

В. С. АНТОНОВА, И. И. ОСОВСКАЯ

**ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МОДИФИКАЦИИ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ**

Методические указания

**Санкт-Петербург
2021**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»**
Высшая школа технологии и энергетики
Кафедра физической и коллоидной химии

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Методические указания для студентов всех форм обучения
по направлению подготовки
18.03.01 – Химическая технология

Составители:
В. С. Антонова
И. И. Осовская

Санкт-Петербург
2021

Утверждено
на заседании кафедры ФиКХ
15.12.2020 г., протокол № 5

Рецензент А. Н. Евдокимов

Данные методические указания соответствуют рабочей программе дисциплины «Основные принципы модификации целлюлозы для химической переработки» и содержат описание лабораторных работ по разделам курса, раскрывающие основные понятия модификации целлюлозы.

Методические указания предназначены для бакалавров всех форм обучения направления 18.03.01 «Химическая технология».

Утверждено Редакционно-издательским советом университета в качестве
методических материалов

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 16.10.2021 г. Рег.№ 80/21

Высшая школа технологии и энергетики СПб ГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа № 1	4
Лабораторная работа № 2	5
Лабораторная работа № 3	7
Лабораторная работа № 4	8
Лабораторная работа № 5	9
Лабораторная работа № 6	11
Лабораторная работа № 7	13
Лабораторная работа № 8	15
Лабораторная работа № 9	17
Лабораторная работа № 10	19
Лабораторная работа № 11	20
Лабораторная работа № 12	20
Лабораторная работа № 13	21
Лабораторная работа № 14	22

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Метод основан на обработке водными растворами гидроксида натрия различной концентрации и определении не растворившегося осадка после промывки и высушивания.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- раствор гидроксида натрия (5 %, 10 %);
- раствор уксусной кислоты (10 %);
- дистиллированная вода;
- метилоранж.

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- стеклянные стаканчики;
- стеклянные палочки;
- бюксы;
- фильтр Шотта;
- вакуум-насос;
- сушильный шкаф.

Ход работы. Взвешивают навеску целлюлозы на весах, помещают ее в реакционный стаканчик. Туда же вносят 50 см³ водного раствора NaOH заданной концентрации и оставляют на 40 мин. при комнатной температуре. В течение этого времени массу периодически перемешивают стеклянной палочкой. По истечении 40 мин. целлюлозную массу осторожно переносят на фильтр Шотта, равномерно распределяют на стеклянной пористой пластинке и отсасывают фильтрат в отсосную колбу. Остаток на фильтре промывают 10 % раствором уксусной кислотой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Каждую новую порцию промывной жидкости прибавляют лишь после полного отсоса предыдущей порции. По окончании промывки фильтрование продолжают до исчезновения капель на кончике воронки при уплотнении палочкой. Промывной остаток переносят в предварительно взвешенный бюкс и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 3 часов до постоянной массы. По окончании сушки бюкс помещают в эксикатор, охлаждают и взвешивают.

Измеренные показатели растворимости целлюлозы в водных растворах гидроксида натрия записывают в таблицу 1.

Таблица 1 – Определение растворимости целлюлозы в водных растворах гидроксида натрия

Образец	Масса стакана, г	Масса стакана с воздушно-сухой целлюлозой, г	Масса воздушно-сухой целлюлозы, г	Влажность в. с. ц., %	Масса абсолютно-сухой целлюлозы до опыта, г	Масса абсолютно-сухого бюкса, г	Масса бюкса с абсолютно-сухой целлюлозой, г	Масса абсолютно-сухой целлюлозы, г	Растворимость в щелочи, %

Растворимость рассчитывают по формуле (1):

$$a = \frac{(m \cdot K_{\text{сyx}}) - m_1}{(m \cdot K_{\text{сyx}})}, \quad (1)$$

где m – масса воздушно-сухой целлюлозы, г; m_1 – масса абсолютно сухой целлюлозы, г; $K_{\text{сyx}}$ – коэффициент сухости исследуемой целлюлозы.

Коэффициент сухости рассчитывают по формуле (2):

$$K_{\text{сyx}} = \frac{100 - W}{100}, \quad (2)$$

где W – влажность целлюлозы.

Лабораторная работа № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ α -ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Метод основан на обработке целлюлозы 17,5 % раствором гидроксида натрия и гравиметрическом определении не растворившегося остатка после промывки и высушивания.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- раствор гидроксида натрия (17,5 %);
- раствор гидроксида натрия (10 %);
- раствор уксусной кислоты (10 %);
- дистиллированная вода;
- метилоранж.

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- стеклянные стаканчики;
- стеклянные палочки;

- часовое стекло;
- бюксы;
- фильтр Шотта;
- вакуум-насос;
- сушильный шкаф.

