

## KLASYFIKACJA GRUP KARBONYLOWYCH W CELULOZIE UTLENIONEJ PODCHLORYNEM W OPARCIU O SZYBKOŚCI REAKCJI TYCH GRUP W PROCESIE OKSYMOWANIA

HANNES SIHTOLA, LEO NEIMO

Fiński Instytut Celulozowo-Papierniczy, Helsinki, Finlandia

Oznaczanie stopnia utlenienia lub dokładniej miejsca, w którym zachodzi utlenienie celulozy, a szczególnie masy celulozowej bielonej, posiada od początku tego stulecia duże znaczenie w analityce celulozy, a jako metodę oceny polecano najczęściej liczbę miedziową. Jednakże oznaczenie to daje raczej pewien pogląd odnośnie własności redukujących masy celulozowej, a nie miejsca utlenienia i w ostatnich dwudziestu latach staje się coraz bardziej jasne, że liczba miedzi nie określa ani miejsca utlenienia w cząsteczce celulozy, ani też ilości grup karbonylowych w badanej próbce. Ostatnio ocenę utlenionej celulozy coraz częściej przeprowadza się za pomocą metod oznaczania zawartości grup aldehydowych i całkowitej zawartości grup karbonylowych; metody te prowadzą do zaprzestania stosowania oznaczania liczby miedzi.

Metody przydatne do oznaczania grup karbonylowych można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

- 1) oparte na kondensacji różnych związków z grupami karbonyłowymi,
- 2) oparte na reakcjach utleniania i redukcji, podczas których grupy karbonyłowe przechodzą w grupy karboksylowe lub hydroksylowe.

Wszystkie te metody posiadają wspólną cechę; reakcja między odczynnikiem a grupami karbonyłowymi pozwala na osiągnięcie stanu równowagi i w związku z tym stosowane są odpowiednie metody polegające na oznaczeniu bądź zużycia odczynnika, bądź też ilości produktu reakcji. Dlatego też otrzymuje się sumę wszystkich grup karbonylowych zdolnych do reakcji z danym odczynnikiem, niezależnie od powinowactwa różnych grup karbonylowych w stosunku do odczynnika. Zgodnie z tym i zależnie od rodzaju grup karbonylowych, różne metody mogą dawać zgodne wyniki dla jednej masy, podczas gdy dla innej mogą występować duże odchylenia w otrzymanych wartościach. Ostatnie wyniki otrzymane w Fiń-

skim Badawczym Instytucie Celulozowo-Papierniczym (tabela 1) wykazały to wyraźnie.

Tabela 1

Porównanie między wynikami oznaczeń zdolności redukującej i zawartości grup karbonylowych

Próba	Sposób przygotowania próby	Zdolność redukująca wg metody		Zawartość grup karbonylowych w milirównoważnikach/100 g		
		Braidy'ego	Formazana	wg metody Girarda	za pomocą utleniania chlorynem	za pomocą oksymowania
H 2	Hydroliza	3,3	1,3	2,1	1,7	1,8
D 4	HJO <sub>4</sub>	6,8	2,4	5,3	19,0	22,7
RH 264	ClO <sup>-</sup> (pH 7)	8,0	4,7	2,0	4,9	9,7
RH 265	ClO <sup>-</sup> (pH 10)	1,1	0,25	0,11	0,5	2,4
R 252	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	4,9	2,4	2,1	0	4,6
R 259	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,4	2,8	0,5	5,1	5,5

Zarówno z badawczego jak i technicznego punktu widzenia głównym przedmiotem zainteresowania powinna być raczej reaktywność grup karbonylowych niż ich ogólna ilość. Zachowanie się celulozy w wielu procesach zależy od grup o największej reaktywności i dlatego ocena celulozy za pomocą ilości tych grup posiada większe znaczenie. Rozważania powyższe wyjaśniają celowość prób opracowania metody klasyfikacji i ilościowego oznaczania grup karbonylowych w oparciu o ich reaktywność.

