

文章编号: 1673-3851 (2014) 06-0610-07

高取代度羧甲基松木纤维素制备工艺优化及表征

张玲玲, 张军燧, 周乃锋

(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:以松木纤维素为原料,氯乙酸钠为醚化剂,采用浓碱预处理,醚化过程中两次加碱法制备高取代度羧甲基松木纤维素。以单因素实验的方法对反应条件进行优化,探讨了浓碱预处理及醚化两阶段中碱浓度、温度、处理时间、固液比及醚化剂用量各因素对产品取代度的影响。结果表明其制备最佳工艺为:浓碱预处理为 NaOH 质量分数 40%,固液比 1 g : 35 mL,温度 30°C,时间 1.5 h;醚化阶段工艺为 NaOH 的用量 2 g,氯乙酸钠的用量 4.3 g,固液比 1 g : 20 mL。第一阶段加入质量分数 50%的碱剂和 70%的氯乙酸钠,温度 35°C、时间 1.5 h,第二阶段加入剩余的碱剂和醚化剂,温度 75°C、时间 2 h,在此条件下制得取代度高达 1.237 的羧甲基松木纤维素,并采用红外光谱和 XRD 对产物结构进行了表征。

关键词:羧甲基纤维素;醚化;取代度;工艺优化

中图分类号: TQ352.72 **文献标志码:** A

0 引言

印花糊料是在印花过程中能够增加色浆粘度的一种高分子化合物,它能够在水中溶解或溶胀、分散而形成粘稠的胶体。它是色浆的主要组成部分,直接决定印花图案的得色量、色光、均匀性、轮廓清晰度和印花后织物的手感等^[1]。采用活性染料直接印花是目前纤维素织物最常用的印花工艺,国内外一直采用海藻酸钠作为其印花糊料,但随着印花技术不断革新,对糊料各方面性能要求也越来越高;海藻酸钠因为流变性较差,不利于圆网、平网印花,并且不耐强碱、强酸、重金属以及价格不断升高等缺点限制了其应用与发展,促使人们研究和寻求海藻酸钠的替代品^[2]。在寻求海藻酸钠替代品的过程中,羧甲基纤维素以其增稠能力强、抱水性能好、原料成本低廉等特点受到国内外研究学者的关注。羧甲基纤维素的使用性能受到其羧基化程度的影响,羧基化程度用取代度表示,取代度是纤维素大分子中每个葡萄糖含氧六元环上羧甲基的平均数量。目前市场上可用作印花糊料 CMC 主要是取代度比较低的产品,一般约为 0.6~0.8,这些羧甲基纤维素分子中仍含有较多羟基,具有较活泼的化学性,容易和活性

染料上反应基团反应,不适合用于活性染料直接印花^[3]。事实上,羧甲基纤维素的取代度大于 1 时,是可以用于活性染料印花的。并且现今市售的羧甲基纤维素的原料来源主要是棉花,其原料的纯度也同样制约着羧甲基纤维素的商品化发展。而废弃的松木屑中纤维素含量高,因此以松木纤维素为原料制备羧甲基纤维素能够节约成本,变废为宝。

本文以提取的松木纤维素为原料,氯乙酸钠为醚化剂,制备高取代度的羧甲基纤维素。通过对其制备工艺的优化及产物的表征,发现制备的羧甲基松木纤维素能够应用于活性染料印花,在一定程度上取代海藻酸钠。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验材料:松木纤维素(α -纤维素含量 $>87\%$,实验室自制);95%乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);氯乙酸钠(分析纯,阿拉丁化工有限公司);硝酸银(分析纯,常州市国宇环保科技有限公司);乙酸(分析纯,杭州化工试剂有限公司);甲基红指示剂(分析纯,天津市博迪化工有限公司);氢氧化钠(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司);无水乙醇(分

收稿日期: 2013-12-06

作者简介: 张玲玲(1958-),女,浙江金华人,高级工程师,从事绿色纺织品染整方向的研究。

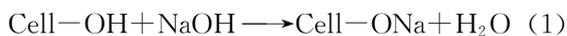
析纯,杭州高晶精细化工有限公司)。

实验仪器:DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司);PL602-S 型电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);PHS-25C 型精密 pH 计(杭州奥立龙仪器有限公司);DZF-6050 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);DVI-II + Pro 型粘度计(普利塞斯国际贸易(上海)国际贸易有限公司);SHB-III-A 型循环水式多用真空泵(杭州大卫科教仪器有限公司);X'TRA-055 型 X 射线衍射仪(美国热电瑞士 ARL 公司);Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔有限公司)。

