

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**

ГИДРОФИЛЬНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ГИСТЕРЕЗИСА ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ ПРИРОДНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Выполнение лабораторных работ

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

Составители:
И. И. Осовская
Д. С. Охтин
В. С. Бровина

Санкт-Петербург
2023

Утверждено
на заседании кафедры физической
и коллоидной химии
20.02. 2023 г., протокол № 5

Рецензент В. И. Лейман

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

Методические указания предназначены для студентов магистратуры очной формы обучения.

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 05.05.2023 г. Рег.№ 5016/23

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

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСОБЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАК ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА.....	5
1.1. Гидрофильные свойства целлюлозы.....	9
1.2. Сорбция паров воды целлюлозой.....	10
2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	12
Лабораторная работа № 1.....	12
Лабораторная работа № 2.....	12
Лабораторная работа № 3.....	12
Лабораторная работа № 4.....	12
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	16
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	17
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	18

ВВЕДЕНИЕ

Гидрофильными называются полимеры как природного, так и синтетического происхождения, в состав которых входят полярные группы.

Наличие полярных групп обеспечивает таким полимерам способность набухать и растворяться в полярных растворителях. Кроме того, известно, что такие полимеры набухают не только в жидкости, но и в паре.

Сшитые полимеры – это полимеры, молекулы которых сшиты между собой поперечными ковалентными связями. Природа молекул, используемых в качестве сшивающего вещества, достаточно разнообразна, но все сшитые полимеры обладают одним общим свойством – они сохраняют способность набухать, но теряют способность растворяться в растворителях.

Сухой сшитый гидрофильный полимер гелевого типа представляет собой гомогенную структуру, в которой все фрагменты данного полимера распределены равномерно и который не имеет в своем объеме каких-либо пустот. Находясь на воздухе, гидрофильные полимеры способны сорбировать воду. Являясь диполями, полярные группы полимера при контакте с водяным паром взаимодействуют с ним, то есть окружаются молекулами воды, количество которых зависит как от природы групп, так и от давления пара.

Важно отметить, что при этом взаимодействуют с водой не только группы, находящиеся на поверхности, но и группы, расположенные внутри объема полимера. В этом легко убедиться, исследуя сорбцию воды полимером с частицами разного размера и формы. Для всех из них равновесная удельная сорбция воды (моль H_2O /моль пол. гр.) одна и та же.

В результате сорбции воды происходит увеличение расстояния между полимерными цепями, что приводит к увеличению не только массы, но и объема полимера. Мерой количественной оценки способности полимеров сорбировать воду является их сорбционная способность, измеряемая числом полярных групп на единицу массы или объема полимера: г-экв/кг или г-экв/дм³. В некоторых случаях для удобства расчетов можно использовать еще одну удельную величину: массу сухого полимера, содержащую моль полярных групп: г/моль.

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.

1. ОСОБЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАК ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА

Процессы химического реагирования целлюлозы, как правило, проходят или начинаются в гетерогенных условиях. Состояние надмолекулярной структуры целлюлозы должно оказывать существенное влияние на протекание таких процессов, основные представления о которых были высказаны Гессом

В гетерогенных реакционных системах, т. е. системах, в которых участники реакций распределяются в различных фазах, превращение во времени зависит не только от констант химической реакции, но и от факторов, которые обуславливают подвод и отвод участников реакции в реакционную зону и из нее. Так как скорость такой транспортировки или диффузии на много порядков меньше, чем скорость химической реакции в зоне превращений, то ход реакций в таких системах регулируется исключительно коэффициентом диффузии. Зона превращений распространяется, прежде всего, на границу двух фаз, когда имеется система твердое тело–жидкость, что большей частью наблюдается при химических превращениях целлюлозных волокон.

Различают два случая в зависимости от того, растворимы или нет продукты превращения в жидкой фазе. В первом случае зона остается до конца реакции границей между твердым телом и жидкостью, причем по мере выхода в раствор прореагировавших частей целлюлозы все новые слои твердого тела освобождаются для жидкости. В другом случае продукт реакции остается связанным на местах реакции, так что зона превращений от границы раздела все время перемещается внутрь тела; это так называемые топохимические реакции. В этом случае скорость превращения зависит от диффузии реагента из жидкой фазы через твердые слои продуктов к реакции к еще не превращенным частям твердого тела.