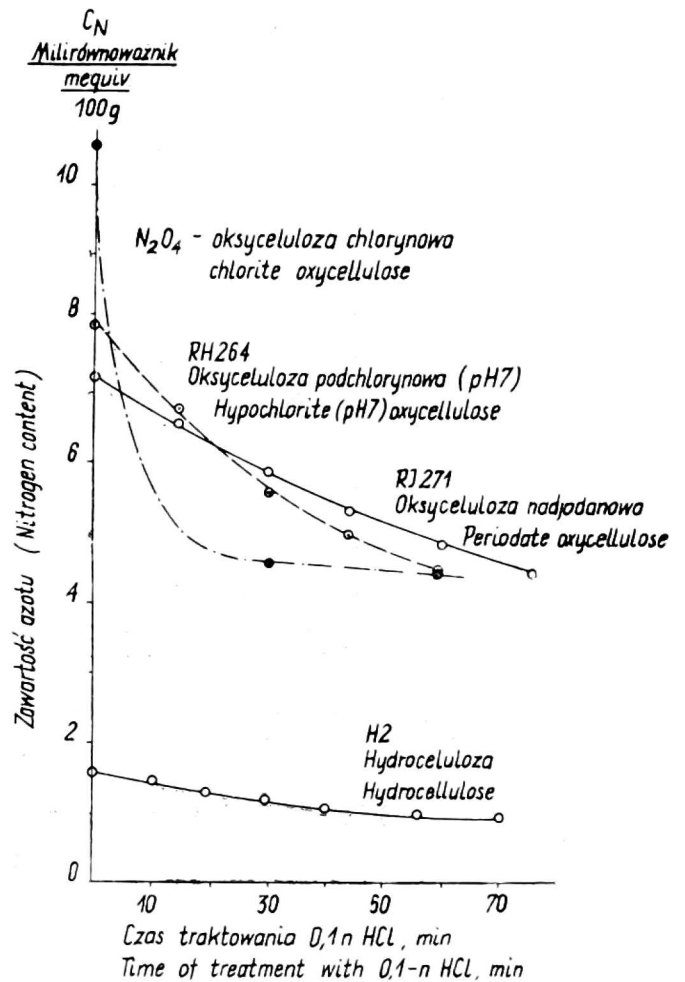
### R o z w ó j m e t o d y

Podczas badań procesu oksymowania grup karbonylowych zgodnie z metodą Rochas zaobserwowano, że oksymy utlenionej celulozy wykazywały w środowisku kwaśnym znaczne różnice pod względem stabilności (rys. 1) i następnie, że hydroliza tych oksymów jest reakcją drugiego rzędu (rys. 2). Dlatego przyjęto, że także podatność różnych grup karbonylowych do tworzenia oksymów powinna zależeć od rodzaju grupy karbonylowej i że to zachowanie może być wykorzystane do klasyfikacji grup karbonylowych w celulozie. Pogląd ten potwierdza teoria Lee'a i Kolthoffa „Analiza mieszanin w oparciu o szybkość reakcji“ i analiza mieszanin nisko-cząsteczkowych związków posiadających grupy karbonylowe, przeprowadzona zgodnie z tą zasadą. Mimo tego, sposoby postępowania, używane w tych badaniach, nie mogą być bez zmian stosowane do analiz grup karbonylowych celulozy, ponieważ brano pod uwagę tylko układy dwu-składnikowe. Ze względu na to, że w utlenionej celulozie można oczywiście spodziewać się kilku rodzajów grup karbonylowych o różnej reaktywności, teoria wymaga rozszerzenia w celu dostosowania jej do układów wieloskładnikowych.

Metoda opiera się na utrzymywaniu stałego pH w mieszaninie oksymowanej przy użyciu automatycznego titrometru, za pomocą którego powstający w czasie reakcji kwas chlorowodorowy zobojętnia się w sposób ciągły wodorotlenkiem sodowym. Zużycie wodorotlenku sodowego rejestrowane jest w funkcji czasu. Jeżeli zużycie zasady w danym czasie „ $t$ ” wynosi „ $x$ ”, początkowe stężenie chlorowodoru hydroksyloaminy „ $r$ ”, a ogólna ilość grup karbonylowych na początku reakcji „ $s$ ” (wartości  $r$ ,  $s$  i  $x$  wyrażone w tych samych jednostkach), wtedy  $\log \frac{r-x}{s-x}$  naniesiony na wykres w zależności od „ $t$ ” stanowi linię prostą, pod warunkiem, że jest to reakcja drugiego rzędu (rys. 3). Nachylenie tej linii jest proporcjonalne do stałej szybkości reakcji. Jeżeli układ zawiera dwa lub więcej składników, które reagują z różną szybkością, wykres stanowi linię prostą tylko dla tych wycinków okresu reakcji, w których składniki reagujące szybciej zostały już zużyte i przebiega powoli tylko reakcja o najmniejszej szybkości.

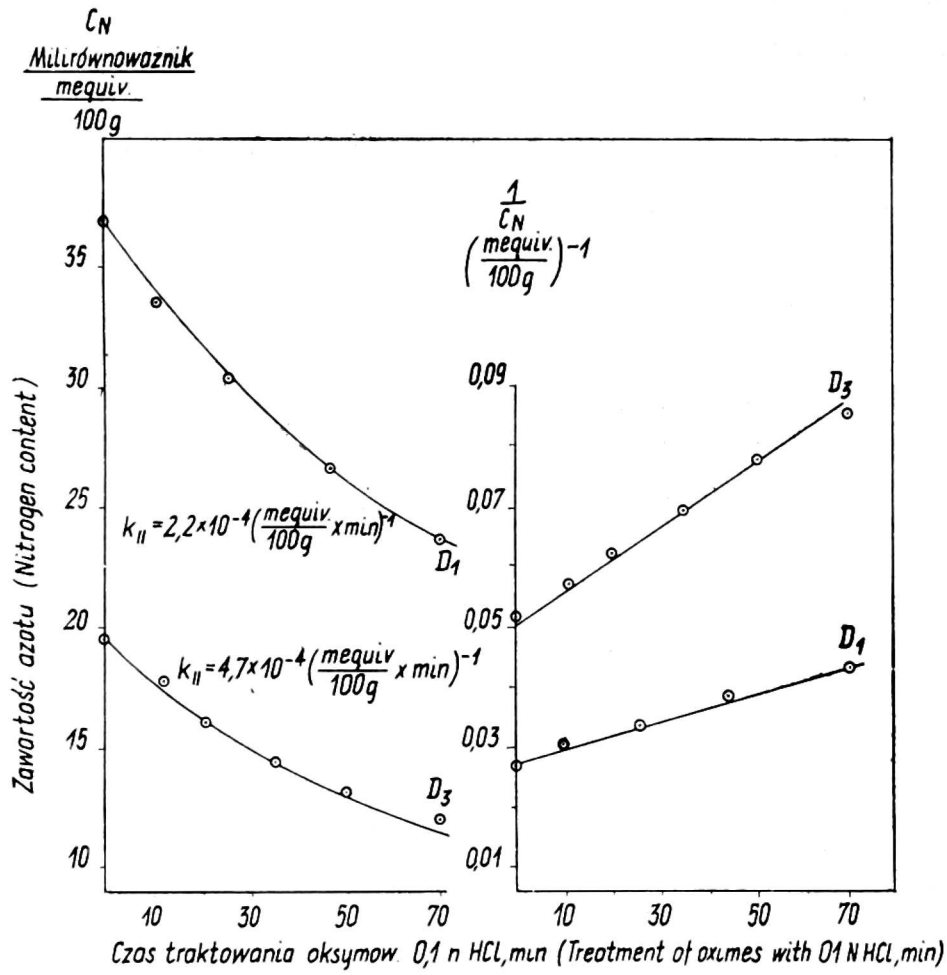
Sumę składników reagujących szybciej można odczytać z przedłużenia prostej do przecięcia się z osią  $y$  ( $t = 0$ ), a ilość grup reagujących najwolniej oblicza się z różnicy między całkowitą zawartością grup karbonylowych w próbce a tą sumą. W celu uzyskania danych odnośnie ilości i stałej szybkości reakcji składnika najbliższego pod względem szybkości reakcji składnikowi reagującemu najwolniej, należy wziąć pod uwagę udział składnika o najmniejszej szybkości reakcji. W każdym przypadku odnośne wartości, odpowiadające stopniowi reakcji grup karbonylowych reagujących najwolniej, odejmuje się od wartości  $r$  i  $x$  i sporządza nowy wykres dla  $\log \frac{r-x}{s-x}$  w odniesieniu do  $t$ .

