

# 聚阴离子纤维素合成工艺

崔正刚 郑向峰 吕道明

(化学工程系)

**摘要** 研究了溶剂法合成聚阴离子纤维素(PAC)过程中游离碱浓度、氯乙酸钠水解率和产品取代度及其溶液粘度与反应条件的关系。选用低极性异丙醇/水(体积比9/1)溶剂,能有效地抑制氯乙酸钠的水解从而获得较高的产品取代度和氯乙酸利用率。合成过程中加入表面活性剂有利于提高反应的均匀性,使产品抗盐性增强。

**关键词** 聚阴离子纤维素(PAC); 合成工艺; 醇溶剂法

## 0 前言

作为一种新型泥浆处理剂,聚阴离子纤维素(PAC)具有比普通羧甲基纤维素(CMC)更优良的降失水、耐盐和耐温特性,特别适合于沙漠和海洋石油钻井<sup>[1,2]</sup>。

有关PAC的国外资料甚少<sup>[3]</sup>,但化学分析表明PAC具有与CMC相同的化学结构,只是聚合度更高,取代基分布更均匀<sup>[1,4~6]</sup>,因此其合成原理与CMC相同。然而由于PAC性能的特殊要求,合成CMC的诸多方法<sup>[3,7,8]</sup>中只有溶剂法适用于工业化生产PAC。

近年来国内也开始生产PAC<sup>[2]</sup>,但多数沿用生产CMC的老工艺,产品质量不稳定。尽管有关PAC性能及分析研究已有一些报道<sup>[1,2,5,6,9~12]</sup>,但有关其合成工艺的研究报道却甚少。本文就溶剂法合成PAC的有关问题作了一些研究,结果可供工业生产参考。

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

脱脂棉 江苏扬中长江化工厂提供,经粉碎机粉碎成粉末状。

NaOH 分析纯

ClCH<sub>2</sub>COOH 分析纯

HCl 分析纯

收稿日期:1994-01-29

$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  分析纯

95%  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  分析纯

$\text{C}_6\text{H}_6$  分析纯

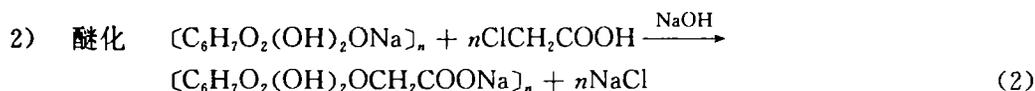
$\text{NaCl}$  分析纯

表面活性剂 非离子型,工业级

$\text{N}_2$  钢瓶装

## 1.2 合成

### 1.2.1 反应原理



### 1.2.2 合成步骤

1) 碱化反应 称取 5g 粉末状脱脂棉投入 500ml 三颈瓶中,加入一定量溶剂,在一定温度下边搅拌边滴加  $\text{NaOH}$  溶液并反应一段时间。反应装置如图 1 所示。

2) 醚化反应 碱化完成后滴加  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  溶液,然后升温至醚化反应温度反应至结束。

3) 洗涤 用  $\text{HCl}$  调节体系至中性,抽滤除去溶剂,在 250ml 平底烧瓶中用 80%  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  水溶液搅拌洗涤 0.5h,抽滤。重复两次,即能除去全部氯离子。

4) 干燥 在红外灯下烘烤除去大部分  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  后碾碎放入  $105^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 1h。

### 1.2.3 产品分析

1) 取代度测定 电导法<sup>[13]</sup>,DDS-11A 型电导仪,铂黑电极。

2) 粘度测定 NDJ-1 型旋转粘度计,3 号转子,30r/min,旋转 1min 读数。超过读数范围改用 12r/min。淡水溶液:1%PAC 去离子水溶液;盐水溶液:用 4% 盐水配制 1%PAC 溶液。

## 1.3 碱化反应后游离碱测定

用 3g 脱脂棉,100ml 溶剂于  $30^\circ\text{C}$  下滴加  $\text{NaOH}$  溶液,反应 1h 后吸取 5ml 溶剂用标准  $\text{HCl}$  溶液滴定。

## 1.4 $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 水解率测定

将  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  溶液与过量的  $\text{NaOH}$  溶液混合,放入恒温水浴中( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ )。中和生成的  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  与  $\text{NaOH}$  发生水解反应。一定时间后取出,快速冷却,用标准  $\text{HCl}$  溶液滴定剩余的  $\text{NaOH}$ ,计算水解率。