Реакции на целлюлозе протекают с различными скоростями. Сложная фибриллярная структура целлюлозных волокон неизбежно приводит к возникновению тончайших интерфилярных пространств различного диаметра. Литературные данные также свидетельствуют о наличии в структуре целлюлозных волокон сети тончайших субмикроскопических капилляров. В живых растениях они способствуют проникновению питательных веществ во все части растения и их росту, в них же откладываются и различные спутники целлюлозы. Несомненно, остаются эти капилляры и в волокнах целлюлозы после удаления из нее сопутствующих веществ в процессе химической очистки. От методов последней в значительной степени зависит, насколько капиллярная структура волокна сохранится. В волокне могут быть микро- и макропоры. Макропоры должны оказывать влияние на скорость диффузии реагентов, их наличие в волокне помогает прохождению реакций. Но роль их не может быть решающей, т. к. они могут лишь в слабой степени повлиять на величину внутренней поверхности. Развитая внутренняя поверхность может возникнуть в волокне только при наличии многочисленных тончайших капилляров и микропор, пронизывающих всю структуру волокна. К числу микропор относят поры, имеющие радиус меньше 100 Å.

Джебергс в своей работе о системе микропустот в целлюлозе сосны отмечает, что целлюлоза, находящаяся в растительных ячейках как пористый материал может претерпевать различные изменения. Существенное значение имеет ее инкрустирование. Велико влияние процессов, происходящих при сушке. Невозможно предсказать, в каком физическом состоянии будет целлюлоза после изолирования и очистки. Электронная микроскопия оказалась недостаточно эффективной при рассмотрении вопроса о пористости целлюлозных материалов. Косвенные методы, такие как различные определения плотности и абсорбции, обычно дают противоречивые результаты.

Джебергс изучил волокна сосновой целлюлозы после их набухания в различных средах на срезах, протравленных фосфорно-вольфрамовой кислотой, с помощью электронного микроскопа. Им были обнаружены в основном два типа вытянутых микропор: круглые и удлиненные, являющиеся пространствами между различными структурными единицами целлюлозы.

В конечных волокнах некоторые из микропустот, по-видимому, еще заполнены частично или полностью различными посторонними веществами, такими как гемицеллюлозы, лигнин и другие. Микропоры – это пустоты в стенках ячейки, они не могут быть обнаружены оптическим микроскопом. В ненабухшей целлюлозе микропоры существуют как тончайшие пространства среди фибриллярных пучков и между смежными ламеллами. Фибриллы бывает очень трудно различить, если они упакованы так плотно, что между ними нет промежутков. Такие пространства очень трудно различить на срезах, вероятно, потому что они не образуют непрерывных пустот непрерывной длины.

Возникновение тончайших капилляров и образование внутренней поверхности может быть обусловлено гетерогенностью физической структуры целлюлозных волокон, ее фибриллярностью и чередованием в ней, с одной стороны, упорядоченных областей (кристаллитов), где цепи плотно упакованы и стянуты прочными межмолекулярными связями, и, с другой стороны, неупорядоченных (аморфных и мезоморфных) областей, где взаимонасыщение цепей слабое или отсутствует.

Связная система таких «межмицеллярных» пространств была подвергнута изучению еще в работах Фрей-Висслинга, Краткого и Шоссбергера. Применением различных методов пропитывания и восстановления этим авторам удавалось ввести тяжелые металлы (коллоидное золото и серебро) или их соединения систему субмикроскопических пространств внутри волокна. Исследование таких заполненных каналов с помощью поляризационного микроскопа и рентгенографические определения их величины и формы показали, что в природном волокне малые частицы имели размеры 85–125, в вискозном волокне – 50, в ацетатном шелке – 60.

