

ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Часть 1

**Строение, свойства, химические реакции
и производные целлюлозы**

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2010**

Министерство образования и науки Российской Федерации

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

**«Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров»**

ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Часть 1

**Строение, свойства, химические реакции
и производные целлюлозы**

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2010**

УДК 676.16(072)

Химия древесины и синтетических полимеров. Часть 1. Строение, свойства, химические реакции и производные целлюлозы: учебно-методическое пособие / Э.И. Евстигнеев, Е.А. Павлова, Н.К. Удовенко, Р.Г. Алиев; ГОУВПО СПбГТУРП. - СПб., 2010. – 47 с.

В учебно-методическом пособии рассматриваются химический состав древесины, волокнистые полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства и их анализ, физико-химические анализы технических целлюлоз, химические реакции и производные целлюлозы. Помимо теоретических вопросов, в пособии приведены методики анализа технических целлюлоз и получения производных целлюлозы. Для лучшего усвоения материала в пособие включены вопросы контрольных коллоквиумов. С целью обеспечения безопасности при работе в химической лаборатории приведены правила техники безопасности.

Предназначено для студентов химико-технологического факультета специальностей: 240100, 240401, 240406, 240501, 261201.

Рецензент: доцент кафедры органической химии СПбГТУРП, канд. хим. наук Тамм Л.А.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой комплексной химической переработки ГОУВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров» (протокол № 7 от 30 августа 2010 г.).

Утверждено к изданию методической комиссией химико-технологического факультета ГОУВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров» (протокол № 1 от 7 сентября 2010 г.).

Рекомендовано Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия.

© ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров," 2010

ВВЕДЕНИЕ

Химия древесины изучает химические превращения компонентов древесины в условиях технологических процессов. В настоящее время в химической технологии древесины существуют следующие производства: целлюлозно-бумажные, гидролизные, лесохимические и древесных пластиков и плит. Требования к древесине как к источнику сырья в каждом из перечисленных производств определяются ассортиментом и потребительскими свойствами конечной продукции, а также условиями технологических процессов ее получения.

Отличительной особенностью древесины в химической технологии является ее неоднородность. Плотность, пористость и проницаемость древесины, ее механические и сорбционные свойства, а также химический состав, анатомическое строение и морфология волокон зависят не только от породы и возраста дерева, но и от условий его произрастания и от того, из какой части ствола отобран анализируемый образец. Причиной такой неоднородности являются особенности формирования древесины как составной части живого организма – дерева.

Вследствие отмеченной неоднородности древесины химия древесины как наука изучает также макроскопическое и анатомическое строение древесины, строение и химический состав клеточной стенки древесных волокон и других анатомических элементов.

Структурные компоненты древесины (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы) представляют собой высокомолекулярные соединения (полимеры). По химическому строению, физической структуре и свойствам полимеры существенно отличаются от низкомолекулярных соединений. Поэтому химические превращения структурных компонентов древесины имеют свои особенности, которые трудно объяснить, не зная основ физики и химии полимеров, включая реакции получения синтетических полимеров. Кроме того, синтетические полимерные материалы широко используются при различных способах переработки древесины.

В силу отмеченных особенностей строения и свойств древесины и ее компонентов дисциплина «Химия древесины и синтетических полимеров» включает в себя, помимо химических превращений целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, вопросы из смежных областей науки.

В первой части настоящего учебно-методического пособия описаны строение, свойства, химические реакции и производные целлюлозы. Целлюлоза – наиболее распространенный в природе биополимер, в связи с чем изучение ее химического строения и физической структуры позволяет лучше понять и усвоить общие вопросы физики и химии полимеров. Являясь основным компонентом клеточных стенок, целлюлоза во многом определяет строение и свойства древесины.

1. Химический состав древесины

1.1. Компоненты древесины

Древесина, или древесинное вещество, – это вещество клеточных стенок (оболочек клеток дерева). Являясь веществом биологического происхождения, древесина имеет сложный химический состав, который можно представить в виде схемы (рис. 1.1). Древесина состоит главным образом из органических соединений, составляющих до 99% массы абсолютно сухой древесины, тогда как содержание минеральных веществ в ней обычно не превышает 1%. Для тропических пород оно может достигать 5%.

Органические вещества древесины подразделяются на структурные (структурообразующие) компоненты и экстрактивные вещества. Структурными называются компоненты древесины, образующие клеточную стенку древесных волокон. Экстрактивными называются вещества, которые можно извлекать (экстрагировать) из древесины нейтральными растворителями, т.е. растворителями, не вступающими в химические реакции с извлекаемыми соединениями (вода и некоторые органические растворители).

К структурным компонентам относятся углеводная и ароматическая части. Углеводная часть состоит из полисахаридов и называется холоцеллюлозой. Ее содержание составляет в древесине 70-80%, причем в древесине лиственных пород оно выше, чем в древесине хвойных. В состав холоцеллюлозы входят основной компонент древесины – целлюлоза (35-50%) и нецеллюлозные полисахариды (20-30%).

Нецеллюлозные полисахариды подразделяются на структурные, называемые гемицеллюлозами, и водорастворимые полисахариды и полиурониды, относящиеся к экстрактивным веществам. Макромолекулы гемицеллюлоз построены из остатков различных моносахаридов: пентоз и гексоз, а также уроновых кислот. Поэтому их условно, главным образом в анализе древесины, подразделяют на пентозаны и гексозаны.

Пентозаны – полисахариды, макромолекулы которых состоят в основном из остатков звеньев пентоз (ксиланы и арабинаны). Гексозаны – полисахариды, макромолекулы которых состоят в основном из остатков звеньев гексоз (маннаны и галактаны).

Углеводная часть – это гидролизуемая часть древесины. При полном гидролизе полисахаридов из них образуются соответствующие моносахариды. По способности к гидролизу углеводную часть подразделяют на легкогидролизуемые полисахариды (ЛГП) и трудногидролизуемые полисахариды (ТГП).