Wartość  $s$ , otrzymana z przecięcia prostej z osią  $y$ , jest sumą grup karbonylowych reagujących szybciej. Ilość i stałą szybkości reakcji grup karbonylowych, najbliższych pod względem szybkości reakcji grupom



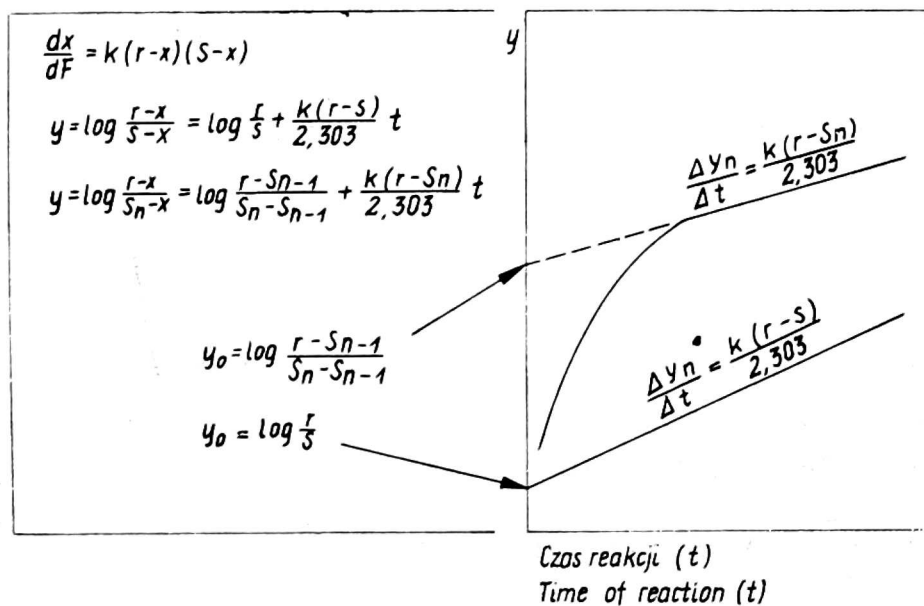
Rys. 1. Hydroliza óksymów otrzymanych z różnych oksyceluloz

Fig. 1. Hydrolysis of oximes prepared from different oxycelluloses



Rys. 2. Wpływ 0,1 n HCl na oksymy oksycelulozy nadjodanowej

Fig. 2. Effect of 0,1 n HCl on oximated periodate oxycellulose



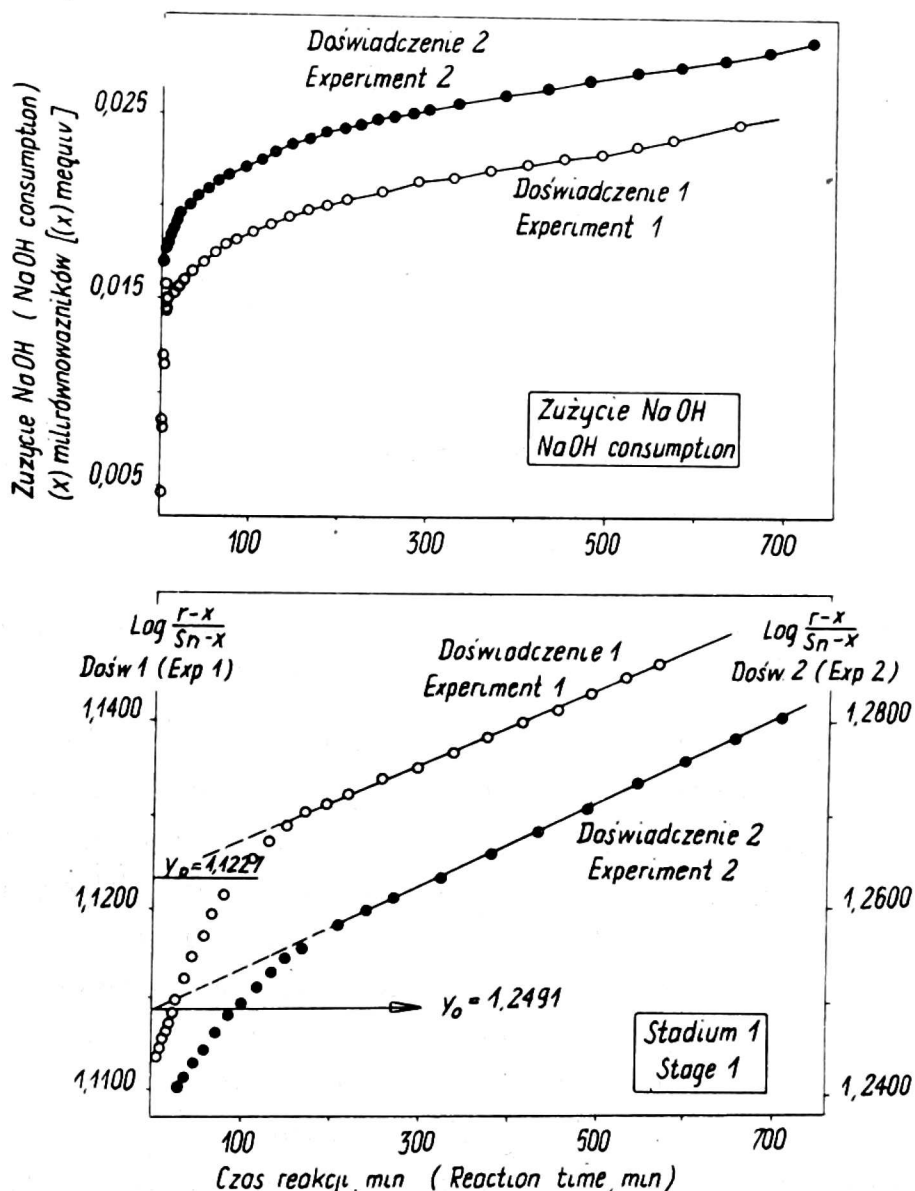
Rys. 3. Teoria równania drugiego rzędu  
Fig. 3. Theory of second — order reactions



