

羧乙基纤维素

无錫化工研究所

1976.10

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，
一定要在不远的将来，赶上和
超过世界先进水平。

作青先世阶段的正确思想，
一旦被群众藏书章，就会变成改
造社会、改造世界的物质力量。

抓革命、促生产、促工作、促战备。

目 录

内 容	页 数
(一) 前 言	1
(二) 羟乙基纤维素的性能	2
1. 羟乙基纤维素的溶解性能	2
2. 羟乙基纤维素的可混用性	10
3. 羟乙基纤维素的容盐性	11
4. 羟乙基纤维素的表面交链不溶解化	11
5. 羟乙基纤维素的浓度与粘度的关系	11
6. 羟乙基纤维素的成膜性	14
<1>未增塑膜	15
<2>增塑薄膜	16
<3>水不溶性膜	16
<4>羟乙基纤维素薄膜的性质	17
7. 羟乙基纤维素的其它性能	18
8. 羟乙基纤维素的特性表	19
(三) 羟乙基纤维素的制备	19
1. 羟乙基化反应	19
2. 羟乙基纤维素的制备方法	22
3. 羟乙基纤维素的制备工艺介绍	23
4. 羟乙基纤维素的分析	28
(四) 羟乙基纤维素的应用概况	31
1. 合成树脂的聚合和共聚	31
2. 胶乳的合成和水基涂料的配制	33

3. 粘合剂的合成和配制	36
4. 纤维织物的处理和印染	38
5. 建筑材料	41
6. 药物和食品	43
7. 生活用品	46
8. 油井处理	48
9. 其 它	50
(五). 参考文献	52

羟乙基纤维素

(一) 前 言

自一九〇五年 Suida⁽¹⁾提出了纤维素的醚化反应后，至一九一六年前后，Dreyfus、LiLienfeld 和 Hubert 等先后发表了制备羟乙基纤维素的论文和专刊。⁽²⁻⁶⁾其后，Morgen 等对纤维素的醚化反应作了许多研究工作，陆续发表了更多报告和专刊。将环氧乙烷和 2- 氯代乙醇均可以作为醚化剂来制备羟乙基纤维素。目前各国工业化生产大多采用以环氧乙烷为醚化剂。畅销于国际市场的商品有美国的 Viscose 公司（由前 Sylvania 工业公司并入，商品牌号为 Ceglin）所生产的碱溶性羟乙基纤维素，商品牌号为 Avocoseize 和高盐含量的水溶性羟乙基纤维素，商品牌号为 Avocosews，美国 Hercules Powder 公司以商品牌号 Natrosol，美国 Union Carbide 化学公司以商品牌号 Cellosize 的十二种不同粘度规格的商品畅销于市场，这些均是低盐含量的水溶性醚类。其他如荷兰的 N.V. Cellulose Production 公司、英国的 Imperial 化学公司，Courtauld 公司，德国的 Kalle 公司，法国的 Novacell 公司都有羟乙基纤维素的生产。又如瑞典的 Mo och Domsjö Aktiebolag 和美国的 Hercules Powder 公司都生产混合醚类，并分别以 Modocolls 和 EHEC 为乙基羟乙基纤维素的商品牌号。英国的 Celanese 公司则生产羟乙基甲基纤维素混合醚。现在工业生产上的应用，以水溶性羟乙基纤维素为最广泛，其产量也最大，估计一九七〇年的年产量约为一万吨^(7,8)。在一九六八年每吨价格约为 1520 美元⁽⁹⁾。

