

# 羟丙基甲基纤维素(HPMC)在PVC工业中的应用

张秋菊

(南化集团研究院, 江苏 南京 210048)

[关键词] PVC; 羟丙基甲基纤维素; 应用

[摘要] 介绍了羟丙基甲基纤维素(HPMC)的生产技术及其在PVC工业生产中的应用情况。用国产 HPMC 替代进口 HPMC 生产 SPVC 产品, 可以大幅度降低生产成本, 并且原料供应有保证。

[中图分类号] TQ325.3 [文献标识码] A [文章编号] 1009-7937(2007)05-0022-03

## The application of hydroxypropylmethylcellulose(HPMC) to PVC industry

ZHANG Qiu-ju

(The Research Institute of Nanhua Group, Nanjing 210048, China)

**Key words:** PVC; hydroxypropylmethylcellulose; application

**Abstract:** The production technology of hydroxypropylmethylcellulose(HPMC) were introduced as well as its application in PVC industry. The substitution of imported HPMC with domestic HPMC could greatly decrease the production cost of SPVC, and the raw material supply could be ensured.

## 前言

羟丙基甲基纤维素(HPMC)是各类纤维素中用途最广、性能最优的一个品种,广泛应用于各种工业领域和日常生活之中,被称为“工业味精”。目前,在悬浮法PVC合成中,HPMC为我国大多数厂家使用的主分散剂之一,属水溶性非离子型纤维素醚,是甲基纤维素(MC)中部分甲氧基被羟丙基置换时得到的产物。HPMC为白色粉末,无味、无臭、无毒,在人体内完全无变化而排出体外。该品易溶于水,水溶液为无色透明黏稠物。HPMC具有优良的增稠、乳化、成膜、分散、保护胶体、黏合、耐酸碱、抗酶等性能,广泛用于建筑、涂料、医药、食品、纺织、油田、化妆品、洗涤剂、陶瓷、油墨及化学聚合反应过程中。

目前,全世界纤维素醚总生产能力超过50万

t/a,其中非离子型约占33%。由于纤维素醚生产技术要求很高,目前全球仍只有美国、欧洲和日本少数几个工业发达国家和地区才能大规模生产。其中美国、德国是世界上水溶性纤维素醚最主要生产国,拥有较大规模的产品装置和先进的生产技术。韩国和日本分别从德国和美国引进技术和设备,生产能力分别达到或超过了1万t/a,成为世界主要生产国。

我国纤维素醚工业化生产始于20世纪60年代中期,当时主要由无锡化工研究设计院、泸州化工厂和西安惠安化工厂开始研究和开发HPMC。近几年,我国HPMC生产技术进步很大,主要生产厂家有山东瑞泰化工(集团)有限公司、赫克力士普化工有限公司、山东赫达股份有限公司和上海惠广精细化工有限公司,生产能力已超过5kt/a。

\*[收稿日期] 2005-12-26

[作者简介] 张秋菊(1974-),女,工程师,1997年毕业于沈阳化工学院化工工艺专业,现在南化集团研究院设计室从事化工设计工作。

## 1 HPMC 生产技术

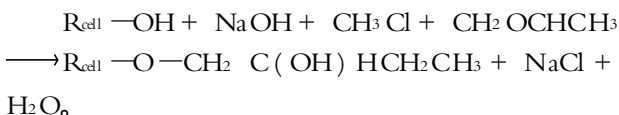
目前,世界上比较先进的非离子型纤维素醚生产技术主要有美国道化学公司(Dow Chemical Co.)、赫尔克里斯公司(Hercules Co.)、德国克莱力特公司(Clariant Co.)的生产技术。日本信越化学公司(Shinetsu Chemical Co.)、韩国三星精细化学公司(Samsung Fine Chemical Co.)分别从美国道化学公司和德国吕帝哥公司(Loedige Co.)引进技术。

近年来,我国企业通过技术创新和引进技术,HPMC 的生产质量已接近世界先进水平,具备了一定市场竞争能力,特别是 HPMC 在 PVC 生产中已能部分取代进口产品,取得了可喜成绩。

传统 HPMC 生产工艺一般采用间歇法,但技术比较落后,在产品质量控制方面存在缺陷,各釜产品质量存在差异,只能通过降低指标来销售产品,在许多领域不能满足要求,属于逐步淘汰工艺。一步法 HPMC 生产工艺在技术、设备、规模、环保、自控等方面均具有明显优势,是 HPMC 生产工艺的主要发展方向。