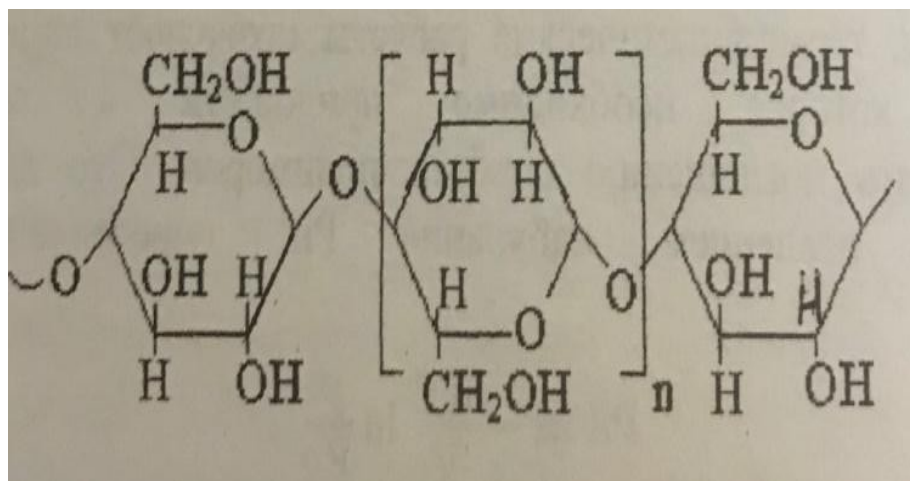
В указанных работах было показано, что субмикроскопическая система пространств в волокне протягивается через всю структуру как сложная сеть каналов различного диаметра. Следует заметить, что исследования Фрей-Висслинга и Шоссбергера проводились с волокнами в набухом состоянии водной среде, где структура волокна является разрыхленной; величины субмикроскопических капилляров в технических волокнах, обычно

используемых в воздушно-сухом состоянии, должны быть меньшими, чем указывают эти авторы, а вообще субмикроскопическая система пространств в волокне будет выявляться по-разному в зависимости от окружающей среды.

Далее будет показано, насколько подвижной и легко изменяемой является структура целлюлозного волокна и как под влиянием различных химических и физических воздействий можно усилить или ослабить проникновение реагентов внутрь волокна, т. е. создать изменение системы субмикроскопических пространств, доступных реагентам.

Агтебрандт и Самуэльсон, изучая пористость стенок ячейки нативных целлюлозных волокон, проводили измерения распределения пор по размерам с использованием метода проникания на основе гель-хроматографии. Известно, что целлюлозное волокно впитывает значительное количество воды; например, очищенные хлопковые волокна поглощают около 0,4 г воды на 1 г сухого волокна в точке насыщения. Избыток воды удаляется центрифугированием. Если сухое волокно погружено в водный раствор полимера, то молекулы полимера могут проникнуть только в часть объема, доступного для проникновения воды. Степень проникновения может быть определена химическим анализом концентрации полимера в растворе до и после погружения сухих волокон в раствор. Свободный объем в системе полимерных молекул зависит от молекулярного веса.

Отметим те особенности этого полимера, которые непосредственно влияют на его сорбционную способность по отношению к воде. Строение молекулы целлюлозы можно передать следующей формулой:



Каждое элементарное звено содержит три ОН-группы, две из которых вторичные. Этим объясняется различная реакционная способность гидроксильных групп.

Различна и энергия взаимодействия этих групп с молекулами воды. Высокая гидрофильность целлюлозы обусловлена именно наличием в элементарном звене макромолекул трех ОН-групп, которые взаимодействуют с молекулами воды путем образования прочных водородных связей.

Изменить радикальным способом сорбцию воды целлюлозой можно только путем замены ОН-групп. Действительно, постепенное замещение ОН-