najwolniej reagującym można oznaczyć z odcinka prostej nowego wykresu. Tę samą procedurę powtarza się aż do wyodrębnienia wszystkich składników.

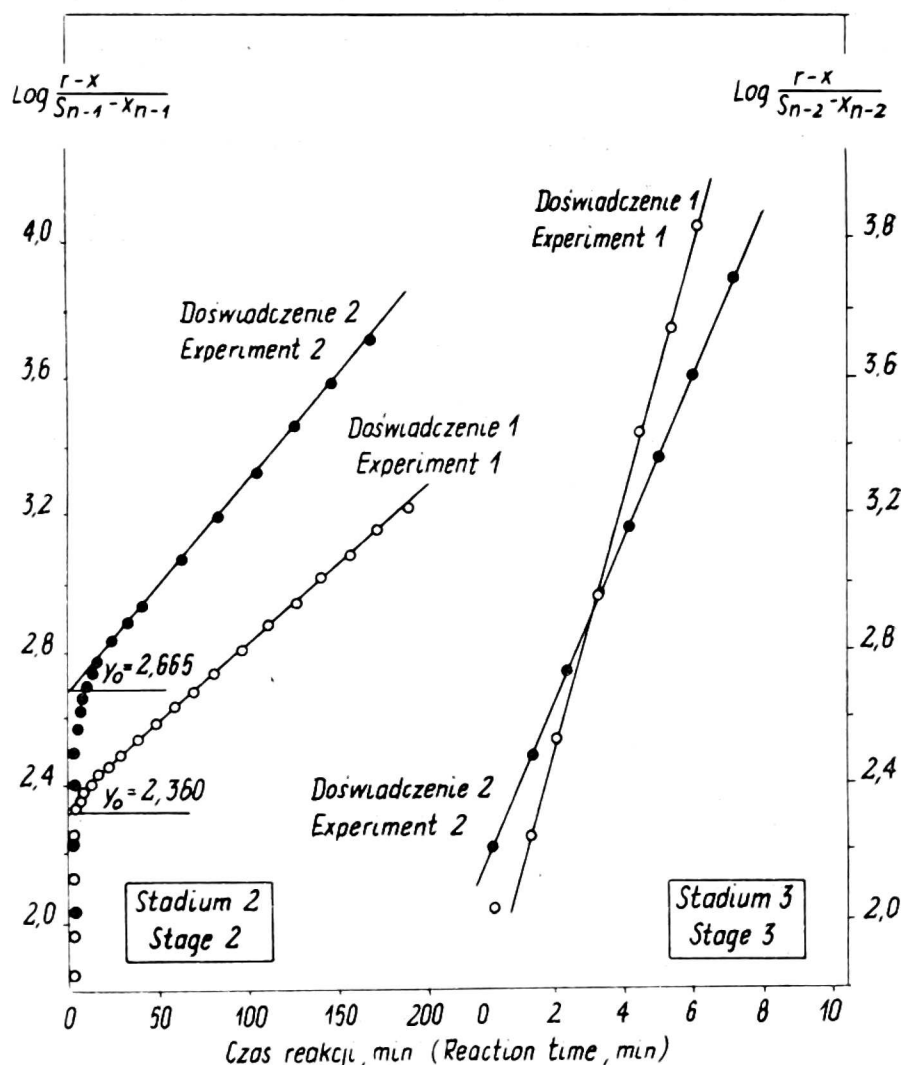
Kolejne stadia interpretacji wyników przedstawione są na 2 wykresach (rys. 4 i 5). Pierwsza krzywa przedstawia zużycie alkaliów w funkcji czasu, druga została wykreślona w celu obliczenia ilości i stałych reakcji różnych składników.

Ekstrapolacja odcinka linii prostej wykresu szybkości reakcji do czasu równego 0 może się wydawać niepewna. Jednakże metoda w pewnym sensie jest samosprawdzalna; nawet nieznaczny błąd w ekstrapolacji powoduje, że ostatni odcinek następnego wykresu albo wzrasta stromo bądź



Rys. 4. Oksymowanie oksycelulozy podchlorynowej RH-265 (pH podczas bielenia = 10). Zużycie NaOH i pierwsze stadium obliczania stałej szybkości reakcji

Fig. 4. Oximation of hypochlorite (pH 10) oxycellulose RH-265. Sodium hydroxide consumption and first stage of kinetic computation



Rys. 5. Oksymowanie oksycelulozy podchlorynowej RH-265 (pH 10). Drugie i trzecie stadium obliczenia stałej szybkości reakcji