羟乙基纤维素（以下简称 H.E.C）在国外是纤维素醚类中工

业化生产较早的品种之一。由于它具有增稠、悬浮、分散、乳化、粘合、成膜、保持水分和提供保护胶体作用等优良性能，一直广泛应用于各工业部门，至今新的用途还在不断的发现，因此产量还在不断地增长。为了填补国内的空白，以适应我国社会主义革命和社会主义建设的需要，无锡化工所于一九七三年底至一九七四年进行了实验室试验，摸索了水溶性羟乙基纤维素合成的工艺路线和条件，提供了适用于油井处理的低残渣低碱水基凝胶压裂造、电子探空仪用湿敏电阻、聚氯乙稀、聚苯乙烯、离子交换树脂聚合中所用分散剂及弟类代浆上浆等各个方面应用的不同规格的羟乙基纤维素样品，并于一九七五年进行了小型放大试验，一九七六年完成了规模为15吨/年的扩大试验，为今后工业化投产提供了有关数据和技术资料。

为了今后更广泛地推广应用，现将 HEC 国外使用情况、产品性能、制备等有关资料，作了简单的整理、调查和归纳，供有关方面参考。

(二)、羟乙基纤维素的性能

1. 羟乙基纤维素的溶解性能

HEC 是一种白色至淡黄色的无味、无毒的纤维状或粉状的固体。一般可分为碱性性和水溶性两种类型，并具有不同粘度的各类品种。在工业生产中，以水溶性 HEC 用途最广，以美国 U.C.C 公司生产的 Cellosize HEC 为例，按粘度大小，共有十二个品种，如表 1 所示 (16)。

表中所列的两种型号：

Wp 型号是指一般可溶材料；

Qp 型号是指快速分散材料；

L——是指低粘度范围；

H —— 是指高粘度范围。

表 1. Cellosize HEC 水溶液的粘度范围

型 号	粘 度 级 别	干基浓度 (重量%)	LVF. Brookfield 计, 25°C, C.P.S.		旋式粘度计	
			L 范围	H 范围	号 数	R.P.M.
Wp	02	5	7 ~ 13	14 ~ 20	1	60
WpR	09	5	75 ~ 112	113 ~ 150	1	30
Qp	3	5	215 ~ 282	283 ~ 350	2	60
	40	2	80 ~ 112	113 ~ 145	1	30
	300	2	250 ~ 324	325 ~ 400	2	60
	2000(只是Qp)	2	1800 ~ 2700	/	3	30
	4400	2	4200 ~ 4800	4801 ~ 5400	4	60
Qp	10000	2	5401 ~ 6100	6101 ~ 6800	4	60
	15000	1	970 ~ 1174	1175 ~ 1380	3	30
	30000	1	1400 ~ 1550	1551 ~ 1700	3	30
	52000	1	2100 ~ 2450	2451 ~ 2800	3	30
	100 M	1	3500 ~ 4250	4251 ~ 5000	4	30

水溶性 HEC 与离子型 CMC 不同, 它是一种非离子型的水溶性纤维素醚, 但与非离子型的水溶性甲基纤维素的仅溶于冷水而不溶于热水的性能又有所不同。HEC 于冷水和热水中均能溶解, 并形成假塑性 (Pseudoplastic), 溶液。它虽在广泛的温度范围内能溶于水, 但超过 100°C 会逐渐地分解, 特别在酸和碱类盐的存在下更为显著。将 HEC 加热至 120°C 泛黄色, 继续加热至 200°C 以上就开始碳化。羟乙基纤维素不是热塑性塑料。