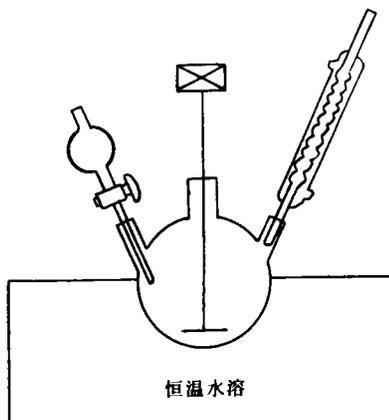


图 1 合成装置示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件与游离碱

按反应式(1)碱化使纤维素转为纤维素钠,同时破坏其原有结晶结构,以便进行醚化反应。测定游离碱大小可推知碱化反应进行的程度。不同碱化条件下游离碱浓度如表1和图2所示。结果表明,在同一介质中,游离碱浓度随碱/棉摩尔比的增加略有增加,而随反应温度和反应时间的变化很小;在不同介质中,游离碱浓度随介质极性的增加而显著增加。由此可知,碱化程度以低极性的  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$  介质为最好,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_6$  次之,而  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  最差。

表1 不同碱化条件下的游离碱浓度(mol/L)

温度(°C)	碱/棉摩尔比				介质(V/V)
	1.2	2.0	3.0	3.6	
30		0.16100			$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 3/1
30	0.03478	0.05248	0.04191	0.05220	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 9/1
40			0.04177		$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 9/1
50			0.04294		$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 9/1
30			0.37520		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_6$ 7/3
30		0.34180			$\text{CH}_3\text{CHOH}/\text{H}_2\text{O}$ 7.5/2.5
30		0.32720	0.51100		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 8.9/1.1
40			0.50320		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 8.9/1.1
50			0.48940		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 8.9/1.1

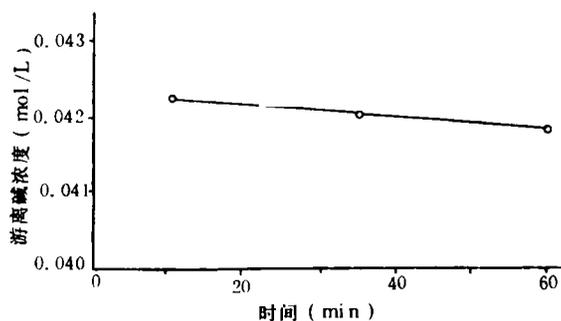


图2 游离碱浓度随时间的变化

30°C,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$  (9:1)体系

### 2.2 $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 的水解及其抑制

醚化反应过程中除发生主反应(2)外还发生  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  的水解反应(3),导致

$\text{ClCH}_2\text{COOH}$  利用率下降,生产成本上升。

不同条件下  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  的水解率如图 3,4,5 所示。结果表明,在同一介质中,  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  的水解率随温度上升而增加,随  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  和  $\text{NaOH}$  初始浓度增加而增加。当初始浓度一定时,水解率随介质极性的增加而减小。如在  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$  介质中,水解率随介质中水含量增加而减小,而在纯水介质中最低。

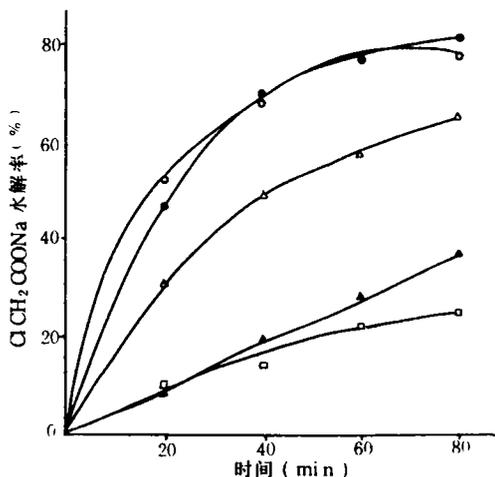


图 3 不同介质中  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  水解率随时间的变化(70℃)

初始浓度:  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0.4mol/L,  $\text{NaOH}$  0.4294mol/L.

