

‘第二章纤维素醚的基本知识

第一节：纤维素醚得分类及概念

纤维素醚是天然纤维素经化学改性得到的纤维素衍生物，是工业上最重要的水溶性聚合物之一，目前正在迅速发展和变化。纤维素醚的生产原料丰富，品种繁多，具有很多独特的优良性质，在建筑、外墙保温、干混砂浆、石油、食品、纺织、造纸、涂料、化妆品、医药、陶瓷以及电子元件等工业生产中得到广泛的应用，已成为世界范围内生产的工业品，所以了解除主要纤维素醚产品的基本知识，对于生产和科研是有益的。

1、 纤维素醚的分类

纤维素醚的品种繁多，目前还在不断增加，现有品种已近千种，可按五种不同的方法进行分类，即：

- ① 按标准水溶液的粘度
- ② 按取代基的类型
- ③ 按取代度
- ④ 按物理结构(电离性))
- ⑤ 按溶解性能

按照取代基的类型，纤维素醚可分为单一醚和混合醚，单一醚中只有一种类型的取代基，混合醚中，纤维素醚分子链可以有两种或两种以上的取代基。主要的品种举例如下：

1、 1. 单一醚类：

甲基纤维素(MC)

乙基纤维素(EC)

羟乙基纤维素(HEC)

羟丙基纤维素(HPC)

羧甲基纤维素(CMC)

聚阴离子纤维素(PAC)

氰乙基纤维素(CEC)

1、2. 混合醚类:

羟丙基甲基纤维素(HPMC)

甲基羟乙基纤维素(MCEC)

羟乙基甲基纤维素(HEMC)

羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC)

羧甲基羟丙基纤维素(CMHPC)

羧甲基甲基纤维素(CMMC)

羧甲基乙基纤维素(CMEC)

羟丁基甲基纤维素(HBMC)_

乙基羟乙基纤维素(EHEC)

乙基甲基纤维素(EMC)

1、3 按电离性分为:

①离子型醚, 如CMC、PAC

②非离子型醚, 如HPMC、MC、HPC、HEC

③离子型和非离子型混合醚, 如 CMHEC、CMHPC、CMMC、CMEC

按溶解性能分为:

