

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

ГИДРОФИЛЬНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Выполнение лабораторных работ

Методические указания для студентов очной формы обучения
по направлению подготовки
18.04.01 – Химическая технология

Составитель И. И. Осовская

Санкт-Петербург
2022

Утверждено
на заседании кафедры ФиКХ
01.03.2022 г., протокол № 8

Рецензент А. Н. Евдокимов

Методические указания соответствуют рабочей программе и учебным планам дисциплины «Гидрофильность природных полимеров» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология» и содержат описание лабораторных работ по разделам курса, раскрывающие основные физико-химические свойства полимеров.

В методических указаниях представлены рекомендации для выполнения и оформления лабораторных работ.

Методические указания предназначены для студентов по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология».

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве
методических указаний

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

Дата подписания к использованию 13.07.2022 г. Изд. № 5099/22

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

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛИСТЬЕВ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ.....	6
1.1. Определение летучести и влажности листьев крапивы.....	7
1.2. Определение летучести заданного полимера.....	7
1.3. Определение влажности заданного полимера.....	8
1.4. Определение влагопоглощения заданного полимера.....	8
1.5. Определение зольности.....	9
1.6. Определение степени дисперсности (фракционный состав).....	9
1.7. Определение насыпной массы.....	10
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛИСТЬЕВ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ.....	11
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (МКЦ).....	13
3.1. Измерение средней степени полимеризации вискозиметрическим методом в железовиннонатриевом комплексе (ЖВНК).....	13
3.2. Получение изотерм сорбции паров воды целлюлозой в широком диапазоне относительного давления пара.....	15
3.3. Получение целлюлозы из листьев кукурузы азотно-спиртовым методом ...	16
3.4. Получение микрокристаллической целлюлозы.....	18
3.5. Инфракрасная спектроскопия целлюлозы.....	19
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕЛЛЕТ.....	21
4.1. Метод определения смол и жиров.....	23
4.2. Метод определения остаточного лигнина.....	24
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА (ЗАЧЕТНАЯ РАБОТА). ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	27
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	28

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторная работа – это вид учебной работы студента с элементами самостоятельного научного исследования. Она нацелена на формирование умения искать и осмысливать нужную информацию, выходящую за рамки списка обязательной литературы, а также грамотно и четко излагать полученные результаты.

Лабораторные работы по дисциплине «Гидрофильность природных полимеров», выполняемые в течение семестра, – самостоятельная учебная работа обучающихся, способствует приобретению и закреплению студентами следующих профессиональных компетенций: ПК4 – способен выполнять прикладные экспериментальные работы по созданию новых полимерных материалов.

Выработка природных волокон – шерсти, хлопка, натурального хлопка, льна – стала заметно отставать от спроса. Так, за последние 40 лет она увеличилась лишь на 25 %, а спрос – на 100 %. Устранить это несоответствие помогла химия. Ежегодно на заводах производятся миллионы километров искусственного шелка и других волокон из природной целлюлозы. За последние 15 лет объем мирового производства волокон увеличился в 3 раза. Огромное значение природных волокон очевидно. В настоящее время внимание ученых и технологов привлекают природные полимеры как экологически безопасные вещества, получаемые из возобновляемых источников.

Влагосодержание волокнистых материалов, подвергнутых смачиванию в жидкой воде, является очень сложной величиной, определяемой несколькими составляющими. При разработке технологических процессов переработки волокнистых материалов и при оценке их свойств следует учитывать различные механизмы поглощения воды, в том числе и капиллярное поглощение ее в межволоконных пространствах, что определяет энергетику обезвоживания этих материалов.

Растительные полимеры способствовали быстрому росту производства искусственных волокон: вискозных, диацетатных, триацетатных.

Особенностью полимеров является зависимость сорбции от фазового состояния полимера. Объемное поглощение жидкости происходит только в аморфных областях и на дефектных местах кристаллитов полимера. Кристаллизирующиеся полимеры обычно находятся в неравновесном состоянии в том смысле, что в зависимости от предыстории получения конкретного образца кристаллизация происходит в нем лишь в определенной степени. Кроме того, даже в кристаллических образованиях дефектность оказывается достаточно высокой, причем многие дефектные места можно рассматривать как аморфные зоны. Таким образом, величина сорбции может служить показателем кристалличности полимера.

Известно, что основной механизм поглощения жидкостей и их паров полимерами в аморфном состоянии заключается в молекулярном совмещении этих компонентов системы. При этом рассматриваются только те

случаи, когда такая молекулярная совместимость является ограниченной, т. е. полимер сохраняет в принципе свою исходную геометрию (соотношение размеров) и свойства твердого тела.

Ограниченная совместимость жидкостей с полимерами может быть обусловлена двумя причинами:

- 1) нахождение системы в области существования двух жидких фаз полимер-растворитель, которые рассчитываются по составу, но в которых химические потенциалы соответствующих компонентов равны (термодинамическое равновесие);
- 2) сшивание макромолекул прочными химическими связями, которые не позволяют полимеру неограниченно смешиваться даже с хорошими растворителями из-за уменьшения энтропийной составляющей свободной энергии в результате растяжения макромолекул между узлами сетки. При избытке жидкости во 2-м случае возникает также двухфазная система, причем в отличие от 1-го случая жидкость над набухшим полимером не содержит растворенного полимера, а относительное давление паров жидкости над полимером равно 1 (в первом случае относительное давление хотя и близко к 1 из-за малого содержания полимера в одной из фаз, однако не равно 1).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛИСТЬЕВ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ

Крапива (лат. *Urtica*) – многолетнее или однолетнее травянистое лекарственное растение семейства крапивные, листья и стебли которой покрыты жгучими волосками.

Крапива двудомная – наиболее распространенный вид крапивы на территории России. Крапива двудомная имеет в целом характерное для данного рода строение, в основном отличия заключаются в листьях: у данного вида они супротивные, зазубрены по краям и могут быть разного размера (около десяти сантиметров). Каждый лист покрыт жгучими волосками.