1.2 实验部分

1.2.1 羧甲基纤维素制备原理

碱化过程:在不断带有搅拌器的反应釜中,松木纤维素能在浓 NaOH 水溶液中分散均匀,并在碱液中发生溶胀,从而水分子以及 NaOH 分子能够渗透到纤维素的内部,与纤维素葡萄糖含氧六元环上的一OH 发生作用,制得碱纤维素,而碱化的羟基将是醚化过程的反应活性中心^[4]。

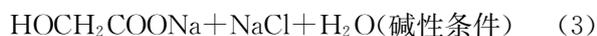


醚化过程:在碱性条件下,碱纤维素与醚化剂氯乙酸钠发生作用,在纤维素分子上引入羧甲基,制得羧甲基纤维素钠,氯乙酸钠在此条件下产生一定量的水解副反应,分别生成羟基乙酸钠。

碱纤维素醚化反应:



副反应:



1.2.2 羧甲基松木纤维素的制备

1.2.2.1 松木纤维素的浓碱消晶预处理

首先,用去离子水配置一定浓度的 NaOH 溶液,然后,在一定温度下,将 2 g 松木纤维素溶于一定体积配置的 NaOH 溶液中,搅拌一段时间,洗涤抽滤后备用。

1.2.2.2 松木纤维素醚化

以经过浓碱消晶预处理的松木碱纤维素为原料,在乙醇溶剂中,用醚化剂氯乙酸钠与其发生反应,并采用醚化过程中两次加碱和两次醚化的工艺制备羧甲基纤维素钠。

将 2 g 松木碱纤维素加入四口烧瓶中,然后加入一定体积的乙醇溶剂,充分搅拌 30 min 左右,使

碱纤维素充分分散。再加入醚化阶段碱总用量 50% 的碱剂、醚化剂总用量 70% 的氯乙酸钠在一定醚化温度下反应一段时间后,第二次加入剩余的碱剂和氯乙酸钠后,反应继续进行一段时间。最后,降温冷却,用醋酸中和,然后抽滤,洗涤,烘干。

1.2.2.3 CMC 的纯化

在羧甲基纤维素的制备过程中,往往有一些副产物产生,主要是无机盐氯化钠和一些其他杂质。为了提高 CMC 的质量,实验对得到的产物进行简单的纯化。由于它们在水中有不同的溶解度,因此实验采用一定体积分数的水合乙醇对制备的样品进行纯化^[5]。

将一定质量制取得到的 CMC 样品置于烧杯中,加入一定量的已预热至 60~65℃ 的 80% 乙醇,在恒温加热磁力搅拌器上维持 60~65℃ 机械搅拌 10 min。取上层清液于干净的烧杯中,用硝酸银检验是否含氯离子。若有白色沉淀,则通过玻璃滤器过滤后取其固体部分重复前面的步骤,直至滤液滴加 AgNO₃ 溶液没有沉淀生成为止(其目的是为了除去产物中的 NaCl)。真空泵抽滤后,烘干,冷却至室温后称重。 a 表示纤维素醚样品的纯度。

$$a = m_1 / m \quad (4)$$

式中, m, m_1 分别表示纤维素醚样品纯化前和纯化后的质量, g^[6]。

1.3 CMC 测试表征方法

1.3.1 取代度(DS)测定

称取纯化烘干后的 CMC 样品 0.2 g(精确至 0.1 mg),溶于 80 mL 蒸馏水中,于 30~40℃ 恒温水浴中搅拌 10 min。然后用酸或碱调节溶液的 pH 值,使溶液的 pH 值为 8。再在装有酸度计电极的烧杯中用硫酸标准溶液滴定试液,边滴定边观察酸度计读数,直到溶液的 pH 值调到 3.74 为止。记下此时用去的硫酸标准溶液的体积^[7]。

$$DS = \frac{0.162B}{1 - 0.08B} \quad (5)$$

$$B = 2MV/am \quad (6)$$

式中: M 为硫酸标准溶液的摩尔浓度, mol/L; V 为滴定用去的硫酸标准溶液的体积, mL; a 表示 CMC 样品的纯度; m 表示 CMC 样品的质量, g。

1.3.2 FTIR 的测试

采用溴化钾压片法对松木纤维素和制备的 CMC 进行红外光谱分析,分析醚化前后基团的变化。将大约 2 mg 待测样品与 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^[8]。

