

楼益明 编著

# 羧甲基纤维素生产及应用



52

上海科学技术出版社

# 羧甲基纤维素生产及应用

楼益明 编著

上海科学技术出版社

## 内 容 提 要

本书主要介绍羧甲基纤维素(简称CMC)的性质、用途、原材料及生产工艺。本书共分三篇九章。第一篇为产品及原料,主要介绍产品的性质、用途及主要原材料的性状及其制法。第二篇为各种生产方法,除介绍国内已普及的溶媒法和传统法外,还简要介绍国外一些较先进的生产方法。第三篇为成品及主要原材料分析。

本书可供羧甲基纤维素生产厂工人、技术人员以及应用羧甲基纤维素的工矿企业的技术人员参考。

### 羧甲基纤维素生产及应用

楼益明 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行

上海东方印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 8.25 字数 174,000

1991年2月第1版 1991年2月第1次印刷

印数 1—2,060

ISBN7-5323-2258-0/TQ·48

定价: 4.60元

## 前 言

羧甲基纤维素(简称 CMC)是最重要的纤维素醚之一。自一九一八年诞生以来,已有半个多世纪的历史,但发展较快是在二次大战后。由于 CMC 具有宝贵的胶体化学性质,所以近年来它被作为乳化剂、上浆剂、粘结剂、稳定剂等广泛地用于纺织、石油、合成洗涤剂、牙膏、医药、建筑、陶瓷等工业中。实践证明,CMC 不仅可代替淀粉等物质,节约工业用粮,而且有许多独到之处。因此,它在国民经济中占有一定的地位,得到各国普遍重视。

在我国 CMC 还是较年轻的工业,近年来随着其他工业的发展和人民生活水平的提高,有较大的发展。但是,应该看到,我国 CMC 工业的技术水平和世界先进水平相比还有很大差距,许多领域还有待扩广使用;已经应用的领域还未普及;生产工艺和装备还比较落后等等,这些都是我们力求解决的课题。

编写本书的目的,是想通过总结生产经验,参考国外有关文献,较系统地介绍 CMC 在性质上、用途上及生产和分析方法上的一些数据和理论,或许对从事这个行业及有关单位的同志有所帮助,从而起到推进我国 CMC 工业发展的一点小小的作用。但限于思想及业务水平,错误与缺点在所难免,敬请读者阅后提出宝贵意见。

CA056/13 08

在本书编写过程中，曾得到兄弟单位及本单位领导朱达开同志的大力支持，**王涛**、邹立国、卢景星、林庆熙、徐聘怀等同志提供了部分资料；谈祖尧、丁子文、李清海、张瑞生等同志参加并提供部分实验数据；陈松茂、孙乐、胡象年、吕世斗等同志翻译了部分文献，王阴培同志审阅了全稿，在此一并表示感谢。

编者 1990.1.

---

# 目 录

---

## 前言

---

## 第一篇 产品及原料

---

<b>第一章 产品</b> .....	1
<b>第一节 羧甲基纤维素的性质</b> .....	1
一、羧甲基纤维素的性状 .....	1
二、化学性质 .....	23
三、生化性质 .....	29
<b>第二节 羧甲基纤维素的用途</b> .....	32
一、应用于合成洗涤剂及制皂工业 .....	32
二、应用于石油、天然气的钻探、掘井等工程 .....	38
三、应用于纺织、印染工业 .....	39
四、应用于造纸工业 .....	42
五、应用于硅酸盐工业 .....	43
六、应用于食品工业 .....	43
七、应用于医药工业 .....	44
八、应用于日用化学品工业及其他工业 .....	44
<b>第二章 原料</b> .....	45
<b>第一节 纤维素</b> .....	45
一、纤维素的分子结构 .....	45