Начинает цвести данный сорт с мая и до октября мелкими цветками зеленоватого оттенка, из которых потом образуются семена, способствующие размножению. Кроме этого, данный вид может размножаться черенками, что выгоднее для растения, поскольку растение из черенков вырастает идентично материнскому, а при размножении семенами возможны смешения видов.

Вегетативная часть крапивы двудомной содержит большое количество клетчатки (25 – 28 % а.с.с.), хлорофиллов (23 – 25 %), витамина Р (24 – 25 %). Кроме этого, в ней содержатся флавоноиды, каротин, витамин С, дубильные вещества. Корни же в основном богаты клетчаткой (32 – 35 %), в меньшем количестве содержат хлорофиллы (10 – 11 %) и легкогидролизуемые полисахариды (6 – 8 %).

Препараты крапивы оказывают кровоостанавливающее, противовоспалительное, противомикробное, ранозаживляющее, мочегонное, общеукрепляющее, противоатеросклеротическое, противосудорожное, отхаркивающее, обезболивающее, жаропонижающее, тонизирующее действие. Кровоостанавливающие свойства препаратов крапивы обусловлены наличием в растении витамина К.

Настой крапивы усиливает деятельность пищеварительных желез, повышает тонус желудка и кишечника, уменьшает метеоризм, обладает желчегонными свойствами, снижает уровень холестерина и сахара в крови. Витамины, хлорофилл и соли железа стимулируют кроветворение, повышают уровень гемоглобина и основной обмен, улучшают регенерацию слизистых оболочек, активизируют сердечно-сосудистую систему и газообмен. Содержащийся в крапиве секретин стимулирует синтез инсулина, что позволяет использовать крапиву как противодиабетическое средство.

Извлечение биологически активных веществ (БАВ) из растительных материалов является основной стадией получения экстрактов. Экстракция – извлечение биоактивных компонентов из растительного / животного сырья с использованием жидкого растворителя (вода, спирт, масло и другие). От эффективности извлечения зависят степень чистоты получаемого продукта, его качество, себестоимость. Методы экстрагирования можно разделить на статические и динамические. При статических сырье заливаются экстрагентом и настаивается некоторое время. При динамических происходит постоянная смена экстрагента или сырья.

Основные методы экстрагирования разделяются на следующие:

- 1) водно-паровой (водно-паровая перегонка) – процесс кипячения воды с сырьем с одновременной подачей острого пара;
- 2) экстракция селективными растворителями – процесс, связанный со связыванием эфирных масел с растворителем;
- 3) мацерация – настаивание тканей растений или животных в жидких растворителях (вода, спирт, масло) с целью отдачи ему своих свойств;
- 4) перколяция – непрерывная фильтрация экстрагента сквозь слой сырья;
- 5) модифицированная жидкостная экстракция (ЖЭМ) – извлечение в системе твердое тело – жидкость при повышенных температурах и давлении;
- 6) сверхкритическая флюидная экстракция – наиболее эффективная с позиции полноты извлечения;
- 7) экстракция под действием ультразвука.

На скорость экстракции влияют размер частиц сырья и параметры капиллярно-пористой структуры. Сырье, клеточная структура которого разрушена больше, экстрагируется быстрее, так как увеличивается поверхность контакта. При использовании для экстрагирования сухого растительного материала следует учитывать, что после сушки клеточная стенка и мембраны органоидов клетки приобретают свойства пористых перегородок, а клеточный сок превращается в сухой остаток. При обработке измельченного растительного материала экстрагент за счет смачивания и капиллярных сил проникает через поры внутрь клетки, вытесняя воздух.

1.1. Определение летучести и влажности листьев крапивы

Оборудование и реактивы:

1. Полимер
2. Вода
1. Электронные весы;
2. Стеклянные бюксы;
3. Шпатель;
4. Эксикатор;
5. Сушильный шкаф

1.2. Определение летучести заданного полимера

Ход работы:

1. Масса бюкса = ... г.
2. Масса бюкса с 1 г полимера ($m_1 = \dots$ г).
3. Ставим в сушильный шкаф на 30 минут вместе с крышкой в открытом виде.
4. Через 30 минут ставим бюкс для охлаждения в эксикатор, извлекая из

сушильного шкафа

5. Взвешиваем бюкс с полимером после сушки при 60°C ($m_2 = \dots$ г).

6. Вычисляем летучесть.

Расчет:

$$W_{\text{лет}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100\%$$

1.3. Определение влажности заданного полимера

Ход работы:

1. Масса бюкса = ... г.

2. Масса бюкса с 1 г полимера = ... г..

3. Ставим в сушильный шкаф на 60 минут вместе с крышкой в открытом виде.

4. Через 60 минут ставим бюкс для охлаждения в эксикатор, извлекая из сушильного шкафа.

5. Взвешиваем бюкс с полимером после сушки при 60°C (масса = ... г).

6. Вычисляем влажность.

Расчет:

$$W_{\text{влаж}} = \frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{а.с.}}}{m_{\text{вл}}} * 100\%.$$

1.4. Определение влагопоглощения заданного полимера

Цель работы: определить влагопоглощение заданного полимера

Оборудование и реактивы:

1. Полимер.
2. Вода.
1. Электронные весы.
2. Стеклянные бюксы.
3. Шпатель.
4. Эксикатор.
5. Сушильный шкаф.

Ход работы:

1. Высушенный до абсолютно сухой массы полимер в бюксе ставят в эксикатор с водой ($P/P_0 = 1$) и водным раствором KCl ($P/P_0 = 0,84$). P/P_0 – относительное давление насыщенного пара.

2. Через 60 минут вынимаем бюкс, закрываем крышку и взвешиваем на весах.

Расчет проводим по формуле:

$$A = \frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{а.с.}}}{m_{\text{а.с.}}} * 100\%,$$

где $m_{\text{вл}}$ – масса влажной целлюлозы, г.

$m_{\text{а.с.}}$ – масса абсолютно-сухой целлюлозы, г.

1.5. Определение зольности

Зольность – характеристика качества, показывающая отношение массы золы, остающейся после сгорания вещества, к исходной массе вещества.

