

文章编号:1671-6833(2015)01-0033-04

由化纤厂废碱液制备羧甲基纤维素

周彩荣, 徐敏强, 王晓松, 王海峰

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以某化纤厂的废碱液和木浆粕为主要原料制备羧甲基纤维素(CMC),选择梯度升温 and 添加助剂的方式来提高 CMC 的性能,提出了一种新的处理化纤厂废碱液和制备 CMC 的方法.为了提高 CMC 的性能,用单因素试验法考察了醚化过程梯度升温方式、碱化阶段添加尿素、硅酸钠以及醚化阶段添加四硼酸钠等因素的影响,优化出较佳的工艺条件:醚化反应三阶段梯度升温(一阶段温度 55℃、二阶段温度 70℃、三阶段温度 80℃),碱化阶段分别添加质量分数为 3% 的尿素和质量分数为 5% 的硅酸钠,醚化阶段添加质量分数为 6% 的四硼酸钠.在此条件下制备出的 CMC 的黏度为 2 486.7 MPa·s、取代度为 0.65、酸黏比为 0.416、盐黏比为 0.547,较未改性前的上述性能分别提高了 97.17%、23.63%、57.53% 和 45.55%.

关键词:粘胶纤维;废碱液;羧甲基纤维素

中图分类号: TQ0352.7;TQ0352.9 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2015.01.008

0 引言

目前,全世界粘胶纤维的产量约占化纤总量的 1/3,是主要的化纤品种之一^[1].据 2010 年统计表明,我国的粘胶纤维产能达到了 210 wt,此外,还有 93 wt 的在建项目^[2].随着全球经济的发展以及人口的增长,粘胶纤维的用量仍会以较高的速度继续增长,随之将产生大的环境压力,尤其是浆粕生产废液的处理所带来的环境问题.目前,国内的粘胶纤维生产企业对于浆粕生产废液大都采用膜分离技术,回收的废碱液中含有少量半纤维素、木质素等有机物使得其再利用受到限制^[3].本研究以化纤厂废碱液为原料,配以廉价的木浆粕来制备化工产品羧甲基纤维素(CMC),这样不仅开发出废碱液的新用途,同时也降低了 CMC 的生产成本,推广后将会产生较大的社会效益和经济效益.在工业应用上,CMC 主要是以水溶液的形式存在,耐酸性、耐盐性以及热稳定性是衡量 CMC 性能好坏的重要指标.本研究在预实验的基础上,采用醚化过程梯度升温、碱化阶段添加尿素和硅酸钠、醚化阶段添加四硼酸钠等方法来改性 CMC,优选出较佳的工艺条件,以达到提高 CMC 性能的目的.

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

乳酸、氢氧化钠、硅酸钠、氯化钠、无水乙醇、硫酸、一氯乙酸、四硼酸钠、尿素,皆为市售分析纯.废碱液(新乡某化纤厂)的主要成分是质量分数为 70.75% 的水和 24.03% 的氢氧化钠;木浆粕也源自该化纤厂,其纤维素的质量分数为 96.79%.

主要用仪器有:CH1015 超级恒温槽;JJ-1A 精密增力电动搅拌器;NDJ-5S 数字式黏度计;pH S-25 数显 pH 计;FA1004 电子精密天平;FT-IR200 红外光谱仪.

1.2 羧甲基纤维素的合成

在 250 mL 三口烧瓶中先后加入废碱液、适量氢氧化钠(根据废碱液的含碱量而定)和无水乙醇,充分溶解后加入木浆粕,置放于恒温水浴中连续搅拌进行碱化反应,反应一段时间后用分液漏斗将质量分数为 50% 的氯乙酸乙醇溶液滴加至三口烧瓶中,同时升温进行醚化反应,待反应结束后用稀盐酸进行中和、过滤,然后用质量分数为 75% 的乙醇溶液洗涤 3 次,再用 95% 乙醇溶液洗涤 1 次,然后,置于 90℃~100℃ 烘箱中烘干得固体

收稿日期:2014-09-27;修订日期:2014-11-10

基金项目:河南省重点科技攻关计划资助项目(13A530712)

作者简介:周彩荣(1958-),女,江苏沭阳人,郑州大学教授,博士,主要从事精细有机合成和基础工程数据的研究,
E-mail:zhoucairong@zzu.edu.cn.

CMC. 最后回收乙醇洗涤液,循环使用.

1.3 分析方法

用酸度计测定法测定 CMC 的取代度^[4];用 NDJ-5S 数字式黏度计测定质量分数为 2% CMC 水溶液的黏度^[5];酸黏比的测定方法是以 0.1 mol/L 乳酸溶液代替水,配制 2% CMC 溶液,测定其黏度;盐黏比的测定方法是以质量分数为 2% 氯化钠水溶液代替水,配制质量分数为 2% 的 CMC 溶液,测定其黏度.