Ход работы. Взвешивают навеску воздушно-сухой целлюлозы на весах, помещают ее в лабораторный стакан и заливают 50 мл 17,5 % раствора NaOH. Раствор гидроксида натрия приливают порциями: вначале приливают 20 мл и осторожно в течение 2 – 3 мин. размешивают целлюлозу стеклянной палочкой. Затем добавляют остальную часть раствора (30 мл) и равномерно и осторожно размешивают в течение 1 мин. Стакан со смесью покрывают часовым стеклом и оставляют на 45 мин., считая с начала обработки целлюлозы щелочью. По истечении этого времени массу осторожно переносят на фильтр Шотта, равномерно распределяют на стеклянной пористой пластинке и отсасывают фильтрат в отсосную колбу. Остаток на фильтре промывают сначала 10 % раствором NaOH, затем 10 % раствором уксусной кислоты и дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Каждую новую порцию промывной жидкости прибавляют лишь после полного отсоса предыдущей порции. По окончании промывки фильтрование продолжают до исчезновения капель на кончике воронки при уплотнении палочкой. Промывной остаток (α -целлюлозу) переносят в предварительно взвешенный бюкс и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 3 часов до постоянной массы. По окончании сушки бюкс помещают в эксикатор, охлаждают и взвешивают.

Полученные результаты записывают в таблицу 2.

Таблица 2 – Определение массовой доли α -целлюлозы в целлюлозе

Образец	Масса стакана, г	Масса стакана с воздушно-сухой целлюлозой, г	Масса воздушно-сухой целлюлозы, г	Влажность в. с. Ц., %	Масса абсолютно-сухой целлюлозы до опыта, г	Масса абсолютно-сухого бюкса, г	Масса бюкса с абсолютно-сухой целлюлозой, г	Масса абсолютно-сухой целлюлозы, г	Доля α -целлюлозы, %

Массовую долю α -целлюлозы, % к абсолютно сухой целлюлозе, вычисляют по формуле (3).

$$X_{\alpha} = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100, \quad (3)$$

где m – масса пустого бюкса, г; m_1 – масса бюкса с высушенной α -целлюлозой, г; g – масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Метод основан на обработке целлюлозы водными растворами серной кислоты различной концентрации и определении не растворившегося осадка после промывки и высушивания.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- водный раствор серной кислоты различной концентрации;
- дистиллированная вода;
- метилоранж.

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- стеклянные стаканчики;
- стеклянные палочки;
- бюксы;
- фильтр Шотта;
- вакуум-насос;
- сушильный шкаф.

Ход работы. На весах взвешивают навеску воздушно-сухой целлюлозы и помещают в реакционный стакан. В стакан добавляют определенное количество водного раствора серной кислоты (модуль 1:40) и оставляют на 30 мин. при комнатной температуре. В течение этого времени необходимо перемешивать массу стеклянной палочкой. По истечении заданного времени целлюлозу отделяют от раствора кислоты с помощью фильтра Шотта, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Каждую новую порцию промывной жидкости прибавляют лишь после полного отсоса предыдущей порции. Затем отжимают с помощью вакуум-насоса. Далее целлюлозу с фильтра количественно переносят стеклянной палочкой в предварительно взвешенный бюкс и сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 3 часов до постоянной массы. По окончании сушки бюкс помещают в эксикатор, охлаждают и взвешивают.

Полученные результаты записывают в таблицу 3.

Таблица 3 – Определение растворимости целлюлозы в водных растворах серной кислоты различной концентрации

Образец	Масса стакана, г	Масса стакана с воздушно-сухой целлюлозой, г	Масса воздушно-сухой целлюлозы, г	Влажность в .сц., %	Масса абсолютно-сухой целлюлозы до опыта, г	Масса абсолютно-сухого бюкса, г	Масса бюкса с абсолютно-сухой целлюлозой, г	Масса абсолютно-сухой целлюлозы, г	Растворимость в кислоте, %

Растворимость (%) рассчитывают по формуле (4):

$$P = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100, \quad (4)$$

где m – масса абсолютно сухой целлюлозы до обработки кислотой, г; m_1 – масса абсолютно сухой целлюлозы после обработки кислотой, г. Массу абсолютно сухой целлюлозы (г) рассчитывают по формуле (5):

$$m = m_{исх} \cdot K_{сух}, \quad (5)$$

Где $m_{исх}$ – масса воздушно-сухой целлюлозы до обработки кислотой, г.

Лабораторная работа № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СМОЛ И ЖИРОВ

Сущность метода определения смол и жиров в целлюлозе заключается в многократном экстрагировании волокнистого полуфабриката органическими растворителями с последующей отгонкой растворителя, сушкой и взвешиванием.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- дихлорметан;
- обессмоленная вата.

