การสังเคราะห์โซเดียมคาร์บอกซีเมทธิลเซลลูโลส

นางสาว รานี หาญพล

หอสมุดกลาง
จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

004260

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกวิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2519

I 17121413

SYNTHESIS OF SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE (Na-CMC)

Miss Ranee Hanpol

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1976

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science.

Kirid Prochnabmok.
.....

Dean of the Graduate School

Thesis Committee

Salag Dhabamandana. .....Chairman

.....D. Shiemthong.....

.....M. Amorasit.....

Thesis Supervisor Dr. Anamai Singhabhandhu

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์โซเดียมคาร์บอกซีเมทธิลเซลลูโลส

ชื่อ นางสาวรานี หาญพล

แผนกวิชา เคมี

ปีการศึกษา 2518

บทคัดย่อ

การสกัดเซลลูโลสจากใยเมล็ดฝ้ายเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมโซเดียมคาร์บอกซีเมทธิลเซลลูโลสที่มีคุณภาพของการแทนที่สูง สามารถทำได้โดยอาศัยกรรมวิธีขั้นตอน และเทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการบดย่อย ต้ม และฟอกจาง การบดย่อยด้วยเครื่องบดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการและการล้างแยกสามารถทำให้ใยฝ้ายหลุดออกจากเมล็ดฝ้ายได้ เมื่อต้มใยฝ้ายที่แยกออกมานี้ด้วยสารละลายด่างที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน คือ 1, 3, 5, 8 และ 10 เปอร์เซ็น ภายใต้ความดัน 10 และ20 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ในเวลา 2 และ 3 ชั่วโมง และโดยการฟอกจางโดยใช้สารละลายที่มีสารฟอกสีประมาณ 0.1 เปอร์เซ็นเป็นเวลาครึ่งชั่วโมง ปรากฏว่าปริมาณของแอลฟาเซลลูโลสที่เตรียมได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายด่าง ความดัน เวลาที่ใช้ในการต้มใยฝ้ายและเทคนิคของการฟอกจาง จากการศึกษาทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการสกัดเซลลูโลสจากใยเมล็ดฝ้าย คือ การต้มใยฝ้ายด้วยสารละลายด่าง 10เปอร์เซ็น ภายใต้ความดัน 10ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วฟอกจางด้วยสารละลายที่มีสารฟอกสีประมาณ0.1 เปอร์เซ็น เป็นเวลาครึ่งชั่วโมง เซลลูโลสที่เตรียมได้โดยวิธีนี้จะมีปริมาณแอลฟาเซลลูโลสประมาณ60.99 เปอร์เซ็น

สำหรับวิธีการเตรียมโซเดียมคาร์บอกซีเมทธิลเซลลูโลสสามารถทำได้โดยใช้เซลลูโลสที่เตรียมได้เป็นวัตถุดิบและใช้ปฏิกริยาอีเธอริฟิเคชัน จากเซลลูโลสที่เตรียมได้ด้วยกรรมวิธีดังกล่าวข้างต้นจะต้องเตรียมอัลคาไลน์เซลลูโลสซึ่งเชื่อว่าเป็นตัวกลางที่จะช่วยทำให้เกิดอีเธอริฟิเคชั่นของเซลลูโลสก่อนในรีแอคชันมีเดียมที่มีส่วนผสมในอัตราส่วนต่าง ๆ กันของเบนซินกับเอทธิลแอลกอฮอล์และเมทธิลเอทธิลคีโตนกับเอทธิลแอลกอฮอล์ อัลคาไลน์เซลลูโลสจะทำปฏิกริยาเคมีกับโซเดียมคลอโรอาซิเตทที่เตรียมได้ใหม่ ๆ ทำให้เกิดปฏิกริยาอีเธอริฟิเคชันขึ้น ผลที่เกิดขึ้นหลังจากปฏิกริยาอีเธอริฟิเคชันก็คือ โซเดียมคาร์บอกซีเมทธิลเซลลูโลส โดยอาศัยเทคนิคที่เรียกว่า มัลติสเตปออฟอีเธอริฟิเคชัน หรือ การทำปฏิกริยาอีเธอริฟิเคชันซ้ำกันหลาย ๆ ครั้ง จะได้โซเดียมคาร์บอกซีเมทธิลเซลลูโลสซึ่งมีดีกรีของการแทนที่สูง จากผลการทดลองปรากฏว่าหลังจากทำปฏิกริยาอีเธอริฟิเคชันซ้ำกัน 5 ครั้ง แต่ละครั้งใช้เวลา 5 วัน ที่ 26± 2°C สามารถเตรียมโซเดียมคาร์บอกซีเมทธิลเซลลูโลสที่มีดีกรีของการแทนที่เท่ากับ 2.767±0.031 โดยใช้รีแอคชันมีเดียมที่มีส่วนผสมของเมทธิลเอทธิลคีโตน 80 ส่วน กับเอทธิลแอลกอฮอล์ 20 ส่วน

