

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1967

УДК 661.728:678.01:54

ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЙОДНОЙ КИСЛОТОЙ

К. Д. Димов, В. Н. Лалева

Изменению функциональных групп в целлюлозе при ее окислении, представляющему существенный научный и практический интерес, посвящено большое число исследований. Особое внимание в этих исследованиях уделяли выбору типа окислителя, избирательное действие которого на целлюлозу позволяло осуществлять направленные изменения целлюлозы. К таким окислителям относится йодная кислота, специфическое, окисляющее действие которой может осуществляться, как это считали до последнего времени, в двух направлениях: 1) происходит окисление только вторичных гидроксильных групп, 2) реакция окисления завершается лишь образованием альдегидных групп. Следовательно, заключение [1, 2] о том, что окисление гликолей йодной кислотой приводит к образованию только альдегидных групп, действительно и для гликольных групп целлюлозы.

Впервые целлюлоза была окислена йодной кислотой Джаксоном и Хадсоном [3], а свойства полученной оксицеллюлозы были подробно исследованы Дэвидсоном [4, 5] и Роговиным с соавторами [6]. Однако представления об избирательном характере окисления целлюлозы йодной кислотой вызывают сомнения [7]. Поэтому представляло интерес еще раз проверить справедливость представлений об избирательном характере окисления целлюлозы йодной кислотой и одновременно установить оптимальные условия получения оксицеллюлозы с максимально возможным содержанием альдегидных групп.

Окислению подвергали медицинскую вату со следующими показателями: влага 7,28%; общее содержание карбоксильных групп 0,05%; содержание карбоксильных уроновых групп 0,02%; альдегидных групп 0,09%; карбонильных групп 0,14%; кетонных групп 0,05% и средняя степень полимеризации (СПП) — 2100.

Окисление йодной кислотой проводили при постоянном $\text{pH} = 4,5-4,7$, поддерживаемой при помощи буферного раствора, при 20° , модуле 1 : 50, при изменяющейся концентрации окислителя от 1 до 14 г/л и длительности окисления от 2 до 32 часов.

Изменения в функциональном составе полученной оксицеллюлозы устанавливали при помощи следующих определений:

- 1) общее содержание карбоксильных групп по методу Уильсона [8];
- 2) содержание уроновых карбоксильных групп — микроаналитическим методом Саловой [9];
- 3) общее содержание карбонильных групп по методу Хурвеста [10];
- 4) содержание альдегидных групп — йодометрическим методом [11] и методом Вильсона и Падита [12];
- 5) среднюю степень полимеризации целлюлозы вискозиметрическим методом Дьюрига [13] путем использования медно-аммиачного раствора и EWNN-раствора [14].

Как показывают опытные данные по изменению функционального состава целлюлозы после ее окисления йодной кислотой наибольшее увеличе-

ние характерно для альдегидных групп (в 130 раз по сравнению с их содержанием в исходной целлюлозе) и значительно меньшее для карбоксильных (в 14 раз) и карбонильных (в 10 раз).

Максимальное увеличение числа альдегидных групп достигается при концентрации йодной кислоты 6 г/л и длительности процесса окисления, равной 10 часам (9,18%). Альдегидные группы определяли двумя способами: йодным числом и путем окисления альдегидных групп в карбоксильные хлоритом натрия. При определении вторым способом получаются повышенные числа альдегидных групп. Это, по-видимому, является след-

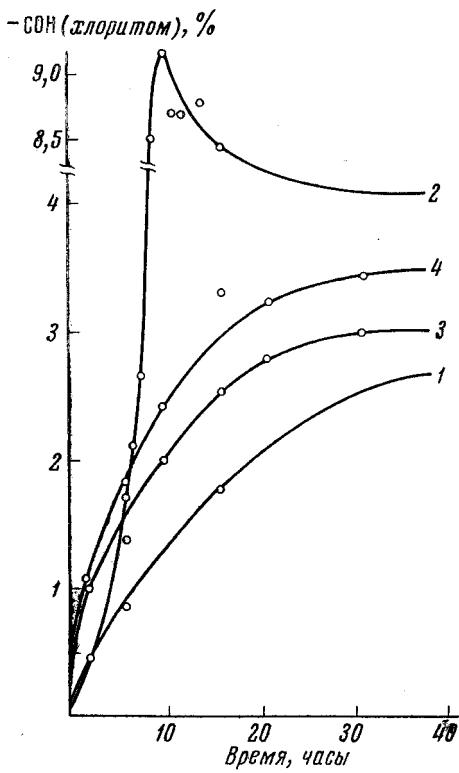


Рис. 1. Зависимость количества альдегидных групп от длительности процесса окисления и концентрации йодной кислоты (г/л):