- $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}(9/1)$
- ▲—  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}(5/5)$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_6(7/3)$
- $\text{H}_2\text{O}$
- △—  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}(9/1)$

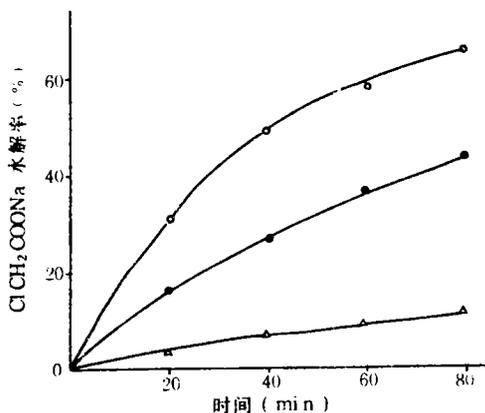


图 4  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  介质中  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  水解率随时间的变化

- 70℃,  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0.4mol/L,  $\text{NaOH}$  0.4294mol/L
- 60℃,  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0.4mol/L,  $\text{NaOH}$  0.4294mol/L
- △— 60℃,  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0.4mol/L,  $\text{NaOH}$  0.14mol/L

由于  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  和  $\text{NaOH}$  不溶于  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , 因此在  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$  介质中, 水中的  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  和  $\text{NaOH}$  浓度相对很高, 致使水解加快。当介质中水含量增加时,  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  和  $\text{NaOH}$  的初始浓度降低, 水解率随之下降。而在  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  介质中, 水含量稍高(95%  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )且  $\text{NaOH}$  能溶于  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 因此水解率较低。由此可见,  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  的水解并非仅取决于介质中是否存在水, 而是主要取决于介质中  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  和  $\text{NaOH}$  初始浓度的高低。因此, 降低初始浓度才是抑制水解的关键。

降低温度虽然能抑制水解, 但也降低了醚化反应速度<sup>[14]</sup>。而提高溶剂的极性, 将使游离碱浓度迅速上升, 从而使水解反应的初始反应物浓度增加, 实际生产中导致产品取代度迅速下降。采用低极性溶剂, 游离碱浓度很低, 一方面纤维素碱化程度提高, 另一方面有效地抑制了水解, 从而使  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  利用率大大提高。

为防止碱纤维素的水解, 体系中总是要有一定浓度的游离碱存在<sup>[4]</sup>, 而为使  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  溶解以进行醚化反应, 介质中应有少量水存在, 由此,  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  的部分水解是不可避免的。

### 2.3 反应条件对 PAC 取代度及其溶液粘度的影响

不同反应条件对最终产品取代度及其溶液粘度的影响如表 2 所示。结果表明,在同一介质中,取代度随碱/酸/棉摩尔比增加而增加;而在不同介质中,取代度随介质极性增加而减小。 $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  的利用率以  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$  介质中为最高,采用适当的物料配比、反应温度和反应时间,取代度可达 1 左右。

产品水溶液的粘度与取代度似乎无相关性,但在盐水中的粘度随取代度增加而增加。

值得注意的是合成过程中加入表面活性剂使最终产品的耐盐性提高,表现为盐水粘度/淡水粘度比显著升高。显然这是表面活性剂促进纤维素的润湿和反应物的渗透,从而提高反应均匀性和最终产品取代基分布均匀性的结果。此外,脱脂棉的预先浸泡有利于破坏纤维素的结晶结构,提高反应效率,在相同反应条件下使取代度有所提高。

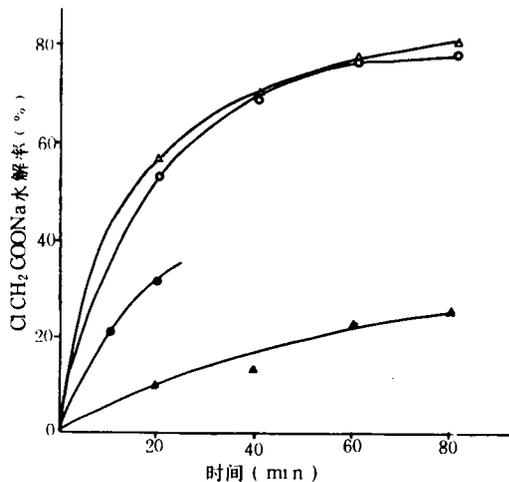


图 5 初始浓度对  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  水解率的影响 ( $70^\circ\text{C}$ )

- $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}(9/1)$   $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0.4mol/L, NaOH 0.4294mol/L.
- $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}(9/1)$   $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0.4mol/L, NaOH 0.14mol/L.
- △—  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  2.0mol/L, NaOH 2.02mol/L.
- ▲—  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  0.4mol/L, NaOH 0.4294mol/L.

