

文章编号: 1673-3851 (2014) 02-0143-05

基于松木纤维醚化反应的羟乙基纤维素的制备

周乃锋, 张军燊, 张玲玲

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 松木纤维素中 α -纤维素含量高达87%,以其为原料,乙醇为溶剂,2-氯乙醇为醚化剂,采用两次加碱两次醚化的方法制备了具有较高摩尔取代度(MS)的羟乙基纤维素(HEC)。并以正交实验评价了各实验因素对HEC摩尔取代度的影响。结果表明:各因素对HEC摩尔取代度影响的大小顺序为:醚化剂总量>碱剂总量>第一次加碱百分比>第一次加碱百分比>90%(体积分数)乙醇的体积。由此得到的制备HEC的较佳工艺为:于80 mL 90%(体积分数)乙醇中,第一次加0.5 g NaOH于40℃碱化0.5 h,升温至65℃,加2.7 mL 2-氯乙醇醚化1.5 h,然后加入0.5 g NaOH和0.3 mL 2-氯乙醇再醚化1.5 h。在此条件下得到了MS高达1.657的HEC,并用FT-IR、XRD和NMR对其进行了表征。

关键词: 松木屑; 纤维素; 醚化; 羟乙基纤维素

中图分类号: TQ433.31 **文献标志码:** A

0 引言

纤维素醚是以纤维素为原料合成的具有醚结构的高分子化合物,是碱纤维素与醚化剂在一定条件下反应生成的一系列纤维素衍生物的总称,是纤维素葡萄糖单元上C₍₂₎、C₍₃₎及C₍₆₎位上的羟基被醚基团部分或全部取代的产品^[1]。由于纤维素大分子存在链内、链间氢键,其很难溶解在水和有机溶剂中。经过醚化引入醚基团,破坏了分子内、分子间氢键,改善了其亲水性,使其在水介质中的溶解性能大大提高^[2]。

羟乙基纤维素(HEC)是一种非离子型的水溶性纤维素醚,外观为白色或淡黄色的无毒、无味纤维状或粉末状固体。HEC的摩尔取代度(MS)在0.05~0.5时属于碱溶性产品,在1.3以上就可溶于水,无凝胶特性,不与离子作用、相容性好,被广泛应用于石油开采、日用化工、纺织印染、建筑、涂料、高分子聚合等领域,近年来在医药方面的应用也越来越得到重视^[3-4]。

本文以松木屑提取的 α -纤维素含量高达87%以上的松木纤维素为原料,以2-氯乙醇代替环氧乙烷为醚化剂,采用溶媒法制备了具有较高摩尔取代

度的HEC。提高了松木屑等富含纤维素植物废料的再利用价值,降低了以环氧乙烷为醚化剂制备HEC的实验条件,同时拓宽了合成纤维素醚的原材料与工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要材料及试剂

松木屑(浙江金华);2-氯乙醇、NaOH、硝酸、硫酸、醋酸、无水乙醇均为分析纯。

1.2 仪器与设备

Q-250A3高速多功能粉碎机(上海冰都电器有限公司);DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司);SHB-III-A循环水式多用真空泵(杭州大卫科技仪器有限公司);DZF-6050真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);Nicolet 5700傅立叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔有限公司);PL602-S电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);SXL-1208程控箱式电炉(上海精宏实验设备有限公司);X'TRA-055 X射线衍射仪(美国热电瑞士ARL公司);AVANCE-400MHz核磁共振波谱仪(瑞士BRUKER公司)。

收稿日期: 2013-08-16

作者简介: 周乃锋(1989-),男,河南信阳人,硕士研究生,主要从事纤维素醚化改性及活性染料印花糊料方面的研究。

通信作者: 张玲玲, E-mail: zllqx718@126.com

1.3 松木纤维素的提取

将风干的松木屑进行机械粉碎、酸、碱和漂白处理得到的松木纤维素烘干,置于有磨口玻璃塞的广口瓶中,供试验分析用^[5]。

1.4 HEC 的制备

准确称取 2 g(精确至 0.01 g)松木纤维素,在一定温度下于一定浓度的烧碱溶液中,搅拌一段时间,取出用中速滤纸抽滤,置于 100 mL 锥形瓶中,并加入一定体积的 90%(体积分数)的乙醇,搅拌一段时间使其充分分散,然后加入一定量 NaOH,并缓缓升温,在搅拌下加入一定体积的 2-氯乙醇,恒温醚化一段时间,接着再加入一定量 NaOH 和 2-氯乙醇,继续醚化,反应一段时间后结束。反应完毕后用冰醋酸中和至中性,并抽滤,再用 80%~85% 的乙醇充分洗涤,直到加 1 滴硝酸银溶液的滤液无白色沉淀为洗涤完成(主要是为了去除反应产物 NaCl),滤饼干燥后制得羟乙基纤维素(HEC)。