1 — 3; 2 — 6; 3 — 9; 4 — 16

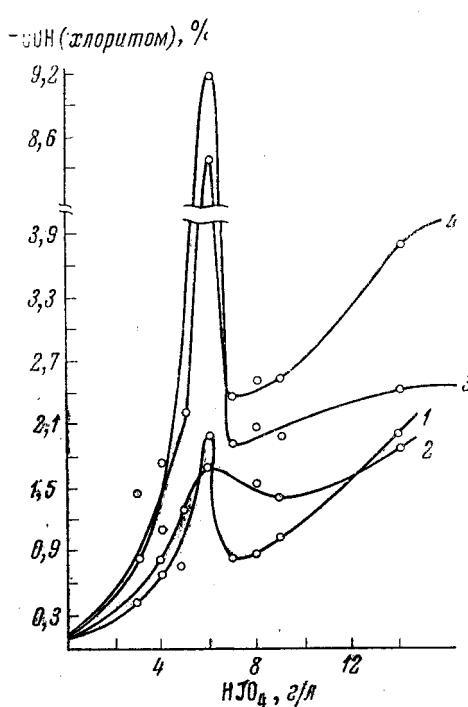


Рис. 2. Зависимость количества альдегидных групп от концентрации йодной кислоты и длительности процесса окисления (часы):

1 — 2; 2 — 6; 3 — 9; 4 — 16

ствием того, что часть альдегидных групп включена в полуацетальные или альдольные связи [15], которые устойчивы в щелочной среде, и их нельзя определить йодометрическим титрованием, или следствием неполного удаления двухокиси хлора при определении указанных групп хлоритом натрия.

Как видно из рис. 1, содержание альдегидных групп увеличивается с повышением концентрации окислителя и длительности окисления. Однако наибольшее число альдегидных групп соответствует и оптимуму условий, отвечающему концентрации йодной кислоты, равной 6 г/л и длительности окисления 10 час.

Рис. 2 иллюстрирует те же экспериментальные данные, характеризующие уже изменение содержания альдегидных групп в зависимости от концентрации йодной кислоты. Из рис. 2 следует, что наибольшее содержание

альдегидных групп соответствует концентрации окислителя 6 г/л для всех исследованных периодов времени окисления, причем чем больше длительность процесса, тем больше увеличение числа альдегидных групп. Исключением является в этом отношении кривая 2 на рис. 2, которая показывает при повышенной длительности процесса окисления пониженное количество альдегидных групп по сравнению с кривой 1 рис. 2. Результаты анализа показали, что эти условия оказались оптимальными для образования кетонных и карбоксильных групп при окислении гидроксильных групп целлюлозы.

Максимальное окисляющее действие и высокая избирательная способность йодной кислоты при концентрации 6 г/л являются, по-видимому, следствием образования определенного типа гидрата этой кислоты.

Данные анализа окисленной хлоритом натрия оксицеллюлозы

Количество HJO_4 , г/л	Длительность окисления, часы	Содержание COOH , %		
		общие	уроновые	общие и уроновые
3	6	2,87	0,92	3,10
3	10	3,01	0,99	3,00
5	16	2,55	0,82	3,09
6	6	3,06	0,99	3,10
7	2	1,28	0,42	3,10
7	4	1,33	0,45	3,06
7	8	2,33	0,78	2,99
7	10	2,60	0,84	3,06
7	16	2,68	0,92	2,91

Образование альдегидных групп в результате окисления главным образом вторичных гидроксильных групп с разрывом цианового кольца в глюкозном ядре. Представляло интерес выяснение возможности окисления при помощи йодной кислоты и первичных гидроксильных групп целлюлозы. Чтобы ответить на этот вопрос, было проведено окисление полученной оксицеллюлозы воздействием хлорита натрия [12] и определение в конечном продукте общего содержания карбоксильных групп и содержания только уроновых карбоксильных групп.

Полученные предварительные результаты (см. таблицу) свидетельствуют об окислении в одинаковой степени как первичных, так и вторичных гидроксильных групп, что еще раз ставит под сомнение представления об избирательном окисляющем действии йодной кислоты на целлюлозу.