①水溶性纤维醚，HPMC、PAC、HEC、MC、HEMC、HPC、CMC

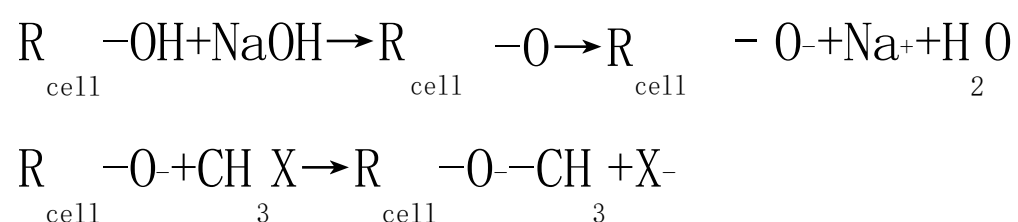
②有机溶性纤维素醚，如EC、CEC

2、纤维素醚的化学反应类型

纤维素醚的化学反应类型复杂，分类不尽一致，按照Nicholson 等的方法，以两类反应解释醚化的化学反应：

2、1 亲核取代反应，也称威廉生（Williamson）反应

碱纤维素与卤烃（如卤代甲烷）的反应是这类反应的实例（X代表卤原子）：

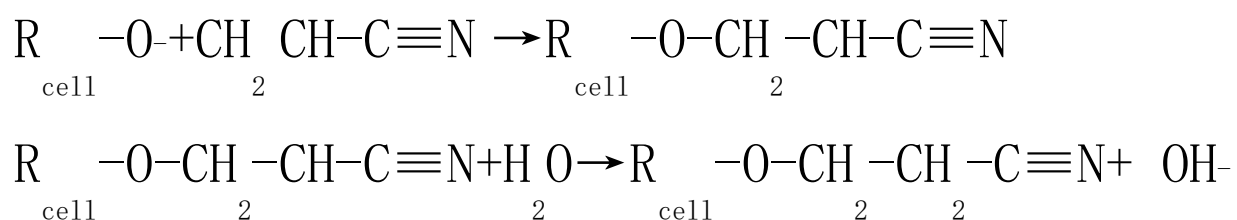


属于这一机理制备的纤维素醚包括(EC)、(CMC)等，这类反应是不可逆的，反应速度控制着取代度及其分布。

生成纤维素醚前醚化剂的开环，也属于不可逆反应，最普通的例子是由环氧乙烷和环氧丙烷制备（HEC）和（HPC）的反应。

2、2 可逆的加成反应，也称密契尔（Michael）加成反应

这类反应是在碱的催化下，一个活化的乙烯基与纤维素羟基的加成。最有名的例子是丙烯腈与碱纤维素的反应：



反应是可逆的，由反应平衡控制取代度分布。

由上述这两类反应可生产HPMC、MC、EC、CMC、CEC、HEC、HPC等单一醚和CMHEC、HEMC、等混合醚。

3、 关于纤维素醚的几个基本化学定义

3、1 纤维素醚的取代度及其分布

纤维素醚的取代程度用取代度(DS)和摩尔取代度(MS)表示。

(1)取代度 (Degree of Substitution), 用 DS 表示

纤维素醚是纤维素分子链上的羟基为醚基取代的产物, 平均每个失水葡萄糖单元上被反应试剂取代的羟基数目称为取代度。由于纤维素分子链中每个失水葡萄糖单元上有 3 个羟基, 所以取代度只能小于或等于 3。

(2)摩尔取代度 (Molar Degree of Substitution), 用 MS 表示

纤维素醚形成侧向分歧的醚时, 平均每个失水葡萄糖单元上所结合的取代醚基总量, 用MS 表示。MS 的大小与侧链形成的程度有关, 理论上, MS 的值可以是无限的。对纤维素烷基、羧烷基和酰基衍生物, DS 与MS 是相同的; 对纤维素羟烷基衍生物, 当一个羟烷被引入纤维素分子链时, 就形成一个附加的羟基, 这个羟基本身又可被羟烷基化, 因而, 在纤维素分子链上可形成相当长的侧链, 所以, 通常MS 大于DS, MS 大小视侧链形成的程度而定。

摩尔取代度 (MS) 与取代度 (DS) 之比表示每个侧链上所含取代度的平均数目, 即侧链的长短。

3、2 取代基的分布

理论上纤维素失水葡萄糖单元上 3 个羟基都可以被醚化而得到 3 取代 (DS=3) 的纤维素醚产物, 但除了个别均相醚化或多次醚化处理外, 实际上是不可能的, 这一方面是由于纤维素纤维本身物理结构的复杂性, 另一方面是由于分子链的立体化学效应 (如 3 个羟基反应性

的差异)以及极性取代度基的静电效应、取代基的质量和体积等的影响。

取代基的分布由两个独立的部分组成:其一为:取代基沿纤维素分子链的取代分布。这一分布的均一性影响到:(1)醚的溶解度;(2)对电解质、温度、添加物的稳定性;(3)溶液的切变性质;(4)溶液的流变性质。其二为:取代基在每个葡萄糖单元上的取代分布,即在3个羟基上的取代分布。这一分布的均一性影响到:(1)醚的溶解度;(2)溶液的稳定性;(3)醚的溶解性质。

取代度对纤维素醚化产物的溶解性有一定的规律,随着DS的提高,可逐渐溶解于下列溶剂中:

- a) 低取代度赋予碱液(4-8%水溶液)的溶解性;
- b) 稍高取代度赋予水溶解性;
- c) 高取代度赋予极性溶剂的溶解性;
- d) 更高取代度赋予非极性溶剂的溶解性;

3、3 醚化度(γ)