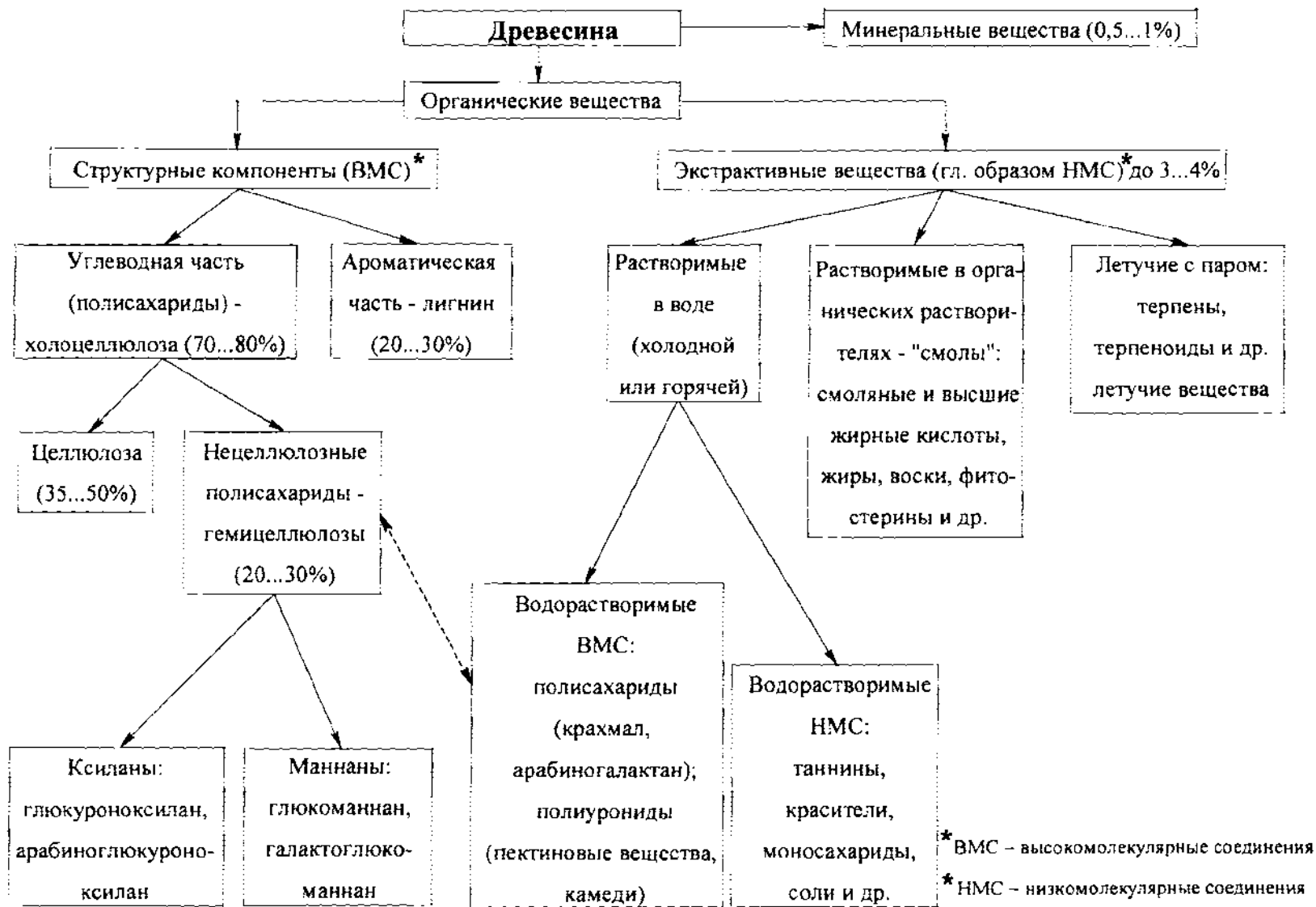


Рис. 1.1. Схема химического состава древесины

* ВМС – высокомолекулярные соединения
* НМС – низкомолекулярные соединения

ЛГП гидролизуются разбавленными минеральными кислотами, например 2-5% HCl, при температуре около 100 °С, а ТГП гидролизуются концентрированными минеральными кислотами, например 72% H₂SO₄, при комнатной температуре. Различная гидролизуемость связана с различиями надмолекулярной структуры полисахаридов.

К ЛГП относятся большая часть гемицеллюлоз как аморфных полимеров и небольшая часть целлюлозы, ее аморфная часть. К ТГП относятся большая часть целлюлозы, ее кристаллическая часть и небольшая часть гемицеллюлоз, закристаллизованных совместно с целлюлозой и называемых целлюлозанами.

После удаления экстрактивных веществ и полного гидролиза углеводов в остатке получается ароматическая часть древесины – лигнин (20-30%). Лигнин – это негидролизуемая часть древесины. По сравнению с полисахаридами он более легко окисляется. На этом свойстве лигнина основано выделение холоцеллюлозы: после удаления экстрактивных веществ и обработки древесины окислителями в остатке получается углеводная часть.

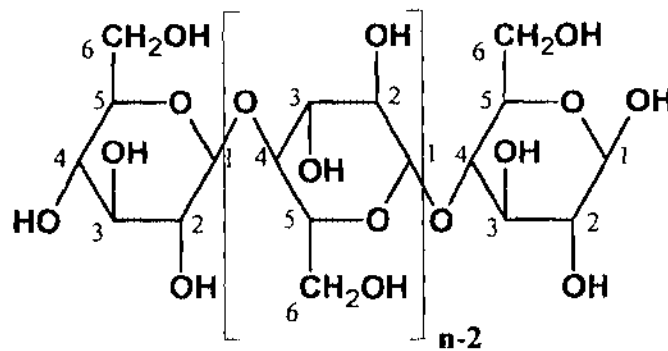
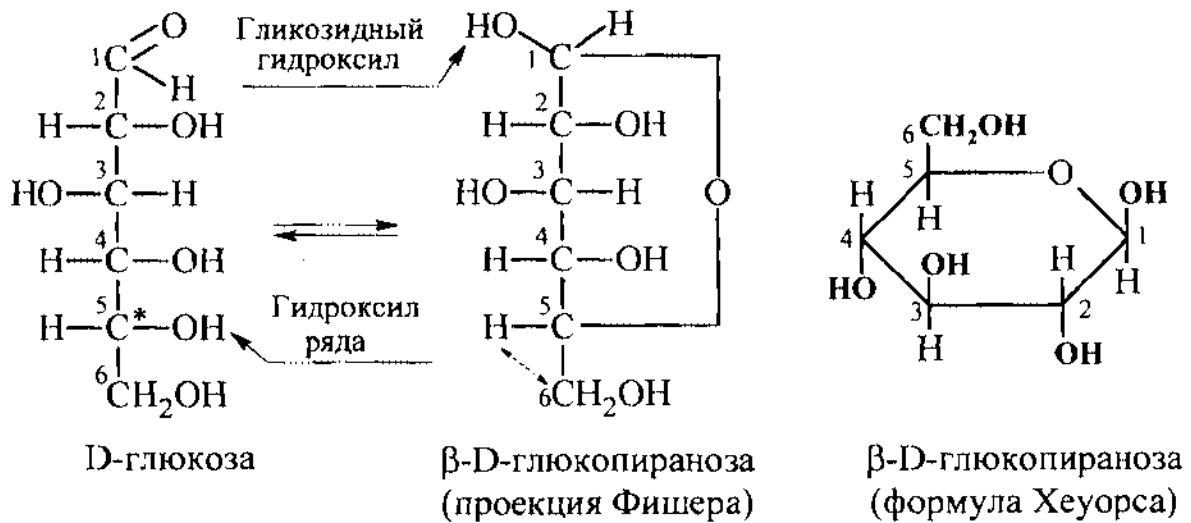
Экстрактивные вещества составляют лишь небольшую часть древесины (3-4%), однако их состав очень разнообразен. Некоторые из них играют важную роль в жизни дерева, другие имеют большое значение в химической технологии древесины. По способу выделения из древесины экстрактивные вещества принято разделять на три группы: растворимые в воде, растворимые в органических растворителях («смолы») и летучие с паром.