В процессе окисления целлюлозы наряду с образованием альдегидных групп возникает и некоторое количество карбоксильных групп, содержание которых за 32 часа окисления и при самой высокой в наших опытах концентрации йодной кислоты (14 г/л) достигает максимального значения (0,67%).

Как видно из рис. 3, с повышением концентрации окислителя происходит резкое увеличение количества карбоксильных групп для всех исследованных периодов времени окисления при низких концентрациях окислителя (1 г/л), после чего с повышением концентрации йодной кислоты до 8 г/л количество карбоксильных групп для всех исследованных периодов времени за исключением наибольшего (16 час.) растет более плавно. С повышением концентрации йодной кислоты выше 8 г/л при небольших периодах времени содержание карбоксильных групп изменяется незначительно или вовсе не изменяется. При длительных периодах окисления (10 час.) содержание карбоксильных групп увеличивается при повышении концен-

трации йодной кислоты выше 6 г/л приводит к снижению содержания альдегидных групп тем больше, чем больше время окисления. Причиной этого является окисление в данных условиях части альдегидных групп до карбоксильных и переход в раствор образующихся вследствие деструкции низкомолекулярных продуктов, содержащих значительную часть функциональных групп.

Дальнейшее повышение концентрации окислителя от 9 до 14 г/л ведет к плавному увеличению содержания альдегидных групп для всех исследованных периодов времени.

(см., например, [16]) осуществляется

трации окислителя с 8 до 9 г/л и при дальнейшем ее повышении почти не изменяется. При длительности окисления 16 час. увеличение количества карбоксильных групп продолжается до самой высокой исследуемой концентрации окислителя (14 г/л). Рис. 4 иллюстрирует экспериментальные данные, характеризующие изменение карбоксильных групп с изменением длительности процесса окисления. Было установлено, что при увеличении

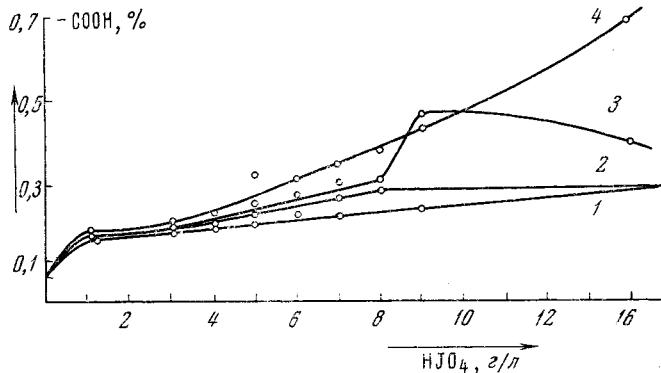


Рис. 3. Зависимость количества карбоксильных групп от концентрации йодной кислоты и длительности процесса окисления (часы):

1 — 2; 2 — 6; 3 — 10; 4 — 16

длительности процесса и при концентрации окислителя до 8 г/л содержание карбоксильных групп растет более чувствительно при небольших периодах времени (до двух час.) и затем более незначительно до 16 час., после чего содержание карбоксильных групп почти не изменяется. При высоких концентрациях йодной кислоты (9 и 14 г/л) и длительности процесса 6 час. образуется вначале сравнительно небольшое количество карбоксильных групп. С увеличением длительности процесса выше 6 час. содержание карбоксильных групп значительно повышается (для концентрации окислителя 9 г/л — до 10 час., а для концентрации окислителя 14 г/л — до 24 час.). Дальнейшее повышение времени окисления не приводит к существенным изменениям в содержании карбоксильных групп.

Чтобы установить, какая часть полученных карбоксильных групп образовалась вследствие окисления первичных и какая часть вследствие окисления вторичных гидроксильных групп, т. е. происходит ли избирательное окисляющее действие йодной кислоты на целлюлозу, было определено содержание уроновых карбоксильных групп в полученных оксицеллюлозных продуктах, а также отношение между общим содержанием карбоксильных групп и содержанием уроновых карбоксильных групп.