在纤维素衍生物中, γ 是一个习用符号,用于表示在各种酯醚化反应、取代反应及化合反应等过程中,每100个基环(葡萄糖酐)内起反应的羟基数, γ 的最大值为300($DS \leq 3$)。用于纤维素醚称为醚化度,显然,醚化度(γ)=100X DS。

3、4 分子量及其分布

除了取代度及其分布外,分子量及其分布是纤维素醚另一个最重要的分析判据。由于大多数纤维素的醚化过程尽量控制在分子

量没有明显改变的条件下进行，所以其分子量分布基本上依赖于碱纤维素的分子量分布。通常平均分子量用标准浓度的纤维素醚水溶液粘度测定，分子量分布用凝胶渗透色谱法（GPC）测定，文献中纤维素醚分子量分布的测定方法没有公布。例如，对低取代度羟丙基纤维素，可经 2.5mol/l 盐酸水解后，用铜氨氢氧化钠溶液 (Cuoxam) 测定平均聚合度。

分子量的分布影响到纤维素醚的下列性质：

- ① 粘度性质；
- ② 溶液在剪切应力下的性质；
- ③ 溶液的流变性质；
- ④ 纤维素醚对降解的稳定性。

第二节：纤维素醚的使用（溶解）方法

4、 羟丙基甲基纤维素-----以美国陶氏产品Methocel E、F、J 和 K 牌号为例。

在这些产品的制造中，以环氧丙烷、氯甲烷，在失水葡萄糖基团上得到羟丙基取代。这个取代基团（ $[-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]$ ）在第二个碳原子上含有一个仲羟基，亦可被认为生成一种纤维素的丙二醇醚。这种产品具有丙二醇醚取代对甲氧基取代的不同比例，可影响有机溶性和水溶液的热凝胶温度。

各种产品的性质决定在环(羟基)上取代基团的数目。Methocel A 纤维素醚含有 27.5-31.5%甲氧基，或甲氧基 D•S，为 1.6-1.9，这一范围获得最好的水溶性；较低取代度的产品具有较低的水溶

性；较高取代度的产品仅能溶解于有机溶剂中。在Methocel E、F、K 纤维素醚中，甲氧基取代仍为主要组份，在环（羟基）上含有 80-95%的范围。在 Methocel J 纤维素醚产品中，羟丙基取代约为取代一半。

1. 关于 Methocel 纤维素醚产品的取代度和相应的取代重量百分比。

表 7

产品		甲氧基取代度	甲氧基% ⁽¹⁾	羟丙基 MS ⁽²⁾	羟丙基% ⁽¹⁾	凝胶温度
Methocel A	55SH	1.6-1.9	27.5-31.5			50-55
Methocel E	60SH	1.8-2.0	28-30	0.2-0.31	7.5-12	58-64
Methocel F	65SH	1.7-1.9	27-30	0.1-0.2	4.0-7.5	62-68
Methocel J	70SH	1.1-1.6	16.5-20	0.7-1.0	23-32	60-70
Methocel K	90SH	1.1-1.6	19-24	0.10-0.30	4-12	70-90

注：(1)ASTM2363-72 方法测甲氧和羟丙基含量 (2)克分子取代

(3)优质等级别 (4)标准等级

5、 溶液制备

Methocel 纤维素醚产品是一种糖类聚合物，它能溶解于水和所要求的某些有机溶剂中，由于膨胀和它们的结构层不断被水合作用，而膨胀作用无显著的溶解范围，有如发生在离子化盐的溶解那样。它的溶液浓度，根据所需制备的粘度而定。即根据所用产品的类型和粘度。低粘度产品可组成10-15%的浓度，高粘度产品的标准限度为 2-3%的浓度。

