การศึกษาเกี่ยวกับรีแอคทิวิตี้ของโซเดียมอิออนในปฏิกริยาอีเธอริฟิเคชั่นของเซลลูโลส

นางสาว วลัยพรรณ หาญสวัสดิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกวิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ.2518

A STUDY OF THE REACTIVITY OF SODIUM IONS IN ETHERIFICATION REACTION OF CELLULOSE

Miss Walaipan Hansawata

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1975

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

Kirid Pochanabun

Dean of the Graduate School

Thesis Co mittee

Salag Dhabanandana Chairman

Chamlong Hayodom

Sunt Tiachakumpuch

Thesis Supervisor Dr. Anamai Singhabhandhu

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาเกี่ยวกับรีแอคทิวิตี้ของโซเดียมอิออน ในปฏิกริยาอีเธอริฟิเคชั่นของเซลลูโลส

ชื่อ นางสาว วลัยพรรณ หาญสวัสดิ์

แผนกวิชา เคมี

ปีการศึกษา 2518

บทคัดย่อ

การศึกษาเกี่ยวกับรีแอคทิวิตี้ของโซเดียมอิออน ในขบวนการอีเธอริฟิเคชั่นของเซลลูโลส ได้ทำการศึกษาทดลองภายใต้สภาวะต่างๆกัน สารที่ใช้ในการทำให้เกิดอีเธอริฟิเคชั่น (etherifying agent) คือโซเดียมคลอโรอะซีเตต (sodium chloroacetate) ซึ่งเตรียมได้ใหม่ๆจากปฏิกริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) และกรดโมโนคลอโรอะซิติค(mono chloroacetic acid) การศึกษานี้ได้ทำการทดลองโดยใช้แฟคเตอร์ต่างๆ เช่น อุณหภูมิ เวลา และรีแอคชั่นมีเดียเป็นต้น เป็นองค์ประกอบในการพิจารณา เกี่ยวกับขอบเขต (extent) ของรีแอคทิวิตี้ของโซเดียมอิออน

การทดลองได้ปฏิบัติการที่อุณหภูมิ 26 ± 2 และที่ 44 ± 2 องศาเซลเซียส (degree Celcius) เวลา 1, 3, 5 และ 7 วัน และใช้รีแอคชั่นมีเดียชนิดต่างๆ ตัวอย่างเช่น เบนซีน (benzene), โทลูอีน (toluene), นอร์มอล-เฮกเซน (n-hexane), ไซโคลเฮกเซน (cyclohexane), เมทธิล เอทธิล คีโตน (methyl ethyl ketone), อะซีโตน (acetone), ไอโซ-โปรปิลแอลกอฮอล์ (iso-propyl alcohol), นอร์มอล-โปรปิล แอลกอฮอล์ (n-propyl alcohol) และ เอทธิล แอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) หลังจากปฏิกริยาเคมีเกิดขึ้นในช่วงเวลาต่างๆกันดังกล่าวแล้ว นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปหาปริมาณของการแทนที่ (Degree of substitution, D.S.) และการพิจารณาขอบเขตของรีแอคทิวิตี้ของโซเดียมอิออนในสภาวะหนึ่งๆ พิจารณาจากค่าดีกรีของการแทนที่ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในวันแรก เป็นเกณฑ์ตัดสิน ส่วนค่าของดีกรีของการแทนที่ในช่วงเวลาอื่นๆ (3, 5 และ 7 วัน) นั้น จะใช้เป็นเครื่องชี้บ่งให้ทราบถึงความสามารถในการส่งเสริมให้เกิดอีเธอริฟิเคชั่นในเซลลูโลส

จากการศึกษาทดลองพบว่าอุณหภูมิ เวลา และลักษณะประจำตัวของรีแอคชั่นมีเดียและของเซลลูโลส เป็นสิ่งที่ทำให้เกิดความแตกต่างเกี่ยวกับขอบเขตของรีแอคทิวิตี้ของโซเดียมอิออนในสภาวะหนึ่งๆ ที่ได้ทำการศึกษาทดลองนี้ จากการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการศึกษาทดลองนี้พบว่าเมื่อใช้ เมทธิล เอทธิล คีโตน เป็นรีแอคชั่นมีเดียม จะให้ผลเป็นที่พอใจ และอาจกล่าวได้ว่า เมทธิล เอทธิล คีโตน เป็นรีแอคชั่นมีเดียมที่ดีซึ่งช่วยให้โซเดียมอิออนมีรีแอคทิวิตี้สูง นอกจากนี้ยังเป็นตัวที่ช่วยส่งเสริม ให้เกิดอีเธอริฟิเคชั่นของเซลลูโลสดีด้วย