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- насадка для экстрагирования;
- круглодонная колба;

- холодильник;
- экстрактор;
- плоскодонная колба;
- электрическая плитка;
- сушильный шкаф.

Ход работы. Навеску воздушно-сухой целлюлозы, предварительно взвешенную на весах, помещают в насадку для экстрагирования. В сифонную трубку насадки предварительно вводят небольшое количество обессмоленной ваты, смоченной дихлорметаном. При этом уровень навески целлюлозы должен быть на 1 – 2 см ниже уровня сифонной трубки. В предварительно высушенную и взвешенную до постоянной массы колбу аппарата наливают дихлорметан в количестве, в 1,5 раза превышающем объем насадки. Соединяют насадку с холодильником и колбой, ставят аппарат на электрическую плитку. Перед включением электрообогрева пускают в холодильник воду со скоростью, обеспечивающей полную конденсацию паров растворителя. Экстрагирование проводят в течение 3 часов (за это время должно произойти примерно 24 перелива). По окончании экстрагирования отгоняют через экстрактор чистый растворитель до тех пор, пока не останется 5 – 7 см³ экстракта. Колбу с экстрактом сушат в сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С в течение 3 – 4 часов с последующим доведением до постоянной массы. Экстрагированную целлюлозу используют для определения лигнина прямым методом.

Массовую долю смол и жиров, %, вычисляют по формуле (6).

$$\mathcal{E} = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100, \quad (6)$$

где m – масса сухой колбы, г; m_1 – масса колбы с экстрактом после сушки, г; g – масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА ПРЯМЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на гидролизе небеленой целлюлозы смесью концентрированной соляной и 72 % серной кислот; в беленых целлюлозах остаточный лигнин определяют с применением 86 % серной кислоты.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- концентрированная соляная кислота;
- раствор серной кислоты (72 %, 86 %);
- дистиллированная вода;
- метилоранж.

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- колба с притертой пробкой вместимостью 500 см³;
- стеклянный стакан вместимостью 500 см³;
- цилиндр;
- стеклянная палочка;
- бюкс;
- водяная баня;
- фильтры бумажные;
- электрическая плитка;
- фильтр Шотта;
- сушильный шкаф.

Ход работы для небеленой целлюлозы. Взвешивают навеску обессмоленной воздушно-сухой целлюлозы на весах и помещают ее в колбу с притертой пробкой. В колбу с навеской целлюлозы заливают 10 см³ соляной кислоты и ставят на 30 мин. на водяную баню (30 ± 0,5) °С, периодически встряхивая в течение 1 мин. через каждые 5 – 6 мин во избежание образования комков. Затем содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и приливают 90 см³ 72 % серной кислоты. Смесь выдерживают в течение 1,5 ч при температуре (20 ± 2) °С, встряхивая через 10 – 15 мин. По истечении этого времени содержимое колбы разбавляют 150 см³ дистиллированной воды. Полученную смесь доводят до кипения и кипятят в течение 1,5 – 2 мин. Затем содержимое колбы охлаждают и фильтруют (желательно на следующий день для укрупнения частиц и облегчения фильтрования). Раствор с осадком лигнина фильтруют через два предварительно взвешенных бумажных фильтра, сложенных вместе. Осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой до полного удаления кислоты (реакция по метилоранжу). Фильтры с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре (105 ± 2) °С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю кислотонерастворимого лигнина, % к абсолютно сухой необессмоленной целлюлозе, рассчитывают по формуле (7):

$$L = \frac{m}{g} \cdot K_3 \cdot 100, \quad (7)$$

где m – масса лигнина после высушивания, г; g – масса абсолютно-сухой обессмоленной целлюлозы, г; K_3 – коэффициент экстрагирования.

Коэффициент экстрагирования рассчитывают по формуле (8):

$$K_3 = \frac{100 - \mathcal{E}}{100}. \quad (8)$$

Ход работы для беленой целлюлозы. Из предварительно обессмоленной воздушно-сухой целлюлозы берут навеску, предварительно взвешенную на весах, и помещают в стакан вместимостью 500 см³. Целлюлозу смачивают 10 см³ дистиллированной воды и через 10 мин. охлаждают в бане с проточной холодной водопроводной водой. К содержимому стакана приливают мерным цилиндром 25 см³ 86 % серной кислоты. Во избежание деструкции целлюлозы кислоту