Оборудование:

1. Тигель.
2. Эксикатор.
3. Сушильный шкаф.
4. Весы электронные.

Ход работы:

Высушенное лекарственное растительное сырье измельчают до размера частиц не более 2 мм. Тигель нагревают до красного каления в течение 30 мин, затем охлаждают в эксикаторе и точно взвешивают. Прокаливание тигля проводят до постоянной массы. 3 – 5 г (точная навеска) высушенного лекарственного растительного сырья равномерно распределяют в подготовленном тигле, затем осторожно нагревают при 100 – 105 °С в течение 1 ч и далее проводят сжигание с последующим прокаливанием остатка образца, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы, избегая сплавления золы и спекания её со стенками тигля. Пламя в ходе сжигания должно отсутствовать.

1.6. Определение степени дисперсности (фракционный состав)

Степень дисперсности вещества определяется прохождением его навески через сита с определенным размером отверстий.

Оборудование:

1. Сита (0.9 мм, 0.4 мм, 0.064 мм).
2. Подставка с крышкой.
3. Аналитические весы.

Ход работы:

Навеска помещается на предварительно взвешенное сито, ставится на подставку и закрывается крышкой. После этого интенсивно просеивается, пока масса в подставке не станет постоянной (подставку периодически взвешивают). Далее взвешивают сито с оставшейся навеской и определяют массу навески. Для следующего сита с меньшим диаметром отверстий берется просеянная предыдущим ситом навеска из подставки.

1.7. Определение насыпной массы

Насыпная масса (или насыпная плотность) вещества – это его масса в неуплотненном состоянии. Данная величина учитывает объем частиц вещества и пространство между ними.

Оборудование и реактивы:

1. Цилиндры.
2. Шпатель.
3. Аналитические весы.
4. Вода.

Ход работы:

Цилиндр с известной массы заполняется полимером, излишек срезается шпателем. Затем взвешивают цилиндр с полимером, после измеряют массу полимера. Далее в предварительно взвешенный цилиндр наливают воду, затем взвешивают цилиндр с водой и определяют массу воды ($V_{\text{цил}} = m_{\text{воды}}$).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛИСТЬЕВ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Экстракция – выделение из растительного сырья биологически активных веществ с помощью растворителей. В качестве растворителей в лабораторной работе использовались дистиллированная вода, 70 % этиловый спирт и н-гексан. Экстракция этими растворителями позволяет выделить биологические активные вещества (БАВ):

а) при экстрагировании водой – клетчатку, хлорофиллы, флаваноиды, витамин Р, витамин С, легкогидролизуемые полисахариды, каротин, дубильные вещества;

б) при экстрагировании этанолом – хлорофиллы, витамин Р, витамин С, дубильные вещества, летучие кислоты, каротин;

в) при экстрагировании гексаном – липофильные вещества, свободные кислоты, хлорофиллы, каротиноиды, флаваноиды.

Выбор экстрагентов обусловлен главными составляющими, которые влияют на здоровье и жизнедеятельность человека. С точки зрения поддержания и укрепления здоровья человека наиболее ценными являются водные извлечения, содержащие витамины С, Р, минеральные вещества. Особенно важны минеральные вещества, которые имеют различное функциональное назначение для организма (поскольку большинство из них, за исключением кальция, йода, железа, фосфора, не синтезируются человеком самостоятельно), фенольные соединения, полисахариды и аминокислоты.

Спиртовое извлечение крапивы двудомной интересно тем, что содержит стерины, фосфолипиды, терпеноиды, альдегиды; оно содержит больше флаваноидов, чем водное извлечение. Элементы спиртового извлечения необходимы не только для человека, но и участвуют в биологических процессах растений. Так, фосфолипиды являются частью клеточных мембран, транспортируют жирные кислоты и холестерин; стерины содержатся в нервных тканях и печени; терпеноиды влияют на фитохимическую активность растений, а из альдегидов синтезируют лекарственные препараты.

Использование н-гексана в качестве экстрагента позволяет выделить углеводороды, каротиноиды, стерины, кетоны, незначительное количество витамина Р. Основная группа каротиноидов – альфа-, бета-, гамма- и дельта-каротин (причем первые три группы представляют провитамин А) – образуют ретиноиды, использующиеся в косметологии для предупреждения и корректирования признаков старения. Стерины, в частности, фитостерины и фитостанолы, противодействуют образованию атеросклеротических бляшек вследствие ингибирования всасывания в кишечнике экзогенного и эндогенного холестерина, затруднения его этерификации и максимального уменьшения его растворимости и адсорбции в клетках кишечника.

Оборудование и реактивы:

1. Вода дистиллированная.

2. Этиловый спирт, 70 %-ный.
3. Н-гексан.
4. Водяная баня.
5. Штатив.
6. Весы электронные.
7. Сушильный шкаф.
8. Установка для проведения экстрагирования.
9. Обратные холодильники.
10. Колбы термостойкие двугорловые.
11. Бюксы.
12. Химические стаканы.
13. Термометры.

Ход работы:

Навеску измельченного сырья (около 1 г) помещают в колбу и заливают растворителем. Далее колбу ставят в водяную баню, колбу закрывают, соединяют с обратным холодильником. После окончания экстрагирования осадок промывают, помещают в бюкс, ставят в сушильный шкаф на 1 час. бюкс охлаждают и взвешивают. Результаты представлены в таблице.

Таблица – Результаты экстрагирования исходных образцов крапивы из двух параллельных опытов

Показатели	Экстрагирование в воде		Экстрагирование в 70 % этиловом спирте		Экстрагирование в н-гексане	
Время экстракции, м						
Мабсолютно сухого вещества (до сушки), Г						
Мабсолютно сухого вещества (после экстракции), Г						
Мэкстрагируемых веществ, Г						
Содержание экстрагируемых веществ, %						

Основные выводы:

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (МКЦ)

Определение гидрофильных свойств, зольности проводят по методикам, представленным в лабораторной работе № 1

3.1 Измерение средней степени полимеризации вискозиметрическим методом в железовиннонатриевом комплексе (ЖВНК)

Оборудование и реактивы:

1. Целлюлоза.
2. Кадоксен.
3. дистиллированная вода.
4. Этилендиамин.
5. Окись кадмия.
6. Вискозиметр.
7. Штатив.
8. Весы электронные.
9. Сушильный шкаф.
10. Установка для проведения эксперимента.
11. Обратные холодильники.
12. Колбы термостойкие двугорловые.
13. Бюксы.
14. Химические стаканы.
15. Термометры.
16. Фильтр Шотта.