1.5 产物摩尔取代度的测定

根据 HEC 的 NMR 谱图,根据积分计算各质子共振峰的强度,各质子分布如图 1 中 HEC 结构式中所示,由下式计算得到 HEC 的摩尔取代度,

$$MS = \frac{7}{4} \times \frac{I_7}{I_{1-6}} \quad (1)$$

式中,7/4 为纤维素葡萄糖单元上 5 个次甲基 [$>CH-$] 和 6 位上的一个亚甲基 [$-CH_2-$] 上质子数之和与羟乙基基团 [$(-CH_2-CH_2-O-)_nH$] 上质子数之比; I_7 为羟乙基上亚甲基的质子共振峰的强度; I_{1-6} 为纤维素葡萄糖单元上 5 个次甲基和一个亚甲基的质子共振峰的强度之和^[6]。

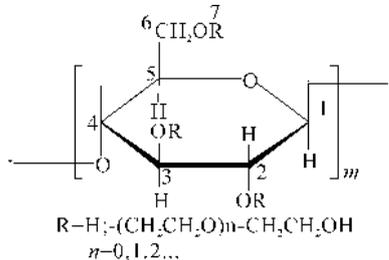


图 1 HEC 结构式

1.6 结晶度的计算

使用 Origin 8.0 软件对产物 X 射线衍射图谱进行拟合,然后分别对晶区与非晶区的拟合曲线进行积分,由下列公式计算木屑纤维素的结晶度($X_d/\%$)。

$$X_d/\% = \frac{S_{cr}}{S_{cr} + S_a} \times 100 \quad (2)$$

式中, S_{cr} 为晶区结晶峰的衍射强度积分面积之和; S_a 为非晶区无定形峰的衍射强度积分面积之和^[7]。

1.7 产物的 NMR 分析

采用 BRUKER 公司生产的 Avance400 型核磁共振氢谱仪,以氘代 DMSO 为溶剂,对溶液进行液态核磁共振氢谱测试,测试频率为 75.5 MHz,室温,溶液为 0.5 mL。

1.8 产物的 FTIR 分析

采用溴化钾压片法进行红外光谱分析。将大约 2 mg 待测的样品与 200 mg 溴化钾混合,充分研磨,压片,测定 FTIR 光谱。测试分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

1.9 产物的 XRD 分析

采用美国热电瑞士 ARL 公司生产的 X'TRA-055 型 X 射线衍射仪测定反应前后颗粒的结晶特征,分析结晶度的变化。制样采用粉末法,仪器采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, Ni 片滤波,预设电流 30 mA,电压 40 kV,测量范围取 $2\theta=5\sim 40^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 影响 HEC 摩尔取代度(MS)的因素比较

制备 HEC 过程中,醚化温度 65°C 、醚化时间 3 h 不变,讨论 A(碱剂总量/g)、B(醚化剂总量/mL)、C(第一次加碱百分比/%)、D(第一次加醚百分比/%)、E(90%乙醇的体积/mL)对产物摩尔取代度的影响,实验设计的正交表^(4⁵)见表 1。

表 1 各因素对合成 HEC 摩尔取代度的影响

编号	因素					MS
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	
1	0.5	1.5	50	60	70	0.503
2	0.5	2	60	70	80	0.632
3	0.5	2.5	70	80	90	0.72
4	0.5	3	80	90	100	0.822
5	1	1.5	60	80	100	0.639
6	1	2	50	90	90	0.868
7	1	2.5	80	60	80	0.914
8	1	3	70	70	70	1.015
9	1.5	1.5	70	90	80	0.681
10	1.5	2	80	80	70	0.526
11	1.5	2.5	50	70	100	0.882
12	1.5	3	60	60	90	0.714
13	2	1.5	80	70	90	0.587
14	2	2	70	60	100	0.468
15	2	2.5	60	90	70	0.762
16	2	3	50	80	80	0.857
I/4	0.671	0.603	0.778	0.65	0.701	—
II/4	0.859	0.623	0.687	0.779	0.771	—
III/4	0.701	0.821	0.722	0.687	0.724	—
IV/4	0.668	0.852	0.712	0.783	0.703	—
极差/R	0.191	0.249	0.091	0.133	0.07	—