добавляют небольшими порциями, тщательно перемешивая стеклянной палочкой и не допуская разогрева. Затем стакан выдерживают на водяной бане в течение 4 ч при температуре 18 – 22 °С, периодически перемешивая его содержимое. По окончании растворения целлюлозы в стакан вливают при помешивании 250 см³ дистиллированной воды, смесь доводят до кипения на электроплитке с асбестовой сеткой и кипятят в течение 5 мин. После этого стакан помещают в кипящую водяную баню на 1 ч, а затем – в баню с холодной водой на 15 мин. Раствор с осадком фильтруют через предварительно высушенный до постоянной массы стеклянный фильтр. Осадок промывают дистиллированной водой до исчезновения следов кислоты (по метилоранжу) и переносят в предварительно взвешенный бюкс. Бюкс с осадком сушат до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю кислотонерастворимого лигнина L , % к абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по формуле (9):

$$L = K_9 \cdot 100 \cdot \frac{m_1 - m}{g}, \quad (9)$$

где m_1 – масса бюкса с лигнином после сушки, г; m – масса бюкса, г; g – масса навески воздушно-сухой обессмоленной целлюлозы, г.

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ КОСВЕННЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на определении жесткости целлюлозы по перманганатному числу.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- дистиллированная вода;
- раствор перманганата калия (0,1 Н);
- раствор серной кислоты (4 Н);
- раствор йодида калия (1 Н);
- раствор тиосульфата натрия (0,2 Н);
- раствор крахмала (0,5 %).

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- лабораторные стаканы;
- цилиндр;
- секундомер;
- термометр;
- мешалка;
- бюретка.

Ход работы. Предварительно взвешенную навеску целлюлозы помещают в стакан вместимостью 1000 см³, добавляют 370 см³ дистиллированной воды и перемешивают с помощью мешалки до исчезновения комков. Затем, не прерывая перемешивания массы, приливают к ней смесь, состоящую из 50 см³ KMnO₄ и 50 см³ раствора H₂SO₄. Одновременно с этим включают секундомер. стакан из-под смеси ополаскивают 30 см³ дистиллированной водой, которую также вливают в реакционный стакан, после чего объем жидкости в последнем должен составить 500 см³. Через 5 мин. после приливания смеси измеряют температуру содержимого стакана. Через 10 мин. туда добавляют 10 см³ раствора KI для прекращения реакции окисления лигнина. Не прерывая перемешивание, выделившийся свободный йод титруют раствором тиосульфата натрия до соломенного цвета, а затем добавляют несколько капель 0,5 % раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания смеси.

Параллельно определяют расход тиосульфата натрия на титрование контрольной пробы, которую проводят без целлюлозы, не выдерживая 10 мин. после добавления в реакционный стакан смеси KMnO₄ и H₂SO₄.

Жесткость целлюлозы (Ж) по перманганатному числу вычисляют по формуле (10):

$$Ж = \nu \cdot d \cdot \frac{1 + 0,013 \cdot (25 - T)}{g}, \quad (10)$$

где ν – расход раствора перманганата калия, см³; d – коэффициент пересчета на 50 % расход перманганата калия, определяемый по табл. 4 в зависимости от значения ν ; $1 + 0,013 \cdot (25 - T)$ – температурная поправка; T – средняя температура реакционной смеси, измеряемая через 5 мин. после начала реакции, °С.

Расход раствора перманганата калия ν определяется по формуле (11):

$$\nu = \frac{(\nu_1 - \nu_2) \cdot C}{0,1}, \quad (11)$$

где ν_1 – расход раствора тиосульфата натрия на титрование контрольной пробы, см³; ν_2 – расход раствора тиосульфата натрия на титрование анализируемой пробы с навеской целлюлозы, см³; C – концентрация раствора тиосульфата натрия, Н.

Расход раствора тиосульфата натрия рассчитывается по формуле (12):

$$\nu_1 = a - (0,5 \cdot a - e), \quad (12)$$

где a – теоретический расход тиосульфата натрия на титрование 50 см³ раствора перманганата калия, равен 25 см³; e – расход 0,2 Н раствора тиосульфата натрия на титрование 25 см³ 0,1 Н раствора перманганата калия, см³.

Таблица 4 – Коэффициент пересчета d в зависимости от v

v	d	v	d	v	d	v	d	v	d
15,0	0,958	19,0	0,975	23,0	0,991	27,0	1,009	31,0	1,026
15,5	0,960	19,5	0,977	23,5	0,994	27,5	1,011	31,5	1,028
16,0	0,962	20,0	0,979	24,0	0,996	28,0	1,013	32,0	1,030
16,5	0,964	20,5	0,981	24,5	0,998	28,5	1,015	32,5	1,033
17,0	0,966	21,0	0,983	25,0	1,000	29,0	1,017	33,0	1,035
17,5	0,968	21,5	0,985	25,5	1,002	29,5	1,090	33,5	1,037
18,0	0,970	22,0	0,987	26,0	1,004	30,0	1,022	34,0	1,039
18,5	0,973	22,5	0,989	26,5	1,006	30,5	1,024	34,5	1,042

Лабораторная работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАДМИЙЭТИЛЕНДИАМИНЕ

Метод основан на определении степени полимеризации вискозиметрическим методом с использованием в качестве растворителя кадоксен, содержащий $5,5 \pm 0,5$ % кадмия и $28,0 \pm 0,2$ % этилендиамина.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- раствор кадоксена ($5,5 \pm 0,5$ % кадмия и $28,0 \pm 0,2$ % этилендиамина);
- дистиллированная вода.