1.2. Химическое строение целлюлозы

Целлюлоза – это полисахарид, макромолекулы которого построены из мономерных звеньев ангидро-β-D-глюкопиранозы (остатков β-D-глюкозы), соединенных гликозидными связями 1→4, причем каждое последующее звено повернуто по отношению к предыдущему по оси C₁–C₄.

Целлюлоза представляет собой линейный гомополимер (состоит из одинаковых звеньев), относящийся к гетероцепным полимерам (помимо атома углерода содержит в цепи гетероатом – кислород). Это стереорегулярный полимер (ее цепь имеет регулярное строение, а все асимметрические атомы углерода – строго определенную конфигурацию).

Существуют определенные правила построения структурных формул полисахаридов, в том числе целлюлозы. Они позволяют построить структурную формулу любого полисахарида исходя из строения мономерных звеньев (рис. 1.2).

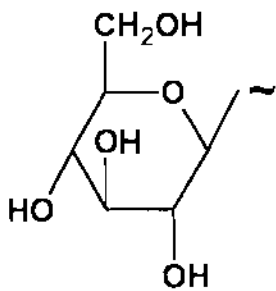


n – степень полимеризации (СП), т.е. число звеньев мономера в цепи полимера

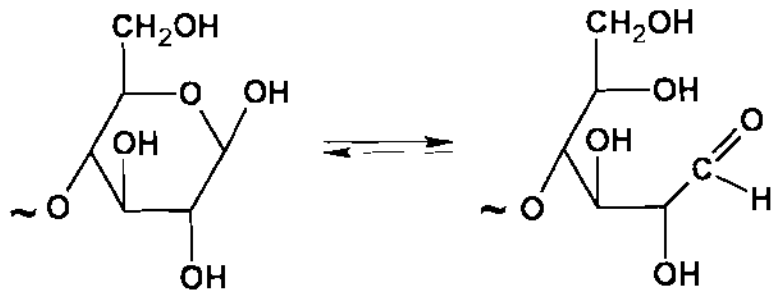
Рис. 1.2. Структурные формулы целлюлозы и ее мономерного звена

Отнесение моносахарида к D- или L-ряду делается на основании расположения гидроксила ряда, а отнесение его к α- или β-изомеру (в циклической форме) зависит от расположения гликозидного гидроксила по отношению к гидроксиду ряда. При замыкании цикла атом водорода у C₅ и группировка CH₂OH меняются местами. При переходе от проекции Фишера к формуле Хеуорса атомы и группы атомов, находящиеся слева от оси молекулы, располагаются над циклом, а находящиеся справа – под циклом.

Концевые звенья целлюлозы отличаются от остальных звеньев цепи и поэтому в структурной формуле вынесены за скобки. Одно концевое звено имеет дополнительный спиртовый гидроксил у C₄ и называется нередуцирующим концевым звеном, а другое содержит дополнительный гликозидный (полуацетальный) гидроксил у C₁ и называется редуцирующим концевым звеном, поскольку, находясь в открытой (альдегидной) форме, оно придает целлюлозе редуцирующую (восстанавливающую) способность.

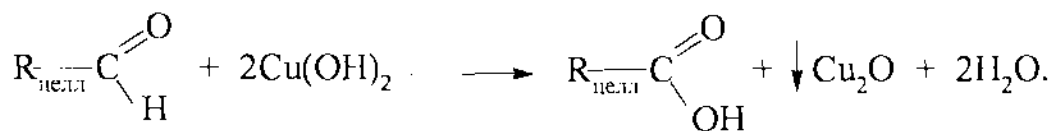


Передуцирующее
концевое звено



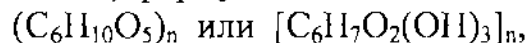
Редуцирующее
концевое звено

Благодаря наличию редуцирующего концевого звена целлюлоза способна восстанавливать медь из Cu^{2+} в Cu^+ :



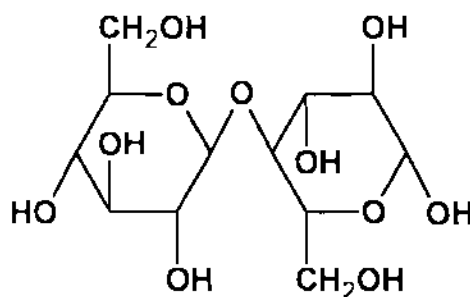
Количество восстановленной меди (медное число; см. п. 3.4.1) служит качественной характеристикой длины цепей целлюлозы (СII).

Общая (эмпирическая) формула целлюлозы:



в которой за скобки вынесены гидроксильные группы, участвующие в реакциях целлюлозы. В каждом мономерном звене содержатся три спиртовые гидроксильные группы, из которых одна первичная – CH_2OH (у C_6) и две вторичные – CHOH (у C_2 и C_3).

Целлюлоза является стереорегулярным полимером и состоит из стереоповторяющихся элементов. Таким стереоповторяющимся элементом в целлюлозе является остаток целлобиозы (два звена β -D-глюкопиранозы), имеющий одинаковую пространственную ориентацию в цепи целлюлозы:



Целлобиоза

Содержание целлюлозы в древесине хвойных и лиственных пород приблизительно одинаково и составляет в среднем 35-50%. Другими природными источниками целлюлозы являются семенные волоски хлопка (96-

99%), лубяные волокна льна и рами (80-90%), солома злаков и других растений. Целлюлоза, выделенная из древесины и другого растительного сырья варкой (см. раздел 2.1) и предназначенная для технического использования, называется технической целлюлозой.

Природная целлюлоза имеет высокую степень полимеризации (n): древесная 5000-10000, хлопковая 15000-20000. При выделении из растительных тканей целлюлоза несколько разрушается. Техническая древесная целлюлоза имеет СП 1000-2000. Выделенная целлюлоза всегда полидисперсна, т.е. содержит макромолекулы разной длины. Свойства образца целлюлозы (механическая прочность, растворимость и т.д.) зависят от средней СП и степени полидисперсности.

2. Волокнистые полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства и их анализ

2.1. Классификация волокнистых полуфабрикатов

В настоящее время из древесины получают разнообразные волокнистые полуфабрикаты (ВПФ) целлюлозно-бумажного производства с разными выходами, степенью чистоты и степенью деструкции. В зависимости от способа получения (механическая, химико-механическая или химическая обработка древесины) ВПФ можно условно разделить на группы (табл. 1).