由表 1 可以看出,HEC 制备过程中,各因素对 HEC 摩尔取代度均有较大影响,但各因素所得极差值相差不大,且影响的大小为:(B)>(A)>(D)>(C)>(E)。即实验过程中,醚化剂 2-氯乙醇的总量对 HEC 摩尔取代度影响最大,醚化剂的量过少,会减缓醚化速度,醚化不完全;随着醚化剂的增多,与活性中心产生碰撞,发生醚化反应的几率就会增加,从而提升产物的摩尔取代度;当醚化剂过多时,就会增大与体系中游离的部分碱发生副反应,生成 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。其次为碱剂 NaOH 的总量、第一次所加醚化剂的量和 NaOH 的量,而溶剂 90%乙醇的用量对 HEC 摩尔取代度影响最小。

因此,由正交实验所得的 HEC 制备的较佳工艺为:于 80 mL 90%(体积分数)乙醇中,第一次加 0.5 g NaOH 于 40℃ 碱化 0.5 h,升温至 65℃,加 2.7 mL 2-氯乙醇醚化 1.5 h,然后加入 0.5 g NaOH 和 0.3 mL 2-氯乙醇再醚化 1.5 h。在此条件下得到了 MS 高达 1.657 的 HEC。

2.2 醚化产物的结构分析

2.2.1 NMR 分析

图 2 为正交试验所得较优工艺下松木纤维素在 NaOH 作用下,生成碱纤维素,碱纤维素再与醚化剂 2-氯乙醇作用,生成 HEC,见图 2 所示。

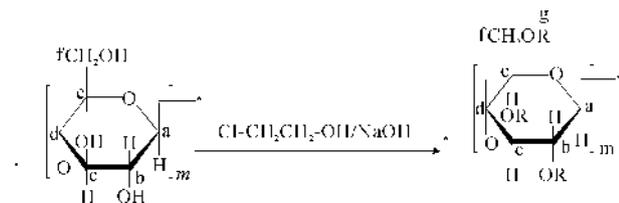


图 2 HEC 的合成

注: $\text{R}=\text{H}-(\text{CH}_2\text{OH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{OH}_2\text{OH}, n=0,1,2,\dots$

图 3 为醚化产物 HEC 的核磁共振氢谱图。其中,化学位移 $\delta=3.0\sim 5.5$ ppm 处的多重峰为纤维素醚 HEC 主链葡萄糖单元环上的 H 的化学位移,

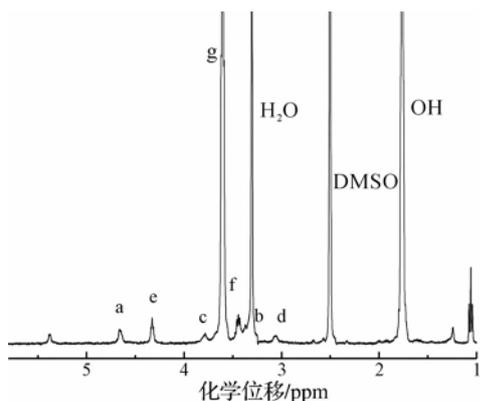


图 3 HEC 的 $^1\text{H-NMR}$ 核磁共振氢谱图

化学位移 $\delta=4.66, 4.34, 3.78, 3.44, 3.26$ ppm 和 3.07 ppm 处分别为纤维素醚环 C1、C5、C3、C6、C2 和 C4 上 H 的化学位移,而 $\delta=3.59$ ppm 处为羟乙基 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n\text{H}$ 上亚甲基 $[-\text{CH}_2-]$ 的 H 化学位移, $\delta=1.78$ ppm 处为 HEC 上 $-\text{OH}$ 的 H 化学位移, $\delta=3.32$ ppm 处为水峰, $\delta=2.49$ ppm 处为核磁溶剂 DMSO 氘代的溶剂峰^[8-9]。

2.2.2 FT-IR 分析

图 4 为对比了松木纤维素及其醚化产物的 FT-IR 图谱,曲线 a 为原料纤维素的红外图谱,曲线 b 为醚化产物 HEC 的红外图谱。曲线 a 中,3 360 处为分子内 $-\text{OH}$ 的伸缩振动,2 890 cm^{-1} 为 C—H 伸缩振动,1 640 cm^{-1} 为吸附水的弯曲振动吸收峰,1 070 cm^{-1} 为 C—O—C 的不对称伸缩振动吸收峰^[10]。