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- колба с притертой пробкой;
- лабораторные стаканчики;
- пипетка;
- фильтр Шотта;
- секундомер;
- термостат;
- вакуум-насос;
- вискозиметр.

Ход работы. В сухую колбу помещают взвешенную на весах мелкоизмельченную целлюлозу в количестве 0,02 г и добавляют 10 мл кадоксена. Раствор взвешивают, при этом его объем будет равен произведению массы раствора на плотность кадоксена ($1,09 \text{ г/см}^3$). Колбу со смесью целлюлозы и кадоксена встряхивают при комнатной температуре в течение 15 мин., а затем выдерживают 1 ч при 0°C . Для растворения хлопкового линтера при 0°C время увеличивается до 3 ч. Раствор фильтруют через стеклянный фильтр.

Сначала измеряют время истечения растворителя. Для этого кадоксен с помощью пипетки заливают в вискозиметр, который термостатируют в водяном прозрачном термостате при температуре 20 °С в течение 15 – 20 мин. Затем с помощью секундомера измеряют время истечения растворителя и из 3 определений берут среднее значение. Вискозиметр моют, сушат и определяют время истечения раствора целлюлозы аналогичным образом.

Из раствора целлюлозы путем разбавления готовят растворы еще трех концентраций (0,4, 0,2 и 0,1 г/100 мл) и измеряют их время истечения.

Рассчитывают относительную, удельную и приведенную вязкость. Строят графическую зависимость приведенной вязкости от концентрации и экстраполированием находят характеристическую вязкость. Затем рассчитывают степень полимеризации целлюлозы.

Концентрацию раствора целлюлозы, C , г/100 мл, рассчитывают по формуле (13):

$$C = \frac{m \cdot \rho \cdot (100 - W)}{m_1}, \quad (13)$$

где m – масса воздушно-сухой целлюлозы, г; ρ – плотность, г/см³; W – влажность целлюлозы, %; m_1 – масса раствора, г.

Относительная вязкость представляет собой величину, равную отношению вязкостей раствора целлюлозы η и растворителя η_0 , измеренных в одинаковых условиях, и рассчитывается по формуле (14):

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (14)$$

где τ – время истечения раствора целлюлозы, с; τ_0 – время истечения растворителя, с.

Удельная вязкость показывает увеличение вязкости раствора полимера по сравнению с вязкостью растворителя, отнесенное к вязкости растворителя, и рассчитывается по формуле (15):

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cong \frac{\tau}{\tau_0} - 1. \quad (15)$$

Приведенной вязкостью называют отношение удельной вязкости к концентрации. На рис. 1 представлена зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора C .

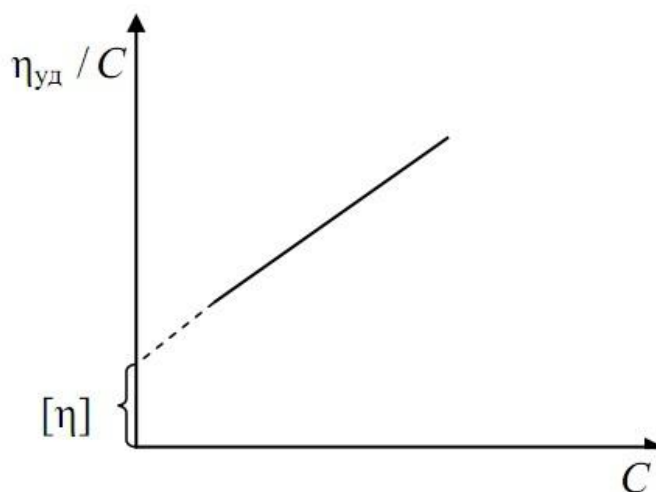


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора

Степень полимеризации целлюлозы рассчитывают с помощью уравнения Марка – Куна – Хаувинка (16):

$$[\eta] = K \cdot M^{-\alpha} \text{ или } [\eta] = K' \cdot P^{-\alpha}, \quad (16)$$

где K , K' – вязкостно-молекулярные константы; α – показатель формы макромолекул целлюлозы в данном растворителе.