2 实验结果与讨论

用单因素试验和正交试验法,对影响 CMC 黏度的 8 个相关因素进行了研究和探索,优化得到较佳的条件^[6]:碱用量 n (纤维素): n (氢氧化钠)为 1:4.0、碱液浓度为 30%、溶剂用量 m (纤维素): m (乙醇)为 1:12、碱化温度为 20℃、碱化时间为 2 h、醚化剂用量 n (纤维素): n (一氯乙酸)为 1:3.0、醚化温度为 70℃、醚化时间为 4 h,在此条件下,产品黏度可达 1 201.5 MPa·s. 对制备出的 CMC 的

性能进行了测定,产品的取代度为 0.52、酸黏比为 0.254、盐黏比为 0.366. FT-IR 谱图表明纤维素分子中部分羟基官能团被羧甲基官能团所取代,即有 CMC 生成.

2.1 醚化过程梯度升温改性羧甲基纤维素

为了提高 CMC 的物理性能,对醚化过程升温方式进行了改进. 醚化过程是醚化剂一氯乙酸与碱纤维之间的反应,是在固-液多相体系中进行的复杂的化学反应过程. 该过程包括游离碱与一氯乙酸的中和反应、碱纤维与一氯乙酸钠的亲核取代反应以及一氯乙酸与游离碱生成羟乙酸钠的副反应等^[7]. 醚化反应可分为初期、中期和末期三个阶段进行反应. 根据醚化过程三个阶段的不同特征,采用三阶升温进行醚化反应,即一阶升温至 50℃,55℃,60℃反应 1 h,二阶升温至 65℃,70℃,75℃,80℃反应 2 h,三阶升温至 75℃,80℃,85℃反应 1 h,考察产品 CMC 黏度和取代度随各阶温度变化的规律,实验结果如图 1 所示.

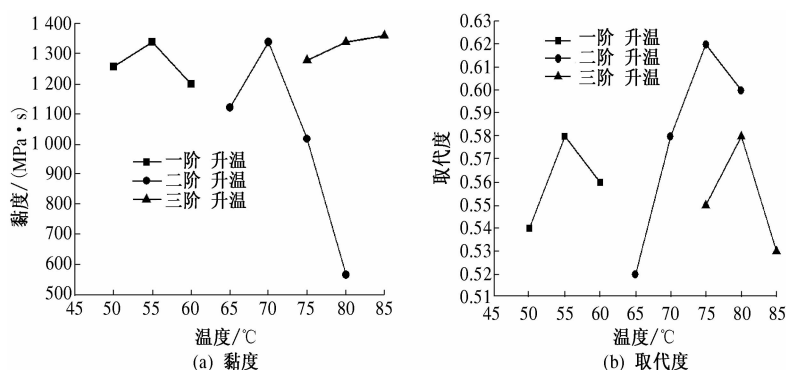


图 1 醚化过程的升温方式对 CMC 的黏度(a)和取代度(b)的影响

Fig. 1 The effect of the heating way of etherification procedure on the viscosity (a) and substitution degree (b) of the CMC

从图 1 可知,随着一阶温度的增加,产品黏度和取代度均是先增后降,且均在 55℃ 达到最大值,分别为 1 338.8 MPa·s 和 0.58. 这是因为在反应初期,升高温度有利于醚化剂的分散、渗透,提高了醚效和反应的均匀性. 但若温度过高,又会加快碱纤维表面生成 CMC 凝胶层的速度,阻碍醚化剂均匀扩散至碱纤维,致使产品黏度和取代度降低,故选择一阶温度为 55℃ 为宜.

随着二阶温度的增加,产品黏度和取代度也均是先增后迅速降低,但两者的转折点不同,即产品黏度在 70℃ 达到最大(1 338.8 MPa·s),取代度在 75℃ 最高(0.62). 原因在于反应中期为主反应阶段,升高温度有利于醚化剂一氯乙酸分子中的正碳离子取代碱纤维中的氧负离子,使得产品

黏度和取代度均增加,但过高的温度不仅会加快碱纤维和产品 CMC 的降解,还会加快副反应和溶剂的挥发,导致产品黏度和取代度的降低. 综合考虑选择二阶温度以 70℃ 为宜.

随着三阶温度的增加,产品黏度一直在增加,但增加趋势放缓;取代度则先增加后降低,产品黏度在 85℃ 达到最大(1 385.2 MPa·s),取代度在 80℃ 下最高(0.58). 这是因为在反应末期,增加反应温度可以抑制由反应物浓度减少而引起的反应速率急剧降低的问题,但若温度增加过高,就会加快 CMC 的降解和溶剂的挥发. 综合考虑选择三阶温度为 80℃ 为宜.