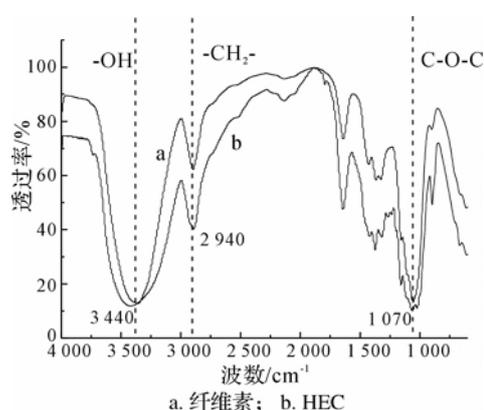


图 4 产物红外光谱对比分析

与曲线 a 相比,曲线 b 在 2940 cm^{-1} 左右处, $-\text{CH}_2-$ 的振动吸收峰的强度明显增强;在 1430 处 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰减弱至消失,而在 1420 处出现一个 $-\text{CH}_2-$ 剪切振动的较为弱小吸收峰,这说明纤维素在醚化过程中,其分子内的氢键发生断裂, $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 发生“t-g”到“g-t”的构象转变,并形成新的分子内氢键^[5]。 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰从 3360 cm^{-1} 处往高波数移动,移动到 3440 cm^{-1} 处,且谱带变宽,但强度没有较为显著的变化,这也说明了分子内有氢键发生断裂,并形成了新的分子内氢键^[11]。与原纤维素相比,HEC 在 1070 cm^{-1} 处 C—O—C 的不对称伸缩振动吸收峰强度增加,这是因为纤维素与醚化剂 2-氯乙醇的醚化反应,使葡萄糖单元环的对称性下降,不对称的伸缩振动加强。

根据在一定条件下基团结构浓度与吸收峰强度成正比的原理,曲线 b 中,HEC 的醚键 C—O—C 不对称伸缩振动与亚甲基 C—H 反对称伸缩振动吸收

峰强度的增加,说明这两种基团结构浓度同时增强,原纤维素中引入了氧亚乙基基团($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$),这表明原纤维素成功的进行了醚化反应^[6]。

2.2.3 XRD 分析

如图5所示,曲线a为原松木屑的X射线衍射图,曲线b为提取松木纤维素的X射线衍射图,曲线c为以松木纤维素为原料合成的HEC X射线衍射图。曲线a、b分别在 $2\theta=14.82^\circ$ ($1\bar{1}0$ 晶面)、 16.28° (110晶面)、 22.56° (200晶面)处和 $2\theta=14.94^\circ$ ($1\bar{1}0$ 晶面)、 16.54° (110晶面)、 22.84° (200晶面)处出现了纤维素I的特征峰,说明原松木屑与提取的松木纤维素是同一种晶型,均为纤维素I型。曲线c在 $2\theta=12.69^\circ$ ($1\bar{1}0$ 晶面)、 20.15° (110晶面)出现了纤维素II的特征峰,说明HEC为纤维素II型。

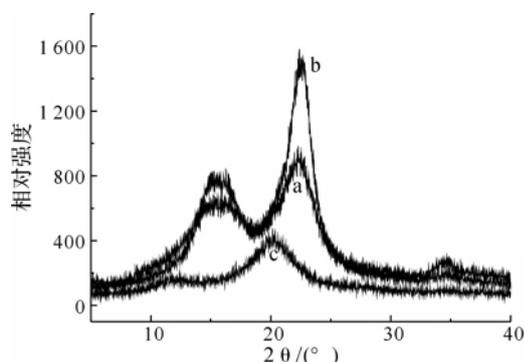


图5 松木屑(a)、松木纤维素(b)和HEC(c)X射线衍射曲线的对比

从图5中可以看出,曲线a、b较为相似,且曲线b的衍射峰强度较曲线a强,说明提取的松木纤维素比原松木屑结晶度有所提高。这是因为,松木屑经过一系列处理过后,里面所含有的绝大部分杂质(主要是木质素和半纤维素)被去除,使得纤维素的纯度极大提高。而曲线c与曲线a、b均不相同,其X射线衍射峰强度最低,说明松木纤维素经醚化改性后,晶型有所改变,且结晶度变小。这是因为,在碱化过程中,纤维素发生润胀,其晶型由纤维素I型转变为纤维素II型,且此过程不可逆,纤维素部分晶区转化为无定形区,其结晶度相对下降。

分别对曲线a、b和c,进行拟合,根据公式(2)计算的结晶度见表2。

表2 结晶度的测试结果

结晶度的计算	松木屑	松木纤维素	HEC
拟合结晶峰面积	4 950.38	6 035.10	1 302.84
拟合无定形峰面积	4 233.99	3 272.41	2 414.20
结晶度 $X_d/\%$	53.90	64.84	35.05