在合成 HEC 过程中, 羟乙基 ($-OCH_2CH_2OH$) 不但取代于纤维素上的羟基 ($-OH$), 即取代度 D.S., 并与已取代基团中的羟基发

生链型聚合作用。Morgan 曾报导制得了表现取代度为 4.1 的水溶性 HEC，在纤维素的每个无水葡萄糖基团中，仅有三个羟基，这证明了其余是取代了已取代的羟基上 (11)。由这两种途径接于无水葡萄糖基团上的克分子数，则以克分子取代度来表示，即 M.S.。因此，换言之，取代度是指位于脱水葡萄糖单元上的平均 -OH 值，即指有多少脱水葡萄糖单元与氧化乙烯发生反应。D.S 值最高为 3.0。而克分子取代度即指多少平均环氧乙烷分子已与每一个脱水葡萄糖单元产生反应，当 -OH 一旦接连至每个单元后，它可以藉末端生成作用继续与添加基团发生反应。只要存在环氧乙烷，这反应可继续下去，在理论上是无止境的。由于这种侧链的形成，因此 D.S 值小于 M.S 值，而使 HEC 具有不同的溶解性能：当 $M.S=0.05\sim0.15$ 时，HEC 能分散在 0°C 的碱水溶液中，当 $M.S=0.15\sim0.9$ 时，HEC 为碱可溶性；当 $M.S\geq 1$ 时，HEC 为水溶性，而且 $M.S=1.3\sim2.5$ 的 HEC 在工业上最为有用。低取代度的 HEC 的碱溶液用酸中和则可获得再生并沉淀，水溶性的 HEC 不象水溶性的甲基纤维素、乙基纤维素那样经加热到一定温度会发生凝胶化，因此可以认为是亲水性更强的纤维素醚类。

不同取代度的品种，又具有不同的粘度和性能，因而具有不同的用途。Morgan 较早地就将 HEC 作了分析，其后 Sivatta 和 Wörck 又将各种类型的 HEC 的 M.S；D.S；链长；效率 % 和溶解性能作了补充，其结果如表 2 所示 (7) (12) (13)。

表 2 羟乙基纤维素的分析结果

环氧乙烷 无水 葡萄糖基团	M.S	D.S		M.S/D.S (链长)		效率 %		可溶解 的溶剂
		Stratta	Winck	Stratta	Winck	M.S	D.S	
0.50	0.18	0.15	—	1.39	—	60	43	7% NaOH
0.50	0.25	0.20	—	1.25	—	51	40	7% NaOH
0.75	0.42	0.31	—	1.36	—	57	41	7% NaOH 冷水中膨化
1.00	0.50	0.38	—	1.31	—	50.69	38	同上
1.50	0.73	0.48	—	1.52	—	48	52	同上
2.10	1.00	0.66	0.70	1.52	1.35	47	31	水
2.90	1.40	0.85	—	1.66	—	46	29	水
3.05	1.44	0.85	—	1.74	—	47	27	水, 近乎溶于 HAC, 吡啶
3.20	1.50	0.88	0.95	1.70	1.50	47	27	同上
4.05	1.84	0.96	—	1.91	—	46	24	同上
5.80	2.50	1.17	—	2.14	—	43	20	同上
7.00	3.0	1.35	1.40	2.27	2.1	43	19	同上
8.40	3.5	1.49	—	2.36	—	41	17	同上
9.70	4.0	1.69	1.60	2.42	2.4	41	17	同上
10.00	4.1	1.66	—	2.46	—	41	16	水, 乙醇—水 不溶于丙酮

一般具有 $M.S=1.5\sim3.0$ 范围内的 HEC 工业产品中, 以 $M.S=2.5$ 的水溶性为最佳 (14)。表 2 中可见, 当 $M.S=1$ 时是最低水溶性的限度。HEC 的水溶液, 表面是活性的、倾向于形成泡沫, 并在 $PH=2\sim12$ 范围内是稳定的。在此范围之外, 溶液的粘度趋向于下降。如在低 PH 值会产生水解, 在高 PH 值下会产生氧化。

Cellosize HEC-Qp 及 Wp 型号的溶解性能及 PH 的影响如图 1 及图 2 所示。(10)