表 2 合成工艺条件与 PAC 取代度(D.S)及其溶液粘度的关系

棉/碱/酸 摩尔比	D.S	粘度(CP)		碱化反应		醚化反应		介质			备注
		淡水	盐水	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	时间 (min)	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	时间 (min)	名称	配比 (V/V)	数量 (ml)	
1/2/1.5	0.42			35	60	73	120	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$	9/1	125	
1/3/1.1	0.57	469	35	30	40	70	90	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$	9/1	125	
1/3/1.3	0.71	869	367	30	40	75	60	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$	9/1	125	
1/3/1.3	0.71	538	395	30	40	75	60	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$	9/1	125	0.64%表面活性剂
1/3/1.3	0.76	2346	189	30	40	70	60	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$	9/1	125	
1/3/1.3	0.88	870	460	30	40	70	90	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$	9/1	125	
1/3/1.3	0.89			35	60	73	120	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$	9/1	125	
1/3.6/1.3	1.06			35	60	73	120	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$	9/1	125	
1/3/1.3	0.51			30	40	70	90	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	9/1	125	
1/4/1.52	0.68			30	40	70	90	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	8.9/1.1	115	
1/4/1.52	0.30			30	40	70	90	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	8/2	125	
1/4/1.52	0.68			30	40	70	90	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_6$	7/3	115	

续表 2

棉/碱/酸 摩尔比	D.S	粘度(CP)		碱化反应		醚化反应		介 质			备 注
		淡水	盐水	温度 (°C)	时间 (min)	温度 (°C)	时间 (min)	名 称	配比 (V/V)	数量 (ml)	
1/4/1.52	0.75	1294	917	30	40	70	90	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7/3	115	0.44%表面活性剂
1/4/1.52	0.82			30	40	70	90	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7/3	115	0.44%表面活性剂 预浸 12h

与生产 CMC 的传统捏合机反应工艺相比,采用粉状脱脂棉在溶剂特别是 CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 溶剂中的浆状反应工艺优点是明显的,不仅 ClCH<sub>2</sub>COOH 利用率高,而且可以使用简单搅拌式反应器,泵输送,以及连续化生产;由于溶剂量大,传热、传质均匀,反应温度易于控制,反应均匀性提高,对提高产品质量十分有利。如能解决好溶剂回收,将是较为理想的生产工艺。

### 3 结 论

1) 碱化后游离碱浓度随溶剂极性增加而显著增加,ClCH<sub>2</sub>COONa 水解率随溶剂极性增加而减小,但本质上取决于水解反应物的初始浓度。

2) 在低极性 CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 介质中,游离碱浓度极低,碱化程度高并有效地抑制了 ClCH<sub>2</sub>COONa 的水解,ClCH<sub>2</sub>COOH 利用率和产品取代度最高。

3) 合成中加入表面活性剂,增加了反应的均匀性,使最终产品的抗盐性增强。脱脂棉在溶剂中的预浸亦有利于提高产品的取代度。

### 参 考 文 献

- 1 中山大学高分子研究所. 钻井泥浆,1984,(3):21~26
- 2 李向碧. 油田化学,1987,(4):243~250
- 3 李卓美. 油田化学,1987,(4):318~326
- 4 蔡一鹏. 现代化工,1991,(2):41~43
- 5 马志艺. 石油学报,11(1):81~87
- 6 李卓美. 油田化学,1988,(1):42~50
- 7 Myron D. Nichoson. Cellulose Chemistry and Technology,1977,(11):349~359
- 8 U S. Patent,4,306,061
- 9 黄鹏. 油田化学,1990,(1):125~128;155
- 10 Shigeo Ukai. Journal of Chromatography,1990,513:338~343
- 11 Gelman J. Applied Polymer Science,27:2957~2964
- 12 黄玉惠. 高等学校化学学报,1990,(8):882~886
- 13 Eyley R W. Anal Chem,1947,19(1)
- 14 Lin Xiquan. Acta Polymerica,1990,41(4):220~222

## A Study on the Technology of Synthesizing Polyanionic Cellulose

Cui Zhenggang Zheng Xiangfeng Lu Daoming

(Dept. of Chem. Eng. )

**Abstract** The dependence of concentration of free sodium hydroxide, hydrolyzation ratio of sodium chloroacetate, degree of substitution (DS) and solution viscosity of product on reaction conditions in the synthesis of polyanionic cellulose (PAC) in various alcohol mediums are studied. By using  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3/\text{H}_2\text{O}$  ( $V/V = 9/1$ ) medium with lower polarity, the hydrolyzation ratio of sodium chloroacetate is effectively inhibited so that higher DS of PAC and higher utilization ratio of  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  are obtained. The addition of surfactant into the medium in synthesis improves the homogeneity of reaction and thus enhances the salt tolerancy of PAC.

**Key-words** Polyanionic cellulose; Synthesis technology; Alcohol medium