1.3.3 XRD 的测试

在室温下采用 X' TRA-055 型 X 射线衍射仪(美国热电瑞士 ARL 公司)测定结晶度,仪器采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, Ni 片滤波。本实验采用粉末法测定松木纤维素反应前后试样的晶型特征,并且计算比较结晶度的变化。设定电压 40 kV, 电流为 30 mA, 测试的角度范围取 $2\theta=10\sim 40^\circ$ [9]。

2 结果与分析

2.1 CMC 制备工艺优化

以实验室提取的松木纤维素为原料,以氯乙酸钠为醚化剂,采用单因素实验的方法,对 CMC 的制备工艺进行了优化,实验初始变量的设定见表 1 所示。在此基础上,研究了 CMC 制备工艺各因素对取代度的影响。

表 1 初始因素值

| 因素 | 初始值 |
|----------------------------|------|
| 预处理碱化温度/ $^\circ\text{C}$ | 40 |
| 预处理碱化时间/h | 1 |
| 预处理固液比/(g/mL) | 1:25 |
| 预处理碱液质量分数/% | 40 |
| 第一阶段醚化温度/ $^\circ\text{C}$ | 45 |
| 第一阶段醚化时间/h | 1 |
| 第二阶段醚化温度/ $^\circ\text{C}$ | 70 |
| 第二阶段醚化时间/h | 1 |
| 醚化阶段碱用量/g | 2 |
| 醚化阶段醚化剂用量/g | 4.3 |
| 醚化固液比/(g/mL) | 1:15 |

2.1.1 预处理碱化各因素对 CMC 取代度的影响

a) 预处理碱化温度对 CMC 取代度的影响

为了考虑预处理碱化温度对制得 CMC 取代度的影响,在固定其他因素为初始值的条件下,讨论预处理碱化温度对 CMC 取代度的影响,所得结果如图 1。

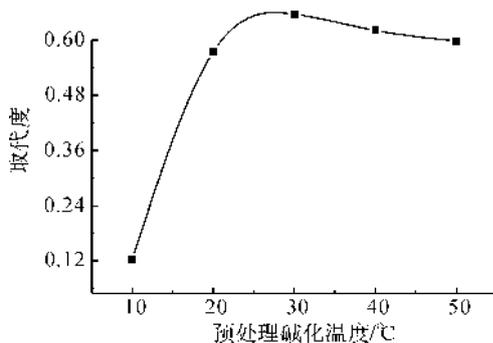


图 1 预处理碱化温度对 CMC 取代度的影响

由图 1 可以看出,CMC 的取代度先随着预处理碱化温度的上升而上升,碱化温度 30°C 以上时取代度随着温度的上升而下降。这是因为碱化温度过

低,分子的活跃程度较低,无法有效地破坏纤维素的结晶区,从而导致醚化阶段醚化剂难以进入纤维素内部,反应程度较低,导致产物取代度较低。但碱化温度也不能过高,随着温度升高,在高温及强碱作用下,纤维素易于发生氧化降解,产物 CMC 的取代度下降。由图 1 可以看出预处理碱化温度在 30°C 时制得的 CMC 的取代度最高。

b) 预处理碱化时间对 CMC 取代度的影响

在预处理碱化温度为 30°C ,其他因素为初始值的条件下,讨论预处理碱化时间对 CMC 取代度的影响,所得结果如图 2 所示。

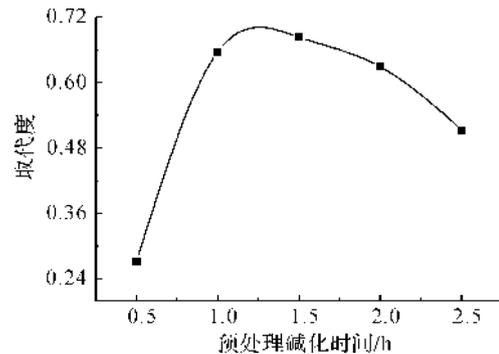


图 2 预处理碱化时间对 CMC 取代度的影响

碱溶液在纤维中需要一定的扩散时间。由图 2 可以看出,当碱化时间为 $0.5\sim 1.5$ h 时,产物的取代度随着碱化时间的增长而增大,当碱化时间为 1.5 h 时所得产品的取代度最高,1.5 h 之后取代度随着预处理时间的增加而降低。这可能是因为当碱化一开始时,随着碱化时间的延长,碱对纤维素的浸润更加充分,对纤维素的消晶更彻底,增加了醚化剂与活性中心碱纤维素的有效碰撞频率,使得产物 CMC 的取代度提高。但是碱化时间过长可能会导致原本生成的碱纤维素发生逆反应,同时加速了纤维素的氧化降解,影响纤维素的膨化度,从而影响后面的醚化反应的进行,使 CMC 的取代度降低。因此实验选取预处理碱化时间为 1.5 h。