Thesis Title Synthesis of Sodium Carboxymethylcellulose (Na-CMC)

Name Miss Ranee Hanpol

Department Chemistry

Academic Year 1975

ABSTRACT

Suitable purified cellulose for using as source of cellulose in the preparation of sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC) with degree of substitution (D.S.) higher than one of commercial grade (D.S.=0.4-1.4) can be obtained from waste derived from local cotton seed oil manufacture. Treatment techniques including in cotton fuzz separation, digestion and bleaching were studied and performed under various treatment conditions.

It was found that cotton fuzz can be easily obtained by common laboratory-mill and manual screen, and then, digested and bleached. Various conditions used for digestion and bleaching were conducted in accordance with

Sodium hydroxide concentration (%)	1, 3, 5, 8, 10
Pressure (lbs/in^2)	10, 20
Time (hours)	2, 3
Bleaching agent concentration (%)	0.1
Bleaching time (hour)	0.5

It was also found that alkaline concentration, pressure, time for digestion and bleaching enhanced some effects especially on the yield of α-cellulose containing in purified cellulose obtained.

Under suitable treatment conditions (Digestion the cotton fuzz with 10% sodium hydroxide under 10 lbs/in^2 pressure for 2 hours and then bleached with about 0.1% bleaching agent for 0.5 hour), most suitable purified cellulose for using as source of cellulose for Na-CMC preparation contains 60.99% of α-cellulose.

Na-CMC can thus be prepared by using the purified cellulose mentioned above as starting material and by etherification reaction. Starting from purified cellulose, alkali cellulose, an intermediate for etherifying of cellulose, was prepared by alkali treatment in various mixing ratio of organic reaction medium (benzene-ethyl alcohol and methyl ethyl ketone-ethyl alcohol). The alkali cellulose was then etherified by immediatly prepared sodium chloroacetate. In addition with techniques of multistep of etherification, Na-CMC with high D.S. was obtained. As a result, Na-CMC with D.S. 2.767 ± 0.031 can be prepared by 5 steps (5 days for each step) and etherification at 26 ± 2°C and by using 80:20 mixing ratio of methyl ethyl ketone-ethyl alcohol as reaction medium.

ACKNOWLEDGEMENTS

The writer wishes to express her gratitude to Dr. Anamai Singhabhandhu for her guidance and assistance during the course of this work. Thank is also extended to Assistant Professor Mr. Maen Amorasit who serve as the writer's thesis committee and to Dr. Praprit Nagara (Director-General) and Dr. Chareon Vasharangsi (Director of Division of Physics and Engineering) in Department of Science, Ministry of Industry for their kind coorperation in order to use some scientific instruments needed for partial conducting the experiment. Appreciation is extended to Graduate School of Chulalongkorn University, Kasetsart University and National Research Council on granting the writer the scholarship in order to support the expense of this work.