группы на другие группы атомов изменяет сорбционные свойства целлюлозы. Так неэтерифицированная целлюлоза поглощает при 65 % относительной влажности 11–12 % воды, диацетат целлюлозы – 6,5 %, а триацетат – 3,2 %. Эфиры целлюлозы с более длинным алифатическим остатком поглощают лишь доли процентов воды. Влияние конечных групп макромолекул целлюлозы на сорбцию воды мало, поскольку степень полимеризации (среднечисловая) для обычных образцов целлюлозы сравнительно велика (выше 200–300) и до 1700. В практически используемых целлюлозных материалах имеются природные примеси других полисахаридов и лигнина, которые оказывают некоторое влияние на сорбцию целлюлозой воды, кроме того, имеются нарушения в химическом составе макромолекул самой целлюлозы. Эти нарушения состоят, главным образом, в частичном окислении ОН-групп в звеньях цепи до карбоксильных (без разрыва или с разрывом кольца Д-глюкозы). На сорбцию воды эти частичные нарушения оказывают слабое влияние, но сорбция катионов из водных растворов солей металлов, например, сорбция ионов Fe^{3+} может существенно возрастать.

Частичная деструкция целлюлозы в процессе ее очистки от примесей приводит к снижению СП и появлению низкомолекулярных продуктов, которые могут частично растворяться в воде, особенно при повышенных температурах. Это обстоятельство, не оказывая непосредственного влияния на равновесные значения сорбции воды целлюлозными материалами, может в определенных условиях сказаться на кинетике поглощения воды. Одна из гипотез, объясняющих различия в реакционной способности целлюлоз различного происхождения при этерификации, зависит от содержания примесей.

Наличие ОН-группы в целлюлозе является фактором, определяющим в основном ее сорбционную способность по отношению к воде. Однако существенную роль играет и физическая структура целлюлозного материала, которая оказывает влияние как на равновесные значения поглощения воды, так и на кинетику процесса сорбции-десорбции. Прежде всего, следует отметить, что целлюлоза представляет собой кристаллизующийся полимер. Энергия водородных связей, возникающих между молекулами воды и ОН-группами целлюлозы, оказывается недостаточной, чтобы разрушить кристаллическую решетку. Поэтому сорбция воды происходит только в аморфных областях и не затрагивает кристаллические участки (за исключением ОН-групп, находящихся на поверхности и в дефектных областях кристаллов). Степень кристалличности целлюлозы зависит от предыстории образца. Наиболее высокой степенью кристалличности обладает природная целлюлоза (хлопок). Целлюлоза, регенерированная из растворов целлюлозы и ее эфиров (после омыления последнего), имеет значительно меньшую степень кристалличности. Обычно степень кристалличности оценивается по рентгенографическим данным и составляет для природной целлюлозы 60–70 %, а для регенерированной – 25–40 %. Соответственно различаются и величины сорбции воды. Как правило, сорбция воды регенерированной целлюлозой (вискозными волокнами) приблизительно в 2 раза выше, чем природной (хлопок, рами).

При щелочных и температурных обработках происходит переход между

отдельными типами кристаллических решеток. При мерсеризации (щелочной обработке) и при регенерации целлюлозы из растворов степень кристалличности существенно снижается. Некоторое повышение СК происходит при температурных обработках регенерированной целлюлозы во влажном состоянии, что сопровождается одновременно частичным переходом целлюлозы II в целлюлозу IV. Такая обработка приводит к снижению сорбционной способности целлюлозы по отношению к воде.

Целлюлоза может быть полностью аморфизирована путем механического размола в сухом состоянии. Об этом можно судить по результатам рентгенографического анализа и по тому факту, что ΔH такой целлюлозы в 3–4 раза превышает теплоту смачивания неразмолотой целлюлозы. После взаимодействия с водой протекает процесс кристаллизации, и целлюлоза вновь становится нерастворимой. Кроме фазового состояния, на сорбцию целлюлозы паров воды существенное влияние оказывает физическая структура целлюлозы.

1.1. Гидрофильные свойства целлюлозы

Целлюлоза – природный стереорегулярный полимер полиацетального типа с обилием функциональных гидроксильных групп в цепных молекулах. Являясь основной составной частью растений, синтезируемой в процессе их роста, она не только придает определенную форму этим растениям, но и способствует их жизни благодаря особому строению, расположению и физико-химическим свойствам молекул. Молекулы целлюлозы, несмотря на принципиальную возможность очень сильных суммарных межмолекулярных взаимодействий, не образует сплошного блока, поскольку структура волокна в природных условиях не может быть жесткой и неподвижной. Она легко, без разрушений, должна меняться под влиянием различных атмосферных воздействий, и эти изменения должны быть обратимыми. Неожиданные морозы или сильная засуха могут привести и к необратимым изменениям, в результате которых в структуре растения нарушается система путей, по которым поступают вещества, необходимые для его нормальной жизнедеятельности, и растения или его отдельные части гибнут.