Таблица 1

Классификация волокнистых полуфабрикатов

Тип ВПФ	Вид обработки	Выход, %
1. Древесная масса: а) механическая (ММ) б) термомеханическая (ТММ) в) химико-механическая (ХММ) г) химико-термомеханическая (ХТММ)	Механическая обработка (раз-мол) Пропарка и мех. обработка Химическая и мех. обработка Пропарка, химическая и мех. обработка	80-99 80-99 65-97 65-97
2. Полуцеллюлоза	Слабая химическая обработка (варка в мягких условиях) и дополнительная мех. обработка	65-92
3. Целлюлоза высокого выхода (ЦВВ)	Варка в более жестких условиях и слабая мех. обработка	55-70
4. Техническая целлюлоза: а) для бумаги и картона б) для химической переработки	Варка Варка в жестких условиях	40-60 30-40

В ряду ВПФ 1–4 происходят:

- 1) ослабление механической обработки и усиление химической обработки;
- 2) уменьшение выхода и увеличение степени чистоты.

Выход (практический) – отношение массы конечной продукции к массе сырья, выраженное в процентах.

Степень чистоты характеризует содержание нецеллюлозных примесей: остаточного лигнина, гемицеллюлоз, смол и жиров.

При получении древесной массы механическую обработку древесины производят либо в дефибрерах (древесина в виде короткомерных балансов разделяется на волокна под воздействием абразивной поверхности дефибрерного камня), либо в рафинерах, или дисковых мельницах (древесина в виде щепы разделяется на волокна под воздействием размалывающей гарнитуры дисков). Для дополнительной механической обработки при получении полуцеллюлозы или ЦВВ используют рафинеры.

Производство полуцеллюлозы включает в себя многочисленные методы: нейтрально-сульфитную, сульфитную, щелочно-сульфитную, натронную варки и варку с зеленым щелоком. ЦВВ производят как сульфатным, так и сульфитным методами варки.

Техническая целлюлоза – целлюлоза, выделенная из древесины или другого растительного сырья варкой и предназначенная для технического использования. Технические целлюлозы можно подразделить как по методам варки, так и по направлениям их дальнейшей переработки (целлюлозы для бумаги и картона и целлюлозы для химической переработки). При производстве технической целлюлозы для бумаги и картона применяют щелочные методы варки (натронная, сульфатная, полисульфидная и их модификации), а также сульфитные методы варки (кислая сульфитная, бисульфитная и ступенчатые варки). Варку целлюлозы для химической переработки осуществляют кислым сульфитным методом и сульфатным с предгидролизом.

ВПФ содержат примеси, поглощающие видимый свет (лигнин, экстрактивные вещества), и поэтому имеют низкую белизну. Для достижения более высокой белизны ВПФ подвергают отбелке различными отбеливающими реагентами по многоступенчатым схемам. Для удаления гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы, образующихся в результате деструкции, проводят облагораживание растворами щелочей (горячее или холодное).

2.2. Показатели качества технических целлюлоз

В зависимости от назначения ВПФ должны отвечать определенным требованиям, регламентируемым государственными стандартами. Наиболее высокие требования предъявляются к целлюлозам для химической переработки (сырья для производства искусственных волокон, пленок, пластмасс, лаков и др.). Для характеристики показателей качества технические

целлюлозы и другие ВПФ подвергают тем или иным анализам и испытаниям (химическим, физико-химическим, механическим).

Анализы технических целлюлоз условно можно разделить на следующие группы:

1. Определение степени чистоты, т.е. содержания остаточных нецеллюлозных примесей – лигнина, пентозанов, смол, золы, отдельных химических элементов. Кроме того, определяют сорность целлюлозы подсчетом числа соринки по стандартной методике.
2. Определение степени деструкции. Для качественной характеристики определяют редуцирующую способность по медному числу, вязкость растворов целлюлозы в определенных растворителях и растворимость целлюлозы в растворах гидроксида натрия, включая определение содержания фракций альфа-, бета- и гамма-целлюлозы.
3. Определение неоднородности по молекулярной массе различными методами фракционирования с построением кривых распределения по молекулярной массе (или по СП).
4. Определение изменений в химическом составе. В результате деструкции и окисления в целлюлозе появляются карбонильные и карбоксильные группы, определяемые различными методами.
5. Определение характеристик надмолекулярной структуры. В заводской практике ограничиваются определением степени набухания целлюлозы в растворах гидроксида натрия. В научных исследованиях применяют рентгеноструктурный анализ для определения степени кристалличности и размеров кристаллитов и ИК-спектроскопию для характеристики водородных связей.
6. Определение длины волокон. С помощью специальной микроскопической техники производят измерение средней длины волокна, а в специальных приборах (классификаторах) – фракционирование образцов целлюлозы по длине волокон и устанавливают распределение по длине волокна. В настоящее время для этой цели используют также анализаторы волокна.
7. Определение оптических свойств. В специальных оптических приборах измеряют белизну целлюлозы и бумаги, сравнивая со стандартами, и яркость (отражательную способность).
8. Определение механических свойств, т.е. различных показателей прочности целлюлозы или бумаги (прочность на разрыв, сопротивление продавливанию, раздиранию, излому) и др.
9. С целью оценки пригодности целлюлозы для изготовления бумаги определяют также бумагообразующие свойства: среднюю длину волокна, способность к уплотнению во влажном состоянии, собственную прочность волокна, когезионную способность, грубость волокна и способность к размолу.

10. У целлюлозы для химической переработки определяют свойства, характеризующие ее реакционную способность.

2.3. Отбор образцов и подготовка технических целлюлоз для анализа

Метод отбора проб должен обеспечивать получение воспроизводимых результатов анализов по всем показателям для всей партии технической целлюлозы.

В соответствии с ГОСТ 7004-78 для контроля качества партии целлюлозы сначала составляют выборку единиц продукции (кипа, рулон или мешок) без повреждений и наружных дефектов. Объем выборки возрастает с увеличением партии и составляет 0,4-10%.

Приготовление пробы для испытаний производится в три приема: отбор первичных проб; составление из первичных проб объединенной пробы; приготовление конечной пробы. Первичные пробы отбираются из каждой единицы продукции, например из середины каждой трети отобранной кипы технической целлюлозы составляется первичная проба массой не менее 500 г, при этом пять верхних и нижних листов отбрасываются. Каждый лист первичной пробы разрезают пополам. Одна половина листа предназначается для определения сорности, белизны, массы 1 м² и других испытаний. Из второй половины каждого листа вырезают две полоски: одна шириной около 60 мм, другая – 30 мм.

Полоска шириной 30 мм предназначается для определения влажности партии технической целлюлозы, а полоска шириной 60 мм – для проведения химических и физико-химических испытаний.

Из объединенной пробы отбирают конечную пробу для химических испытаний, требующих соответствующей предварительной подготовки. Подготовка проводится двумя способами: мокрый размол с приготовлением рыхлой отливки и измельчение сухого целлюлозного листа.

Приготовленные пробы в виде как отливок, так и нарезанных кусочков для выравнивания влажности выдерживают не менее 30 мин на воздухе в помещении лаборатории. Затем их помещают в сухие, чистые, герметически закрывающиеся банки и тщательно перемешивают. Перед анализом подготовленные пробы следует выдержать в банке не менее 3 ч.