c) 预处理固液比对 CMC 取代度的影响

在预处理温度为 30°C ,时间为 1.5 h,其他因素为初始值的条件下,讨论预处理固液比对 CMC 取代度的影响,所得结果如图 3 所示。

由图 3 可看出,随着固液比的增大,产物 CMC 取代度不断增大。这可能是固液比越大,碱液与纤维素的接触越充分,纤维素晶区破坏的程度越大,生成的活性中心越多,从而有利于后面的醚化反应,制得的产物取代度就越高。从图 3 中可以看出,当固液比达到 $1\text{ g}:35\text{ mL}$ 再继续增大时,取代度增大不

明显,因此实验预处理固液比选择 1 g : 35 mL。

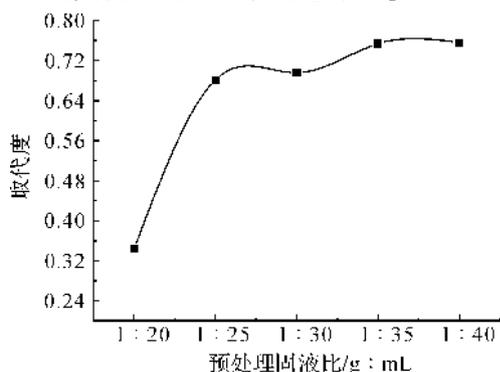


图 3 预处理固液比对 CMC 取代度的影响

d) 预处理碱液浓度对 CMC 取代度的影响

在预处理温度为 30℃、时间为 1.5 h、固液比为 1 g : 35 mL,其他因素为初始值的条件下,讨论预处理碱液浓度(质量分数/%)对 CMC 取代度的影响,所得结果如图 4 所示。

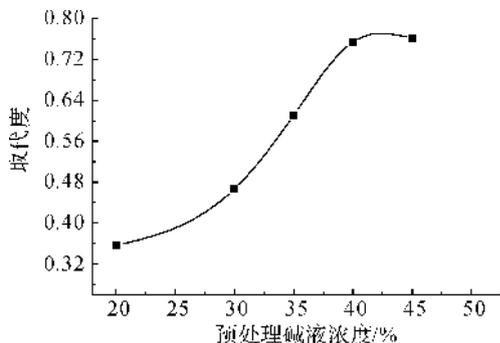


图 4 预处理碱液浓度对 CMC 取代度的影响

如图 4 所示,随着碱液质量分数的增大,所得 CMC 的取代度不断增大,碱液质量分数为 40%时取得最高取代度的 CMC。这是因为高浓度的 NaOH 使松木纤维素发生剧烈溶胀,纤维素的结晶区被破坏,结晶度下降,同时降低了松木纤维素晶区的有序性,增加其活性表面积,促进反应试剂的渗透、扩散和溶胀,所得 CMC 的取代度就越高。当碱液质量分数大于 40%时,纤维素的反应活性提高不明显,而且高浓度的 NaOH 也会促使纤维素的氧化降解,故实验选取预处理碱液的质量分数为 40%。

2.1.2 醚化阶段各因素变化对于 CMC 取代度的影响

为了使纤维素的醚化反应更为均匀,生成均一性较好的纤维素醚,实验采取了分阶段两次醚化的方式制备 CMC。实验过程中,松木纤维素的预处理工艺为:温度 30℃、时间 1.5 h、固液比 1 g : 35 mL,碱液浓度为 40%。

a) 醚化第一阶段温度对 CMC 取代度的影响

松木纤维素在经过浓碱预处理后,得到松木碱纤

纤维素,然后将其进行醚化。在其他醚化因素为表 1 所示初始值的条件下,讨论醚化第一阶段的醚化温度对 CMC 取代度的影响,所得 CMC 取代度测定结果如图 5。

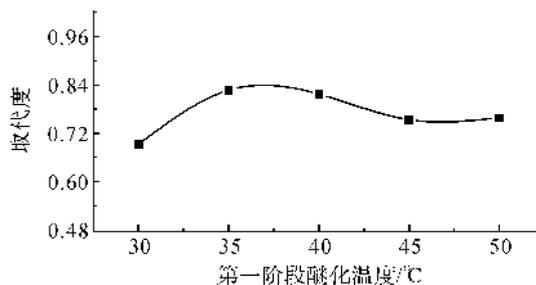


图 5 第一阶段醚化温度对 CMC 取代度的影响

由图 5 可看出,随着第一阶段醚化温度的上升 CMC 的取代度呈增大趋势,达到 35℃后,继续增大第一阶段醚化温度,CMC 的取代度呈降低趋势。可见,第一阶段的醚化温度不宜设置过高,因为这个阶段主要是醚化剂扩散、渗透与松木碱纤维素混匀阶段,温度宜低不宜高。反应温度愈高,分子运动越剧烈,醚化反应速度愈快,醚化不均匀,并且副反应同时也加快,使得产物的取代度偏低。因此第一阶段最佳的醚化温度为 35℃。