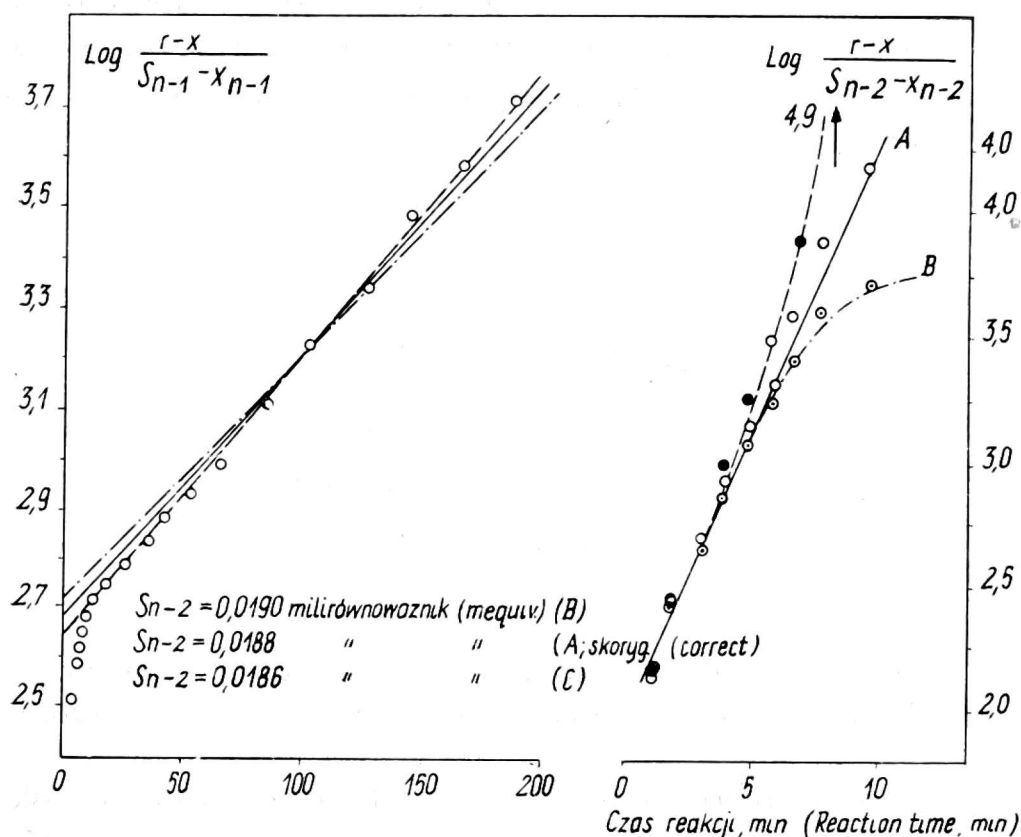
Fig. 5. Oximation of hypochlorite (pH 10) oxycellulose RH-265. Second and third stage of kinetic computation

też opada łagodnie; zapobiec temu można stosując w obliczeniu wartość otrzymaną z właściwie przeprowadzonej ekstrapolacji. Jest rzeczą prawdopodobną, że samosprawdzalność metody pozwala na zastosowanie jej do wykazania różnic między grupami karbonyłowymi, których szybkości reakcji różnią się nawet w małym (stosunkowo) stopniu.

Następny wykres (rys. 6) obrazuje wpływ niewłaściwego ekstrapolowanej wartości. Z lewej strony przedstawiono przebieg jednej właściwej i dwu niewłaściwych ekstrapolacji odcinka linii prostej wykresu szybkości reakcji, z prawej strony wykreślono odpowiednie krzywe dla dalszego ich przebiegu w oparciu o te trzy ekstrapolowane wartości. Niewłaściwie przeprowadzona ekstrapolacja jest wtedy widoczna, gdy wykreśli się następną krzywą szybkości reakcji.

W pracy naszej zbadaliśmy przede wszystkim przydatność metody polecanej przez Siggia i Hanna do analizy mieszaniny nisko-cząsteczkowych związków zawierających grupę karbonyłową. W metodzie tej jako

rozpuszczalnik mieszaniny stosuje się metanol. Jednakże stwierdziliśmy, że krzywe miareczkowania przebiegają bardzo nieregularnie, a powtarzalność wyników jest bardzo mała. W niektórych przypadkach zużycie wodorotlenku sodowego w ślepej próbie odpowiadało czasami całkowitej zawartości grup karbonylowych w próbce celulozy, co spowodowane było szybkim samorzutnym rozkładem chlorowodoru hydroksyloaminy w metanolu zarówno wtedy, gdy w roztworze nie było celulozy, jak i w obecności celulozy nie zawierającej grup karbonylowych. W celu wyeliminowania



Rys. 6. Wpływ błędnej ekstrapolacji (próbka RH-265)

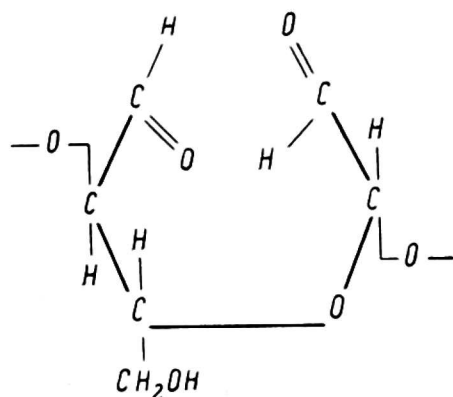
Fig. 6. Effect of erroneous extrapolation (sample RH-265)

wania wpływu samorzutnego rozkładu chlorowodoru hydroksyloaminy, właściwą reakcję prowadzono równolegle ze ślepą próbą, lecz to nie wpłynęło na poprawę wyników dlatego, że małą ilość zużytej przez celulozę hydroksyloaminy obliczano z różnicy między dwiema zasadniczymi a zupełnie niedokładnymi wartościami.

Większą dokładność osiągnięto, stosując jako rozpuszczalnik zamiast alkoholu metylowego wodę. Samorzutny rozpad chlorowodoru hydroksyloaminy zmniejszył się wtedy zdecydowanie. Zużycie wodorotlenku sodowego przez mieszaninę reagującą korygowano na bieżąco (oznaczenie przeprowadzano zawsze równolegle ze ślepą próbą) za pomocą odpowiedniego zużycia alkaliów przez ślepą próbę. Skoro tylko reakcja zostanie ukończona, poleca się sprawdzać stopień oksymowania za pomocą oznaczenia zawartości azotu w produkcie reakcji zgodnie z metodą Kjeldahla.