纤维素醚类生产工艺有共性,即精制棉或木浆经液体烧碱浸渍,压榨除去多余的碱液,得到碱纤维素,再加入溶剂、醚化剂,在一定温度、压力下进行醚化反应,反应终点以所需醚化度为准,然后经中和洗涤、干燥、粉碎等制得成品。

HPMC 的生产采用氯甲烷和环氧丙烷作为醚化剂,其化学反应方程式为:



先进的一步法生产 HPMC 工艺流程如图 1 所示,原材料消耗如表 1 所示。

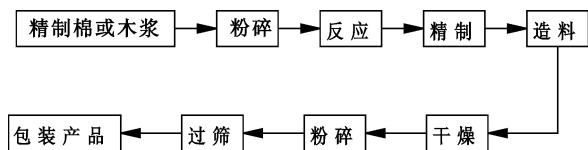


图 1 一步法生产 HPMC 的工艺流程

表 1 原材料消耗定额一览表

名称	规格	单耗/t
精制棉	≤6% (含水)	0.93
氢氧化钠	≥50%	1.15
氯甲烷	≥99%	0.75
环氧丙烷	≥99%	0.25

## 2 HPMC 在 PVC 工业中的应用特征

### 2.1 HPMC 在 VCM 聚合中的作用

在 VCM 悬浮聚合中,为了防止早期聚合液滴间和中后期聚合物颗粒间的聚并,必须向 VCM 悬浮聚合体系中加入分散保护剂。在搅拌特性固定的情况下,分散剂种类、性质和用量成为控制 PVC 颗粒特性的关键因素。常用分散体系为多元 PVA 体系和 HPMC+ 多元 PVA 两大复合分散体系,目前国内使用后者居多。

(1) 聚合温度: 聚合温度基本上决定了 PVC 的平均分子量,分散剂对分子量基本没有影响,但是为了保证分散剂对聚合体的保胶分散作用,一般要使分散剂凝胶温度高于聚合温度。

(2) 颗粒特性: 颗粒直径、形态、孔隙率和颗粒分布作为 SPVC 质量的重要指标,与搅拌器/反应器设计、聚合水油比、分散体系及 VCM 最终转化率有关,其中分散体系特别重要。

(3) 搅拌: 与分散体系一样对 SPVC 质量有很大影响,因为最终颗粒取决于水中 VCM 液滴的尺寸,搅拌速度加快,液滴尺寸下降;当搅拌速度过大,液滴会产生聚并。

(4) 分散保护体系: 保护体系在反应的早期保护 VCM 液滴,避免合并;而一旦生成的 PVC 在 VCM 液滴中沉淀,分散体系保护受控制颗粒的凝聚作用,从而获得最终的 SPVC 颗粒。分散体系分主分散体系和辅分散体系。主分散剂有高醇解度 PVA、HPMC 等,它们影响 SPVC 的全面性能;辅助分散体系用来提高 SPVC 颗粒的某些特性。一般情况下,大型反应器使用分散体系量可以做到最少。

(5) 主分散体系: 它们是水溶性的,通过降低 VCM 和水之间的界面张力来稳定 VCM 液滴。分散剂必须在其凝胶温度以下才可使用,而且主分散剂溶液黏度不宜过高。理想的 SPVC 是球状的,孔隙率高,粒径分布窄,堆积密度高。而高孔隙率和高堆积密度是相互矛盾的,可通过控制分散体系来取得最佳平衡。目前在 SPVC 工业中,主分散剂有 PVA 和 HPMC。HPMC 具有用量少,SPVC 的热稳定性、塑化性能良好等优点,尽管价格较高,但仍被广泛使用。

(6) 辅助分散体系: 它们与主分散体系结合使用,可提高孔隙率和调节颗粒分布。与主分散剂的水溶性相比,它们与 VCM 溶解性相当。一般情况下,加入辅助分散剂后主分散剂用量可略微降低。

## 2.2 HPMC 质量指标及性能分析

国内外主要用于生产 PVC 的 HPMC 指标如表 2 所示。

表 2 国内外主要用于生产 PVC 的 HPMC 指标

公司名称	甲氧基 %	羟丙基 %	黏度 mPa·s	凝胶点 ℃	表面张力(20℃) mN·m <sup>-1</sup>
道化学公司	28.0~30.0	4.0~7.5	40~60	62~68	44~50
赫尔克里斯公司	27.0~30.0	4.0~7.5	40~55	64~72	45~48
信越化学公司	27.0~29.0	4.0~7.5	40~60	约 65	49
山东赫达股份有限公司	27.0~30.0	5.0~7.0	40~60	—	—
上海惠广精细化工有限公司	27.0~29.0	4.0~7.5	40~60	—	—