b) 醚化第一阶段时间对 CMC 取代度的影响

在第一阶段的醚化温度为 35℃,其他醚化因素为表 1 所示初始值的条件下,讨论醚化第一阶段的醚化时间对 CMC 取代度的影响,所得 CMC 取代度测定结果如图 6。

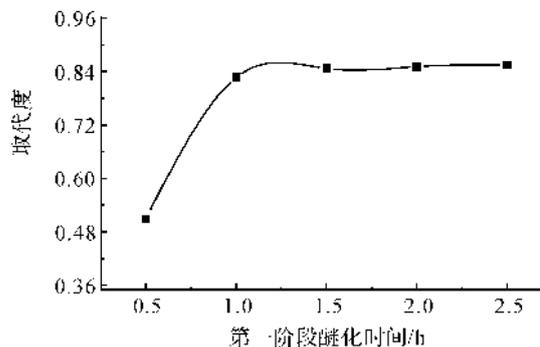


图 6 第一阶段醚化时间对 CMC 取代度的影响

如图 6 所示,纤维素醚 CMC 的取代度随着第一阶段的醚化时间的延长而增大,但当时间为 1.5 h 后,再延长醚化时间,CMC 的取代度略有提升。因此,为了提高醚化的效率,也为了避免醚化剂的浪费,第一阶段醚化时间选择 1.5 h。

c) 醚化第二阶段温度对 CMC 取代度的影响

在第一阶段的醚化温度为 35℃、醚化时间为 1.5 h,其他醚化因素为表 1 所示初始值的条件下,讨论醚化第二阶段的醚化温度对 CMC 取代度的影

响,所得 CMC 取代度测定结果如图 7。

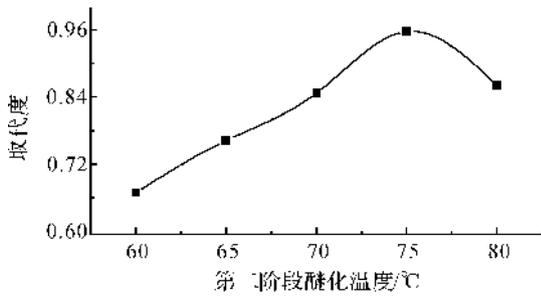


图 7 第二阶段醚化温度对 CMC 取代度的影响

由图 7 看出,产物的取代度随着温度的上升而逐步上升,当第二阶段醚化温度为 75°C 时生成的羧甲基纤维素的醚化取代度的值最大。这是由于温度升高使反应体系中分子运动速度加快,发生接触多且均匀,从而增加了反应的均匀性和速率,使取代度增加;但是反应的温度不是越高越好,这是因为反应体系自身是一个放热反应,温度过高会使副反应的产物增加,反而使醚化剂的参与醚化过程的效率降低,同时过高的温度也使反应体系中局部反应比较剧烈,使制得的 CMC 的醚化不均匀。如图 7 所得,醚化第二阶段的反应温度应在 75°C 左右为宜。

d) 醚化第二阶段时间对 CMC 取代度的影响

在第一阶段的醚化温度为 35°C、醚化时间为 1.5 h,第二阶段醚化温度为 75°C,其他醚化因素为表 1 所示初始值的条件下,讨论醚化第二阶段的醚化时间对 CMC 取代度的影响,所得 CMC 取代度测定结果如图 8 所示。

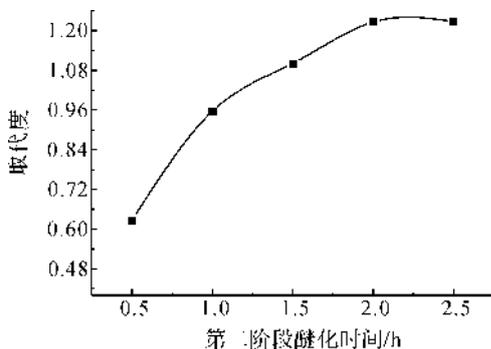


图 8 第二阶段醚化时间对 CMC 取代度的影响

CMC 的取代度随第二阶段醚化反应时间的延长而明显增加,由于碱催化的醚化反应不可逆,由图 8 可得,反应 2 h 后,CMC 的取代度变化不大。

e) 醚化碱用量对 CMC 取代度的影响

在第一阶段的醚化温度为 35°C、醚化时间为 1.5 h,第二阶段醚化温度为 75°C、醚化时间为 2 h,其他醚化因素为表 1 所示初始值的条件下,讨论醚化碱用量对 CMC 取代度的影响,所得 CMC 取代度