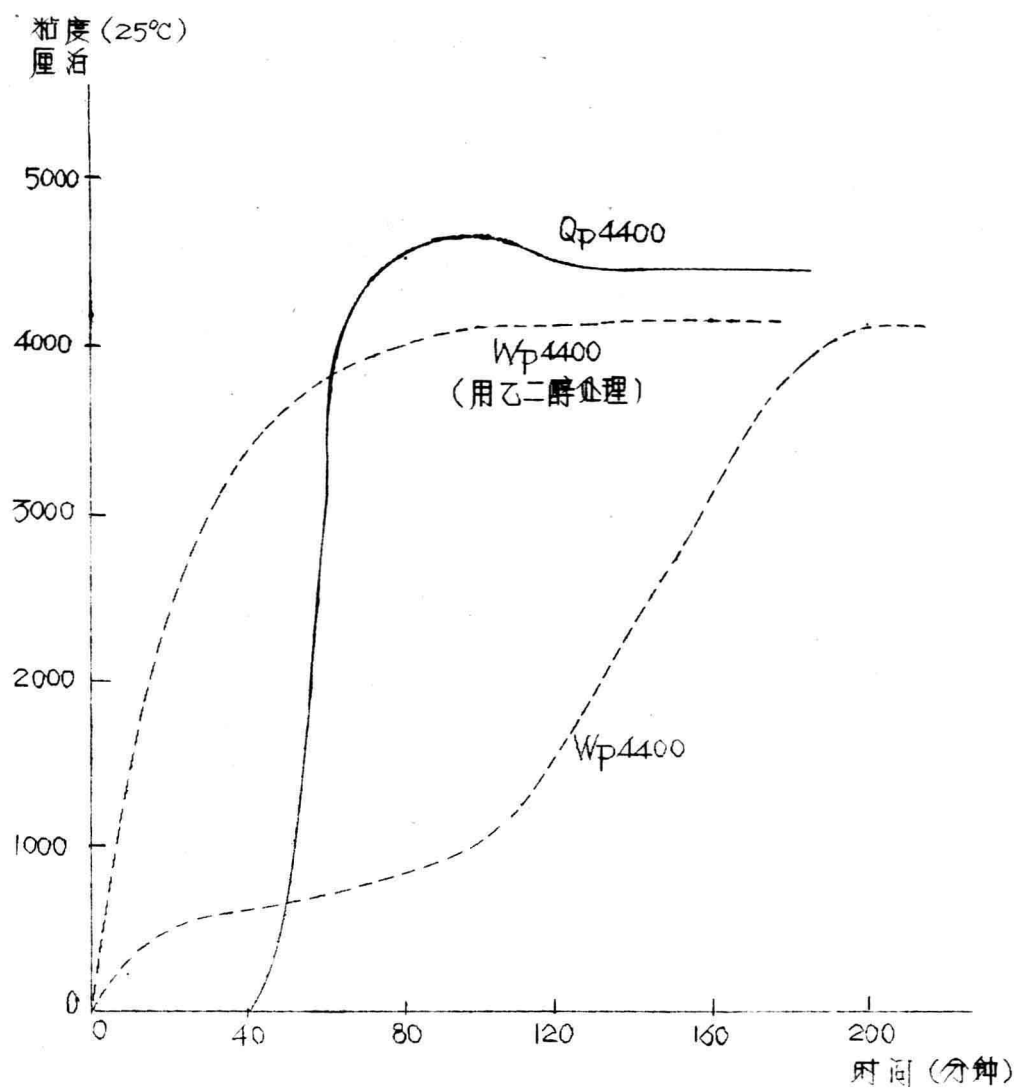


图 1 Qp 和 Wp 型号的溶解性能 (2%, PH 4.8)

