

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Йулдошов Шерзод Абдуллаевич

*PhD, старший научный сотрудник Института химии и физики полимеров АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sherzodbek_y@mail.ru*

Сарымсаков Абдушкур Абдухалилович

*д-р техн. наук, профессор Института химии и физики полимеров АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sarimsakov1948@mail.ru*

INVESTIGATION OF PURIFYING PROCESS OF TECHNICAL CARBOXYMETHYLCELLULOSES USING MINERAL ACIDS

Sherzod Yuldoshov

*PhD, Senior Researcher, Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Abdushkur Sarymsakov

*Doctor of Technical Sciences, Professor, Institute of Polymer Chemistry and Physics,
Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной работе разработан новый способ получения очищенной карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из ее технических марок. Установлено, что при использовании разработанного способа очистки в составе очищенных образцов КМЦ отсутствуют продукты побочных реакций и примеси тяжелых металлов. Разработанный способ позволяет улучшить показатели качества и снизить себестоимость очищенной карбоксиметилцеллюлозы за счет сокращения расхода этилового спирта.

ABSTRACT

In this work, a new method for producing purified carboxymethyl cellulose (CMC) from its technical brands is developed. It was found that when using the developed purification method, the purified CMC samples does not contain products of side reactions and impurities of heavy metals. The developed method allows to improve quality indicators and reduce the cost of purified carboxymethyl cellulose by reducing the consumption of ethyl alcohol.

Ключевые слова: очистка, карбоксиметилцеллюлоза, тяжелые металлы, минеральные кислоты.

Key words: purification, carboxymethyl cellulose, heavy metals, mineral acids.

Введение. Очищенная водорастворимая карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) широко применяется в пищевой, фармацевтической промышленности в качестве наполнителя, загустителя, связующего, стабилизатора, защитного коллоида, суспендирующего агента и агента контроля реологии или текучести фармацевтических препаратов и любых жидких пищевых продуктов, пленкообразователя, устойчивого к маслам, жирам и органическим растворителям. КМЦ быстро растворяется в холодной или горячей воде, физиологически инертна и подвержена биоразложению в организме [1].

К основным производителям очищенной КМЦ относятся Франция, Германия, Польша, Китай, Финляндия, Нидерланды, Швеция и Мексика. Эти страны в основном обеспечивают потребность других стран в очищенной КМЦ [1].

Производимые в настоящее время очищенные марки КМЦ на основе технических ее марок не вполне удовлетворяют требования фармацевтической, парфюмерно-косметической и пищевой промышленности, имеют высокую себестоимость и низкие показатели качества. Это связано с не совершенностью способов очистки технических марок КМЦ и особенностями технологии производства их технических марок.

Актуальность работы. В настоящее время имеется несколько способов очистки технических простых эфиров целлюлозы, которые основаны на промывке их водным раствором этилового спирта [2].

Очищенные образцы КМЦ полученные по известным способам всегда содержат примеси полива-

лентных и тяжелых металлов [3], что является особенностью технологии производства технических марок КМЦ.

Известно, что технические марки КМЦ производятся на технологическом оборудовании не имеющих специальные требования на чистоту конечного продукта. Зачастую технические марки КМЦ загрязнены оксидами и соединениями металлов входящих в состав технологических оборудований. Это подтверждается тем, что из древесной или хлопковой целлюлозы с белизной не менее 80 % получается коричневая или кремовая КМЦ, что уже свидетельствует о наличии в её структуре соединений металлов. При очистке спиртоводными растворами образцов технической КМЦ, известными способами не сохраняется исходная белизна целлюлозы и очищенные образцы имеют кремовый оттенок [4].

Для получения очищенных марок КМЦ требуется создание технологических линий из специальных марок стали, обеспечивающих чистоту конечного продукта и обеспечивающие отсутствие в составе КМЦ соединений металлов [5].

Обсуждение полученных результатов.

Для получения Na-КМЦ, отвечающий требованиям фармацевтической и пищевой промышленности, нами разработан новый способ очистки. Сущность данного способа очистки технической Na-КМЦ, заключается в том, что на первой стадии процесса очистки, Na-КМЦ переводится в кислую водонерастворимую форму H-КМЦ, путем ее обработки водными растворами минеральных кислот. Затем нерастворимая в воде H-КМЦ многократно промывается водой, откуда удаляется основное количество неорганических и органических примесей растворимых в воде. После чего, H-КМЦ переводится в Na-КМЦ, путем обработки расчетным количеством спиртового раствора NaOH, который после фильтрации дополнительно промывается чистым спиртом от примесей избытка щелочи.

Проведены исследования получения очищенной H-КМЦ на основе технической Na-КМЦ с использованием различных минеральных кислот.

Таблица 1.