Ход работы:

Вязкость определяем на стеклянном капиллярном вискозиметре ВПЖ – 2 мм (рис. 1). Измерение вязкости с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм основано на определении времени истечения через капилляр определённого объёма жидкости из измерительного резервуара.

Для измерения времени течения жидкости на отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с жидкостью и засасывают ее (с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом) через

трубку 3 до метки М2, следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха. В момент, когда уровень жидкости достигает метки М2, вискозиметр вынимают из сосуда и быстро переворачивают в нормальное положение. Далее засекают время течения с метки М1 до метки М2.

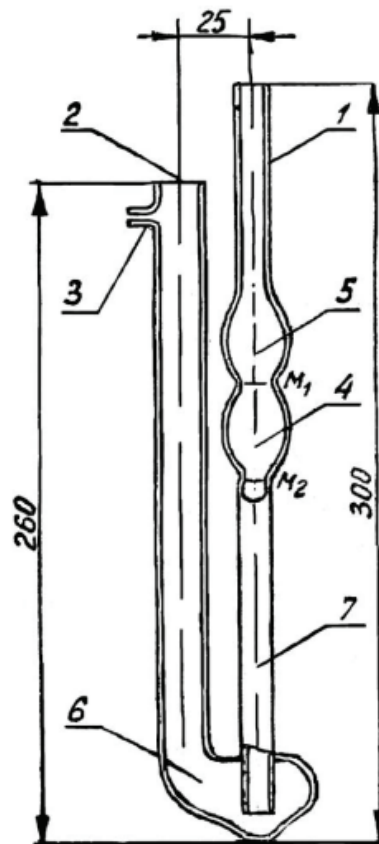


Рисунок 1. Вискозиметр ВПЖ-2 0,56 мм

По результатам измерений строят зависимость рН от объема титранта и холостой пробы.

Для того чтобы получить приведенную вязкость ($\eta_{пр}$), нужно рассчитать относительную вязкость:

$$\eta_{отн} = \frac{\tau_{р-ра}}{\tau_{р-ля}},$$

где $\tau_{р-ра}$ – время истечения раствора желатина, с;

$\tau_{р-ля}$ – время истечения растворителя (воды), с.

Далее определить удельную вязкость по формуле:

$$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1,$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость;

$\eta_{отн}$ – относительная вязкость.

Определяем приведенную вязкость:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{c}.$$

3.2. Получение изотерм сорбции паров воды целлюлозой в широком диапазоне относительного давления пара

Оборудование и реактивы:

1. Целлюлоза.
2. Дистиллированная вода.
3. Установка для получения изотерм сорбции в широком диапазоне P/P_0 .
4. Весы электронные.
5. Сушильный шкаф.
6. Колбы термостойкие двугорловые.
7. Бюксы.
8. Химические стаканы.
9. Термометры.
10. Сетчатые карманы.

Ход работы:

Навески исследуемых образцов целлюлозы загружают в сетчатые карманы, которые крепятся в герметически закрытых эксикаторах с растворами насыщенных солей. Для более быстрого достижения равновесной сорбции образцы целлюлозы подвергались обдувке воздухом. Мешочки с навесками целлюлозы находились в эксикаторах в течение 7-10 дней до достижения постоянства их массы, что свидетельствовало об установлении равновесия.

Относительная влажность пара над насыщенными растворами составляет:

$K_2SO_4 - 0,975;$

$KCl - 0,84;$

$NaBr - 0,65;$

$CaCl_2 - 0,32.$

В течение всего опыта проводилось систематическое взвешивание до равновесной десорбции.

После установления равновесия целлюлозу извлекают из эксикатора, взвешивают и сушат до абсолютно-сухого состояния. Определяют массу навески абсолютно-сухой целлюлозы и вычисляют влагосодержание целлюлозы по формуле:

$$A = \frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}},$$

где A – влагосодержание целлюлозы;

$m_{\text{вл}}$ – масса навески при данной относительной влажности;

$m_{\text{сух}}$ – масса навески абсолютно-сухой целлюлозы.

Результаты эксперимента записывают в таблицу:

Таблица – Сорбция паров воды и образца МКЦ при заданном P/P₀

Образец	Номер бюкса	Масса Бюкса, г	Масса бюкса с влажной целлюлозой, г.	Масса бюкса с абсолютно сухой целлюлозой, г.	Масса влаги, г.	Масса абсолютно сухой целлюлозой, г.	A г.НО/г.
МКЦ							

3.3. Получение целлюлозы из листьев кукурузы азотно-спиртовым методом

Оборудование и реактивы:

1. Вода дистиллированная.
2. Концентрированная азотная кислота (плотностью 1,4 г/см³).
3. Этанол 95-% – ный.
4. Кипелки.
5. Водяная баня.
6. Штатив.
7. Лапки для штатива.
8. Весы электронные.
9. Сушильный шкаф.
10. Установка для проведения эксперимента.
11. Обратные холодильники.
12. Колба термостойкая круглодонная.
13. Резиновые шланги.
14. Переходники.
15. Бюксы.
16. Химические стаканы.
17. Термометры.

Порядок сбора установки

Сначала на плитку ставят баню, затем в баню отпускают колбу и крепят колбу на штатив. В колбу помещают образец, заливают азотно-спиртовую смесь, бросают кипелку. В колбу вставляют переходник, в переходник вставляют холодильник, холодильник крепят на штатив. Шланг № 1 присоединяют к крану, шланг № 2 опускают в раковину. Включают воду (поток воды должен быть не большим), баню заполняют водой, затем включают плитку. В течение работы внимательно следят за установкой. Данная установка крепится на штатив с помощью лапок.