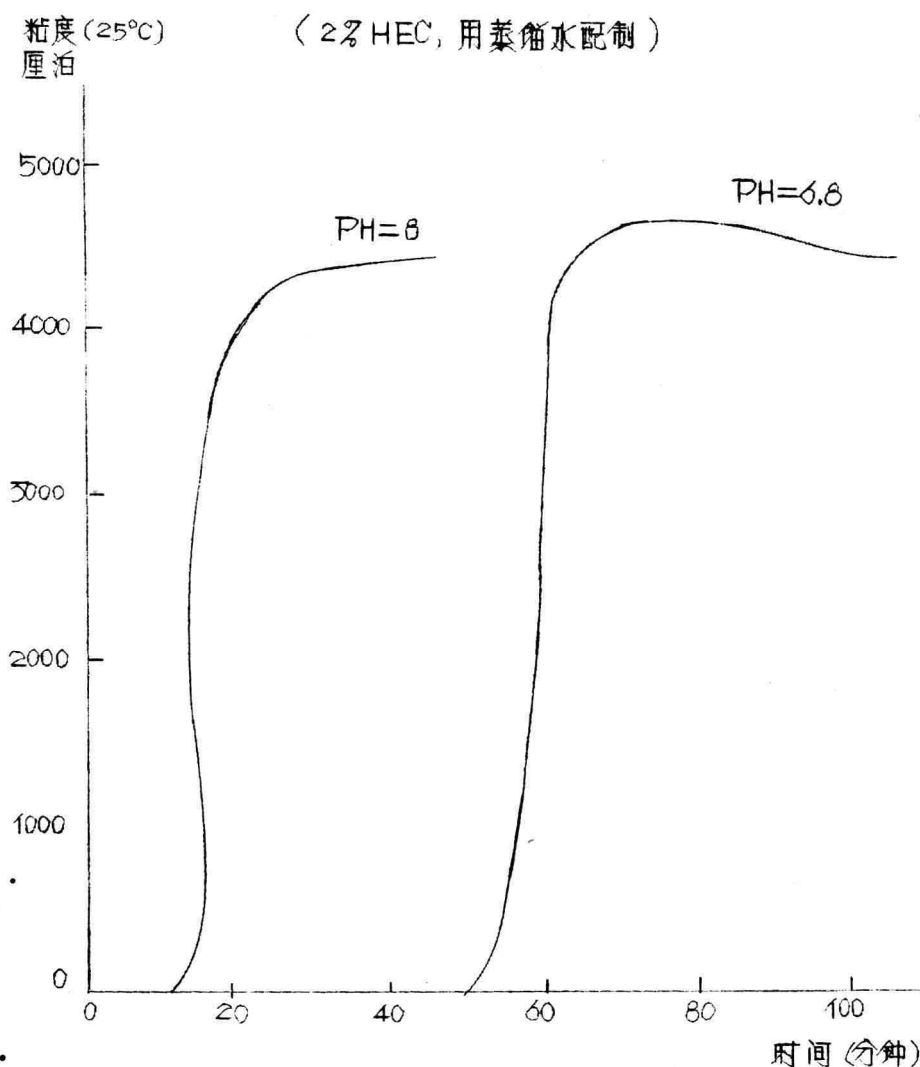


图 2. pH 值对 Qp 型号溶解性能的影响

Cellosize HEC-Qp 及 Wp 型号水溶液的性质如表 3 所示。(10)

表 3. HEC 水溶液的性质

浓度	折光率 20°C	比重 20°C	PH	冰冻点	生物氧要求
2%	1.336	1.0033	6~7	0°C	4600 P.P.m.

0.01%~10%水溶液的表观张力 (达因/厘米, 25°C)

浓度	Wp02	Wp09	Wp300	Qp4400	Qp52000	Qp100M
0.01%	65.8	65.7	66.4	66.3	65.9	66.1
0.10%	65.3	65.4	65.8	65.3	65.4	65.4
1.0%	64.4	65.1	65.5	65.8	66.1	66.3
2.0%	64.2	65.0	66.3	67.3	—	—
5.0%	64.1	64.7	—	—	—	—
10.0%	64.4	65.9	—	—	—	—

一般说来, 中高粘度级的 HEC (如 Wp-4400, Qp-4400, Qp-10000, -15000, -30000, -52000, -100M) 是非牛顿型的, 显有高度的假塑性。低粘度的溶液 (如 Wp-02, Wp-09, Wp-300) 显有较少的假塑性, 而且几乎是牛顿型的。由于高粘度级的 HEC 溶液有高度的假塑性, 其粘度是为切变速度所影响, 在低切变速度, HEC 的分子排列是无规则的, 结果形成高度的链缠结, 提高了粘度; 在高切变速度, 分子随着流动方向变为定向排列, 减少了对流动的阻力, 则随着切变速度的增加而下降。