测定结果如图 9 所示。

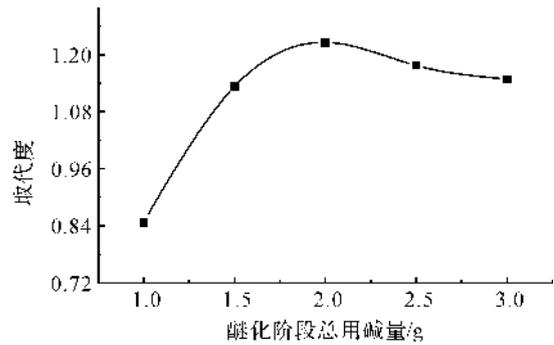


图 9 醚化阶段碱用量对 CMC 取代度的影响

松木碱纤维素的醚化是在碱性条件下进行的,但是,游离碱含量过高,过量的碱与醚化剂发生副反应,使醚化剂消耗,降低醚化效率,使 CMC 的取代度下降。由图 9 可见,醚化阶段 NaOH 的用量以 2 g 为宜。

f) 醚化剂用量对 CMC 取代度的影响

在第一阶段的醚化温度为 35°C、醚化时间为 1.5 h,第二阶段醚化温度为 75°C、醚化时间为 2 h,醚化碱用量为 2 g 的条件下,讨论醚化剂用量对 CMC 取代度的影响,所得 CMC 取代度测定结果如图 10 所示。

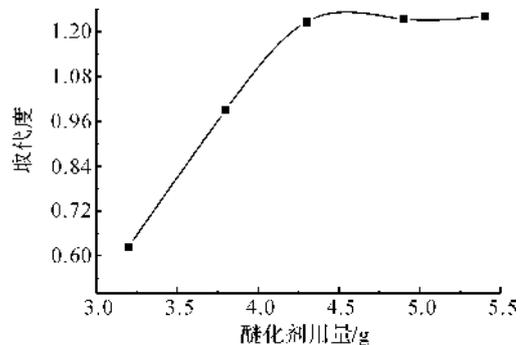


图 10 醚化剂用量对 CMC 取代度的影响

随着醚化剂氯乙酸钠的用量增加,其与活性中心松木碱纤维素发生碰撞产生羧甲基化反应的几率就会增加,从而使产物纤维素醚 CMC 的取代度增加。但是当醚化剂用量增加到一定程度时,会消耗体系中一部分碱,促使副反应发生,导致醚化剂氯乙酸钠的利用率降低,取代度也增加的不明显。由图 10 可得,醚化剂的用量以 4.3 g 较好。

g) 固液比对 CMC 取代度的影响

在第一阶段的醚化温度为 35°C、醚化时间为 1.5 h,第二阶段醚化温度为 75°C、醚化时间为 2 h,醚化碱用量为 2 g,醚化剂用量为 4.3 g 的条件下,讨论醚化反应的固液比(松木碱纤维素/g:溶剂乙醇/mL)对 CMC 取代度的影响,所得 CMC 取代度测定结果如图 11。

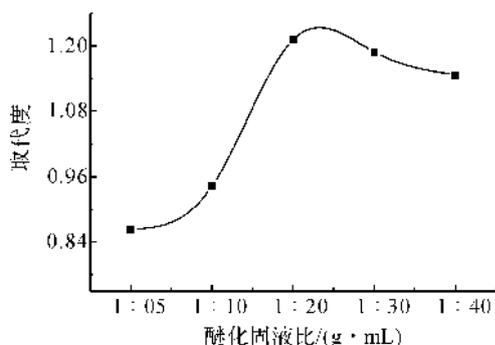


图 11 醚化固液比对 CMC 取代度的影响

体系中,增大溶剂的量,可以使碱纤维素、醚化剂等体系中充分分散,使得到的纤维素醚取代更均匀,有利于 CMC 取代度的提高。但如果溶剂过量,就会使活性中心松木碱纤维素与醚化剂氯乙酸钠的碰撞几率降低,由图 11 可得,实验选取的固液比以 1 g : 20 mL 为佳。