3 结论

以松木屑为原料,2-氯乙醇为醚化剂,以乙醇为溶剂,采用两次碱化两次醚化的方法制备了具有较高摩尔取代度的HEC。并以正交试验考察了醚化反应中多个工艺因素对HEC摩尔取代度的影响。由此得到较优醚化工艺为:于80 mL 90%(体积分数)乙醇中,第一次加0.5 g NaOH于40℃碱化0.5 h,升温至65℃,加2.7 mL 2-氯乙醇醚化1.5 h,然后加入0.5 g NaOH和0.3 mL 2-氯乙醇再醚化1.5 h。最优条件下,产物的NMR图谱表明产物中引入了羟乙基,并通过公式(1)计算得到其醚化取代度为1.657。FT-IR图谱中,通过产物与原松木纤维素的对比,表明原松木纤维素中引入了氧亚乙基基团($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$),原纤维素成功的进行了醚化反应。再由XRD分析可知,经过碱化、醚化处理后,松木纤维素的晶型由纤维素I型转变为纤维素II型,且结晶度由64.84%降低到35.05%,结晶度明显减小,醚化反应较为充分。

参考文献:

- [1] 邵自强. 纤维素醚[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 15.
- [2] Biswas A, Kim S, Selling G W, et al. Microwave-assisted synthesis of alkyl cellulose in aqueous medium[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 120-123.
- [3] Donges R. Non-ionic cellulose ethers[J]. Brit Polym J, 1990, 23(4): 315-326.
- [4] Heinze T, Pfeifer A, Sarbova V, et al. 3-O-Propyl cellulose: cellulose ether with exceptionally low flocculation temperature[J]. Polymer. Bulletin, 2011, 66(9): 1219-1229.
- [5] 周乃锋, 张军焱, 张玲玲, 等. 高纯度松木纤维素提取工艺研究[J]. 纺织学报, 2013, 34(12): 6-12.
- [6] 花影, 李发学, 胡盼盼. 碱溶性羟乙基纤维素的合成、表征及溶解性能[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2012, 38(4): 378-379.
- [7] 株式会社理学会社. X射线衍射手册[M]. 东京: 株式会社理学会社, 2007: 108-111.
- [8] Kamitakahara H, Koschella A, Mikawa Y. Syntheses and comparison of 2, 6-Di-O-methyl celluloses from natural and synthetic celluloses[J]. Macromolecllar Bioscience, 2008, 8(7): 690-700.
- [9] Shi X, Tan L, Xing J, et al. Synthesis of hydroxyethyl-cellulose-g-methoxypoly (ethylene glycol) copolymer and its application for protein separation in CE[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(3): 1995-

- 2002.
- [10] Xiao B, Sun X F, Sun R C. Chemical structural and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemiceluloses and cellulose from maize stems, rye straw and rice straw[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 74(2): 307-319.
- [11] 姚新生, 陈英杰. 有机化合物波谱分析[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1981: 58-69.

Preparation of Hydroxyethyl Cellulose Based on Etherification Reaction of Pine Fiber

ZHOU Nai-feng, ZHANG Jun-yi, ZHANG Ling-ling

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: α -cellulose content in pine cellulose is as high as 87%. hydroxyethyl cellulose (HEC) with high molar substitution degree is prepared through using α -cellulose as the raw material, ethanol as the solvent and 2-chloroethanol as the etherifying agent and adopting the method of twice adding alkali and twice etherifying. The effects of the experimental factors on molar substitution degree of HEC are evaluated with orthogonal experiment. The results show that the order of the effects of each factor on molar substitution degree of HEC was as follows: the total amount of etherifying agent > the total amount of alkaline agent > the percentage of the first addition of ether > the percentage of the first addition of alkali > 90% (volume fraction) of ethanol volume. The optimum process for preparation of HEC is thus gained as follows: in 80 mL 90% (volume fraction) of ethanol, firstly add 0.5 g NaOH to alkalize for 0.5 h under 40°C; heat to 65°C; add 2.7 mL 2-chloroethanol and etherify for 1.5 h; then add 0.5 g NaOH and 0.3 mL 2-chloroethanol and etherify for 1.5 h again. Under these conditions, the HEC with MS reaching 1.657 can be gained. And, it is characterized by FT-IR, XRD and NMR.

Key words: pine sawdust; cellulose; etherification; hydroxyethyl cellulose

(责任编辑: 许惠儿)