2.4. Микроскопическое и гистохимическое исследование целлюлозных волокон

Микроскопические исследования целлюлозных волокон позволяют достаточно глубоко изучить вид ВПФ, особенности их структуры, изменения размеров волокон и содержания отдельных химических веществ в клеточных стенках при различных химических воздействиях в процессах как получения, так и переработки технических целлюлоз и других полуфабрикатов в бумагу, картон, искусственные волокна и т.д. В качестве примера

на рис. 2.1 и 2.2 приведены микрофотографии волокон сульфатной целлюлозы.



Рис. 2.1. Микрофотография волокон сульфатной целлюлозы ели

При микроскопическом анализе ВПФ используют гистохимический метод, основанный на получении специфических окрасок древесных и целлюлозных волокон. Для окраски применяют некоторые неорганические и органические красители, такие как малахитовый зеленый, конго красный, сафранин, фуксин и др., а также перманганат калия и специальные реактивы – хлор-цинк-йод, смесь нитрата кальция и йода и др.

2.4.1. Приготовление препаратов окрашенных волокон

Из технической целлюлозы и других ВПФ готовят только временные препараты с заключением в растворы реагентов, дающих специфическую окраску, или в воду.

На предметное стекло из капельницы наносят одну-две капли дистиллированной воды, в которую помещают очень небольшое количество исследуемого образца. При помощи препаровальных игл целлюлозные волокна тщательно разделяют и равномерно распределяют на предметном стекле. После этого целлюлозные волокна осушают фильтровальной бумагой и на слегка влажные волокна наносят две-три капли красителя или другого реагента. Волокна хорошо перемешивают и накрывают покровным стеклом. Покровное стекло прикладывают к предметному под острым углом так, чтобы оно касалось края капли жидкости, и после этого его осторожно опускают. Капли жидкости, выступающие по краям покровного

стекла, удаляют слегка смоченной фильтровальной бумагой, подводя ее к одному краю покровного стекла. Приготовленный препарат закрепляют на предметном столике микроскопа и приступают к его изучению.



Рис. 2.2. Микрофотография волокон сульфатной целлюлозы березы

2.4.2. Идентификация целлюлозных волокон из различных растительных тканей

Небольшой образец увлажненной целлюлозы помещают на предметное стекло, тщательно раздвигают препаровальными иглами и осушают фильтровальной бумагой. На слегка влажные волокна наносят две-три капли хлор-цинк-йода, хорошо перемешивают и покрывают покровным стеклом. Для получения насыщенной окраски волокон хлор-цинк-йод дают в избытке, который затем удаляют слегка увлажненной фильтровальной бумагой, подводя ее к одному краю покровного стекла.

Препараты непосредственно после их изготовления рассматривают в хорошо освещенном поле зрения микроскопа, получив достаточно резкое изображение волокон. При окраске хлор-цинк-йодом волокна принимают следующие цвета:

- хлопковые - винно-красный;
- волокна технической древесной целлюлозы – сине-фиолетовый;
- волокна древесной массы – золотисто-зеленый.

По истечении некоторого времени волокна изменяют окраску, причем древесная целлюлоза принимает темно-синюю окраску, хлопковые волокна синеют, а древесная масса становится бледной, почти бесцветной.

2.4.3. Идентификация целлюлозных волокон, полученных разными методами варки

Гистохимические реакции позволяют также идентифицировать ВПФ, изготовленные из древесины хвойных и лиственных пород разными методами варки (сульфатными или сульфитными). Это обусловлено тем, что в различных процессах варки химический состав волокон в результате частичной их делигнификации, а также некоторого удаления гемицеллюлоз и экстрактивных веществ изменяется неодинаково. Подбирая соответствующие реактивы, окрашивающие тот или другой компонент волокна, становится возможным различать ВПФ под микроскопом по внешнему виду, окраске и диагностическим (морфологическим) признакам. Ниже приводится методика идентификации волокон беленых целлюлоз.

Реактивы:

- раствор 1 – 0,4%-я соляная кислота – 30-35 см³;
- раствор 2 – основной фуксин – 0,7-1,0 г в 100 см³ дистиллированной воды;
- раствор 3 – соляная кислота – 0,02 моль/дм³;
- раствор 4 – хлор-цинк-йод;
- раствор 5 – цинк хлористый «ч.д.а.» - 50 г, кальций хлористый (кристаллический) - 15 г в 100 см³ дистиллированной воды, соляная кислота – 0,02 моль/дм³ - 0,5 см³.

Навеску образца опускают в нагретый до кипения раствор 1 и кипятят в течение 15 мин. Затем кислоту сливают, образец промывают холодной дистиллированной водой, затем погружают в кипящую дистиллированную воду и кипятят в течение 1 мин.

Небольшую часть образца переносят на предметное стекло, расщепляют препаровальными иглами на отдельные волокна и осушают с помощью фильтровальной бумаги. На волокна наносят 2-3 капли раствора 2 и хорошо перемешивают. Через 1 мин волокна осушают фильтровальной бумагой и промывают в течение 15 с раствором 3, который также удаляют фильтровальной бумагой, затем наносят 2-3 капли раствора 4, перемешивают и высушивают фильтровальной бумагой. В заключение наносят на волокна 2-3 капли раствора 5 и тщательно перемешивают. По истечении 1 мин волокна накрывают покровным стеклом. Излишек раствора удаляют фильтровальной бумагой. Волокна сульфитной целлюлозы окрашиваются в светло-красный цвет, сульфатной – в синий или сиреневый.

2.4.4. Определение равномерности провара технических целлюлоз

Небольшой образец небеленой целлюлозы помещают на предметное стекло, смачивают водой, расщепляют препаровальными иглами на волокна и осушают фильтровальной бумагой. Затем волокна в течение 2 мин окрашивают несколькими каплями раствора малахитового зеленого (число капель надо брать такое, чтобы волокна были погружены в него полностью). Окрашенные волокна переносят на ситечко, промывают водой от избытка красителя до бесцветных промывных вод, отжимают препаровальными иглами и вновь переносят на предметное стекло, где снова осушают фильтровальной бумагой. После этого на целлюлозу наносят несколько капель конго красного. Окраску производят в течение 2 мин, волокна снова переносят на ситечко, промывают водой и отжимают. Из окрашенных волокон готовят препараты и исследуют под микроскопом. О равномерности провара судят по окраске волокон. В неравномерно проваренной целлюлозе волокна имеют розовую и зеленую окраску. В равномерно проваренной целлюлозе окраска волокон промежуточная: розовые волокна местами окрашены в зеленоватый цвет, зеленые волокна – в розоватый. Чем однороднее и мягче проварена целлюлоза, тем бледнее окраска розовых и зеленых волокон.