对梯度升温下制备出的 CMC 进行性能分析,其分析结果为:CMC 的黏度、取代度、酸黏比和盐

黏比分别是 1 338.8 MPa·s, 0.58, 0.291, 0.408, 相应的性能指标较单一温度下所得结果分别提高了 11.43%, 11.54%, 14.57% 和 11.48%。

2.2 添加剂改性提高羧甲基纤维素性能

2.2.1 尿素改性提高 CMC 性能

为了研究尿素的添加量对 CMC 黏度和取代度的影响,在碱化反应前分别加入 2%、3%、4%、6%、8% 和 10% 的尿素,然后在梯度升温的条件下进行碱化和醚化反应,反应结束后对所得的 CMC 产品进行中和、洗涤、干燥,分析测试结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着尿素的添加量增加,CMC 的黏度和取代度均是先增后降,尿素的添加量为 3% 时达到最大,分别为 1 533.4 MPa·s 和 0.62。原因是添加尿素增强了碱液破坏木浆粕纤维素分子链间、分子链内中氢键的能力^[8-9],有利于碱纤维的生成,提高了醚化效率和反应均匀性;但随着尿素的添加量增大,溶解在溶剂中的纤维素增多,生成 CMC 的量增多,使体系的黏度增大,部分的 CMC 还会附着在碱纤维表层,阻碍醚化剂向碱纤维素中扩散、渗透和反应。故尿素的添加量以 3% 为宜。

2.2.2 硅酸钠改性提高 CMC 性能

在上述优化条件上,在碱化反应前分别添加质量分数为 2%、4%、5%、6%、8% 和 10% 的硅酸钠,进行碱化和醚化反应,考察硅酸钠的添加量对产品黏度和取代度的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着硅酸钠的添加量增加,产品的黏度和取代度均是先增后降,产品黏度在硅酸钠的添加

量为 6% 时达到最大(1 912.2 MPa·s),取代度在 4% 时达到最大(0.70)。硅酸钠能够提高 CMC 性能的原因:一是在碱化反应前加入硅酸钠,硅酸钠能与 NaOH 发生反应,抑制了纤维素分子和 CMC 的高温降解和碱性降解,使其性能得到提高^[10];二是在碱性条件下,产品 CMC 中的两个葡萄糖单元间能够形成碳硅键(C—Si—C),受热不易断裂,提高了 CMC 的性能^[11]。综合考虑,确定硅酸钠的添加量为 5%,此时,CMC 黏度和取代度分别为 1 887.5 MPa·s 和 0.69。

2.2.3 四硼酸钠改性提高 CMC 性能

在醚化阶段分别添加质量分数为 2%、4%、6%、8%、9%、10% 和 12% 的四硼酸钠对产品黏度和取代的影响,其结果见图 2。由图 2 可知,随着四硼酸钠添加量的增加,产品黏度呈现先增后降的变化趋势,在四硼酸钠的添加量为 9% 时达到最大(2 751.5 MPa·s),但产品的取代度一直是降低的。原因在于硼是缺电子原子,在碱性条件下硼能够与 CMC 上未被羧甲基取代的羟基氧原子上的孤对电子进行加合,发生醇羟基间的微交联反应^[12],提高了 CMC 的分子量,使得 CMC 的黏度增加。但随着四硼酸钠的添加量的增加,与碱纤维分子中羟基取代数目也增加,使碱纤维与醚化剂—氯乙酸发生亲和取代的羟基数减少,导致了 CMC 的取代度一直降低,水溶性也逐渐降低。综合考虑,确定四硼酸钠的添加量为 6%,此时,CMC 黏度和取代度分别为 2 486.7 MPa·s 和 0.65。

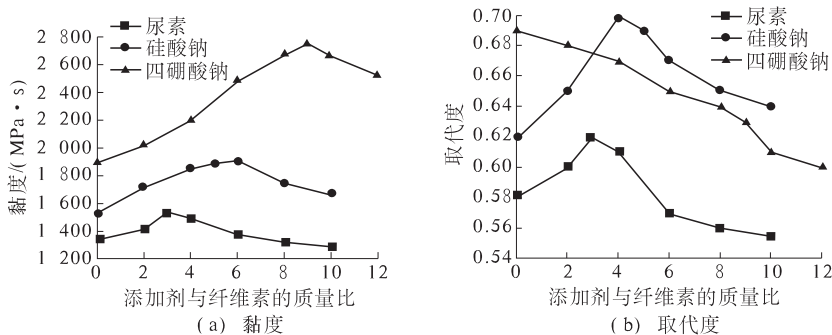


图2 添加剂对 CMC 的黏度和取代度的影响

Fig. 2 The effect of the additives on the viscosity and substitution degree of the CMC