Получение очищенной, нерастворимой H-КМЦ различными минеральными кислотами

№	Кислота	Концентрация, %	Состояние	Выход продукта, %
1	Азотная кислота	10	Гель	-
		20	Гель	-
		30	Гель	-
		40	Гель	-
		50	Гель	-
2	Соляная кислота	10	Гель	-
		15	Гель	-
		20	Гель	-
		25	Гель	-
		30	Порошок	40
3	Ортофосфорная кислота	35	Порошок	32
		10	Гель	-
		15	Частично-гель	30
		20	Порошок	48
4	Серная кислота	25	Порошок	37
		10	Гель	-
		15	Частично-гель	24
		20	Порошок	43
		25	Порошок	34

Как видно из таблицы 1, перевод водрастворимой Na-КМЦ на нерастворимую H-КМЦ, зависит от типа и концентрации использованной кислоты. Экспериментально установлено, что процесс получения H-КМЦ можно осуществить с использованием соляной, ортофосфорной и серной кислот при концентрации 30 % : 20 % : 20 % соответственно. С увеличением до приведенных концентрации растворов кислоты, физическое состояние КМЦ находится в форме геля, что затрудняет ее промывку водой от сопутствующих солей.

Применение азотной кислоты при обработке технической Na-КМЦ, приводит полностью переходу в

геливое состояние, объясняется тем, что в процессе обработки Na-КМЦ азотной кислотой в присутствии воды образуются устойчивая сшитой макромолекулы.

На основании полученных результатов нами далее использованы 20% водные растворы серной кислоты, для получения набухающей в водном среде H-КМЦ.

Проведены исследования влияния температуры, времени и модуля ванны кислотной обработки КМЦ на изменения значений СП очищенной КМЦ при концентрации серной кислоты 20 %.

Таблица 2.

Влияние температуры кислотной обработки на СП очищенной КМЦ
Концентрация серной кислоты 20 % модуль ванны 1:10

№	СП исходной КМЦ	Температура кислотной обработки, °С	Время кислотной обработки, час	СП
1	810	20	4	600
	210			200
	340			300
2	810	25	4	570
	210			200
	340			290
3	810	35	3	550
	210			190
	340			280
4	810	40	2	500
	210			190
	340			250

Как видно из таблицы 2 с увеличением температуры реакции наблюдается снижение значений СП Н-КМЦ, что объясняется гидролитическим расщеплением макромолекул под воздействием кислоты.

Второй этап обще-технологических процессов - это перевод полученную, очищенную, водонерастворимую Н-КМЦ, в присутствии спиртового раствора гидроксида натрия, на водорастворимую форму Na-КМЦ. При этом исследованы влияния концентрации спиртового раствора щелочи, продолжительности щелочной обработки Н-КМЦ на качество конечного продукта.

Проведены исследования влияния концентрации спиртового раствора щелочи на растворимость получаемой Na-КМЦ из очищенных образцов Н-КМЦ.

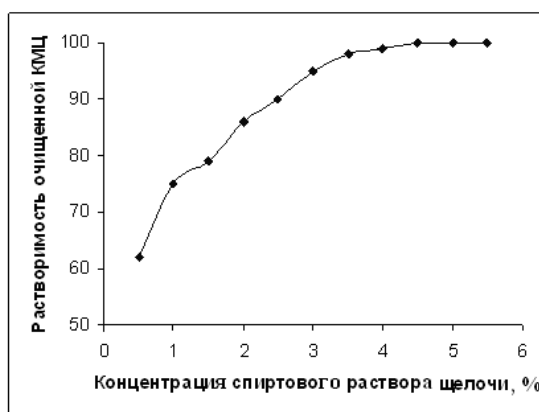


Рисунок 1. Зависимость растворимости очищенной КМЦ от концентрации спиртового раствора гидроксида натрия

Как видно из рисунка 1 при варьировании условий обработки Н-КМЦ спиртовыми растворами раз-

личной концентрации щелочи возможно регулирование растворимости Na-КМЦ, что позволяет получать образцы Na-КМЦ с заданными значениями их рН растворов в зависимости от области их практического применения.

Также, исследованы продолжительность обработки Н-КМЦ спиртовым раствором щелочи при оптимальной концентрации щелочи в спирте.

Установлено, что с увеличением продолжительности обработки Н-КМЦ спиртовым раствором щелочи, время полного замещения карбоксильной группы Н-КМЦ на карбоксилат анион Na-КМЦ достигается за 90 мин. Длительность процесса замещения карбоксильных групп на карбоксилат анионы объясняется гетерогенностью процесса и использованием расчетного количества спиртового раствора щелочи для замещения.

Таким образом, на основании полученных результатов, найдены оптимальные технологические режимы получения Н-КМЦ из технической Na-КМЦ и из очищенной Н-КМЦ водорастворимых образцов Na-КМЦ. При этом обработку технической Na-КМЦ необходимо проводить в растворе 20 % серной кислоты в течение 120 минут при температуре 20-25°С. Экспериментально установлено, что Н-КМЦ после промывки водой не надо подвергать сушке под действием температур выше 60°С, так как действием температур происходит сшивка Н-КМЦ посредством достаточно устойчивых в щелочной среде межмолекулярных сложноэфирных связей.