Значения констант находят путем определения молекулярной массы абсолютными методами. Для растворов целлюлозы в кадоксене $K' = 0,7$, а $\alpha = 0,9$ при степени полимеризации целлюлозы более 1000, а при степени полимеризации менее 1000 константы составляют 0,51 и 1,0 соответственно.

Лабораторная работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДУЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Метод основан на определении медного числа целлюлозы.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- дистиллированная вода;
- раствор Фелинга I;
- раствор Фелинга II;
- фенолфталеин;
- раствор сернокислого железа;
- раствор серной кислоты (4 моль/дм³);
- роданистый аммоний;
- раствор перманганата калия (0,04 моль/дм³).

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- коническая колба вместимостью 250 см³;
- конические колбы вместимостью 50 см³;
- часовое стекло;
- фильтр Шотта;
- отсосные колбы;
- стеклянная палочка;
- бюкс;
- бюретки;
- электрическая плитка;
- вакуум-насос;
- сушильный шкаф.

Ход работы. Навеску воздушно-сухой целлюлозы помещают в сухую коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ дистиллированной воды и доводят смесь до кипения. Одновременно в две сухие конические колбы вместимостью по 50 см³ из бюреток наливают по 20 см³ растворов Фелинга I и II, нагревают до кипения и сливают вместе в одну из колб. Образовавшийся раствор темно-синего цвета осторожно вливают в колбу с навеской целлюлозы и кипятят в течение 3 мин., считая с момента закипания (появления первого пузырька на поверхности раствора). Колбу во время кипячения прикрывают часовым стеклом. После кипячения часовое стекло обмывают 50 см³ дистиллированной воды, сливая ее в колбу (операция не должна занимать более 0,5 мин.). Затем колбу с содержимым охлаждают под струей холодной воды и фильтруют через фильтр Шотта. Целлюлозу с остатком оксида меди (I) промывают горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину (не должен давать розового окрашивания). При фильтровании и отмывке необходимо следить, чтобы целлюлоза с осадком оксида меди (I) всегда находилась под водой во избежание окисления оксида меди (I) кислородом воздуха.

Затем фильтр с промытой целлюлозой и осадком переносят на другую чистую отсосную колбу и растворяют осадок меди в 15 см³ сернокислого железа без отсоса, перемешивая содержимое фильтра стеклянной палочкой, после чего жидкость отфильтровывают, применяя насос. Целлюлозу на фильтре промывают еще раз 15 см³ сернокислого железа, затем в два приема по 30 см³ раствора серной кислоты и дистиллированной водой до отрицательной реакции на железо (проба с роданистым аммонием не должна давать красного окрашивания). Фильтрат в отсосной колбе титруют раствором перманганата калия до появления первой устойчивой (не менее 1 мин.) розовой окраски. Целлюлозу с фильтра переносят в предварительно взвешенный бюкс и сушат до постоянной массы в сушильном шкафу.

Медное число, МЧ, г на 100 г абсолютно сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле (17):

$$MЧ = 100 \cdot 0,00254 \cdot \frac{V}{m}, \quad (17)$$

где 0,00254 – масса меди, соответствующая 1 см³ раствора перманганата калия, г; V – объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование, см³; m – масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Лабораторная работа № 9

ОКИСЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГИПОХЛОРИТОМ

Сущность метода заключается в получении оксицеллюлозы путем окисления целлюлозы забуферным раствором гипохлорита натрия и в определении выхода оксицеллюлозы, количества кислорода, поглощенного целлюлозой, кислотного числа и растворимости целлюлозы.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- забуферный раствор гипохлорита натрия (0,04 Н);
- дистиллированная вода;
- раствор соляной кислоты (0,1 Н);
- раствор йодистого калия (10 %);
- раствор серной кислоты (2 Н);
- раствор тиосульфата натрия (0,04 Н);
- раствор крахмала (0,5 %);
- раствор гидроксида натрия (0,01 Н, 10 %);
- фенолфталеин.

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- мерная колба на 1 л;
- стаканы вместимостью 500 см³;
- круглодонная колба с притертой пробкой вместимостью 100 см³;
- фильтр Шотта;
- бюкс;
- обратный холодильник;
- бюретка;
- термостат;
- вакуум-насос;
- водяная баня;
- сушильный шкаф.

Ход работы. Для окисления целлюлозы используют забуференный раствор гипохлорита натрия с рН 7,4. (Состав раствора: 1,49 г/л гипохлорита натрия, 1,18 г/л гидроксида натрия, 6,8 г/л однозамещенного фосфата калия. При

приготовлении учитывать щелочность исходного раствора гипохлорита.) На каждые 20 г целлюлозы требуется 1 л раствора.