2.2 FTIR 分析

图 12 为松木纤维素及制备的羧甲基纤维素的红外图谱。由图 12 可以得到,醚化后纤维素与原纤维素在 $1\ 063$ 、 $1\ 419$ 、 $2\ 922\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 423\ \text{cm}^{-1}$ 的位置有相同的峰。 $1\ 063\ \text{cm}^{-1}$ 处为伯醇中 C—O 键的伸缩振动峰; $1\ 419\ \text{cm}^{-1}$ 及 $2\ 922\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—H 键的伸缩振动吸收峰;而 $3\ 423\ \text{cm}^{-1}$ 处为羟基的特征吸收峰;但是反应后的产物在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了很强的峰,这是羧基中 C=O 的特征吸收峰,可以表明在醚化后的纤维素分子中已经引入了羧甲基,而且醚化后纤维素在 $1\ 063\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的强度降低,这可能是因为羧甲基取代了分子中的一部分伯羟基。

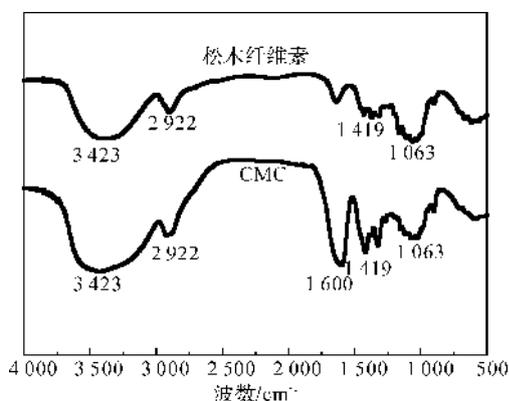


图 12 松木屑纤维素及改性后纤维素(CMC)的红外光谱图

2.3 XRD 分析

图 13 中,曲线 a 为提取松木纤维素的 X 射线衍射图,曲线 b 为浓碱预处理的纤维素的 X 射线衍射图,曲线 c 为以松木纤维素为原料合成 CMC 的 X

射线衍射图。曲线 a 分别在 $2\theta = 14.94^\circ$ 、 16.54° 、 22.84° 出现了纤维素 I 的特征峰,说明提取的松木纤维素为纤维素 I 型。曲线 b 在 $2\theta = 11.67^\circ$ 、 20.44° 出现了纤维素 II 的特征峰,说明浓碱处理使纤维素的晶型发生转变,成为纤维素 II 型。曲线 c 也属于纤维素 II 型,但是峰的面积有明显的减小,说明醚化剂的使用降低了纤维素的相对结晶度。

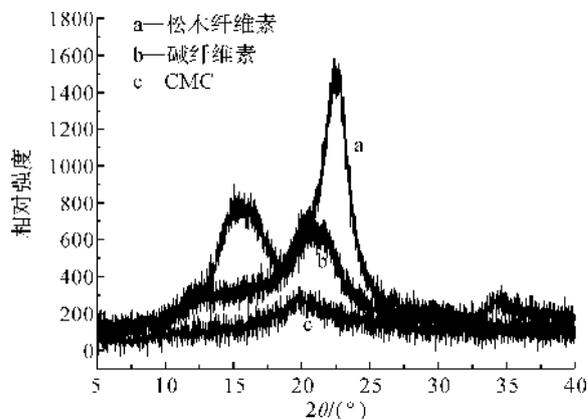


图 13 原松木纤维素、碱纤维素和 CMC 的 X 射线衍射光谱图

分别对曲线 a、b、c 进行拟合,根据公式(7)计算的结晶度见表 2。

$$X_d/\% = \frac{S_\sigma}{S_\sigma + S_a} \times 100 \quad (7)$$

其中, S_σ : 结晶峰的衍射强度积分面积之和; S_a : 无定形峰的衍射强度积分面积之和^[10]。

表 2 结晶度的测试结果

| 结晶度的计算 | 松木纤维素 | 碱纤维素 | CMC |
|----------|----------|----------|----------|
| 拟合结晶峰面积 | 6 035.10 | 4 989.72 | 1 441.68 |
| 拟合无定形峰面积 | 3 272.41 | 3 592.36 | 2 819.14 |
| 结晶度/% | 64.84 | 58.14 | 33.84 |

由表 2 可见,CMC 的结晶度为 33.84%,碱纤维素的结晶度为 58.14%,而松木纤维素的结晶度为 64.84%,证明浓碱预处理破坏了松木纤维素的结晶区,但是结晶度下降较小,醚化的过程中,结晶区的纤维素大分子参与了醚化反应,使得结晶度下降较大,证明醚化反应程度较高。松木纤维素经浓碱预处理后,晶型发生转变,在醚化剂的作用下,相对结晶度下降。