Учитывая это щелочную обработку Н-КМЦ спиртовым раствором щелочи проводили при влажности не менее 50 %. Полученный продукт фильтруется и сушится до остаточной влажности 10 %.

На основании результатов экспериментальных исследований представлена в таблице 3 последовательность получения и физико-химические показатели полученной водорастворимой очищенной Na-КМЦ.

Таблица 3.

Последовательность и физико-химические характеристики очищенной Na-КМЦ разработанным способом

Техническая Na-КМЦ					Очищенная Na-КМЦ							
СЗ	СП	Сод. осн. в-ва	pH 1 % ного раствора	Зольность, %	Обработка серной кислотой (20 %)	Промывка водой и фильтрация	Обработка H-КМЦ 4 % спиртовым раствором щелочи	СЗ	СП	Сод. осн. в-ва	pH 1 % ного раствора	Зольность, %
0,85	810	53,0	11,2	10,4							0,77	570

Как видно из таблицы 3, при очистке технической Na-КМЦ разработанным способом, содержание основного вещества достигает максимальную степень чистоты. При обработке технической КМЦ 20 %-ным водным раствором серной кислоты при

температуре 25⁰С приводит к деструкции макромолекул и в результате уменьшается средняя степень полимеризации очищенной КМЦ с 810 до 570.

Особенностью данного способа очистки технической Na-КМЦ является то, что степень очистки конечного продукта не зависимо от СЗ и СП исходной технической КМЦ остается высоким.

Таблица 4.

Качественные показатели очищенных образцов Na-КМЦ полученных новым способом

№	Техническая Na-КМЦ				Очищенная Na-КМЦ			
	СЗ	СП	Содержание основного вещества, %	pH 1% раствора	СЗ	СП	pH 1% раствора	Содержание основного вещества, %
1	0,80	650	49,6	10,8	0,74	420	7,7	99,5
2	0,85	810	50,2	11,2	0,77	570	8,0	99,2
3	0,75	450	52,1	10,4	0,70	320	7,9	99,8
4	0,54	210	65,8	8,2	0,55	180	7,8	99,6
5	0,46	190	53,0	9,7	0,45	160	7,9	99,5
6	0,63	340	71,5	8,3	0,62	250	7,6	99,4
7	0,41	310	56,3	9,5	0,40	220	7,8	99,6

Как видно из таблицы, разработанный способ позволяет получать образцы очищенной Na-КМЦ высокой степени чистоты. Одной из особенностей разработанного способа являются высокие значения степени белизны очищенных образцов. В процессе очистки белизна образцов КМЦ повышалась от 60-65 % до 85-87 %, что косвенно подтверждает высокие значения их степени чистоты.

Методом атомно-адсорбционной спектроскопии установлено, что в составе очищенных образцов Na-КМЦ по новому способу содержание тяжелых металлов не превышает их допустимые концентрации в образцах КМЦ используемых в фармацевтической и пищевой промышленности.

Выводы

В процессе очистки технических марок Na-КМЦ, классическим способом незначительно снижается

содержание примесей поливалентных и тяжелых металлов. При использовании разработанного метода очистки в образцах Na-КМЦ отсутствуют следы указанных металлов.

При получении очищенной Na-КМЦ классическим способом расход этилового спирта достигается 10-12 т/т готовой продукции, по разработанному способу расход спирта снижается до 5-5,5 т/т, что способствует существенному снижению себестоимости очищенной Na-КМЦ.

Показаны возможности получения высокоочищенной Na-КМЦ, которые представляют практический интерес в создании новых материалов, для практической медицины, фармацевтической, пищевой и других отраслей промышленности.

Список литературы:

1. Fechter C., Heinze Th. Influence of wood pulp quality on the structure of carboxymethyl Cellulose // J. Appl. Polym. Sci. -2019. -№3. -P.1-10.

2. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение и изучение свойств очищенной карбоксиметилцеллюлозы // Журнал Вестник НУУз. -2015. -№3/2. -С.249-252.
3. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение очищенной карбоксиметилцеллюлозы и стандартизация // Фармацевтический журнал. -2016. -№2. -С.32-36.
4. Шипина О. Т., Нугманов О. К., Стрекалова Г. Р., Косточко А. В. Исследование процесса очистки технической натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы // Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства» (Суздаль, Россия, 5-8 мая 2003 г). -Владимир, 2003. -С.72-75.
5. Stigsson K., Wilson D.I. and Germgdrd L.I. Production variance in purified carboxymethyl cellulose (cmc) manufacture // Dev. Chem. Eng. Mineral Process. -2004. -V.12(1/2). -P.217-231.