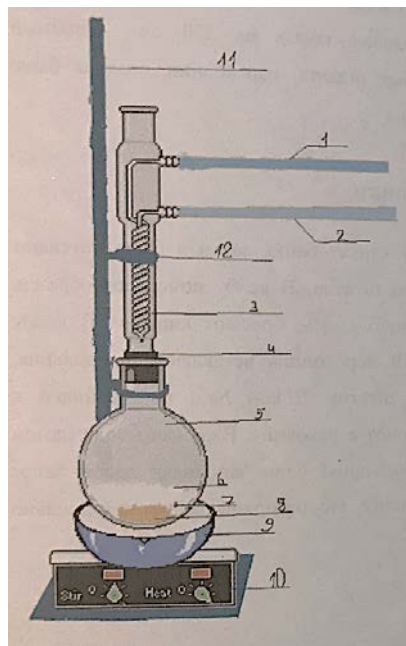


Рисунок 2. Установка для получения целлюлозы из листьев кукурузы:

1 – резиновый шланг для подачи воды в обратный холодильник 1 – резиновый шланг для отвода воды из обратного холодильника, 2– обратный холодильник; 3 – переходник; 4 – круглодонная колба на 250 см³; 5 – азотно-спиртовая смесь; 6 – кипелка; 7 – образец; 8 – водяная баня; 9 – плитка; 10 – штатив; 11 – лапка, крепится на штатив

Ход работы:

Из очищенного, размолотого образца выделяют целлюлозу, для этого используют свежеприготовленную азотно-спиртовую смесь, состоящую из одного объема концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,4 г/см³) и четырех объемов 95 % этанола. Температура кипения азотно-спиртовой смеси 80°.

Азотно-спиртовую смесь приготавливают в стакане, для этого в стакан наливают 20 см³ 95 % этанола, к этанолу, аккуратно размешивая стеклянной палочкой, приливают 5 см³ азотной кислоты (плотностью 1,4 г/см³).

Навеску исходного очищенного сырья массой 1 грамм помещают в коническую колбу емкостью 250 см³, добавляют мерным цилиндром 25 см³ азотно-спиртовой смеси, бросают в колбу пару кипелок. К колбе присоединяют

обратный холодильник, и кипятят полученную смесь на водяной бане в течение 1 ч. Нельзя допускать очень бурного кипения во избежание выбрасывания целлюлозной массы в холодильник и разбрасывания по стенкам колбы. После окончания кипячения осторожно сливают жидкость через предварительно взвешенную фильтровальную бумагу – бумажный фильтр. Попавшие на фильтр опилки смывают обратно в колбу, используя 25 см³ свежей азотно-спиртовой смеси, и снова кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Такую обработку проводят 3 раза, фильтр используют тот же.

После последней обработки целлюлозу отфильтровывают на том же фильтре, промывают 10 мл свежей азотно-спиртовой смеси, а затем горячей водой. Отмывку от кислоты проверяют по метилоранжу. В присутствии кислоты индикатор принимает красноватый оттенок. В этом случае промывку продолжают. Если индикатор не изменяет цвета, промывку считают законченной, индикатор смывают горячей водой. Фильтр с целлюлозой слегка отжимают рукой и сушат в сушильном шкафу при температуре $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю целлюлозы в процентах по отношению к абсолютно сухой шелухе рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100,$$

где m_1 – масса фильтра с целлюлозой после сушки, г;

m – масса пустого фильтра, г;

g – абсолютно сухая навеска шелухи, г.

Влажность навески шелухи: 6,8 %

k – навеска исходной шелухи:

$$g = k (1 - 0,068).$$

3.4. Получение микрокристаллической целлюлозы

Оборудование и реактивы:

1. Вода дистиллированная.
2. 1N соляная кислота.
3. 2,5N соляная кислота.
4. Кипелки.
5. Водяная баня.
6. Штатив.
7. Лапки для штатива.
8. Весы электронные.
9. Сушильный шкаф.

10. Установка для проведения эксперимента.
11. Обратные холодильники.
12. Колба термостойкая круглодонная.
13. Резиновые шланги.
14. Переходники.
15. Бюксы.
16. Химические стаканы.
17. Термометры.

Ход работы:

Микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) получали мягким гидролизом в водных растворах 1N и 2,5N HCl. Навеску целлюлозы помещали в коническую колбу и заливали раствором кислоты. К колбе присоединяли обратный холодильник, и кипятили смесь на водяной бане в течение 3 часов. После промывания полученного порошка дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу и в конце этиловым спиртом его сушили в вакууме ($t = 40^{\circ}\text{C}$).

Вывод гидролизованной целлюлозы рассчитывали по формуле:

$$\text{Выход} = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100,$$

где m_1 – масса фильтра с гидролизованной целлюлозой, г;

m – масса пустого фильтра, г;

g – абсолютно сухая навеска целлюлозы, г.

3.5. Инфракрасная спектроскопия целлюлозы

Метод ИК-спектроскопии дает информацию о структуре молекул, межмолекулярном и внутримолекулярном взаимодействиях.

Образцы исходных и гидролизованных целлюлоз, которые предварительно подсушивают при $t = 105^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов, готовят в виде таблеток с KBr, включает в себя размол его в вибрмельнице. Операция размол крайне нежелательна при изучении структурных особенностей материала. Поэтому применяют модифицированный метод.

Бромистый калий (оптический чистый и сухой, не содержащий полос в ИК-спектре) размалывают в течение 1 мин в вибраторе по М. Ф. Арденне ГМ 9458 (ГДР) с шариком.

1. В том случае, если используют волокнистые исходные образцы, волокна разрезают ножницами на короткие волокна и смешивают с KBr (навеска 0,5 г). Полученную смесь помещают в пресс-форму. Прессование осуществляют под вакуумом в течение 2-х минут под давлением 200 кг/мм^2 после предварительного двухминутного вакуумирования.