二、纤维素的物理化学性质 .....	46
<b>第二节 几种制造羧甲基纤维素的原料简介 .....</b>	<b>53</b>
一、棉短绒 .....	53
二、草类植物 .....	56
<b>第三节 非纤维素原料简介 .....</b>	<b>58</b>
一、氢氧化钠(烧碱、火碱、苛性钠) .....	58
二、次亚氯酸钠(漂水) .....	59
三、焦亚硫酸钠 .....	59
四、盐酸 .....	59
五、草酸(乙二酸) .....	60
六、无水碳酸钠(纯碱或苏打) .....	60
七、乙醇 .....	60
八、冰醋酸(冰乙酸) .....	61
九、硫(硫磺) .....	61
十、氯(液氯、氯气) .....	61
十一、一氯醋酸(一氯乙酸, 氯乙酸) .....	62
十二、一氯醋酸钠(一氯乙酸钠, 氯乙酸钠) .....	62
<b>第三章 精制棉的制备 .....</b>	<b>63</b>
<b>第一节 概述与质量标准 .....</b>	<b>63</b>
一、概述 .....	63
二、用于制取羧甲基纤维素的精制棉 .....	63
三、在质量标准中有关项目的说明 .....	65
<b>第二节 工艺流程概述 .....</b>	<b>68</b>
<b>第三节 蒸煮 .....</b>	<b>70</b>
一、蒸煮的目的要求 .....	70
二、蒸煮过程中的化学及物理变化 .....	70
三、影响蒸煮的各种因素 .....	72
四、蒸煮设备 .....	74
五、黑液的回收与利用 .....	74

第四节 打浆	75
一、打浆的作用	75
二、影响棉短绒打浆的因素	77
第五节 漂白	78
一、漂白的要求	78
二、次氯酸钠单段漂白的工艺过程	79
三、次氯酸钠漂白的原理	80
四、次氯酸钠漂白的影响因素	81
五、除砂的作用及除砂器	85
六、漂白设备	86
第六节 脱水与压榨	87
一、脱水与压榨的影响因素	87
二、调节方法	87
三、脱水与压榨机械	87
第七节 粉碎	88
一、粉碎的要求	88
二、粉碎机械	88
第八节 干燥	89
一、机理	89
二、设备	90
主要参考文献	91

---

## 第二篇 各种生产方法

---

第四章 生产方法的分类	93
第五章 溶媒法	95
一、有机溶剂的选择	95
二、工艺流程概述	96
三、碱化及醚化反应机理及影响因素	98



四、中和洗涤 .....	102
五、干燥、粉碎及混和包装 .....	104
六、乙醇的回收及利用 .....	107
<b>第六章 传统法</b> .....	<b>111</b>
第一节 工艺流程概述 .....	111
第二节 碱纤维素 .....	113
第三节 碱纤维素的制备 .....	119
一、浸碱 .....	119
二、碱纤维素的压榨 .....	130
三、碱纤维素的粉碎 .....	131
四、碱纤维素的老化 .....	135
五、老化设备选择 .....	145
第四节 醚化 .....	145
一、醚化反应机理 .....	145
二、反应特点 .....	146
三、副反应 .....	147
四、影响醚化反应的因素 .....	148
五、主要设备 .....	151
第五节 成熟 .....	153
一、机理 .....	153
二、方法 .....	153
第六节 成品粉碎 .....	155
第七节 干燥 .....	156
一、机理 .....	156
二、干燥方式及设备的选择 .....	156
第八节 混和、筛析及包装 .....	159
<b>第七章 其他生产及精制方法</b> .....	<b>161</b>
第一节 喷碱法 .....	161

第二节 喷雾法	162
第三节 连续法	165
一、水媒连续法	165
二、溶媒连续法	167
三、淤浆法	171
四、溶液法	173
第四节 几种生产方法的比较和选择	173
一、几种生产方法的比较	173
二、几种生产方法的选择	174
第五节 其他几种精制方法	175
一、有机溶剂洗涤法	176
二、酸醇法	176
三、离子交换法	177
四、透析法	177
五、酸洗法	178
主要参考文献	179

---

### 第三篇 成品及原料分析

---

第八章 成品分析	182
第一节 含水率的测定	182
第二节 代替度及有效成分的测定	183
一、灰碱法	183
二、酸洗法	185
三、非水滴定	187
第三节 粘度及 pH 的测定	189
一、粘度的测定	189
二、pH 值的测定	190