Thesis Title A Study of the Reactivity of Sodium Ions in Etherification Reaction of Cellulose

Name Miss Walaipan Hansawata

Department Chemistry

Academic Year 1975

Abstract

The reactivity of sodium ions in etherification reaction of cellulose was studied and the experiments were conducted under various reaction conditions. Sodium chloroacetate immediately obtained from the reaction of sodium hydroxide and monochloroacetic acid, was used as etherifying agent. The extent of the reactivity of sodium ions was studied at various temperatures, reaction times and reaction media.

In this work, the laboratory experiments were conducted at $26 \pm 2^{o}C$ and at $44 \pm 2^{o}C$ for 1, 3, 5 and 7 days and by using non-polar (benzene, toluene, n-hexane and cyclohexane) and polar organic solvents (methyl ethyl ketone, acetone, iso-propyl alcohol, n-propyl alcohol and ethyl alcohol) as reaction media. The degrees of substitution (D.S.'s) of etherification products after 1, 3, 5 and 7 days were determined. The D.S.'s of the first day were used as reference for considering the extent of the reactivity of sodium ions whereas those of third, fifth and seventh days as indicators of the inducing tendency or promotion

for further etherification of cellulose.

From this experiment, the extent of the reactivity of sodium ions was found to be affected by temperature, reaction time and by the nature of reaction media and of cellulose. By comparison, the most satisfactory result was obtained by using methyl ethyl ketone as a reaction medium. Methyl ethyl ketone is, thus, considered as an excellent reaction medium with high reactivity of sodium ions and with the preferred promotion for further etherification under the reaction conditions of this investigation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The writer wishes to express her sincere gratitude to her adviser - Dr. Anamai Singhabhandhu, and to her thesis committee- Dr. Sunt Techakumpuch and Assistant Professor Manida Hayodom for their guidance and encouragement through out the course of this work. Gratitude is also extended to Dr. Praprit Na Nagara, Dr. Charoen Vashrangsi and staffs of the Department of Science, Ministry of Industry for their cooperation related to scientific instruments needed for conducting the experiment.

She is indepted to The National Research Council of Thailand for granting her financial assistance which partially supported the expense of this work.

CONTENTS

PAGE

Abstract (Thai) iv

Abstract (English) vi

List of Tables x

List of Figures xi

CHAPTER

1. INTRODUCTION 1

2. THEORY 3

3. EXPERIMENTS 9

3.1 Reaction-media 9

3.2 Experimental Procedure 10

3.3 Reactivity of Sodium Ions in the System 11

4. RESULTS AND DISCUSSION 13

4.1 At 26 ± 2°C 13

4.1.1 Non-polar organic solvents as reaction media 13

4.1.2 Polar organic solvents as reaction media .. 20

4.2 At 44 ± 2°C 28

4.2.1 Non-polar organic solvents as reaction media 28

4.2.2 Polar organic solvents as reaction media .. 35

4.3 Non-polar Organic Solvents vs. Polar Organic Solvents 43

4.3.1 Non-polar reaction media 43

4.3.2 Polar reaction media 50

4.4 Maximum D.S. of the Products Obtained at 44 ± 2°C with Etherification in Methyl Ethyl Ketone 58

5. CONCLUSION 63

REFERENCES 66

VITA 67

LIST OF TABLES

Table PAGE

1. D.S.'s of the products obtained from experiment using non-polar organic solvents as reaction media and various reaction times at 26 ± 2°C 14
2. D.S.'s of the products obtained from experiment using polar organic solvents as reaction media and various reaction times at 26 ± 2°C 21
3. D.S.'s of the products obtained from experiment using non-polar organic solvents as reaction media and various reaction times at 44 ± 2°C 29
4. D.S.'s of the products obtained from experiment using polar organic solvents as reaction media and various reaction times at 44 ± 2°C 36
5. Comparison of D.S.'s of the products obtained at 26 ± 2°C and at 44 ± 2°C for non-polar organic solvents as reaction media 45
6. Comparison of D.S.'s of the products obtained at 26 ± 2°C and at 44 ± 2°C for polar organic solvents as reaction media .. 52
7. D.S.'s of the products obtained from new treated pulp by using methyl ethyl ketone as reaction medium and etherification at 26 ± 2°C 59
8. D.S.'s of the products obtained from new treated pulp by using methyl ethylketone as reaction medium and etherification at 44 ± 2°C 61
9. List of etherification products with D.S. higher than 0.7 ..64