切变速度与溶液的粘度关系如图 3 及图 4 所示 (10)

由于各种粘度计的切变速度是不同的, 对有些非牛顿溶液将得出不同的粘度, 在同一切变速度各不同粘度计有同一的粘度值。图 5 (10) 所示在 Brookfield 粘度计下, 不同 Y. P. m. 情况下的粘度变化。必须指出, 各级 HEC 均有良好的切变稳定性。

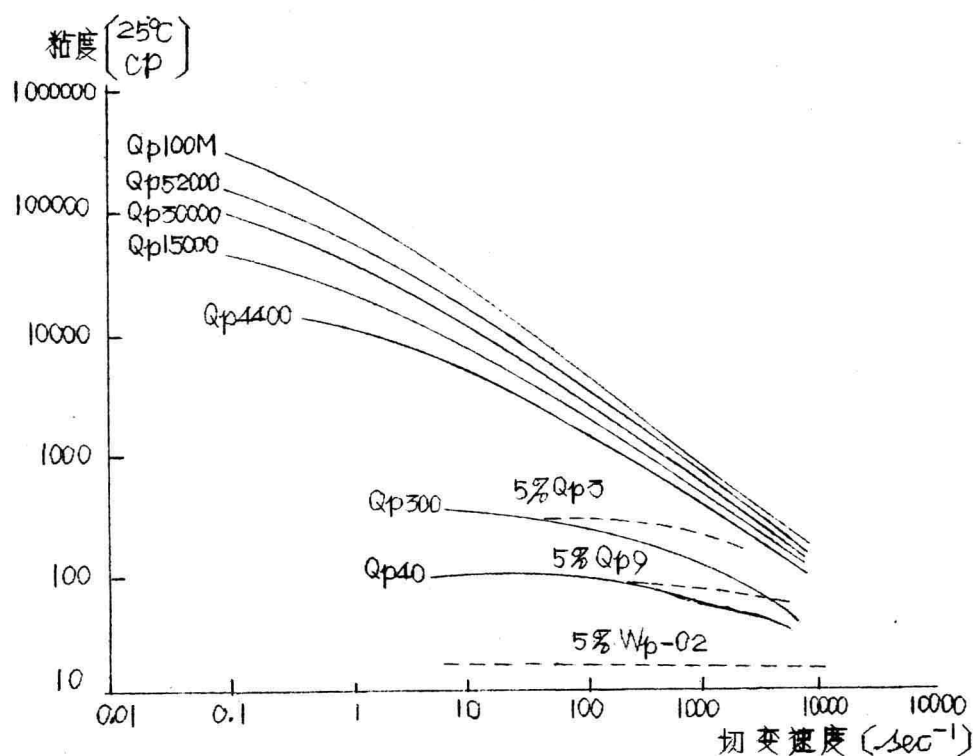


图 3、切变速度与溶液粘度的关系 (2% 浓度, 除特别指明外)