2. Образцы порошкообразных гидролизованных целлюлоз (~ 5 мг) тщательно смешивают с KBr (навеска 0,5 г). Для того чтобы избежать разрушения структуры образца, смешивание осуществляют в вибраторе по М. Ф. Арденне без шарика в течение 2х минут. Полученную смесь помещают в пресс-форму, вакуумируют в течение 2х минут и осуществляют прессование под вакуумом в течение 2х минут под давлением 200 кг/мм². В результате получают прозрачные таблетки.

ИК- спектры образцов, подготовленных в виде таблеток с бромистым калием, записывают на двухлучевом инфракрасном спектрометре UR – 10 фирмы К. Цейсе (ГДР, Йена), в области 700 – 3800 см⁻¹ с помощью призм NaCl и LiF при следующих условиях: скорость записи – 160 см⁻¹/мин, масштаб регистрации – 10 мм/100 см⁻¹, время полного отклонения пера 4 – секунды, усиление – 8, щелевая программа – 4.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕЛЛЕТ

Пеллеты, или топливные гранулы, являются одним из самых востребованных источников энергии. Это твердое насыпное топливо, которое изготавливают из отходов древесины: опилок, стружки, древесной муки, мелких сухих древесных отходов, по возможности очищенных от посторонних включений и минеральных примесей. В зависимости от состава сырья, например, наличия в нем коры, присутствия гнили пеллеты получаются разного цвета – от практически белых до черных торфяных пеллет. По внешнему виду и цвету можно ориентировочно определить их состав и качество. Светлые (белые) пеллеты, которые произведены из качественной древесины без коры или опилок, ценятся выше черных и серых за более высокую теплоотдачу и плотность.

Пеллеты обладают многими преимуществами по сравнению с другими видами топлива. В их числе: экологическая чистота, низкий процент угарного газа, высокая теплоотдача, минимум отходов после сгорания (около 1 % массы), ценовая доступность, оптимальные характеристики для транспортировки, удобство хранения, низкая пожароопасность.

Качество должно подтверждаться сертификатами и соответствующими стандартам Евросоюза. Но патентный поиск показал отсутствие в России единого сертификата качества на пеллеты, что является серьезным недостатком и препятствует их направленному применению, ограничивает рынок продаж.

Основным недостатком пеллет по сравнению с такими видами топлива, как уголь, природный газ и нефтепродукты, является более низкая теплотворная способность. Вследствие этого актуальной задачей является получение топливных гранул с улучшенными физико-механическими характеристиками и повышенной теплотворной способностью, что позволит существенно расширить сферу применения пеллет.

Использование пеллет в качестве основного топлива в энергетике – это весомое повышение эффективности предприятий по деревообработке. Помимо высокой калорийности гранул и дешевизны, использование биогранул может помочь улучшить окружающую среду и экологическую обстановку.

Предприятия лесопромышленного комплекса неизбежно сталкиваются с проблемой утилизации большого количества отходов, к которым относятся: порубочные отходы при заготовке круглых лесоматериалов; кора и некондиционная измельченная древесина в производстве щепы; опилки и стружка. Количество отходов зависит от технологии заготовки и переработки древесины, от характеристик оборудования и свойств сырья. Отходы являются ценным вторичным сырьем для производства разнообразной продукции. Для определения направлений дальнейшего использования отходов в настоящее время основными показателями считаются размерно-качественные характеристики (крупные-кусковые, мелкие-мягкие, кора) и экономические факторы (доступность и рентабельность).

Основной выпуск российских пеллет является предметом экспорта, так

как на сегодняшний день в России слишком мало производств, которые могут потреблять древесные гранулы в качестве основного топлива. Спрос предъявляют лишь частные лица либо небольшие котельные. К сожалению, крупных котельных или ТЭЦ, работающих на пеллетах, почти нет.

Древесные отходы лесозаготовки и переработки древесины без предварительной подготовки имеют низкую теплоту сгорания – 8,4 – 15,5 мДж и малую насыпную плотность – 80 – 350 кг/м³. Тепловые характеристики 26 различных видов топлива зависят от содержания кислорода, углерода и водорода. Следует отметить, что при высоком содержании кислорода теплота сгорания снижается, в то же время водород и углерод увеличивают этот показатель.

Если рассматривать сам процесс производства пеллет, то можно сказать, что производство изделий из древесины может получать доходы не только от продукции из дерева, а и из ненужных опилок и отходов. Таким образом, привезенная древесина или любая другая биомасса попадает в цех по отбору и приготовлению ее к процессу производства. Исходя из того, какая биомасса используется для производства пеллет, может быть выбрано и установлено оборудование по отсеву и подготовке. Если предприятие специализируется на приемке отходов от лесопиления и отходов от производства товаров из древесины, то необходимо оборудование, чтобы оно было в состоянии убрать из древесины грязь и металлические частицы.

Технология производства пеллет подразумевает дальнейшее измельчение после отчистки древесины. С каждым этапом дробления древесина становится однородной массой и измельченной до такой степени, что все частички, становятся похожими на кашу. Чтобы каждая гранула была полноценной, биомассу необходимо высушить до определенного процента содержания влаги. Для этого её перегружают в цех для просушки. После длительной просушки масса переходит в цех гранулирования. Там стоит оборудование, способное обрабатывать опилки газом и паром. Биомассу после обработки паром и давлением изменяют до тестообразного состояния. Это тесто попадает в гранулятор, в нем опилки нагреваются до такой температуры, при которой начинает выделяться лигнин, что требуется для образования гранул.

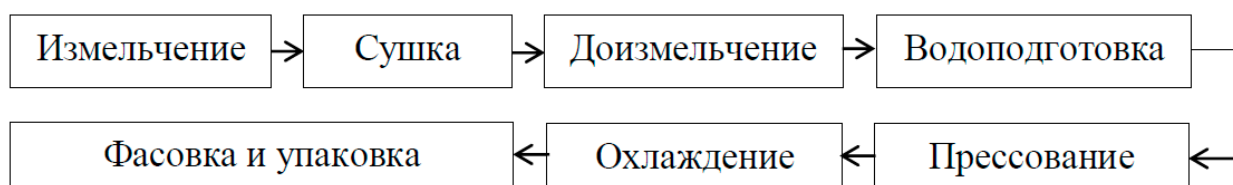


Рисунок 3. Процесс производства топливных гранул из древесных отходов

Преимуществом использования древесных гранул перед другими видами топлива является:

1. Снижение вредных выбросов в атмосферу: древесное биотопливо признано CO₂ – нейтральным, т.е. при его сжигании количество выделяемого

углекислого газа в атмосферу не превышает объем выбросов, который бы образовался путем естественного разложения древесины.