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

1. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 26 ± 2°C ; BENZENE AS REACTION MEDIUM) 15
2. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 26 ± 2°C ; TOLUENE AS REACTION MEDIUM) 16
3. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 26 ± 2°C ; CYCLOHEXANE AS REACTION MEDIUM) 17
4. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 26 ± 2°C ; n-HEXANE AS REACTION MEDIUM) 18
5. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED BY USING NON-POLAR SOLVENTS AS REACTION MEDIA, ETHERIFICATION AT 26 ± 2°C 19
6. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 26 ± 2°C ; METHYL ETHYL KETONE AS REACTION MEDIUM) 22
7. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 26 ± 2°C ; ACETONE AS REACTION MEDIUM) 23
8. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 26 ± 2°C ; iso-PROPYL ALCOHOL AS REACTION MEDIUM) 24
9. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 26 ± 2°C ;n-PROPYL ALCOHOL AS REACTION MEDIUM) 25
10. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 26 ± 2°C ; ETHYL ALCOHOL AS REACTION MEDIUM) 26
11. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED BY USING POLAR SOLVENTS AS REACTION MEDIA, ETHERIFICATION AT 26 ± 2°C 27
12. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 44 ± 2°C ; BENZENE AS REACTION MEDIUM)..... 30

13. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 44 ± 2°C ; TOLUENE AS REACTION MEDIUM) 31

14. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 44 ± 2°C ; CYCLOHEXANE AS REACTION MEDIUM) 32

15. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 44 ± 2°C ; n-HEXANE AS REACTION MEDIUM) 33

16. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED BY USING NON-POLAR SOLVENTS AS REACTION MEDIA, ETHERIFICATION AT 44 ± 2°C 34

17. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 44 ± 2°C ; METHYL ETHYL KETONE AS REACTION MEDIUM) 37

18. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 44 ± 2°C ; ACETONE AS REACTION MEDIUM) 38

19. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 44 ± 2°C ; iso-PROPYL ALCOHOL AS REACTION MEDIUM) 39

20. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 44 ± 2°C ; n-PROPYL ALCOHOL AS REACTION MEDIUM) 40

21. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 44 ± 2°C ; ETHYL ALCOHOL AS REACTION MEDIUM) 41

22. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED BY USING POLAR SOLVENTS AS REACTION MEDIA, ETHERIFICATION AT 44 ± 2°C 42

23. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED AT 26 ± 2°C AND AT 44 ± 2°C (BENZENE AS REACTION MEDIUM) 46

24. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED AT 26 ± 2°C AND AT 44 ± 2°C (TOLUENE AS REACTION MEDIUM) 47

25. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED AT 26 ± 2°C AND AT 44 ± 2°C (CYCLOHEXANE AS REACTION MEDIUM) 48

26. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED AT 26 ± 2°C AND AT 44 ± 2°C (n-HEXANE AS REACTION MEDIUM) 49

27. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED AT 26 ± 2°C AND AT 44 ± 2°C (METHYL ETHYL KETONE AS REACTION MEDIUM).. 53

28. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED AT 26 ± 2°C AND AT 44 ± 2°C (ACETONE AS REACTION MEDIUM) 54

29. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED AT 26 ± 2°C AND AT 44 ± 2°C (iso-PROPYL ALCOHOL AS REACTION MEDIUM) .. 55

30. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED AT 26 ± 2°C AND AT 44 ± 2°C (n-PROPYL ALCOHOL AS REACTION MEDIUM) 56

31. COMPARISON OF D.S.'s OF THE PRODUCTS OBTAINED AT 26 ± 2°C AND AT 44 ± 2°C (ETHYL ALCOHOL AS REACTION MEDIUM) 57

32. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 26 ± 2°C , FOR THE PRODUCTS OBTAINED FROM THE TWO BATCHES USING METHYL ETHYL KETONE AS REACTION MEDIUM) 60

33. D.S. VERSUS ETHERIFICATION TIME (AT 44 ± 2°C , FOR THE PRODUCTS OBTAINED FROM THE TWO BATCHES USING METHYL ETHYL KETONE AS REACTION MEDIUM) 62