2.4.5. Определение равномерности отбеливания целлюлозы

Небольшой образец целлюлозы помещают на предметное стекло, с помощью препаровальных игл расщепляют на отдельные волокна в нескольких каплях дистиллированной воды. Волокна осушают фильтровальной бумагой и наносят на них несколько капель раствора малахитового зеленого. Для закрепления красителя препарат осторожно подсушивают над электрической плиткой. Затем волокна переносят на ситечко, промывают водой до бесцветных промывных вод, отжимают препаровальными иглами и переносят на предметное стекло, где осушают фильтровальной бумагой.

На промытый и высушенный образец целлюлозы наносят несколько капель раствора основного фуксина. Окраску проводят в течение 1 мин. Окрашенные волокна переносят на ситечко и промывают слабым раствором соляной кислоты (1 см^3 концентрированной соляной кислоты растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды) до бесцветных промывных вод. Затем целлюлозу тщательно промывают водой (для удаления соляной кислоты) и отжимают. Из волокон приготавливают препараты и исследуют их под микроскопом. Волокна хорошо отбеленной целлюлозы – бесцветны; волокна полубеленой целлюлозы – бледно-розового цвета; волокна небеленой целлюлозы – красного цвета. Неравномерно отбеленная целлюлоза состоит из волокон, окрашенных в различные указанные выше цвета.

3. Физико-химические анализы технических целлюлоз

Физико-химические методы анализа технических целлюлоз включают в себя определение альфа-целлюлозы, степени набухания целлюлозы в щелочах, степени полимеризации, медного числа и неоднородности целлюлозы по молекулярной массе. Поскольку целлюлоза содержит некоторое количество гигроскопической влаги, перед проведением анализов необходимо определить ее влажность и коэффициент сухости, с тем чтобы полученные результаты анализов привести в расчете на массу абсолютно сухого образца.

3.1. Определение влажности высушиванием

Анализ проводят высушиванием навески целлюлозы в бюксе (стеклянном или алюминиевом) до постоянной массы при температуре (100-105 °С). Постоянная масса – результат взвешивания, отличающийся от предыдущего на величину менее 0,0007 г.

Методика анализа. Навеску целлюлозы массой около 3 г помещают в бюкс, предварительно высушенный до постоянной массы. Открытый бюкс с навеской и крышку бюкса помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре (103±2 °С) в течение 3 ч. Перед извлечением из сушильного шкафа бюкс закрывают крышкой, а затем помещают в эксикатор и после охлаждения в течение 10 мин взвешивают. Повторяют сушку по 1 ч (с последующим охлаждением и взвешиванием) до постоянной массы.

Относительную влажность целлюлозы, %, рассчитывают по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100,$$

где m – масса пустого бюкса, г;

m_1 – масса бюкса с навеской до высушивания, г;

m_2 – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Коэффициент сухости целлюлозы рассчитывают по формуле

$$K_{\text{сух}} = \frac{100 - W}{100}.$$

Во всех последующих химических анализах для расчета абсолютно сухой навески целлюлозы значение взятой воздушно-сухой навески умножают на $K_{\text{сух}}$.

3.2. Взаимодействие целлюлозы со щелочами

Взаимодействие целлюлозы со щелочами, преимущественно водными растворами NaOH, имеет важное практическое значение, поскольку оно происходит в таких технологических процессах, как облагораживание целлюлозы для химической переработки в целлюлозно-бумажном производстве, в производстве вискозных волокон и пленок в качестве промежуточной стадии активации (набухания) целлюлозы, а также при получении простых эфиров целлюлозы.

При действии концентрированных растворов щелочи на целлюлозу с ней происходят структурные, физико-химические и химические изменения. Физико-химические изменения приводят к интенсивному набуханию целлюлозы с частичным разрушением межмолекулярных водородных связей, а также к частичному растворению целлюлозы – ее низкомолекулярных фракций и примесей гемицеллюлоз.

3.2.1. Определение степени набухания

Для характеристики способности целлюлоз к набуханию в растворах гидроксида натрия наиболее часто используют так называемую степень набухания. Это показатель качества технической целлюлозы, характеризующий ее способность к набуханию, условно определяемый по приращению массы образцов целлюлозы в 17,5%-м растворе NaOH в процентах.

С учетом требований вискозного производства степень набухания вискозной сульфитной целлюлозы должна быть в пределах 450-550%, сульфатной предгидролизной кордной – $530 \pm 50\%$ и сульфатной предгидролизной холодного облагораживания для производства высокопрочной кордной вискозной нити – не более 550-700%.

В воде целлюлоза набухает значительно меньше, чем в щелочных растворах, но способность целлюлозных волокон к набуханию в воде имеет важное значение в производстве бумаги и картона. Набухшие волокна более пластичны, гибки, легко фибриллируются и меньше повреждаются в процессе размола, что способствует улучшению физических свойств бумаги и картона.

Методика анализа. Из листа исследуемой воздушно-сухой целлюлозы вырезают два образца размером 1,5x1,5 см, взвешивают каждый образец и помещают один из них в кристаллизатор, наполненный дистиллированной водой (25 см³), а другой – в кристаллизатор с 17,5%-м раствором NaOH (25 см³). Продолжительность набухания в воде 1 ч, в щелочи – 10 мин. По истечении указанного времени образцы осторожно вынимают пинцетом и держат в наклонном положении для стекания жидкости. Оставшуюся на весу каплю осторожно снимают фильтровальной бумагой, затем набухшую целлюлозу взвешивают на предметном стекле (предварительно взвешенном). Степень набухания целлюлозы по массе (X_M), %, рассчитывают по формуле

$$X_m = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m – масса образца до набухания, г;
 m_1 – масса образца после набухания, г.

3.2.2. Определение альфа-целлюлозы

Для характеристики устойчивости целлюлозы, применяемой в качестве сырья в вискозном производстве, к растворяющему действию щелочей используется условное подразделение на фракции альфа-, бета- и гамма-целлюлозы. Определение содержания этих фракций позволяет охарактеризовать выход и прочность вискозных волокон и пленок.

Альфа-целлюлоза – фракция технической целлюлозы, не растворяющаяся в 17,5%-м растворе NaOH с последующей промывкой. Бета-целлюлоза – фракция технической целлюлозы, растворяющаяся при обработке 17,5%-м раствором NaOH с последующей промывкой и высаживающаяся при подкислении. Фракция целлюлозы, остающаяся в растворе после подкисления, называется гамма-целлюлозой.

Химический состав альфа-, бета- и гамма-целлюлозы непостоянен и зависит от состава исходной целлюлозы и метода её получения. Альфа-целлюлоза представляет собой высокомолекулярную целлюлозу со степенью полимеризации выше 200. Однако она не является индивидуальным химическим соединением. Считают, что в её составе содержатся молекулы маннана и ксилана, совместно ориентированные с целлюлозой, и их фракции со сравнительно высокой СП, а также некоторая часть остаточного лигнина. Бета-целлюлоза – это низкомолекулярная разрушенная целлюлоза с примесями нецеллюлозных полисахаридов. В древесине она, по видимому, не содержится, а образуется во время варки и отбеливания. Гамма-целлюлоза представляет собой низкомолекулярную фракцию гемицеллюлоз. В ней также имеется небольшое количество продуктов гидролитического и окислительного распада целлюлозы.