Раствор гипохлорита наливают в колбу, помещают в термостат при температуре 20 °С и вносят в раствор навеску целлюлозы (3 – 5 г) с известной влажностью. Смесь сразу взбалтывают и во время окисления периодически перемешивают. Продолжительность окисления определяется требуемой степенью окисления и составляет 3 – 30 ч.

По окончании реакции целлюлозу извлекают из раствора, промывают дистиллированной водой и погружают на 1 – 2 ч в раствор соляной кислоты. Затем оксицеллюлозу промывают дистиллированной водой и высушивают на воздухе, после чего можно рассчитывать выход оксицеллюлозы, количество кислорода, поглощенное целлюлозой, кислотное число и растворимость целлюлозы.

Для определения количества кислорода, поглощенного целлюлозой, необходимо учесть самопроизвольное разложение гипохлорита во время реакции. Для этого параллельно проводят холостой опыт с таким же количеством гипохлорита. По окончании обоих опытов сразу определяют концентрацию гипохлорита в каждом растворе. Для этого отбирают 20 см³ раствора, добавляют к нему 20 см³ раствора йодистого калия, 25 см³ раствора серной кислоты и титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Поглощение кислорода рассчитывают по формуле (18):

$$X = \frac{0,342 \cdot V_1 \cdot (d - a)}{V_2 \cdot g}, \quad (18)$$

где X – поглощение кислорода, атомов на 100 глюкозных единиц; V_1 – объем раствора гипохлорита, взятый для окисления целлюлозы, мл; d – расход 0,04 Н раствора тиосульфата на титрование холостой пробы, мл; a – расход 0,04 Н раствора тиосульфата на титрование рабочей пробы, мл; V_2 – объем раствора гипохлорита, взятый для титрования, мл.

Определение кислотного числа оксицеллюлозы. Кислотным числом оксицеллюлозы называют количество 0,01 Н раствора щелочи (мл), необходимой для нейтрализации 1 г оксицеллюлозы при титровании. Навеску 1 г оксицеллюлозы, а также исходной целлюлозы (отдельно для сравнения) помещают в 50 мл дистиллированной воды, нагретой до 80 °С и титруют 0,01 Н раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

Определение растворимости оксицеллюлозы. Навеску массой около 0,5 г кипятят с 50 мл 10 % раствора гидроксида натрия в колбе вместимостью 100 см³ с обратным холодильником в течение 1,5 – 2 ч. После охлаждения содержимое колбы фильтруют через взвешенный стеклянный фильтр, промывают до нейтральной реакции горячей водой и высушивают до постоянной массы при температуре 105 °С. По разности между навеской исходной и ее нерастворенной частью находят количество перешедшей в раствор оксицеллюлозы, относя ее в процентах к исходной навеске.

Лабораторная работа № 10

ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЩЕЛОЧНЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на проведении отбелки целлюлозы 35 % раствором гидроксида натрия.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- дистиллированная вода;
- раствор гидроксида натрия (35 %).

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- термостойкие стаканы вместимостью 1000 см³;
- стеклянная палочка;
- чашка Петри;
- воронка Бюхнера;
- бумажный фильтр;
- термометр;
- водяная баня;
- вакуум-насос;
- сушильный шкаф.

Ход работы. На весах взвешивают навеску воздушно-сухой небеленой целлюлозы (5 г). Отбелку проводят при концентрации массы 10 %, поэтому общее количество жидкости должно составлять $\frac{50 \cdot 90}{10} = 450 \text{ см}^3$, и при расходе едкого натра 1 % от количества абсолютно-сухой целлюлозы, следовательно, расход NaOH будет составлять $\frac{5 \cdot 100}{35} = 14,3 \text{ г}$. Тогда к 5 г целлюлозы необходимо добавить $450 - 5 - 14,3 = 430,7 \text{ г}$ дистиллированной воды.

Подготовленную целлюлозную массу помещают в термостойкий стакан и нагревают на водяной бане до 60 °С. Затем в массу добавляют расчетное количество раствора едкого натра. Процесс щелочной обработки проводят в течение 50 мин. при данной температуре, периодически перемешивая. После щелочной обработки целлюлозу промывают дистиллированной водой на воронке Бюхнера с бумажным фильтром с помощью вакуумного насоса, отжимают для удаления избытка жидкости и сушат.

Лабораторная работа № 11

ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЩЕЛОЧЕНИЕМ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Метод основан на проведении отбелки целлюлозы растворами гидроксида натрия и пероксида водорода.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- дистиллированная вода;
- гидроксид натрия (расход 10 кг/т в. с. ц. или расход 20 кг/т в. с. ц.);
- пероксид водорода (расход 20 кг/т в. с. ц. или расход 16 кг/т в. с. ц.).