对上述优化条件下制备出的 CMC 进行分析测试,其结果为:CMC 黏度 2 486.7 MPa·s、取代度 0.65、酸黏比 0.416 和盐黏比 0.547,相应的指标较优化前制备出的 CMC 分别提高了 97.17%、23.63%、57.53% 和 45.55%,这表明了添加复合助剂能够明显提高 CMC 的性能。

2.3 羧甲基纤维素的性能分析

自制 CMC 的红外光谱图与木浆粕的红外光谱图进行对照,除了具有木浆粕纤维素分子的特征吸收峰外,在 1 608.34 cm^{-1} 和 1 417.42 cm^{-1} 处出现了羧甲基上 C=O 的对称与非对称的伸缩振动吸收峰,这表明产品中存在羧甲基基团,即有

CMC 生成^[13].

3 结论

笔者提出了一种新的处理化纤厂废碱液的方法,将此废液成功地用于 CMC 的制备.以化纤厂废碱液为主要原料,配以木浆粕制备出的 CMC 其性能与传统工艺生产的 CMC 相当.同时,选择梯度升温 and 添加助剂的方式改性提高了 CMC 的性能,优化得到了较佳的合成工艺条件:三阶升温(一阶温度 55 ℃、二阶温度 70 ℃、三阶温度 80 ℃)进行醚化反应,碱化阶段添加 3% 的尿素和 5% 的硅酸钠,醚化阶段添加 6% 的四硼酸钠.

参考文献:

- [1] 叶代勇,黄洪,傅和青,等. 纤维素化学研究进展[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1782-1791.
- [2] 寻春珍. 溶解浆高利润之路还能走多远[J]. 中华纸业, 2011, 32(9): 46-49.
- [3] 王留成,马溢华,赵建宏,等. 一种高强度复合型气比型煤粘结剂的研究[J]. 郑州大学学报, 2013, 34(6): 32-35.
- [4] 樊泽霞,夏俭英. 测定羧甲基纤维素钠取代度的新方法[J]. 钻进液与完井液, 1997, 14(5): 35-36.
- [5] 韩春国,王春鹏,金铁铃,等. 生物丁醇副产物制备羧甲基纤维素[J]. 生物质化学工程, 2010, 44(6): 41-45.
- [6] 王晓松. 由化纤厂废液制备羧甲基纤维素及其流变性质的研究[D]. 郑州:郑州大学化工与能源学院, 2013.
- [7] 邵自强. 纤维素醚[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 10.
- [8] PUSHPAMALAR V, LANGFORD S J, AHMAD M, et al. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(2): 312-318.
- [9] ADINUGRAHA M P, MARSENIO D W. Synthesis and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from Cavendish banana pseudo stem (Musa cavendishii LAMBERT) [J]. Carbohydrata Polymers, 2005, 62(2): 164-169.
- [10] 杨叶,陈洪章. 汽爆玉米秸秆羧甲基纤维素的制备[J]. 化工学报, 2009, 60(7): 1844-1849.
- [11] 王德龙,汪建明,宋自家,等. 无机硅改性羧甲基淀粉钠降滤失剂的研制及其性能[J]. 石油化工, 2010, 39(4): 440-443.
- [12] 苏茂尧,王双一,董思民. 两种微交联羧甲基纤维素的结构和性能研究[J]. 油田化学, 1999, 16(1): 5-9.
- [13] 曹静. 桑枝皮羧甲基纤维素钠的制备及其表征[D]. 杭州:浙江理工大学材料与纺织学院, 2011.

Preparation of Carboxymethyl Cellulose (CMC) Using the Waste Liquor of the Viscose Fiber Industry

ZHOU Cai-rong, XU Min-qiang, WANG Xiao-song, WANG Hai-feng

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

Abstract: In view of the actual problem and the characteristics of carboxymethyl cellulose (CMC) synthesis process, the waste liquor of the viscose fiber industry as main raw materials with wood pulp was used for producing carboxymethyl cellulose (CMC). The effect of gradient heating in etherification process, along with the addition of urea, sodium silicate sodium in alkalization process and the addition of tetraborate in the etherification process on the properties of the modified CMC were studied and explored by single factor test. The results show that the modified CMC with the best properties were obtained by third-order heating (first-order temperature of 55 ℃, temperature of the second order of 70 ℃, and third-order temperature of 80 ℃) for etherification reaction. Meanwhile, 3% urea and 5% alkaline sodium silicate were also added in alkalization process, and 6% tetraborate was added in the etherification process. The viscosity of the product CMC was up to 2486. 7 MPa·s, the substitution degree was 0.65, the acid-viscosity ratio was 0.416, salt-viscosity ratio was 0.547. Compared with previous modified CMC, the indexes were promoted by 97.17%, 23.63%, 57.53% and 45.55% for aboved-mentioned performances, respectively.

Key words: viscose fiber; spent caustic; CMC