均为 C(2) > C(6) > C(3);在乙醇/水体系中制备的 CMC 体现出 C(6) > C(2) > C(3) 的取代顺序^[11]; NaOH/尿素体系和 LiOH/尿素体系制备的 CMC 反映出了 C(6) > C(2) > C(3) 的顺序^[2-3];在 Ni(tren)(OH)₂ 体系则为 C(2) ≥ C(6) > C(3) 的取代顺序^[5];而二甲亚砜(DMSO)/四丁基氟化铵(TBAF)中则为 C(6) > C(2) ≥ C(3) 的取代顺序^[4]。在本均相体系的研究中,羧甲基在 AGU 上的分布为 C(6) > C(2) > C(3),体现了 C(6) > C(2) > C(3) 的反应能力顺序。此外, C(2)、C(3)、C(6) 反应活性受工艺条件影响的表现各不相同,如增加醚化剂摩尔比和延长反应时间都可以在不同程度上提高 C(2) 和 C(6) 的反应活性,提高反应温度则更有利于提高 C(6) 位置的反应活性,而在实验范围内, C(3) 位置的羧甲基化反应对于醚化剂摩尔比、反应时间和反应温度的变化均不敏感。总体看来,CMC 作为纤维素醚化产物受到来

自于反应体系和反应条件的多重影响,在 NMMO/H₂O 均相体系中制备的 CMC 产品呈现出了 C(6) > C(2) > C(3) 的羟基取代顺序。

3 结语

通过对醚化条件的研究发现,增加醚化剂摩尔比,延长反应时间,升高反应温度对取代度的增加均有不同程度的促进作用,得到 NMMO/H₂O 均相法制备 CMC 的较优反应条件为:醚化剂摩尔比为 10:1,反应时间为 120 min,反应温度为 90℃,在此条件下取代度为 1.26,不同位置取代基分布为 C(2):C(3):C(6) = 2.58:1:3.89。CMC 中羧甲基在 AGU 上的分布为 C(6) > C(2) > C(3),增加醚化剂摩尔比和延长醚化时间有利于提高 C(2) 和 C(6) 位的取代;提高反应温度则主要促进 C(6) 的取代。与工业淤浆工艺所得的产品相比, NMMO/H₂O 均相体系制备的羧甲基纤维素产品具有更高的取代度和取代均匀性。

参考文献

- [1] 高洁,汤烈贵,苏茂尧,等. 纤维素科学[M]. 北京:科学出版社, 1996:110.
- [2] Qi H, Liebert T, Meister F, et al. Homogenous carboxymethylation of cellulose in the NaOH/urea aqueous solution [J]. Reactive & Functional Polymers, 2009, 69: 779 - 784.
- [3] Qi H, Liebert T, Meister F, et al. Homogenous carboxymethylation of cellulose in the new alkaline solvent LiOH/Urea aqueous solution [J]. Macromolecular Symposia, 2010, 294(2): 125 - 132.
- [4] Ramos L A, Frollini E, Heinze T. Carboxymethylation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60: 259 - 267.
- [5] Heinze T, Liebert T, Klufers P, et al. Carboxymethylation of cellulose in unconventional media [J]. Cellulose, 1999, 6: 153 - 165.
- [6] 李琳,赵帅,胡红旗. 纤维素溶解体系的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2009, 17(2): 69 - 75.
- [7] Zhao H, Kwak J H, Wang Y, et al. Interactions between cellulose and N-methylmorpholine-N-oxide [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67: 97 - 103.
- [8] Gao Q, Shen X, Lu X. Regenerated bacterial cellulose fibers prepared by the NMMO · H₂O process [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83: 1253 - 1256.
- [9] Floyd F H, Daniel W K. Proton nuclear magnetic resonance spectrometry for determination of substituents and their distribution in carboxymethylcellulose [J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(6): 913 - 916.
- [10] 邵志强,等. 纤维素醚[M]. 北京:化学工业出版社, 2007:169.
- [11] 吴嫚丽,邵志强,王飞俊,等. 纤维素的均相和非均相状态下羧甲基化取代在 AGU 上的分布[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(1): 66 - 68. ■