Как видно из рис. 5, преимущественное окисление первичных гидроксильных групп до карбоксильных наблюдается при низких концентрациях

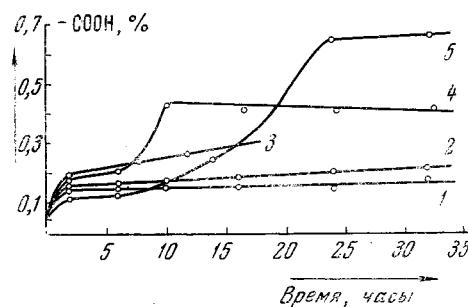


Рис. 4. Зависимость количества карбоксильных групп от длительности процесса окисления и концентрации йодной кислоты (в г/л):

1 — 1; 2 — 3; 3 — 6; 4 — 9; 5 — 16

йодной кислоты (до 3 г/л) для всех периодов времени. При более высоких концентрациях окислителя с увеличением длительности процесса начинает повышаться и окисление вторичных гидроксильных групп до карбоксильных, которое, однако, выравнивается со степенью окисления первичных

групп и превышает его только при самой высокой длительности окисления (16 час.) и при высоких концентрациях окислителя (выше 11 г/л).

Следовательно, при окислении целлюлозы йодной кислотой образуется некоторое количество карбоксильных групп вследствие окисления как первичных, так и вторичных гидроксильных групп. При этом, в то время как при небольших периодах времени (до 6 час.), особенно при высоких концентрациях окислителя, эти карбоксильные группы образуются вследствие преимущественного окисления первичных гидроксильных групп, при длительных периодах времени и высоких концентрациях окислителя они образуются вследствие окисления альдегидных групп, по-

Рис. 5. Зависимость соотношения между общим содержанием COOH ($\text{COOH}_{\text{общ}}$) и содержанием уроновых COOH ($\text{COOH}_{\text{урн}}$) от концентрации HJO_4 и длительности процесса окисления (часы):

1 — 2; 2 — 6; 3 — 10; 4 — 16

лученных при окислении вторичных гидроксильных группоконцентрациях окислителя — до 3 г/л, для всех периодов времени окисления, образование карбоксильных групп является следствием преимущественного окисления первичных гидроксильных групп.

При окислении целлюлозы йодной кислотой менее всего увеличивается количество кетогрупп. При концентрации окислителя 14 г/л и длительности 16 час. они достигают максимального значения — 0,62%.

Как видно из рис. 6, с увеличением длительности окисления до 16 час. содержание кетогрупп повышается, после чего начинает уменьшаться. Причиной этого уменьшения, вероятно, является сильная деструкция целлюлозы выше указанного времени окисления и переход наиболее сильно окисленных продуктов в раствор. Возможно также и дополнительное окисление некоторой части кетогрупп до карбоксильных. Интенсивность окисляющего воздействия йодной кислоты на целлюлозу особенно хорошо характеризуется степенью окисления целлюлозы.

Как видно из рис. 7, для всех периодов времени степень окисления повышается с повышением концентрации йодной кислоты, причем наибольшее окисление соответствует концентрации йодной кислоты — 6 г/л. Почти для всех концентраций йодной кислоты максимальное увеличение степени окисления соответствует 16 час. Понижение степени окисления после

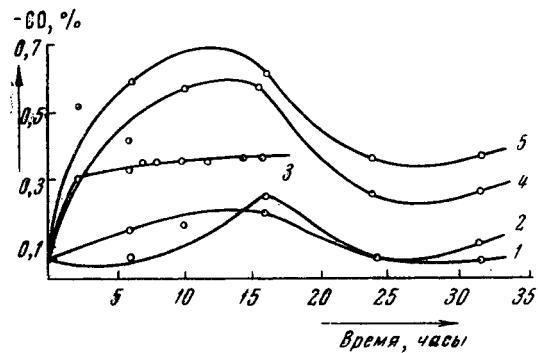
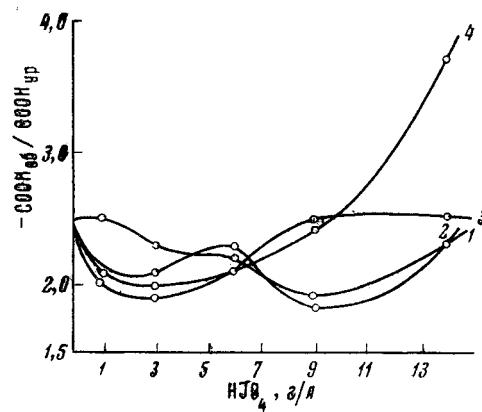


Рис. 6. Зависимость количества кетогрупп от длительности процесса окисления и концентрации йодной кислоты (г/л):

1 — 1; 2 — 3; 3 — 6; 4 — 9; 5 — 16

16 час. является, по-видимому, следствием уменьшения количества окислителя и частичной деструкции целлюлозы, в результате чего продукты окисления, содержащие большое количество функциональных групп, переходят в раствор.