Особенности строения элементарных звеньев молекулы целлюлозы, изобилие сильно полярных гидроксильных групп в них обуславливают значительное сродство их к дипольным молекулам воды, к проявлению сильного донорно-акцепторного взаимодействия между ними с образованием водородных связей или других типов межмолекулярных взаимодействий. Поэтому вода является неизменным спутником целлюлозы в растениях. Морфологическая структура волокон, специфическая для каждого вида растений, легко и быстро реагирует на эти изменения и в то же время не приводит ни к излишнему набуханию волокна, и тем более к растворению целлюлозы. Совершенно очевидно, что единство целлюлозы и воды в растениях обусловлено не только

спецификой молекулярного строения целлюлозы и ее надмолекулярной структуры, но и спецификой строения дипольных молекул воды и многообразием структурных изменений воды в разных условиях. Особенную важность для быстрых и обратимых физических изменений в живых системах приобретает водородная связь, процессы образования которой, обладают легкой обратимостью. Все эти рассуждения относятся в значительной мере и к техническим целлюлозным материалам, т. е. к целлюлозе, которая выделена из растительных тканей и освобождена от сопутствующих природных компонентов, но в которой в то же время сохраняются основные морфологические особенности и различия, характерные для целлюлоз и различных растений.

Пожалуй, нет ни одной области исследований целлюлозы, которой было бы уделено столько внимания, сколько уделено в истории целлюлозной науки гидрофильным свойствам целлюлозы. Однако далеко не все ясно в этом вопросе и в настоящее время. И объясняется это, по-видимому, прежде всего большей сложностью структуры целлюлозы и несовершенством физических методов исследования, которые не могут уловить и расчленить все детали этой сложной структуры, не могут выявить и все закономерности ее изменений, в частности под влиянием воды. Сложна и многообразна и структура самой воды, которая тоже до сих пор не выяснена в полной мере. Рассмотрение вопросов реакционной способности целлюлозы немислимо вне связи с гидрофильными свойствами целлюлозы, без изучения влияния влаги, обязательно присутствующей в целлюлозных волокнах в условиях их естественного хранения, без изучения влияния процессов набухания целлюлозы в жидкой воде.

1.2. Сорбция паров воды целлюлозой

Изучение сорбционных свойств целлюлозы представляет большой теоретический и практический интерес, так как дает возможность не только характеризовать структурные изменения волокна, но и выяснить влияние сорбированных жидкостей, в частности воды, на химическое поведение, механические свойства, электрические характеристики целлюлозы.

Гигроскопичность целлюлозы – это постоянно сопутствующее целлюлозе свойство, несомненно, прежде всего связано с особенностью строения ее элементарных звеньев и наличием в них гидроксильных групп и зависит также от субмикроскопической структуры целлюлозной системы. Изучению процессов сорбции воды целлюлозными волокнами посвящено много исследований, они достаточно хорошо изложены в различных обзорах и многочисленных статьях. В этом разделе будут приведены лишь некоторые данные, имеющие прямое отношение к проблеме реакционной способности целлюлозы. Особенно много внимания изучению изотерм сорбции паров воды целлюлозными волокнами было уделено Урквартом, Вильямсом и Эккерзалем.

Для сорбционных процессов, протекающих на целлюлозе, характерно явление гистерезиса, т. е. несоответствие хода кривых адсорбции и десорбции. Удовлетворительное объяснение эффекта гистерезиса для ненабухающих гелей может быть дано на основе теории капиллярной конденсации. Но это объяснение нельзя отнести к веществам, способным к набуханию, в частности к целлюлозным волокнам. Для волокон наиболее вероятное объяснение гистерезиса предложено Урквартом. При проведении полного десорбционного процесса из волокна удаляется вся влага, втянутая гидроксильными группами целлюлозы в процессе ее роста; в результате этого молекулы целлюлозы стремятся перестроиться по отношению друг к другу для возможно более полного взаимонасыщения гидроксильных групп. При новом адсорбционном процессе на целлюлозных волокнах создается стремление адсорбционной воды нарушить ориентацию поверхности, но замкнувшиеся при сушке цепи препятствуют этому. Таким образом, адсорбирующая поверхность находится в менее активных условиях в процессе адсорбции, чем в процессе десорбции.