Jest to wygodne w kontroli zużycia wodorotlenku sodowego szczególnie wtedy, gdy zużycie alkaliów przez ślepią próbę jest bardzo wysokie. Ogólną zawartość grup karbonylowych w celulozie oznaczano w oddzielnej próbie za pomocą całkowitej oksymacji. Małe niedokładności w zużyciu alkaliów jako funkcji czasu można skorygować, wykreślając krzywą zużycia alkaliów. Większe niedokładności nie mogą być jednak przyjęte i jeżeli występują, konieczne jest przeprowadzenie nowej próby.

Badania przeprowadzano początkowo na otrzymanych z celulozy substancjach wzorcowych, takich jak oksyceluloza nadjodanowa i hydroceluloza. Przypuszczano, że w ten sposób grupy karbonylowe w pewnych pozycjach mogą charakteryzować się różną reaktywnością. Jednakże to nie było takie proste.



Rys. 7. Przyjmowana dotychczas struktura oksycelulozy nadjodanowej  
Fig. 7. Hitherto accepted structure of periodate oxycellulose

Zawartość grup karbonylowych w poddanej analizie oksycelulozie otrzymanej działaniem nadjodanu wynosiła 8,3 milirównoważników/100 g. Sądzone, że oznaczone grupy karbonylowe są to grupy aldehydowe umieszczone w pozycjach 2 i 3 (rys. 7) i zgodnie z tym można było oczekiwać, że w czasie oksymowania nastąpi rozdzielanie na dwa składniki o różnej reaktywności. Zamiast tego jednak znaleziono sześć składników o zdecydowanie różnych stałych szybkości reakcji. Przeprowadzono 2 oddzielne serie prób, a wyniki zestawiono w tabeli 2.

Powtarzalność metody, jak wykazują wartości podane w tablicy, można uznać za całkowicie zadowalającą. Rozdział na różne składniki był jednakowo dobry w obu seriach badań, a odchylenia od odpowiednich średnich były mniejsze niż 0,1 milirównoważnika/100 g. Z wyjątkiem piątego stopnia, odchylenia stałych szybkości reakcji od wartości średnich, były mniejsze niż  $\pm 10\%$ . Jest rzeczą interesującą, że stała szybkości reakcji grup karbonylowych reagujących najszybciej jest około 300 razy większa niż grup reagujących najwolniej i że ilość składnika o najmniejszej szybkości reakcji stanowi około 50% ogólnej zawartości grup karbonylowych.

Tabela 2

Oksymowanie oksycelulozy, otrzymanej działaniem nadjodanu (RJ 271)  
oraz hydrocelulozy (H 2)

Próba	Składnik	Ilość w milirównoważnikach/ 100 g		Procent w stosunku do ogólnej zawartości		Stała szybkości reakcji 10 <sup>4</sup> k	
			średnia		średnia		średnia
RJ 271	I	0,71	0,63	8,5	7,5	397	430
		0,55		6,6		465	
	II	1,23	1,20	14,8	14,4	145	160
		1,16		13,9		181	
	III	0,32	0,40	3,8	4,8	72	66
		0,48		5,8		60	
IV	0,70	0,74	8,4	8,9	30,9	30	
	0,77		9,3		28,9		
V	1,20	1,30	14,5	15,7	8,4	6	
	1,41		16,9		4,2		
VI	4,16	4,05	50,0	48,7	1,5	1,5	
	3,95		47,5		1,4		
H 2					0,32	0,29	
					0,26		

Wyniki otrzymane w przypadku hydrocelulozy wykazują obecność tylko jednego rodzaju grup karbonylowych. Stwierdzono, że reaktywność tych grup wynosi około  $\frac{1}{5}$  stałej szybkości reakcji najwolniej reagującego składnika w oksycelulozie nadjodanowej.

Grupy karbonylowe w próbie utlenianej podchlorynem przy pH 7 mogą być sklasyfikowane w sześć grup. Wyniki dwu równoległych oznaczeń podano w tabeli 3. Najbardziej interesujące spostrzeżenie dotyczy stałych szybkości reakcji tych grup. Cztery najszybciej reagujące rodzaje grup karbonylowych wydają się być podobne czterem składnikom w oksycelulozie nadjodanowej, podczas gdy najwolniejsza reakcja zachodzi z szybkością, która jest podobna do otrzymanej przy oksymowaniu hydrocelulozy. W tym przypadku także ilość składnika reagującego najwolniej stanowi około 50% ogólnej zawartości grup karbonylowych.

Jeżeli traktowanie podchlorynem przeprowadza się przy pH 10, powstają trzy rodzaje grup karbonylowych (tabela 4). Najmniej reaktywny rodzaj tych grup wynosi tu około 80% ogólnej zawartości grup karbonylowych i tworzy oksymy z szybkością równą szybkości w przypadku hydrocelulozy. Stałe szybkości reakcji otrzymane dla dwu innych rodzajów grup nie są porównywalne z żadnymi naszymi poprzednimi wskaźnikami reaktywności. Stała szybkości reakcji najszybciej reagującego składnika była około sześć razy większa niż każda dotychczas znaleziona stała.