Полученные экспериментальные данные показывают, что максимальной степени окисления соответствует концентрация йодной кислоты 6 г/л и длительность процесса 10 час. Особенно интересным в целях установления избирательного характера окисления целлюлозы йодной кислотой является определение соотношения между количеством альдегидных групп и общей степенью окисления. Это соотношение показывает, какая часть кислоты израсходована на образование альдегидных групп. Как видно из рис. 8, во всех случаях это отношение выше 0,5. Это доказывает, что для всех исследованных условий окисления целлюлозы йодной кислотой имеет место окисление гидроксильных групп преимущественно до альдегидных.

Сравнивая кривые на рис. 8, легко заметить, что при более низких концентрациях окислителя до 6 г/л изменение в содержании альдегидных групп подобно изменению степени окисления.

Однако при высоких концентрациях йодной кислоты количество альдегидных групп продолжает расти незначительно, даже в пределах от 16 до 24 час., а затем соотношение вообще не изменяется с увеличением времени.

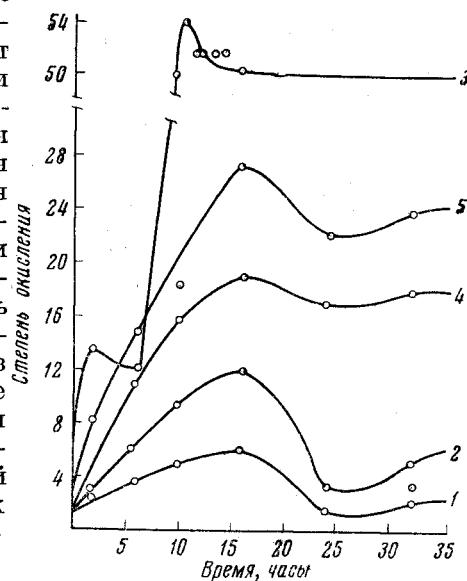


Рис. 7. Зависимость степени окисления целлюлозы от длительности процесса и концентрации йодной кислоты (г/л):

1 — 1; 2 — 3; 3 — 6; 4 — 9; 5 — 16

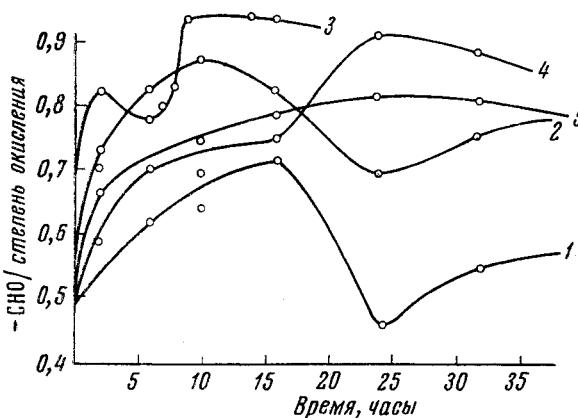


Рис. 8. Зависимость отношения количества альдегидных групп к степени окисления от длительности процесса и концентрации йодной кислоты (г/л):

1 — 1; 2 — 3; 3 — 6; 4 — 9; 5 — 16

окисления. Причиной этого является израсходование окислителя и переход в раствор низкомолекулярных, сильно деструктированных продуктов окисления, содержащих большое количество функциональных групп.

Следовательно, наибольшее избирательное окисление гидроксильных групп до альдегидных имеет место при длительности процесса 10–16 час. и концентрации йодной кислоты 6 г/л.

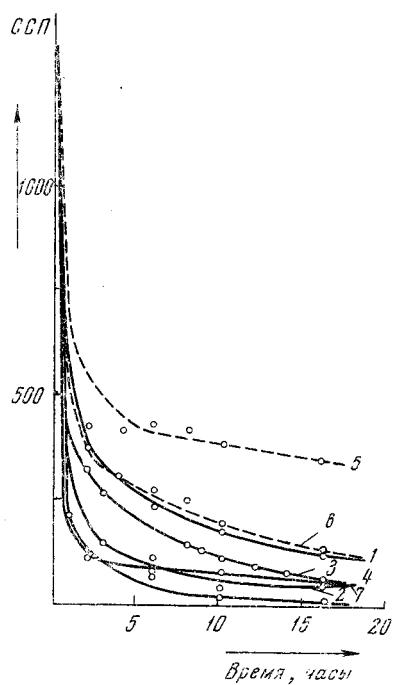


Рис. 9. Зависимость ССП от времени окисления и концентрации йодной кислоты (г/л):

1 — 1; 2 — 3; 3 — 6; 4 — 9; 5 — 4; 6 — 5;
7 — 14

Как видно из рис. 9, для последних были получены более высокие значения ССП, чем при использовании медно-аммиачных растворов. Проведенные исследования, однако, показали, что и здесь в сильно щелочной среде также происходит некоторая деструкция оксицеллюлозы.