CONTENTS

PAGE

Abstract (Thai) iv

Abstract (English) vi

List of Tables xi

List of Figures xii

CHAPTER

1. INTRODUCTION 1

2. BACKGROUND 4

2.1 Purification of Cellulose 4

2.2 Quantitative Analysis of α-cellulose ... 7

2.3 Preparation of Sodium Carboxymethyl-cellulose (Na-CMC) 12

2.3.1 Etherification reaction of cellulose... 12

2.3.2 Determination of degree of substitution of sodium carboxymethylcellulose 16

a. Determination of moisture content 18

b. Determination of degree of substitution 18

หอสมุดกลาง

PAGE

3. EXPERIMENTS 20

3.1 Purification of Cellulose 20

3.2 Preparation of Sodium Carboxymethyl-cellulose 21

3.3 Determination of Degree of Substitution of Sodium Carboxymethylcellulose ... 24

4. RESULTS AND DISCUSSION 26

5. CONCLUDING REMARKS 50

REFERENCES 54

VITA 56

LIST OF TABLES

TABLES PAGE

1. Percentage of α-cellulose obtained from various batches of treated pulp 22
2. A list of four highest percentages of α-cellulose in bleached samples of purified cellulose derived from various purifying conditions... 36
3. A list of degrees of substitution of sodium carboxymethylcellulose obtained from the first etherification step using various ratio of mixed reaction media 38
4. A list of degrees of substitution of sodium carboxymethylcellulose obtained by multistep of etherification of purified cellulose derived from 10% NaOH, digestion at 10 lbs/in^2 pressure for 2 hours 42
5. A list of degrees of substitution of sodium carboxymethylcellulose obtained after 5 days for each etherification step with 80:20 ME-EtOH as reaction medium... 47

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

1. Graphical representation of alkali concentration vs. percentage of α-cellulose contained in both bleached and unbleached samples of purified cellulose (digestion for 2 hrs. with 10 lbs/in^2 pressure) 27
2. Graphical representation of alkali concentration vs. percentage of α-cellulose contained in both bleached and unbleached samples of purified cellulose (digestion for 2 hrs. with 20 lbs/in^2 pressure) 28
3. Graphical representation of alkali concentration vs. percentage of α-cellulose contained in both bleached and unbleached samples of purified cellulose (digestion for 3 hrs. with 10 lbs/in^2 pressure) 29
4. Graphical representation of alkali concentration vs. percentage of α-cellulose contained in both bleached and unbleached samples of purified cellulose (digestion for 3 hrs. with 20 lbs/in^2 pressure) 30

FIGURE PAGE

5. Graphical representation of alkali concentration vs. percentage of α -cellulose contained in bleached samples of purified cellulose (digestion under 10 lbs/in^2 pressure for 2 and 3 hrs.)... 31

6. Graphical repre sentation of alkali concentration vs. percentage of α -cellulose contained in bleached samples of purified cellulose (digestion under 20 lbs/in^2 pressure for 2 and 3 hrs.)... 32

7. Graphical representation of alkali concentration vs. percentage of α -cellulose contained in bleached samples of purified cellulose (digestion for 2 hrs. under pressure 10 lbs/in^2 and 20 lbs/in^2) 33

8. Histogram showing percentages of α -cellulose in bleached samples of purified cellulose (digestion with 10% NaOH for 2 hrs.) 34

9. Graphical representation of various percentages of reaction madia vs. degrees of substitution of etherification products 39

FIGURE PAGE

10. Degrees of substitution of sodium carboxymethyl-cellulose obtained from multistep of etherification, using mixtures of benzene and ethyl achohol as reaction media and 7 days for each etherification step 43

11. Degrees of substitution of sodium carboxymethyl-cellulose obtained from multistep of etherification, using mixtures of methyl ethyl ketone and ethyl alcohol as reaction media and 7 days for each etherification step 44

12. Degrees of substitution of sodium carboxymethyl-cellulose obtained from 80:20 ME-EtOH medium and with 5 days for each step of etherification..48