所选择的 Methocel 产品的物理形态（粉末和经表面处理的粉末），将影响配制溶液的制备工艺。

配备好的无凝胶Methocel 溶液是有三个基本步骤：

分散——Methocel 产品的每一颗粒必须润湿；

搅动——保持分散；

溶解——水化（构成粘度）

在企图溶解它们之前，使颗粒分散是很重要的，良好的分散可阻止所形成的凝胶成团状，不同物理形态的产品需要用不同的工艺来制备最有效的溶液。

5、1 经处理的粉末

产品经表面处理的粉末可直接加入于水体系中。这种粉末产品在一般搅动下应能很好分散。并在碱性时被溶解（构成粘度）。

经表面处理的粉末提供不寻常的处理柔韧性和溶解速率的控制。这些产品的水化可设法被抑制，它可以用 PH 控制到某一点时才发生溶解作用。它们容易被冷水润湿，并略为搅动就能均匀分散而无凝块。

经表面处理的粉末，使用普通自来水在略加搅动下即可容易地制备浓度高达 10%的水溶液浆料，超过这浓度，保持时间少，同时该物质迅速变得太粘以至不能倾倒，或不易用泵抽送。

水溶液浆料保持 45 分钟而仍然有用，而且，使用浆料成所要求的碱性时，浆状粉末的完全溶解能迅速完成。适宜的方法包括。

(1)加入足够的氢氧化铵于液体分散液中（在用水稀释所得的各种产品的适当浓度之后）以获得 PH8.5-9.0，促使粘度迅速发展而成一种流畅而无凝胶的溶液[US. 3, 297, 583 用调节PH 控制溶解以形成浆料]。注意：如欲调节高浓度浆料的 PH 可导致过高的粘度，以致这浆料不能用泵抽送或倾倒。PH 调节只能在浆料用水稀释浓度之后才可使用。

注： 经表面处理的产品只有将 PH 调节至一定碱性（PH8.5-9.5）才能充分迅速溶解。

(2)可将浆料加干碱性研碎色料或填料分散液；或加入于碱性色料乳胶组分中，使其迅速溶解形成均匀粘度。

(3)可于浆料中加干的碱性色料填料，用高速或低速设备混合，也可迅速溶解形成一定的粘度。

经表面处理的产品，在制备过程中在不同时刻加入于乳胶涂料中。既可在乙二醇浆料中，或是直接加入粉末，或是通过配成贮备溶液加入。

例如：(1)作为一种可分散的粉末，可在加入颜料之前直接加入研碎色料中。注意：这些增稠剂不必在制备高固体组成的最后加入，或

不必在原有中性或酸性的组成未改变至碱性后加入。

(2) 作为贮备溶液，乙二醇浆料或水浆料在研碎色料加入后加入。

(3)作为贮备溶液，乙二醇浆料或水浆料，在组成乳胶后加入于涂料中。

5、2. 未经处理的粉末

一般使用三种不同工艺予以分散

5、2、1 在热水中分散

未经处理的产品具有唯一的和有价值的热水不溶性，而具有冷水溶性。

这种产品可以用所需水的总体的 $1/5-1/3$ 的热水（80-90℃）混和分散，搅动使所用颗粒全部湿透。

为了使其完全溶解，于是加入剩余部分的水，它可以是冷水，甚至冰水，以得到适宜的温度，必须连续搅动一直混和良好。

注：为了使混合液极度清彻和可重复性的控制粘度，Methocel A 产品溶解必须予以冷却到 0-5℃，处理 20-40 分钟。

通常Methocel E、F、J 和K 产品的溶液需要冷却到 20-25℃，或以下。

由于Methocel 纤维素醚产品能很好分散在 80℃以上的水中，在加入冷水之前，这粉末状颗粒要予先用热水使其更好的润湿；如果直接用冷水与粉末混合，则在颗粒的外面会产生一种胶质的薄膜而引起团聚从而减慢水向颗粒内部的扩散作用。这很重要，无论如何要用热水润湿后再予以适当冷却以保证Methocel 完全溶解，用低温水是无

效的。使用Methocel E、F、J 和K 产品建议不必象Methocel A 等级那样进行冷却。

下图表示以Methocel K15 纤维素醚配制溶液它不必象Methocel A15 那样冷却。其他的羟丙基甲基纤维素产品的浆料（产品E、F、J 牌号）也不需象“A” 牌号产品那样冷却。