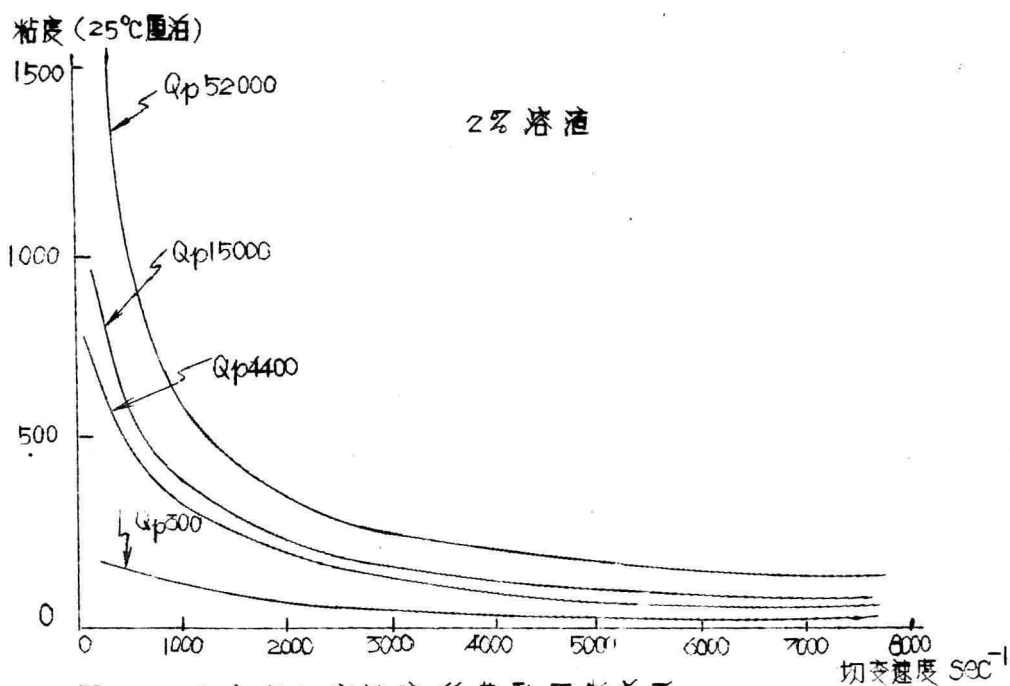


图 4、粘度与切变速度的典型函数关系

阿拉伯树胶； 黄耆树胶；

刺楸树胶。

部分可以混用的有：

淀粉； 淀粉衍生物； 甲基纤维素；

明胶； 聚乙烯醇； 酪朊。

不可混用的有：

玉米朊。

3、HEC的容盐性

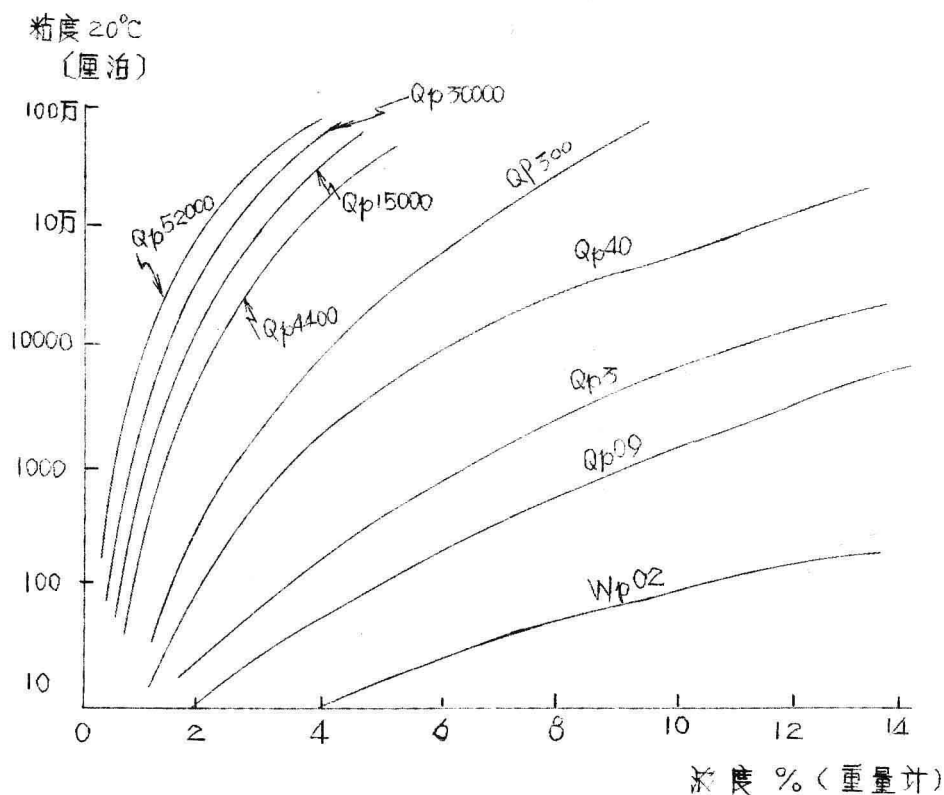
HEC对电解质有很好的相容性。由于它是非离子型的，在水的介质中不离子化，其溶液含有高浓度盐类而稳定不变。它不象其他阴离子纤维素衍生物在溶液中与重金属离子反应而析出。HEC的非离子性质，使它成为在含有高浓度的电介质溶液的独特的凝胶增稠剂。而且，低粘度的HEC可以比高粘度的混用更多的盐类。在一般的盐类中，如氯化物、硫化物、重铬酸盐、硝酸盐、过硼酸盐等加入HEC水溶液均不会析出，但硫酸盐影响溶液的稳定性，其中也仅硫酸铝具有沉析影响。HEC在多价阳离子的溶液中，能含有多价阴离子的更易溶解。