Подразделяя целлюлозу на эти фракции, следует помнить, что это подразделение условное и понятия альфа-, бета-, гамма-целлюлозы являются чисто техническими. Они характеризуют степень деструкции технической целлюлозы и позволяют косвенно судить о пригодности целлюлозы для тех или иных промышленных целей. Содержание альфа-целлюлозы в исходной технической целлюлозе нормируется в зависимости от предназначения получаемой продукции. Например, массовая доля альфа-целлюлозы в сульфитной целлюлозе для получения вискозной текстильной нити, вискозных волокон и пленки должна быть в пределах 90-92,5%, а для производства высокопрочной кордной вискозной нити не менее 96,7%.

Массовая доля альфа-целлюлозы в технических беленых целлюлозах для производства бумаги составляет 82-88%.

Метод определения альфа-целлюлозы основан на обработке целлюлозы 17,5%-м раствором гидроксида натрия и гравиметрическом определении нерастворившегося остатка после промывки 9,5%-м раствором гидроксида натрия, водой и высушивания.

Методика анализа. Навеску целлюлозы, измельченной на кусочки размером ~ 10x10 мм, массой около 3 г помещают в фарфоровый стакан вместимостью 150-200 см³ и заливают 45 см³ 17,5%-го раствора NaOH. Раствор гидроксида натрия заливают порциями: вначале приливают 15 см³ и выдерживают в течение 2-3 мин. Затем добавляют остальную часть раствора (30 см³) и равномерно и осторожно размешивают в течение 1 мин. Стакан со смесью помещают в термостат с температурой 20±0,2 °С на 45 мин, считая с начала обработки целлюлозы щелочью.

По истечении этого времени к массе приливают 45 см³ дистиллированной воды, осторожно перемешивают в течение 1,5 мин и переносят массу на воронку Бюхнера диаметром 65-80 мм без бумажного фильтра. Целлюлозную массу равномерно распределяют на дырчатой перегородке воронки Бюхнера. При фильтровании во избежание потерь волокна фильтрат пропускают несколько раз через образовавшийся на поверхности перегородки слой волокон до получения прозрачного фильтрата.

Остаток на перегородке промывают в три приема по 25 см³ 9,5%-м раствором NaOH. Каждую новую порцию промывной щелочи прибавляют лишь после полного удаления предыдущей порции. Общая продолжительность промывки щелочью должна быть 2-3 мин. Затем волокно промывают небольшими порциями дистиллированной воды до нейтральной реакции по фенолфталеину. Промытый остаток (альфа-целлюлозу) переносят в предварительно высушенный до постоянной массы бюкс и высушивают в сушильном шкафу при температуре 103±2 °С до постоянной массы.

Массовую долю альфа-целлюлозы, % к абсолютно сухой целлюлозе, вычисляют по формуле

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

где m – масса пустого бюкса, г;

m_1 – масса бюкса с высушенной альфа-целлюлозой, г;

g – абсолютно сухая навеска целлюлозы, г.

3.3. Молекулярная масса и неоднородность целлюлозы по молекулярной массе

Свойства полимеров, в том числе целлюлозы, такие как механическая прочность, способность к изменению релаксационных состояний, растворимость и свойства растворов и др., зависят как от средней молекулярной массы, так и от неоднородности по молекулярной массе (молекулярной неоднородности, или полидисперсности). Одно и то же среднее значение молекулярной массы может получиться у образцов полимера с высокой степенью полидисперсности, т.е. содержащих много и коротких, и длинных цепей, и у образцов сравнительно однородных, содержащих макромолекулы с молекулярными массами в более узком интервале значений. Низкомолекулярные фракции ухудшают механические свойства, высокомолекулярные – увеличивают прочность, но затрудняют переработку полимеров, снижая их растворимость и повышая вязкость растворов.

Число мономерных звеньев в цепи полимера называют степенью полимеризации (СП) и обозначают в расчетах символом P . Молекулярная масса макромолекулы полимера M и число мономерных звеньев связаны простым соотношением:

$$P = M/M_{\text{зв}},$$

где $M_{\text{зв}}$ – молекулярная масса звена.

Вследствие полидисперсности понятие молекулярной массы у полимеров отличается от соответствующего понятия у низкомолекулярных соединений (НМС). В случае НМС молекулярная масса каждого соединения является постоянной величиной, характерной для данного соединения. У полимеров можно определить только среднюю молекулярную массу и среднюю СП:

$$\bar{P} = \bar{M}/M_{\text{зв}}.$$

Кроме того, значения молекулярной массы у полимеров зависят от метода ее определения, т.е. от измеряемого свойства, обуславливающего характер усреднения. Различают среднечисленную молекулярную массу (M_n) и среднемассовую молекулярную массу (M_w), причем $M_w/M_n > 1$. Отношение M_w/M_n называется показателем полидисперсности полимера. Определяют также средневзвешенную молекулярную массу (M_z) и средневязкостную молекулярную массу (M_v).

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}, \quad \bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i},$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}, \quad \bar{M}_v = \left[\frac{\sum n_i M_i^{1+\alpha}}{\sum n_i M_i} \right]^{1/\alpha},$$

$$\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n.$$

$[\eta] = KM_v^\alpha$ – уравнение Марка–Куна–Хаувинка.

В приведенных уравнениях n_i – число макромолекул, а w_i – масса макромолекул с молекулярной массой M_i . Средневязкостную молекулярную массу рассчитывают по данным вискозиметрии с использованием уравнения Марка–Куна–Хаувинка. В этом уравнении $[\eta]$ – характеристическая вязкость; K – вязкостно-молекулярная константа; α – параметр формы макромолекул, зависящий от природы полимера и растворителя. Обычно $0,5 < \alpha < 1$. Для целлюлозы в ее растворителях значение α составляет 0,6-0,95.

Все методы определения молекулярной массы полимеров можно подразделить на абсолютные, которые не требуют калибровки, и косвенные. В косвенных методах определяется какая-либо характеристика полимера, например вязкость раствора, по которой с помощью констант рассчитывают M или P . По измеряемым свойствам методы определения молекулярной массы подразделяют на химические (метод концевых групп) и физические (физико-химические). К физико-химическим методам относятся термодинамические (криоскопический, эбулиоскопический и осмометрический), гидродинамические (метод диффузии, метод ультрацентрифугирования и вискозиметрический метод), а также метод светорассеяния.

Полную характеристику полидисперсности (молекулярной неоднородности) дают кривые молекулярно-массового распределения (ММР), которые строят по результатам фракционирования полимеров по молекулярной массе. Неоднородность по молекулярной массе определяют методами фракционирования, т.е. разделения образцов полимеров, в том числе целлюлозы, на фракции с молекулярной массой в более или менее узких пределах.