第四节	水不溶物的测定	191
第五节	氯化物的测定	192
第六节	透明度的测定	192
第七节	其他杂质含量的测定	193
一、	砷(As)含量的测定	193
二、	铅(Pb)含量的测定	196
三、	铜(Cu)含量的测定	197
四、	锌(Zn)含量的测定	199
五、	铁(Fe)含量的测定	201
六、	硫及硫酸盐(以SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计算)含量的测定	202
第八节	CMC 的定性分析	204
第九节	其他分析方法	204
<b>第九章</b>	<b>原材料分析</b>	<b>209</b>
第一节	棉纤维素聚合度的测定	209
第二节	甲种纤维素含量的测定	212
第三节	灰分含量的测定	214
第四节	含铁量的测定	215
第五节	吸碱值的测定	217
第六节	精制棉白度的测定	218
第七节	精制棉吸水度的测定	219
第八节	棉纤维素分析时的取样及调湿	219
第九节	一氯乙酸的测定	220
	主要参考文献	225
<b>附录</b>		<b>226</b>
一、	食用、药用羧甲基纤维素	226
二、	各国CMC的型号及规格	229
三、	各国食品级CMC标准	239

[ 6 ]

四、各国洗涤剂用羧甲基纤维素 .....	240
五、各国纺织印染用羧甲基纤维素 .....	242
六、各国钻井泥浆用羧甲基纤维素 .....	244
七、中华人民共和国石油部部颁标准 [钻井液用羧甲基纤维 素(CMC)] .....	246
八、氢氧化钠浓度换算表 .....	247

# 第一篇 产品及原料

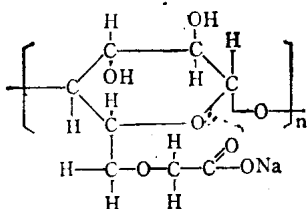
## 第一章 产 品

### 第一节 羧甲基纤维素的性质

#### 一、羧甲基纤维素的性状

##### 1. 构造

羧甲基纤维素(简称 CMC)是有代表性的纤维素醚的一种,通常所使用的是它的钠盐。此外,还有它的铵盐、铝盐等。有时也生产 CMC 酸。代替度,即对每一个无水葡萄糖单位的置换体的与之反应的羟基的平均数值,等于 1 时,它的分子式为  $[C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COONa]_n$ , 结构式一般写成:



分子量  $6400 \pm 1000$ , 经  $105^{\circ}\text{C}$  干燥恒重后, 钠含量为  $6.98 \sim 8.5\%$

##### 2. 外观及溶解性

纯净的 CMC 系白色或乳白色纤维状粉末或颗粒, 无嗅

无味,不溶于酸和甲醇、乙醇、乙醚、丙酮、氯仿及苯等有机溶剂,而溶于水。代替度对它的水溶性是重要的因素,粘度对水溶性影响也很大。通常粘度在 $25\sim 50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之间,代替度在0.3左右,逐渐呈碱溶性。代替度大于0.4即为水溶性。随着代替度的上升,溶液的透明度也相应改善。CMC的溶解度和聚合度之间的关系见图1-1。另外,置换的均一性对溶解性能也有较大的影响。

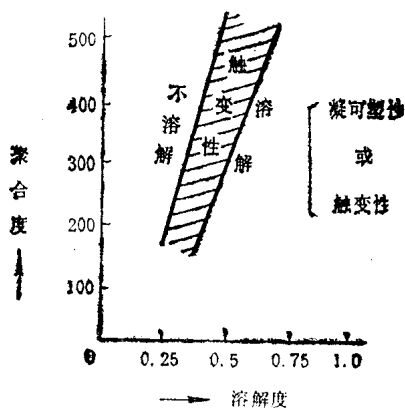


图 1-1 CMC 的溶解度和聚合度之间的关系

CMC 的溶解,和其他高分子电介质相同,在溶解时,首先产生膨胀现象,然后逐渐溶解。所以在配制溶液时,应使各个粒子均匀润湿,才能迅速溶解。否则,它在水溶液中膨胀后,粒子间相互粘附形成很强的皮膜或成胶团,使粒子不易分散,造成溶解困难。

### 3. 吸湿性

CMC 的平衡水分,随空气湿度的升高而增加,随温度的上升而减小,见图 1-2。在室温和平均湿度  $80\sim 85\%$  时,平衡水分在  $26\%$  以上,而产品中水分约  $10\%$ ,比平衡水分低。

从它的形态来看,即使含水在 15% 左右,外观也看不出差别。但当含水率达到 20% 以上时,就能看出部分粒子间的相互粘附,粘度愈高愈明显。

象 CMC 那样有极性的高分子化合物支配着吸湿程度的除了相对湿度以外,还有极性基的数目。代替度高,即是极性基数目多,其吸湿性就大,如图 1-3 所示。还有就是结晶度的影响,结晶度高的吸湿性就小。