2. Большая теплотворная способность по сравнению со щепой и с кусковыми отходами древесины. Энергосодержание одного килограмма древесных гранул соответствует 0,5 литра жидкого дизельного топлива; древесные гранулы не уступают по теплотворной способности ни углю, ни мазуту.

3. Низкая стоимость по сравнению и дизтопливом и отоплением электричеством.

4. Чистота помещения, в котором установлен котел.

5. Возможность автоматизации котельных.

3.4. Метод определения смол и жиров

Оборудование и реактивы:

1. Вода дистиллированная.
2. Спирто-толуольная смесь.
3. Кипелки.
4. Водяная баня.
5. Штатив.
6. Лапки для штатива.
7. Весы электронные.
8. Сушильный шкаф.
9. Аппарат сокслета.
10. Колба термостойкая круглодонная.
11. Резиновые шланги.
12. Переходники.
13. Бюксы.
14. Химические стаканы.
15. Термометры.

Ход работы:

Сущность метода определения смол и жиров в опилках такая же, как и для целлюлозы, и заключается в многократном экстрагировании древесной массы и опилок с помощью органических растворителей и их последующей отгонкой. Для различных растворителей результаты определения массовой доли смол и жиров в древесине будут различаться. На данный момент используют спирто-

толуольную смесь или последовательное экстрагирование несколькими растворителями, температуры кипения которых значительно отличаются между собой. Для экстрагирования опилок используют аппарат Сокслета.

Аппарат Сокслета состоит из колбы для растворителя, сифонной трубки и насадки для экстрагирования, к которой подключается обратный холодильник. Части аппарата соединены между собой шлифами. Эффективность экстрагирования зависит и обеспечивается многократным чередованием сливов и наполнений выбранного растворителя.

В колбу для растворителя вводят гильзу из обессмоленной фильтровальной бумаги, в которую поместили навеску воздушно-сухих опилок. Уровень навески опилок должен быть на 1,0-1,5 см ниже уровня перелива насадки.

В предварительно высушенную в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвешенную с точностью до четвертого десятичного знака колбу наливают спирто-толуольную смесь. Далее соединяют насадку с холодильником и колбой и ставят на нагревательную плитку. Нагрев колбы должен быть отрегулирован так, чтобы обеспечить 8 переливов в 1 ч. Экстрагирование продолжают в течение 3 ч. Общее количество переливов – 24.

По окончании экстрагирования отгоняют через насадку чистый растворитель до тех пор, пока в колбе останется 5-7 см³ экстракта. Колбу с экстрактом сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 3-4 ч. После охлаждения в насадке до комнатной температуры колбу с экстрактом взвешивают с точностью до четвертого знака.

Массовую долю смол и жиров (E) в процентах вычисляют по формуле:

$$E = \frac{m_1 - m}{g} \times 100,$$

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

По полученному результату рассчитывают коэффициент экстрагирования, который используют при расчете массовой доли лигнина:

$$K_э = \frac{100 - E}{100}, \%$$

3.5. Метод определения остаточного лигнина

Оборудование и реактивы:

1. Вода дистиллированная.
2. Обессмоленные опилки.
3. 72 %-ная серная кислота.
4. Кипелки.
5. Водяная баня.
6. Штатив.

7. Лапки для штатива.
8. Весы электронные.
9. Сушильный шкаф.
10. Обратный холодильник.
11. Колба термостойкая круглодонная.
12. Резиновые шланги.
13. Переходники.
14. Бюксы.
15. Химические стаканы.
16. Термометры.

Ход работы:

Содержание лигнина в древесине и другом растительном сырье преимущественно определяют прямыми способами. Они основаны на выделении лигнина удалением экстрактивных веществ соответствующей экстракцией и полисахаридов гидролизом концентрированными минеральными кислотами. При количественном определении лигнина кислотным гидролизом из растительного сырья необходимо предварительно удалить из него смолы, жиры, воски, неомыляемые вещества подходящими органическими растворителями. Растворитель должен достаточно полно извлекать экстрактивные вещества и при этом не вызывать потерю самого лигнина.

Методика определения лигнина с 72 % -ной серной кислотой. Навеску воздушно-сухих обессмоленных опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу на 250 мл с притёртой пробкой. Влажность обессмоленной древесины определяют в отдельной пробе. В колбу добавляют 15 мл 72 % -ной серной кислоты и выдерживают при температуре 24...25 °С в течение 2,5 ч, периодически перемешивая содержимое колбы во избежание образования комков. Затем к смеси лигнина с кислотой приливают осторожно 200 мл дистиллированной воды, присоединяют колбу к обратному холодильнику и кипятят на электроплитке в течение 2 ч.

Фильтрование лигнина проводят на следующий день, чтобы частицы его достаточно укрупнились. Раствор с осадком лигнина фильтруют через сложенные вместе два уравновешенных на аналитических весах бумажных фильтра (фильтры обеззоленные «синяя лента» диаметром 150 мм). Осадок лигнина и фильтры тщательно промывают горячей водой из промывалки до полного удаления кислоты (проба с индикатором метилоранжем промывных вод и краев фильтра).

Фильтр с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре 103±2 °С до постоянной массы и взвешивают верхний фильтр с лигнином, помещая нижний фильтр на чашу весов с разновесами.

Массовую долю лигнина, (L) % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесины, рассчитывают по формуле:

$$L = \frac{m \times K_3}{g} \times 100$$

где m – масса лигнина, г;

g – масса навески абсолютно-сухих опилок, г;

K_3 – коэффициент экстрагирования.