4、HEC的表面交联不溶解化。

由于水溶性纤维素醚类（如羧乙基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素钠）与醛类、甲醛前段的缩聚物、环氧化物、二价或三价阳离子交联。Klaus等曾进行过讨论⁽¹⁵⁾。如HEC水溶液用乙二醛处理，进行表面交联，它在PH7以下时析出。由于交联物对PH是敏感的，用氨水或其他碱类，将PH调整至一定程度后，HEC又可溶解成为浆液。HEC具有吸湿性，如在干燥前以乙二醛⁽¹⁶⁾、脲甲醛或三聚氰胺甲醛来处理，可以改善它的耐水性，由铬酸盐和偶氮染料可使它具有光敏性，曝晒于紫外光下，可使它暂时不溶解。⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾

5、HEC的浓度与粘度的关系

随着 HEC 浓度的增加，溶液的粘度很快地增加，各类的 HEC（以 Cellosize HEC Wp 及 Qp 为例）在不同浓度中产生的粘度如图 6 所示：(10)



图六 浓度时粘度的典型影响

从图六中可以看出，欲达到同一粘度目标时，可以由不同型号的 HEC 处在不同溶液浓度情况下而得到。HEC 的低切变是根据它的分子大小和链的干花来决定，其浓度与粘度的关系见表 4。(8)

表 4 HEC 的浓度 ~ 粘度数据 (M.S=1.3~2.5)

浓度%	各种类型于 20°C 时的粘度 (厘泊)							
1	2	5	15	30	280	500	2100	4000
2	10	20	100	250	2200	5800	32000	97000
3	20	60	470	1200	3500	38000	—	—
4	50	110	1300	4500	—	—	—	—
6	130	500	10000	12000	—	—	—	—
8	500	1700	—	—	—	—	—	—
10	1100	4000	—	—	—	—	—	—

分子量和 $\overline{DP}$ 值可以从它们计算而得，但由于测定的方法不同，而有差异，一些代表性的数据见表 5 (8)。

表 5 HEC 的分子量和 $\overline{DP}$ 值

特性粘度 (η) ($\frac{dl}{g}$)	渗透压法		沉淀法		光散射法	
	$M_n \times 10^{-5}$	$\overline{DP}$	$M_n \times 10^{-5}$	$\overline{DP}$	$M_w \times 10^{-5}$	$\overline{DP}$
11.0	3.8	1610	5.45	2310	6.25	2650
9.5	3.1	1310	4.20	1780	5.15	2180
7.75	1.85	550	3.30	1400	3.35	1420
3.95	1.25	370	1.25	530	1.90	805

水溶性 HEC 溶液的粘度，可用强酸和浓的甲酸，使它降低，而碱使它降低粘度的影响较慢。

当增加 HEC 溶液的温度，它的粘度就会下降，而冷却至原来的温度时，溶液会恢复到原来的粘度。其关系可见图七 (10) 其溶液可经受冷冻——高温（沸腾状）也不会析出或呈凝胶状，由于温度的影响很大，测定时控制温度十分重要。