При полном же насыщении часть влаги, проникнув в наиболее тонкие межмицеллярные пространства, оказывается, как полагал Германе и др. авторы, «химически» связанной. Такая прочно связанная вода при десорбции не может быть удалена при той же упругости пара, при которой она была адсорбирована. Вопрос о том, является ли прочно связанная вода химически связанной и образует ли она с целлюлозой особые гидраты стехиометрическом отношении, до сих пор еще является вопросом дискуссии.

2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Цель работы: изучить влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на сорбцию-десорбцию паров воды в широком диапазоне относительных давлениях пара (P/P_0). Зачетная работа.

Лабораторная работа № 1

Определение относительного гистерезиса сорбции-десорбции паров воды **сульфатной белёной целлюлозой** при различных относительных давлениях пара (P/P_0).

Лабораторная работа № 2

Определение относительного гистерезиса сорбции-десорбции паров воды **сульфатной небелёной целлюлозой** при различных относительных давлениях пара (P/P_0).

Лабораторная работа № 3

Определение относительного гистерезиса сорбции-десорбции паров воды **гидролизованной сульфатной белёной целлюлозой** при различных относительных давлениях пара (P/P_0).

Лабораторная работа № 4

Определение относительного гистерезиса сорбции-десорбции паров воды **мерсеризованной сульфатной белёной целлюлозой** при различных относительных давлениях пара (P/P_0).

Реактивы:

1. Насыщенный раствор CaCl_2 .
2. Насыщенный раствор NaBr .
3. Насыщенный раствор KCl .
4. Насыщенный раствор K_2SO_4 .
5. 10 %-й раствор H_2SO_4 .
6. 17,5 %-й раствор гидроксида натрия.

Оборудование и посуда:

1. Установка для снятия изотерм сорбции-десорбции паров воды при различных относительных давлениях пара (P/P_0) – статический метод сорбции.
2. Химические стаканы.
3. Аналитические весы.
4. Сушильный шкаф.
5. Стеклянные бюксы.
6. Эксикатор.
7. Вакуумный насос.
8. Фильтры Шотта.
9. Фильтровальная бумага.

Объекты исследования:

1. Сульфатная белёная целлюлоза.
2. Сульфатной небелёная целлюлоза.
3. Гидролизованная сульфатная белёная целлюлоза.
4. Мерсеризованная сульфатная белёная целлюлоза.

Задания:

1. Подготовить заданные образцы целлюлозы (см. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. – СПб.: СПбЛТА, 2008. – 628 с.).

2. Снятие изотерм сорбции-десорбции паров воды при различных относительных давлениях пара (P/P_0) статическим методом сорбции.

P_0 -давление насыщенного пара над чистым растворителем (водой).

P -давление насыщенного пара над раствором солей.

Ход работы:

1 г целлюлозы, высушенной до абсолютно сухого состояния, помещают в сетчатые карманы над насыщенными водными растворами солей с различной относительной влажностью (P/P_0) для определения сорбции паров воды.

Относительная влажность пара над насыщенными растворами солей составляет:

K_2SO_4 – 0,975

KCl – 0,840

$NaBr$ – 0,650

$CaCl_2$ – 0,320

Для более быстрого достижения равновесной сорбции целлюлоза должна обдуваться воздухом. Мешочки с навесками оставляют в эксикаторах установки в течение 7–10 дней до постоянства их массы. В течение всего опыта проводится систематическое взвешивание до равновесной сорбции. После установки равновесия полимер извлекают из эксикатора, взвешивают. Определяют массу влажной целлюлозы.