5、2、2 在非水溶剂中分散

未经处理的粉末状产品可分散于水可混溶的有机溶剂中，如一份Methocel 产品粉末，用 5-8 份溶剂比例的乙醇或乙二醇，于是将这分散的Methocel 产品和有机溶剂加入于冷水或在其中加入冷水。

注：在加入水时，如果组分中不是5-8 份有机溶剂，则这混和物太厚和成浆糊状，以致得不到良好结果。

5、2、3 干式掺合分散

该产品可在加水之前，通过干式掺合，用于组份中含有其他的干粉成分中，所用其他的干粉产品要能保持Methocel 颗粒被分散。

上图表示Methocel K15 和Methocel A15 纤维素醚产品热浆的冷却效果，显示了最好粘度形成所需的冷却程度。

第三节：纤维素醚的通用物理性质

一、粉料性质

1、一般性质：外观白色或灰白色工艺品为无嗅无味纤维状、颗粒状或粉末状，除低取代羟丙基纤维素外其余纤维素醚均可做成颗粒或粉末状

表观密度(或堆积密度)(克/毫升)	0.25--0.70
变色温度	170--200℃
碳化温度	225--240℃
比重	1.20--1.39

2、吸湿性：纤维素醚的吸湿速度随外观状态的不同也有明显的差异，外观颗粒愈细，比表面积愈大，吸湿速度愈快，但最终会达到一个平衡值，同时随分子量大小也有轻微的差异。随着空气湿度的升高吸湿速度明显加快，平衡吸湿量也有明显增加：

以羟丙基甲基纤维素为例：

吸水率	湿度	湿度	湿度
天数	30%	60%	85%
10	2.1	6.2	11.5
20	2.5	6.8	13.8

3、热分解：纤维素有普遍的热分解性质，即超过 200 ℃时随温度的升高分解速度加快，在空气中至520℃将会完全分解，在氮气中 500℃可达到分解平衡。

4、稳定性：纤维素醚对产生纤维素酶的微生物敏感，酶优先进攻未被取代的脱水葡萄糖单位，导致水解性的链断裂。继而降低了粘度，醚的取代保护了纤维素的骨架。因此，由于 DS 值的增加或者取代均匀性的提高，纤维素醚变得更加稳定。由 DS 值的增加以及取代均匀，几乎没有什么未被取代的脱水葡萄糖单位暴露出来而受到酶的水解作用。

纤维素醚是十分稳定的，不受空气的侵蚀，耐潮，耐阳光，耐中

等的温度以及耐通常的污染物质。强的氧化剂产生过氧基因和羧基，在碱性条件下导致进一步的降解。当把碱溶液加热时，粘度显著下降，强酸因使纤维素的乙缩醛直接水解而使链发生降解。高能辐射会破坏纤维素醚，因为这一作用生成了别种有机聚合体。商品可能加入杀虫剂，缓冲物或还原剂，以在储存中保持稳定性及在合适的条件下保持粘度不变。固体纤维素醚在温度高达 80~100℃时仍然是稳定的，更高的温度或者长期受热，会引起交联，生下不溶性的网状结构。在130~150℃的温度范围内，固体产品略有降解，当温度超过160℃至200℃时，根据醚的型式以及加热条件情况，会发生强烈的降解，颜色变暗。如对中性的水溶液加热一段时间，当冷却至室温时，粘度仍然不变，亦即中间发生的热凝胶或者凝聚不影响粘度。

5、处理、毒物学和生态学：如同天然多糖和木屑一样，细小颗粒的纤维素醚可在空气中构成爆炸性粉尘，如同其它有机聚合物一样，干燥的非离子醚会带静电，当在贮存和处理纤维素醚时应该遵守对粉状有机聚合物的一般预防措施，至燃烧方面，是类似于纤维素本身的，溶液溢出到地板或其它物件上时，会形成很滑溜的薄膜，难以清理。

毒物学 纤维素醚一般是无毒性的，能引起发炎的品种都是实验室产品，工业品是不会导致发炎的，大多数高纯度的工业品已批准为食品添加剂，也可用作化妆品的成份。有毒的杂质或添加剂，比如含汞的杀虫剂，是不允许作上述用途的。