总之,随着时间的增加,CMC 的重量增加。其变化可从图 1-4 中看出。

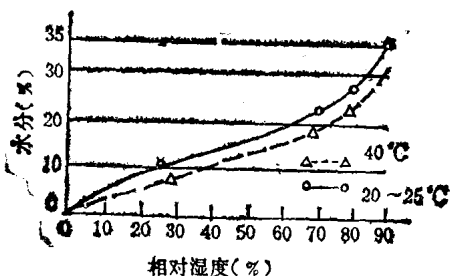


图 1-2 湿度与平衡水分的关系

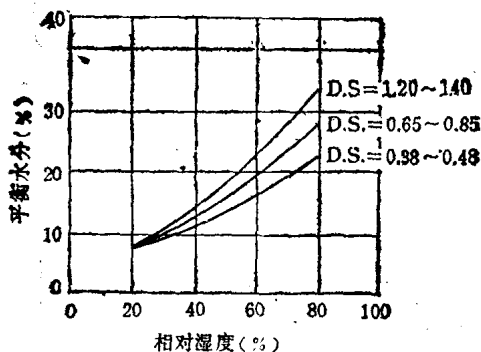


图 1-3 代替度与平衡水分的关系(25°C)

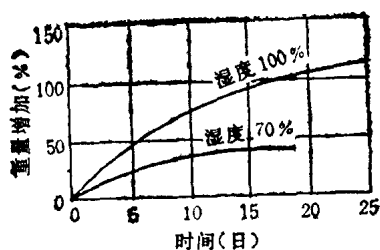


图 1-4 CMC 吸湿后重量增加与时间的关系

#### 4. 相溶性

CMC 与其他水溶性胶、软化剂及树脂均有相溶性。如与动物胶、二甲氧基二甲脲凝胶、阿拉伯胶、果胶、黄耆胶及乙二醇、三梨醇、丙三醇、转化醣、可溶性淀粉、海藻酸钠等均能相溶。与乳酪素、三聚氰氨甲醛树脂与己二醇的化合物、脲甲醛己二醇树脂、甲基纤维素、聚乙烯醇、磷酸三乙酯和水玻璃亦能相溶，但程度稍差。无机盐溶液与 1% CMC 溶液的相溶性见表 1-1 中。

#### 5. 解离常数

在 CMC 的巨大高分子基体中，有许多电解基（羧甲基），它与醋酸酸性差不多，其解离常数为  $5 \times 10^{-5}$ 。此解离强度对 CMC 的电气性质有颇大影响。

#### 6. 溶液粘度

CMC 的重要特性，是溶解于水后形成一定粘度的胶体溶液。其稀溶液、浓溶液及影响粘度的因素分述如下：

(1) 稀溶液的粘度 CMC 稀溶液的粘度与一般高分子电解质相类似，遵循下列公式：

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1+B\sqrt{C}} + D$$



表 1-1 无机盐溶液与 1% CMC 溶液之间的相溶性

名称	10%溶液	50%或饱和溶液	名称	10%溶液	50%或饱和溶液
硝酸铝	P	P	亚铁氰化钾	C	C
硫酸铝	SL	P	硝酸银	P	P
氯化铵	C	C	碳酸钠	C	C
硝酸铵	C	C	氯化钠	C	C
硫酸铵	C	P	重铬酸钠	C	C
氯化钙	C	C	偏硼酸钠	C	C
硝酸钙	C	C	硝酸钠	C	C
硝酸铬	P	P	过硼酸钠	C	C
磷酸二钠	C	C	芒硝	C	P
氯化铁	P	P	亚硫酸钠	C	C
氯化亚铁	P	P	硫代硫酸钠	*C	C
硫酸镁	C	C	氯化锡	C	C
硝酸镁	C	C	氯化锌	C	C
铁氰化钾	C	C	硝酸锌	C	C
			硫酸锌	C	P

C……相溶      P……沉淀      SL……稍有沉淀

其中：A、B、D 均为常数；

C 为溶液浓度。

对于 CMC，日本的井上曾在水溶液和水-甲醇混合溶液中对其粘度进行了测定，并得出了表 1-2 的结果，并且认为高粘度产品采用上述公式是不大适合的，而低粘度及中粘度产品即使浓度范围较广也适合。但还是要控制在  $<0.1\text{g}/100\text{ml}$ 。