(1) 外观对比: 配制 5% (质量分数) HPMC 水溶液, 取适量置于水平放置的洁净自制成膜玻璃板上, 真空干燥得膜, 从外观上可直接判断 HPMC 合格与否。

(2) 界面张力测定: 用毛细管法在 50℃ 下测得 0.1% (质量分数) HPMC 水溶液(20℃) 与 VCM (一般用 1,1-EDC 或 TCE 替代) 的界面张力, 它反映了 HPMC 的界面活性, 对 VCM 在水中的分散具有重要作用。另外, HPMC 的聚合度、取代基、取代度和温度对界面张力也有很大影响。

(3) 黏度测定: 配制 2% (质量分数) HPMC 水溶液, 用旋转黏度计测定, 一般测量值应在 40~60 mPa·s。它与 HPMC 生产方式、聚合度等有关。

(4) 浊点和凝胶点测定: 配制 2% (质量分数) HPMC 水溶液, 在水浴上慢慢升温, 溶液中出现大量混浊物时的温度即浊点温度。2% (质量分数) HPMC 水溶液置水浴上慢慢升温, 用旋转黏度计测得不同温度下的黏度, 黏度突然下降或上升的温度称为凝胶温度。这两个指标是判定 HPMC 型号的主要依据, 主要与甲氧基取代度有关, 能在一定程度上反映 HPMC 取代基的取代度。

(5) 保胶能力测定: 配制 0.2% (质量分数) HPMC 水溶液, 采用振荡分层法测定分散剂的保胶能力, 并以一定时间后分散层体积所占比例表征。该指标与 HPMC 取代基团、取代度、聚合度、浓度和温度有关。HPMC 保胶能力随羟丙基含量增加而下降, 随聚合度(黏度)的增加而缓慢增加。

(6) 透湿性测定: 小瓶若干, 瓶内装有变色硅胶,

将游离膜用 502 胶严密封于瓶口, 精密称量后, 放入装有饱和 NaCl 溶液的容器中, 恒温 37℃, 相对湿度 75%, 分别于 12、24、48 和 60 h 精密称量小瓶质量, 用千分尺、游标卡尺测量膜及透湿面积, 求透湿系数。该指标表征了 HPMC 分散剂对水的渗透能力, 反映了 HPMC 水溶解性能和亲水性的特征。

以上指标可用作决定国产 HPMC 替代进口 HPMC 的基本依据, 也可用作在 SPVC 质量不稳定时判断 HPMC 是否合格的依据, 作为 SPVC 企业加强对 HPMC 原料控制的基本分析方法。

## 2.3 SPVC 质量控制

用国产 HPMC 替代进口 HPMC 生产 SPVC 产品, 可以大幅度降低生产成本, 提高企业竞争能力。

首先分析国产 HPMC 基本指标符合要求后, 再进行替代试验。替代方案为: ①国产 HPMC 与进口 HPMC 的质量比为 1:1; ②国产 HPMC 与进口 HPMC 的质量比为 3:1; ③全部国产 HPMC。此方案逐步推进, 可将 SPVC 生产风险降至最低, 保证 SPVC 产品质量能基本满足加工企业的要求。

SPVC 常规指标分析对比: 黏度、杂质粒子度、挥发物、筛余物、“鱼眼”数、增塑剂吸收量、白度。这些指标可直接表征国产 HPMC 和进口 HPMC 的质量。

SPVC 质量内在分析指标有塑化时间、最大扭矩、平衡扭矩、平衡湿度。这些指标可直接反映国产 HPMC 替代进口 HPMC 后的加工性能。

悬浮聚合中, 分散剂和搅拌相互关联, 可通过正交试验来调整(微调)分散剂加入量或改变搅拌形式, 来满足国产 HPMC 替代要求, 获取最好质量的 SPVC, 降低生产成本。

另外, 在制定国产 HPMC 替代方案时, 还可用正交冷模试验, 确保正式生产应用时万无一失。

## 3 结语

目前, 国产 HPMC 生产技术发展很快, 技术也很成熟, 使用国产 HPMC 替代进口 HPMC, 不仅可降低 SPVC 生产成本, 保证原料供应可靠性, 而且对促进国内 HPMC 民族工业的发展、提高国内 HPMC 工业的竞争能力具有十分重要的意义。

[编辑: 杜桂敏]

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登宣传资料