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- термостойкий стакан вместимостью 500 см³;
- термометр;
- чашка Петри;
- воронка Бюхнера;
- бумажный фильтр;
- водяная баня;
- вакуум-насос;
- сушильный шкаф.

Ход работы. На весах взвешивают навеску воздушно-сухой небеленой целлюлозы. Отбелку проводят при концентрации массы 10 %. В заданный объем дистиллированной воды, нагретой на водяной бане до 75 – 80 °С, добавляют предварительно рассчитанное количество едкого натра и пероксида водорода и целлюлозную массу. Полученную суспензию тщательно перемешивают и выдерживают при заданной температуре 90 мин. По окончании отбелки определяют конечное значение рН на рН-метре, промывают целлюлозу дистиллированной водой на воронке Бюхнера с бумажным фильтром с помощью вакуумного насоса, отжимают для удаления избытка жидкости и сушат.

Лабораторная работа № 12

ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ФЕРМЕНТАМИ

Метод основан на проведении отбелки целлюлозы ферментами.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- дистиллированная вода;
- фермент.

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- термостойкий стакан вместимостью 500 см³;
- термометр;
- чашка Петри;
- воронка Бюхнера;
- бумажный фильтр;
- водяная баня;
- вакуум-насос;
- сушильный шкаф.

Ход работы. На весах взвешивают навеску воздушно-сухой небеленой целлюлозы и опускают ее в термостойкий стакан. Туда же добавляют предварительно рассчитанное количество фермента и помещают на водяную баню, нагретую до 40 – 60 °С (температура зависит от выбора фермента). Полученную суспензию тщательно перемешивают и выдерживают при заданной температуре 2 – 3 часа. По окончании отбеливания определяют конечное значение рН на рН-метре, промывают целлюлозу дистиллированной водой на воронке Бюхнера с бумажным фильтром с помощью вакуумного насоса, отжимают для удаления избытка жидкости и сушат.

Лабораторная работа № 13**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОЙ
НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Сущность метода заключается в получении натрийкарбоксиметилцеллюлозы действием на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислотой.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- изопропиловый спирт;
- раствор гидроксида натрия (30 %);
- монохлоруксусная кислота;
- этиловый спирт;
- раствор уксусной кислоты (90 %).

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- коническая колба вместимостью 250 см³;
- бюкс;
- фильтр Шотта;
- мешалка;
- термостат;

- вакуум-насос;
- сушильный шкаф;
- алюминиевая фольга.

Ход работы. На весах взвешивают навеску воздушно-сухой целлюлозы и помещают при энергичном перемешивании в коническую колбу вместимостью 250 см³, куда предварительно наливают 50 см³ изопропилового спирта. Затем, не прерывая перемешивания, в колбу медленно небольшими порциями добавляют 15 см³ 30 % водного раствора гидроксида натрия при комнатной температуре. Смесь перемешивают в течение 1 ч, затем постепенно (в течение 20 – 30 мин.) добавляют 3,5 г монохлоруксусной кислоты и снова тщательно перемешивают. Колбу закрывают алюминиевой фольгой и оставляют на 2 – 3,5 ч в термостате при температуре 55 °С.

По истечении времени сливают жидкость с полученного продукта, промывают его трижды 20 см³ этилового спирта, добавляя при первой промывке для нейтрализации щелочи 90 % уксусную кислоту. После каждой промывки жидкость декантируют. Полученный продукт сушат при температуре 60 °С, после чего определяют выход в процентах по отношению к абсолютно сухому исходному материалу.

Лабораторная работа № 14

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сущность метода заключается в получении гидратцеллюлозы путем длительной обработки целлюлозы 17,5 % раствором гидроксида натрия.

Реактивы:

- воздушно-сухая целлюлоза;
- раствор гидроксида натрия (17,5 %);
- дистиллированная вода;
- раствор уксусной кислоты (10 %);
- метилоранж;
- изопропиловый спирт.

Оборудование:

- весы (аналитические или технические);
- лабораторный стакан вместимостью 250 см³;
- бюкс;
- фильтр Шотта;
- вакуум-насос;
- сушильный шкаф.

Ход работы. Навеску воздушно-сухой целлюлозы массой 3,0 г. обрабатывают 45 см³ раствора гидроксида натрия при комнатной температуре в течение 1 – 1,5 часа, в результате чего образуется щелочная целлюлоза. Затем щелочь отмывают водой до нейтральной реакции, после чего – уксусной кислотой и снова водой до нейтральной реакции (проба с метилоранжем). Влажную волокнистую целлюлозу промывают 10 см³ спирта и осторожно сушат. После этого определяют медное число гидратцеллюлозы (лаб. раб. № 8).