Tabela 3

Oksymowanie oksycelulozy otrzymanej działaniem podchlorynu (pH 7) — RH 264

Składnik	Ilość w milirównoważnikach/ 100 g		Procent w stosunku do ogólnej zawartości		Stała szybkości reakcji 10 <sup>4</sup> k	
		średnia		średnia		średnia
I	1,25	1,31	12,9	13,5	469	490
	1,37		14,1		505	
II	0,84	0,64	8,6	6,5	197	220
	0,44		4,5		251	
III	1,44	1,67	14,7	17,2	69	60
	1,91		19,6		53	
IV	1,14	1,13	11,7	11,6	6,2	7
	1,12		11,5		7,7	
V	5,08	5,00	52,1	51,2	0,14	0,22
	4,90		50,3		0,30	

Tabela 4

Oksymowanie oksycelulozy otrzymanej działaniem podchlorynu (pH 10) — RH 265 i fabrycznej masy celulozowej — R 1

Próba	Składnik	Ilość w milirównoważnikach/100 g		Procent w stosunku do ogólnej zawartości		Stała szybkość reakcji 10 <sup>4</sup> k	
			średnia		średnia		średnia
RH 265	I	0,36	0,39	15,1	16,1	3000	2500
		0,42		17,2		1940	
		0,11		4,7		45	
II		0,09	0,09	3,9	3,9	44	
		0,07		3,1		43	
III		1,93	1,92	80,2	80,0	0,49	0,43
		1,91		79,7		0,37	
		0,16		6,6		20	
R 1	I	0,17	0,17	6,9	6,9	19	
		0,18		7,2		18	
II		2,33	2,32	93,4	93,1	0,47	0,43
		2,31		92,8		0,40	

Masa celulozowa siarczynowa fabryczna, bielona w końcowym stadium według schematu: podchloryn, traktowanie alkaliczne, podchloryn, była także wykorzystywana w naszych badaniach. Ogólna zawartość grup karbonylowych tej masy wynosiła 2,5 milirównoważników/100 g, z czego około 93% grup reagowało z szybkością grup karbonylowych hydrocelulozy, a pozostałe 7% reaguje także, tylko z szybkością średnią. Masa celulozowa fabryczna nie posiadała więc zupełnie grup karbonylowych reagujących z dużą szybkością.

Zbadano także zmiany w rozkładzie grup karbonylowych spowodowane łagodnym alkalicznym traktowaniem (pH 12, 40 godz., temperatura pokojowa). Wykorzystano tu próby oksycelulozy otrzymanej działaniem nadjodanu i oksycelulozy otrzymanej przez utlenianie podchlorynu (pH 7) (tabela 5).

Tabela 5

Wpływ łagodnego traktowania alkaliarni (pH 12, 40 godz.)

Próba	RJ 271 Oksyceluloza otrzymana działaniem nadjodanu				RH 264 Oksyceluloza otrzymana działaniem podchlorynu (pH 7)				
	nietraktowana		traktowana alkaliarni		nietraktowana		traktowana alkaliarni		
	$\frac{\text{milirówn.}}{100 \text{ g}}$	$10^4 \text{ k}$	$\frac{\text{milirówn.}}{100 \text{ g}}$	$10^4 \text{ k}$	$\frac{\text{milirówn.}}{100 \text{ g}}$	$10^4 \text{ k}$	$\frac{\text{milirówn.}}{100 \text{ g}}$	$10^4 \text{ k}$	
Grupy karboksylowe	0,3		4,7		3,3		8,3		
Grupy karbonylowe ogółem	8,3		2,7		9,7		5,5		
Grupy karbo- nylowe o różnej reaktywności	I	0,62	430	0,54	300	1,31	490	1,20	510
	II	1,20	160	—		0,64	220	0,36	225
	III	0,40	66	—		1,67	60	0,43	50
	IV	0,74	30	0,82	26				
	V	1,30	6	—		1,13	7	—	
	VI	4,05	1,5	1,34	1,8				
	VII					5,00	0,22	3,51	0,28

Trzy spośród grup karbonylowych oksycelulozy nadjodanowej pod wpływem traktowania alkalicznego zostały usunięte całkowicie, a jedna częściowo. Dwa składniki, z których jeden charakteryzował się najwyższą szybkością podczas oksymowania, pozostały nienaruszone. Te same cechy charakterystyczne zaobserwowano dla oksycelulozy otrzymanej działaniem podchlorynu (pH 7), chociaż w tym przypadku traktowanie alkaliczne powodowało całkowite usunięcie tylko jednego składnika.

Wyniki te wskazują, że niektóre składniki karbonylowe mogą składać się z dwóch rodzajów grup karbonylowych reagujących z tą samą szyb-

kością podczas oksymowania, lecz posiadających różną stabilność w środowisku alkalicznym. Jeden z nich jest odporny na działanie alkaliów, drugi natomiast w tych samych warunkach zostaje usunięty.

W celu porównania reaktywności nisko-cząsteczkowych związków zawierających grupy karbonylowe, przeprowadzono także badania nad glikozą i celulozą. Można było się spodziewać, że te nisko-cząsteczkowe związki powinny posiadać, w porównaniu z hydrocelulozą (jeżeli reakcja przebiega w układzie jednorodnym), taką samą lub wyższą reaktywność. Jednakże stała szybkości reakcji znaleziona dla celulozy, a zwłaszcza dla glikozy, była niższa niż dla grup karbonylowych hydrocelulozy, chociaż o wielkości tego samego rzędu.

We wszystkich badaniach uzyskano zadowalającą powtarzalność. W niektórych przypadkach, na przykład podczas oksymowania fabrycznej masy celulozowej, równoległe próby wykazały nawet doskonałą zgodność.

Tabela 6

Stałe szybkości reakcji ( $10^4k$ ) otrzymane podczas oksymowania oksycelulozy i substancji wzorcowych

Oksyceluloza otrzymana działaniem nadjodanu RJ 271	Oksyceluloza otrzymana działaniem podchlorynu (pH 7) RH 264	Oksyceluloza otrzymana działaniem podchlorynu (pH 10) RH 265	Masa celulozowa fabryczna R 1	Hydroceluloza H 2	Celuloza	Glikoza
		2500 ± 500				
430 ± 30	490 ± 20					
160 ± 15	220 ± 30					
66 ± 6	60 ± 7	44 ± 1				
30 ± 1						
			19 ± 1			
6 ± 2	7 ± 0,7					
1,45 ± 0,05						
		0,43 ± 0,06	0,43 ± 0,04			
	0,22 ± 0,08			0,29 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,14 ± 0,04

W tabeli 6 podano wartości średnich stałych szybkości reakcji grup karbonylowych różnych prób. Do tej pory znaleziono dwanaście grup karbonylowych różniących się reaktywnością podczas oksymowania.