Влагосодержание определяют по следующей формуле:

$$A_1 = (m_{вл} - m_{сух}) / m_{сух},$$

где A_1 – влагосодержание целлюлозы;

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

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

Полученные результаты заносят в таблицы. Таким же образом определяют десорбцию A_2 влажной целлюлозы ($w = 40\%$).

Таблица 1 – Сорбции целлюлозой паров воды при $P/P_0 = 0,32$

Образец	Масса а.с.ц. до сорбции, с а.с. бюксом, г	Масса целлюлозы после сорбции с а.с. бюксом, г	Масса а.с. бюкса, г	Масса целлюлозы после сорбции, г	Сорбция паров воды A_1 , г.Н ₂ O/ г абс. сух.ц.
1					

Таблица 2 – Сорбции целлюлозой паров воды при $P/P_0 = 0,975$

Образец	Масса а.с.ц. до сорбции, с а.с. бюксом	Масса целлюлозы после сорбции с а.с. бюксом, г г	Масса а.с. бюкса, г	Масса целлюлозы после сорбции, г	Сорбция паров воды A_1 , г.Н ₂ O/ г абс. сух.ц.
2					

Таблица 3 – Сорбции целлюлозой паров воды при $P/P_0 = 0,84$

Образец	Масса целлюлозы после сорбции с а.с. бюксом, г	Масса а.с.ц. с а.с. бюксом, г	Масса а.с. бюкса, г	Масса целлюлозы после сорбции, г	Сорбция паров воды A_1 , г. Н ₂ O/ г абс. сух.ц.
3					

Таблица 4 – Сорбции целлюлозой паров воды при P/P₀ K₂SO₄

Образец	Масса целлюлозы после сорбции с а.с. бюксом, г	Масса а.с.ц. с а.с. бюксом, г	Масса а.с. бюкса, г	Масса целлюлозы после сорбции, г	Сорбция паров воды A1, г. H ₂ O/ г абс. сух.ц.
4					

3. По полученным данным построить изотермы сорбции-десорбции паров воды образцами 1–4.

4. Провести анализ особенностей сорбции паров воды целлюлозы разной надмолекулярной структуры.

5. По изотермам сорбции-десорбции находим относительный гистерезис (φ, %) [2].

6. Выводы по работе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Азаров, В. И., Буров, А. В. Оболенская, А. В. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст]: учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 2008. – 628 с.
2. Папков, С. П. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой [Текст] / С. П. Папков, Э. З. Файнберг. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
3. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого [Текст]: учебник для студентов вузов, обучающихся по естеств.-науч. направлениям и специальностям / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2000. – 766 с.
4. Деодар, С., Лунер, Ф. Измерение содержания связанной (незамерзающей) воды методом дифференциальной сканирующей калориметрии [Текст] / С. Деодар, Ф. Лунер // Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. – М.: Мир, 1984. – С. 273.
5. Осовская, И. И., Полторацкий, Г. М. Гидрофильные свойства целлюлозы, обработанной насыщенным паром [Текст] / И. И. Осовская, Г. М. Полторацкий // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 7. – С. 1203–1205.
6. Фляте, Д. М. Свойства бумаги [Текст] / Д. М. Фляте. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 648 с.
7. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров [Текст] / А. А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
8. Пат. 228250. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления [Текст] / Ферапонтов, Н. Б., Рубин, Ф. Ф., Ковалева, С. С. – № 2005112942/04(014936); заявл. 29.04.2005; опубл. 27.08.2006, Бюл. № 24.
9. Школьников, Е. И., Волков, В. В. Получение изотерм десорбции паров без измерения давления [Текст] / Е. И. Школьников, В. В. Волков // Доклады РАН. Физ. химия. – 2001. – Т. 378. – № 4. – С. 507–510.
10. Чалых, А. Е. Фазовое равновесие и фазовая структура в системе ПЭ – ПС [Текст] / А. Е. Чалых // Тезисы докладов пятой всероссийской конференции «Полимеры 2010». – М.: МГУ, 2010. – С. 90.
11. Vallieres, C., Winkelmann, D., Roizard, D., et al. // J. Membr. Sci. – 2006. – № 27. – P. 357.
12. Осовская, И. И., Добош, А. Ю. Гидрофильные свойства растительных полимеров. Гидрофильные свойства природных полимеров [Текст]: учебное пособие / И. И. Осовская, А. Ю. Добош; ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2020. – 80 с.
13. Осовская, И. И., Антонова, В. С. Влияние низкотемпературной обработки целлюлозы на теплоты гидратации и структурные свойства целлюлозы [Текст] / И. И. Осовская, В. С. Антонова // Химия растительного сырья – 2019. – № 4. – С. 359–364.
14. Осовская, И. И. Гидрофильность природных полимерных материалов. Кислотный и ферментативный гидролиз при отбелке целлюлозы [Текст]: учеб. пособие / И. И. Осовская, И. А. Федоскин. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – 58 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Вопросы по лабораторным работам для сдачи зачета по дисциплине «Гидрофильность природных полимеров»