生态学 在废水中，产生纤维素酶的微生物也可使纤维素醚发生生物降解，因此避免了纤维素酶的积聚。酶的水解作用生成了葡萄糖，葡萄糖醚及其它齐聚物，在缓慢的生化作用下进一步降解成二氧化碳和水。当不清楚毒物的代谢作用。

纤维素醚对鱼类无毒性，对于大多数微生物来说，缺乏足够的营养，然而当经过一定的曝气礼之后废水中的细菌可以适应，促使纤维素醚的降解。在短时间内，在试验条件下，具有高 DS 值的产品呈现出很低的生物耗氧量。纺织厂和造纸厂废水中的纤维素醚浓度很低，因而其总的BOD 和COD 是低的。对于阴离子醚，可以采用铁盐或铝盐使之絮凝成不溶性物质，再加以过滤，除去残渣。可以采用超细过滤，除去废水中的纤维素醚及其它可溶性聚合物。

二、纤维素醚的溶解性：

天然纤维素由于超分子结构的特殊性，结构中存在结晶部分和无定形部分，分子之间存在大量的氢键，因此，天然纤维素不溶于水及

普通溶剂如醋酸、酒精、氢氧化钠等。纤维素醚由于取代基团的进入部分氢键被破坏分子间距离扩大，使其能溶于水或溶剂。

在水中或在有机溶剂中的溶解性，取决于取代基团的性质及取代度(DS)， $DS < 0.1$ 的纤维素通常是不溶性的，仅在某些物理和工艺性质方面，比如拉伸强度表面张力，吸水性及着色性等方面与纤维素本身有明显区别，这种改性纤维素主要是在纺织和造纸工业中对纤维素进行予处理的结果。但在工业中，它们可当做纤维素醚来应用。

1、取代基团特性的影响

取代基团的特性是指取代基本身的溶解性及取代基的体积或大小。取代基的溶解性是指取代基团的亲水、亲油特性。取代基的体积愈大，愈易使大分子链分开，分子间距离扩大，氢键减少；溶解所需要的取代度相应降低。相反若取代基的体积愈小，愈得到所需要的溶解性，则需要愈多的取代，即取代度愈高。

2、平均取代度的影响

当 DS 值 0.2- 0.5 范围内，这时的产品变得可溶解于碱的水溶液，对于阴离子以及强亲水性非离子醚基而言，在更高的取代度时，仍然保持溶解性，但如果主要是憎水性(亲油性)醚基而言，在较高取代度时，在水中的溶解性就会消失。大多数工业上生产的纤维素醚不是可溶于水，就是溶于有机溶剂，或者两者都能溶解。对于阴离子言，当 DS 值超过 0.4 时，对于非离子醚，当 DS (MS) 值超 1 时，就可以在水中溶解了。如果憎水醚基因占主导地位时，当 DS 值超过 2 时，水溶性可能再次消失。在这一范围之内，非离子醚也可溶解于诸如较低级的脂肪醇、酮和醚中。另外，多数憎水型醚能溶解于氯化烃类中，但是几乎不溶于脂肪烃中。

只含阴离子基因的纤维素醚，不管其 DS 值为多少，除了能溶解在强极性溶剂，比如二甲基亚砷中之外，几乎不溶于有机溶剂。在所有情况下，溶解度随纤维素分子量的降低而略有上升。

憎水性纤维素醚在水中的溶解性对于较高的温度很敏感，已溶解的物质会发生热凝胶化作用或者称凝聚，但是当冷却后可以再次溶解于水。

平均取代度对醚化产物溶解性的影响，存在一定的规律，就是随着平均取代度的提高，而逐步达到以下的溶解性：

- ①、低取代度溶于碱液
 - ②、稍高取代度溶于水
 - ③、高取代度溶于极性有机溶剂
 - ④、更高取代度溶于非极性有机溶剂
- 例如乙基纤维素的醚化度与溶解性

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/308100052066006055>