Выводы

1. Окисление целлюлозы йодной кислотой ведет преимущественно к образованию альдегидных групп при всех исследованных концентрациях кислоты.

Максимальное накопление альдегидных групп вследствие преимущественного окисления гидроксильных групп до альдегидных получается при концентрации окислителя 6 г/л за 10 час. окисления.

2. Полученные предварительные результаты в отношении избирательного характера окисления показывают, что в одинаковой степени окисляются как первичные, так и вторичные гидроксильные группы.

3. Наряду с образованием альдегидных групп вследствие окисления как первичных, так и вторичных гидроксильных групп, образуется и некоторое количество карбоксильных групп. При низких концентрациях йодной кислоты (до 3 г/л) при всех исследуемых периодах времени преимущественно происходит окисление первичных гидроксильных групп до карбоксильных, при высоких концентрациях окислителя этот характер окисления сохраняется только для небольших периодов времени; при больших же периодах образование карбоксильных групп является большей частью следствием дополнительного окисления альдегидных групп, полученных при окислении

Известно, что деструкция полученных при окислении оксицеллюлозных продуктов характеризуется средней степенью полимеризации, которая, как видно из рис. 9, значительно понижается уже при низких концентрациях окислителя в растворе и небольших временах окисления, причем это понижение тем больше, чем выше концентрация окислителя и время окисления. Но в данном случае полученные значения отвечают не средней степени полимеризации оксицеллюлозных продуктов после их окисления йодной кислотой, а продуктам после обработки оксицеллюлозы медно-аммиачными растворами, в которых производилось определение средней степени полимеризации (ССП). Как известно [13], при этих условиях оксицеллюлозные продукты, содержащие альдегидные группы, в зависимости от их количества деструктируются более или менее значительно. По этой причине полученные значения ССП не могут правильно характеризовать продукт, а только показывают направления таких изменений в оксицеллюлозах. Для более правильной характеристики ССП полученных продуктов был использован EWNN — метод.

вторичных гидроксильных групп. Образуется и небольшое количество кетогрупп при окислении вторичных гидроксильных групп.

Химико-технологический институт
г. София

Поступила в редакцию
2 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Clibbens, J. Text. Inst. Proc. and Abstrs, 45, 173, 1954.
2. T. P. Nevell, J. Text. Inst. Proc. and Abstrs, 48, 484, 1957.
3. E. L. Jackson, C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2049, 1937; 60, 989, 1938.
4. G. F. Davidson, J. Text. Inst. Proc. and Abstrs, 32, 109, 1941.
5. G. F. Davidson, J. Text. Inst., Proc. and Abstrs, 31, 81, 1940.
6. З. А. Роговина, А. Г. Ящунская, Н. Н. Шорыгина, Ж. прикл. химии, 22, 865, 1949.
7. Н. И. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз, 1959.
8. K. Wilson. Svensk. Papperstidn, 51, 45, 1948.
9. А. С. Салова, Ж. аналит. химии, 66, 354, 1949.
10. U. Ströle, Makromolek. Chem., 1, 20, 1956.
11. Т. С. Николаева, Е. М. Могилевский, Текст. пром-сть, 1958, 79.
12. U. Ströle, Das Papier, 11, 457, 1957.
13. H. Doering, Das Papier, 8, 383, 1954.
14. W. Jeums, H. Bergman. Das Papier, 11, 1957, 1088, 1958.
15. P. Karriger, Lehrbuch der organ. Chemie, 1959, p. 203.
16. З. А. Роговина, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, 11—28, 61—68, 99—103.

FUNCTIONAL CHANGES AT CELLULOSE OXIDATION WITH PERIODIC ACID

K. D. Dimov, V. N. Laleva

Summary

At study functional changes at cellulose oxidation with periodic acid it have been found optimum conditions of preparation of the product with high content of aldehyde groups. At all studied concentrations the reaction proceeds mainly through oxidation of hydroxile groups to aldehyde ones being the highest for concentration of periodic acid 6 g/l for 10—16 hours. Side by side with aldehyde groups rising of some carboxyl groups formed from primary and secondary hydroxyl groups and of some ketogroups from secondary hydroxyl groups occurs.