1. Чем отличается гель от гидрогеля?
2. Какие биологически активные вещества можно выделить из листьев крапивы?
3. Что такое инклюдирование влажной целлюлозы?
4. В воде гидрофильный полимер имеет какую конформацию макромолекулы?
5. Почему некоторые гидрофильные полимеры не растворяются в воде полностью?
6. Что такое ВКТС и НКТС? Приведите примеры полимеров, которые имеют ВКТС и НКТС.
7. Как можно получить гидрофобный полимер?
8. Абсолютно сухой полимер имеет какую конформацию макромолекул?
9. Как влияет замещение в полимере (например, в целлюлозе) ОН-групп ацетатными на растворимость?
10. Получение изотерм сорбции паров воды целлюлозой в широком диапазоне относительного давления пара.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Примерные тесты для сдачи зачета по дисциплине «Гидрофильность природных полимеров»

Тест 1

Какой механизм сорбции не характерен для природных полимеров растительного происхождения?

1. Абсорбция
2. Адсорбция
3. Химическое взаимодействие
4. Капиллярная конденсация

Тест 2

Какой суммарный объем пор у целлюлозного волокна?

1. 0,5 см³/ г
2. 1,0 см³/ г
3. 1,5 см³/ г
4. 0,1 см³/ г

Тест 3

Удельная поверхность целлюлозы?

1. 0,1 м²/г
2. 0,05 м²/г
3. 0,15 м²/г
4. 15 м²/г

Тест 4

Чем обусловлена высокая гидрофильность целлюлозы?

1. Наличием гидрофильных примесей
2. Высоким содержанием гидроксильных групп
3. Содержанием карбонильных групп
4. Содержанием карбоксильных групп

Тест 5

Фазовое состояние целлюлозы

1. Целлюлоза – это кристаллический полимер
2. Целлюлоза – это аморфно-кристаллический полимер
3. Целлюлоза – это аморфный полимер
4. Иное

Тест 6

Что является регенерированной целлюлозой?

1. Целлюлоза, обработанная 40 %-ной серной кислотой
2. Целлюлоза, обработанная и отмытая от щелочи
3. Целлюлоза, обработанная органическим растворителем
4. Целлюлоза после низкотемпературной обработки

Тест 7

Прямой метод определения кристалличности

1. Калориметрический
2. ЯМР
3. Рентгенографический
4. ИКС
5. Вискозиметрический

Тест 8

Способы аморфизации целлюлозы

1. Взаимодействие с 10 %-ной H_2SO_4
2. Взаимодействие с 17,5 %-ным раствором гидроксида натрия
3. Взаимодействие с 10,5 %-ным раствором гидроксида натрия
4. Взаимодействие с 2N раствором гидроксида натрия

Тест 9

Что не влияет на величину набухания целлюлозы в воде?

1. Степень кристалличности
2. Содержание карбонильных групп
3. Степень полимеризации
4. Наличие примесей

Тест 10

Как можно растворить целлюлозу?

1. Действием на целлюлозу кислотой
2. Действием на целлюлозу щелочами
3. Действием на целлюлозу диметилсульфоксидом
4. Действием на целлюлозу медноаммиачным раствором