#### DYSKUSJA PO REFERACIE DR H. SIHTOLI

B. Philipp (NRD): Czy omówiona w referacie metoda oznaczania grup karbonylowych może znaleźć zastosowanie do badania celuloz regenerowanych?

H. Sihtola: Naturalnie, metoda może być użyta także do badania regenerowanych włókien i wszelkiego rodzaju materiałów celulozowych (łącznie z alkalicelulozą), pod warunkiem, że zawartość w nich grup karbonylowych jest nie niższa niż 0,5 milirównoważników na 100 g celulozy.

## THE CLASSIFICATION OF CARBONYL GROUPS IN HYPOCHLORITE OXIDIZED CELLULOSE BASED UPON THEIR REACTION RATES ON OXIMATION

*H. Sihtola and L. Neimo*

The Finnish Pulp and Paper Research Institute, Helsinki, Finland

### Summary

A method has been developed for the classification and quantitative determination of carbonyl groups with different reactivity in cellulose; it is based on different reaction rates at oximation, and the proportions and reaction rate constants of the different components are obtained from a reaction rate plot of a second order reaction. The reproducibility seems to be good.

The results obtained show that in hydrocellulose there is only one type of carbonyl group, a finding which is in agreement with the prevalent view. The carbonyl groups in periodate oxycellulose could be classified in six groups, the reaction rate constant of the fastest reacting carbonyls being about 300 times higher than that of the slowest-reacting one, which again reacts 5 times more quickly than the aldehyde groups in hydrocellulose.

When analyzing samples oxidized with hypochlorite at various pH, it was found that the hypochlorite treatment at pH 7 gives rise to five types of carbonyl groups with different reaction rate constants. Four of these constants were equal to those obtained for four of the carbonyl types periodate oxycellulose, but the proportions of the components were not the same. At pH 10, only three components could be noticed, the reaction rate constant of the fastest reacting component being higher than any constant obtained in the analysis of the above mentioned samples. In both cases the slowest reaction occurred at a rate comparable with that on hydrocellulose oximation.

The effect on periodate oxycellulose and hypochlorite (pH 7) oxycellulose of a mild alkali treatment (pH 12, 40 h, room temperature) was also investigated. Three of the carbonyl components of periodate oxy-

cellulose were completely and one partially removed on alkali treatment. Two components, one of which was characterized by the highest rate of oximation, remained unaffected. The same general pattern was observed with hypochlorite (pH 7) oxycellulose, though in this instance the alkali treatment resulted in the complete removal of one component alone.

A commercial sulphite pulp with the final bleaching sequence of hot alkali refining and two hypochlorite stages, was found to be free from faster-reacting carbonyl groups, approximately 93 per cent of the carbonyls reacting at the rate of the aldehyde groups in hydrocellulose.

## КЛАССИФИКАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ, ОКИСЛЕННОЙ ГИПОХЛОРИТОМ, НА ОСНОВАНИИ СКОРОСТИ РЕАГИРОВАНИЯ ЭТИХ ГРУПП В ПРОЦЕССЕ ОКСИМИРОВАНИЯ

Х. Сихтола и Л. Неймо

Финский Целлюлозно-Бумажный Институт, Хельсинки, Финляндия

### Резюме

Разработан метод классификации и количественного определения карбонильных групп, отличающихся друг от друга реакционной способностью; основой метода являются различные скорости реакции во время оксимирования. Взаимные количественные отношения и постоянные скорости реакции карбонильных групп, с различной реакционной способностью взяты из графика скоростей реакции для реакции второго порядка. Воспроизводимость метода кажется хорошей.

Полученные результаты показывают, что в гидроцеллюлозе имеется только один вид карбонильных групп, что соответствует господствующим возрениям. Карбонильные группы в оксицеллюлозе, полученной в результате действия периодата можно разделить, с точки зрения скорости реакции, на шесть групп. Константа скорости реакции карбонильных групп, реагирующих скорее всех, является в около 300 раз выше константы для карбонильных групп реагирующих наиболее медленно, а эти последние реагируют в 5 раз быстрее содержащихся в гидроцеллюлозе альдегидных групп.

Во время анализа образцов целлюлозы, окисленной гипохлоритом в различных рН констатировано, что обработка гипохлоритом при рН 7 содействует получению карбонильных групп пяти видов с различными константами скорости реакции. Четыре из этих констант одинаковы с полученными для четырёх видов карбонильных групп оксицеллюлозы,



полученной действием периодата, но взаимные количественные отношения раздела карбонильных групп были различны для целлюлозы, окисленной гипохлоритом и периодатной оксицеллюлозы.

При рН 10 удалось определить только три вида карбонильных групп с различной реакционной способностью, причем константа скорости реакции карбонильной группы реагирующей быстрее всех была выше всех констант скорости, полученных в результате анализа вышеуказанных образцов. В обоих случаях, самая медленная реакция происходит со скоростью такого же порядка как оксимирование гидроцеллюлозы.

Исследовано тоже влияние щелочной обработки в мягких условиях (рН 12, 40 часов, комнатная температура) на оксицеллюлозу полученную действием периодата и на оксицеллюлозу полученную действием гипохлорита (рН 7). Из карбонильных групп оксицеллюлозы, полученной действием периодата, три были целиком устранены в результате щелочной обработки, а одна — частично. Две карбонильные группы, среди которых одна характеризовалась самой большой скоростью реакции во время оксимирования, остались нетронуты.

Подобная зависимость констатирована в случае оксицеллюлозы, полученной действием гипохлорита (рН 7), хотя в этом случае щелочная обработка устраняла целиком только одну карбонильную группу.

Констатировано, что сульфитная целлюлоза полученная в производственных условиях, которая после горячего щелочного облагораживания отбеливалась в двух ступенях гипохлоритом, не содержит карбонильных групп с самой высокой константой скорости реакции. Около 93% карбонильных групп этой массы реагировали со скоростью, отвечающей реакции альдегидных групп в гидроцеллюлозе.