3 结 论

a) 采用单因素实验,对松木纤维素的浓碱消晶预处理工艺进行了优化,试验得到的最佳预处理工艺为:NaOH 溶液的浓度为 40%(质量分数),固液比为 1 g : 35 mL,温度 30°C ,时间为 1.5 h。

b) 采用单因素实验,对松木碱纤维素制备CMC的工艺进行了优化。其中,CMC分阶段两次醚化的最佳制备工艺为:NaOH的用量2 g,氯乙酸钠的用量4.3 g,固液比为1 g:20 mL。第一阶段加入质量分数50%的碱剂和70%的氯乙酸钠,温度35℃、时间1.5 h,第二阶段加入剩余的碱剂和醚化剂,温度75℃、时间2 h。在最佳制备条件下,得到了DS高达1.237的CMC。

c) 由FTIR分析可得,与原松木纤维素相比,纤维素醚CMC中,成功接入了羧甲基基团;由XRD分析可得,与原松木纤维素相比,浓碱处理使纤维素的晶型转变为纤维素II型,且结晶度均有所下降。经分峰拟合得,原松木纤维素的结晶度为64.84%,其中CMC的结晶度为33.84%。由此可见,浓碱处理后的松木纤维素的晶区高分子也发生了醚化反应,使得结晶度下降。

参考文献:

[1] Perrin Akcakoca Kumbasar E, Bide M. Reactive dye printing with mixed thickeners on viscose[J]. *Dyes and Pigments*, 2000, 47(1): 189-199.

- [2] 邱亚静,贺江平,王佩. 新型活性染料印花糊料的制备[J]. *印染*, 2012, 38(22): 34-37.
- [3] 李丽,范雪荣,王强. 高取代CMC用作活性染料印花糊料[J]. *纺织学报*, 2006, 27(11): 75-78.
- [4] 王海龙,张玲玲,王新力. 高取代度羧甲基小麦淀粉制备工艺的优化及表征[J]. *纺织学报*, 2012, 33(2): 50-54.
- [5] 杨楠. 高品质羧甲基纤维素的制备和性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2007.
- [6] 邵自强. 纤维素醚[M]. 北京:化学工业出版社,2007: 254.
- [7] 樊泽霞,夏俭英. 测定羧甲基纤维素钠取代度的新方法:酸度计滴定法[J]. *钻井液与完井液*, 1997, 14(5): 35-36.
- [8] Beaussart A, Petrone L, Mierczynska-Vasilev A, et al. In situ ATR FTIR study of dextrin adsorption on anatase TiO₂[J]. *Langmuir*, 2012, 28(9): 4233-4240.
- [9] Chai M N, Isa M I N. The oleic acid composition effect on the carboxymethyl cellulose based biopolymer electrolyte[J]. *Journal of Crystallization Process and Technology*, 2013, 3: 1-4.
- [10] 黄艳,朱平,董朝红,等. SA/ZW603混合糊料活性染料印花研究[J]. *染整技术*, 2008, 30(8): 29-32.

Preparation Process Optimization and Characterization of Carboxymethyl Pine Cellulose with High Degree of Substitution

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

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

Abstract: This study prepares carboxymethyl pine cellulose with high degree of substitution with pine cellulose as raw material and sodium chloroacetate as etherifying agent with the method of alkali adding for twice in concentrated alkaline pretreatment and etherifying process, optimizes reaction conditions with the method of single factor experiment and discusses the influence of alkali concentration, temperature, processing time, solid-to-liquid ratio and dosage of etherifying agent in concentrated alkaline pretreatment and etherifying stages on the degree of substitution of products. The result shows that the optimal preparation process is as below: concentrated alkaline pretreatment: NaOH mass fraction 40%, solid-to-liquid ratio 1 g:35 mL, temperature 30℃, time 1.5 h; etherifying stage: NaOH dosage 2 g, sodium chloroacetate dosage 4.3 g, solid-to-liquid ratio 1 g:20 mL. Alkaline agent of 50% mass fraction and sodium chloroacetate of 70% mass fraction added in the first stage, temperature 35℃ and time 1.5 h; residual alkaline agent and etherifying agent added in the second stage, temperature 75℃ and time 2 h. This study prepares carboxymethyl pine cellulose with the degree of substitution up to 1.237 under such conditions and characterizes the product structure with infrared spectroscopy and XRD.

Key words: carboxymethyl cellulose; etherification; degree of substitution; process optimization
(责任编辑:许惠儿)