Выводы:

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА (ЗАЧЕТНАЯ РАБОТА)
ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ**

1. Провести анализ литературы по гидрофобизации заданного полимера.
2. На основании анализа литературы разработать способ получения гидрофобного полимера в лабораторных условиях.
3. Получить гидрофобный полимер.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васерчук, Ю. А. Исчезающая культура бумаги [Текст]: учебное пособие / Ю. А. Васерчук. – М.: МГУП им. Ивана Федорова, 2011. – 118 с.
2. Справочник химика и технолога, сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ, часть II. – М. : НПО «Профессионал», 2005. – С. 220.
3. Лавренов, В. К., Полная энциклопедия лекарственных растений [Текст] / В. К. Лавренов, Г. К. Лавренова. – М.: Олма-Пресс, 1999.
4. Серго, А. Каталог ГОСТ / А. Серго. – Электронные текстовые данные. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://internet-law.ru/gosts/gost/43418/>, свободный.
5. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений [Текст]. – М.: ГУГК, 1983.
6. Кнунянц, И. Л. Химическая энциклопедия [Текст] / И. Л. Кнунянц и др. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2 (Даф – Мед). – 720 с.
7. Кретович, В. Л. Биохимия растений [Текст] / В. Л. Кретович. – М., 1986. – 503 с.
8. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М., 1991. – 319 с.
9. European Pharmacopoeia. 6-th Ed. Rockville: United States Pharmacopoeial Convention. Inc., 2008. P. 1224–1225.
10. Johnson, T. A. Lipophilic stinging nettle extracts possess potent 75nti-inflammatory activity, are not cytotoxic and may be superior to traditional tinctures for treating inflammatory disorders// Phytomedicine. – 2013. – Vol. 20. – P.143 – 147.
11. Kotelnikova, N., Vasil'eva, V., Shpeneva, N., Medvedeva, D.. Abstr.V.Int.Symp. «Selected Processes at the Wood Processing». Slovak Republik, 2004. p.38-39.
12. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины [Текст] : учебное пособие / А. В. Оболенская. – Л., 1986.
13. Segal L., Greely J., Martin F., Conrad S. Textile Res. I., 1959. Vol 29-P. 78914.
14. Котельникова, Н. Е. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе... : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Л., 1978. – 172 с.
15. Оболенская, А. В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М: Лесная промышленность, 1965.
16. Петропавловский, Г. А. О некоторых эффектах структуры целлюлозы [Текст] / Г. А. Петропавловский, Н. Е. Котельникова, Г. Г. Васильева, Л. А. Волкова. // Cellulose Chem. Technol. – 1971 – 5 – С.105-116.

17. Bavieh, M. A., Nobakht, V., Sedaghat, T., Carlucci, L., Mercandelli, P., Taghavi, M. Selective cationic dye sorption in water by a two-dimensional zinc-carboxylate coordination polymer and its melamine-formaldehyde foam composite. *Journal of Solid State Chemistry* (2020).
18. El-Abboubi, M. N., Taoufik, F. Z., Mahjoubi, A. Oussama and F.Kzaiber, 2020. Sorption of methyl orange dye by dodecyl-sulfate intercalated Mg-Al layered double hydroxides. *Materials Today: Proceedings*, 602. Date Views 22.05.2021
19. Tikhomirova, T. I., Ramazanova G. R., Apyari, V.V. Effect of nature and structure of synthetic anionic food dyes on their sorption onto different sorbents: Peculiarities and prospects. *Microsc* (2018).
20. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы [Текст] / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с
21. Оболенская А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] : учебное пособие для вузов / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
22. ГОСТ Р 54185-2010 (ЕН 14775:2009) Биотопливо твердое. Определение зольности [Текст]. – Введ. 2012-07-01.
23. ГОСТ Р 54217-2010 Биотопливо твердое. Отбор проб. Часть 1. Методы отбора проб [Текст]. – Введ. 2012-07-01.
24. ГОСТ Р 54220-2010 (ЕН 14961-1:2010) Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива. Часть 1. Общие требования [Текст]. – Введ. 2012-07-01. – М., 2012. – 43 с.
25. ГОСТ Р 55114-2012 (ЕН14961-2:2011) Технические характеристики и классы топлива. Древесные пеллеты для непромышленного производства (Часть 2) [Текст]. – Введ. 2014-07-01.
26. Воробьев, Г. И. Лесная энциклопедия [Текст]. В 2-х т. Т. 2 / Г. И. Воробьев; Ред. кол.: Н. А. Анучин, В. Г. Атрохин, В. Н. Виноградов и др. – М.: Сов.энциклопедия, 1986. – 631 с., ил.
27. Осовская, И. И. Определение пылимости пеллет [Текст] : методическое указание для проведения лабораторной работы / И. И. Осовская. – СПб: СПб ГТУРП, 2015.
28. Осовская, И. И. Определение насыпной плотности [Текст] : методическое указание для проведения лабораторной работы / И. И. Осовская. – СПб: СПб ГТУРП, 2015
29. Осовская, И. И. Влияние щелочной обработки целлюлозы на сорбцию паров воды и растворимость в водном растворе [Текст] : учебное пособие / И. И. Осовская, Е. В. Кузнецова. – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017.
30. Краткий справочник физико-химических величин [Текст]. – Изд. 10-е, испр. и доп. ; под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.
31. Shugaley, I. V., Garabadjiu, A. V., Celinski, I. V. *Khimiya belka* [Protein chemistry]. St.Peterburg., Prospekt Nauki Publ., 2011. 254 p.

32. Осовская, И. И. Физико-химические свойства хитина, хитозана и волокон на их основе [Текст] : учеб. пособие / И. И. Осовская. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 80 с.

33. Осовская, И. И. Хитин-глюкановые комплексы (Физико-химические свойства и молекулярные характеристики) [Текст] : учебное пособие / И. И. Осовская, Д. Л. Будилина, Е. Б. Тарабукина, Л. А. Нудьга ; под ред. Г. М. Полторацкого; ГОУ ВПО СПбГТУРП. – СПб., 2010. – 52с.