По задачам и принципам фракционирования полимеров по молекулярной массе различают два типа фракционирования: аналитическое и препаративное. При аналитическом фракционировании фракции не выде-

ляют, и кривые ММР получают с помощью специального аналитического оборудования. При препаративном фракционировании фракции выделяют в виде препаратов. Для каждой фракции определяют выход, по которому рассчитывают ее массовую долю и молекулярную массу (или СП). На основании полученных данных фракционирования строят кривую ММР.

К аналитическим методам относят седиментацию в ультрацентрифуге, турбидиметрическое титрование и гель-проникающую хроматографию. К препаративным методам – методы фракционного осаждения и растворения. В настоящее время наибольшее распространение получили методы фракционного осаждения и растворения. Они основаны на зависимости растворимости полимера от его молекулярной массы (или СП): с увеличением молекулярной массы (или СП) растворимость полимера уменьшается.

3.3.1. Определение средней степени полимеризации вискозиметрическим методом

Наиболее простым и доступным методом определения молекулярной массы целлюлозы или средней степени полимеризации является вискозиметрия. Он достаточно широко используется для относительных измерений, проводимых с целью сравнения однотипных образцов, например при анализе технических целлюлоз. Применяемая аппаратура намного проще, чем в других физико-химических методах.

Основными растворителями, используемыми в настоящее время при вискозиметрическом определении СП целлюлозы, служат комплексные соединения металлов:

- медно-аммиачный реактив, или реактив Швейцера $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;
- куприэтилендиамин (куоксен) $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$;
- кадмийэтилендиамин (кадоксен) $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$;
- железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК) $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3\text{Na}_6$.

При определении СП целлюлозы вискозиметрическим методом количественными характеристиками являются относительная $\eta_{\text{отн}}$, удельная $\eta_{\text{уд}}$, приведенная вязкость (число вязкости) $\eta_{\text{уд}}/c$ и предельное число вязкости, или характеристическая вязкость $[\eta]$.

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

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \cong \frac{t}{t_0},$$

где ρ – плотность раствора целлюлозы, г/см^3 ;

ρ_0 – плотность растворителя, г/см^3 , для разбавленных растворов при $c < 0,005 \text{ г/см}^3$ $\rho \cong \rho_0$;

t – время истечения раствора, с;

t_0 – время истечения растворителя, с.

Удельная вязкость показывает увеличение вязкости раствора по сравнению с вязкостью растворителя, отнесенное к вязкости растворителя:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\rho t - \rho_0 t_0}{\rho_0 t_0} \cong \frac{t}{t_0} - 1.$$

Приведенной вязкостью, или числом вязкости, называют отношение удельной вязкости к концентрации $\eta_{уд}/c$. Специального обозначения она не имеет. На рис. 3.1 представлена зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора. С уменьшением концентрации приведенная вязкость понижается, и зависимость становится линейной. При экстраполяции на нулевую концентрацию прямая (штриховая часть) приведенной вязкости отсекает на оси ординат отрезок, который соответствует характеристической вязкости.

Характеристическая вязкость – это приведенная вязкость при бесконечном разбавлении раствора, в котором предполагается полное отсутствие взаимодействия макромолекул друг с другом:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}.$$

Именно в этих условиях вязкость как гидродинамическое свойство отражает поведение индивидуальных макромолекул. Характеристическая вязкость имеет размерность, обратную размерности концентрации раствора. Относительная и удельная вязкости – величины безразмерные.

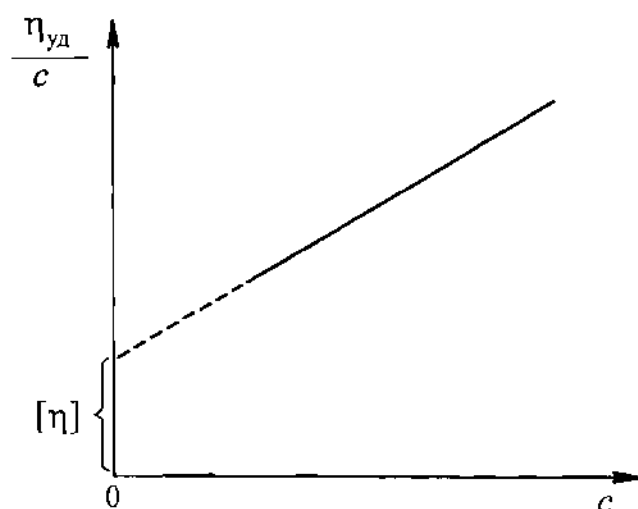


Рис. 3.1.
Зависимость
приведенной
вязкости от
концентрации
раствора

Методика анализа средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее медно-аммиачного раствора. Метод основан на определении вязкости разбавленных медно-аммиачных растворов целлюлозы в присутствии металлической меди как восстановителя. Вязкость раствора измеряют на капиллярном вискозиметре ВПЖ-3.

Концентрациюготавливаемого медно-аммиачного раствора целлюлозы выбирают в соответствии с ожидаемой СП при условии, чтобы значение удельной вязкости находилось в пределах 0,3-0,1. При СП от 600 до 1000 рекомендуется концентрация раствора 1,5 г/дм³, при СП свыше 1000 – 1,0-0,75 г/дм³.

Расчет массы навески воздушно-сухой целлюлозы, г, необходимой для приготовления медно-аммиачного раствора целлюлозы, производят по формуле

$$m = \frac{Vc}{1000K_{\text{сух}}},$$

где V – рабочий объем банки (30 см³);

c – концентрация целлюлозы в растворе, 1 г/дм³;

$K_{\text{сух}}$ – коэффициент сухости целлюлозы.

Навеску целлюлозы, рассчитанную по формуле и взвешенную с точностью до 0,002 г, и 1,5 г металлической кусковой меди помещают в толстостенную банку и приливают требуемое количество медно-аммиачного раствора (30 см³). Банку закрывают пробкой и встряхивают. Затем банку помещают на мешалку. Обычно для полного растворения целлюлозы со степенью полимеризации до 1000 требуется 20-30 мин. Полноту растворения проверяют просматриванием банки с раствором в проходящем свете. Банку снимают с мешалки, еще раз встряхивают и определяют с помощью вискозиметра время истечения раствора (t_1) в секундах. Таким же образом определяют время истечения растворителя (t_0). По полученным данным рассчитывают удельную вязкость ($\eta_{\text{уд}}$).

Среднюю степень полимеризации целлюлозы рассчитывают по формуле

$$\bar{P} = \frac{2000\eta_{\text{уд}}}{c(1 + 0,29\eta_{\text{уд}})},$$

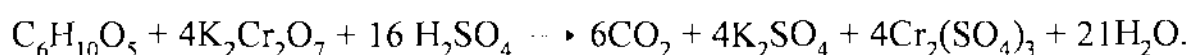
где c – концентрация целлюлозы в растворе, 1 г/дм³.

3.3.2. Фракционирование целлюлозы методом суммирующего растворения в фосфорной кислоте

Разделение целлюлозы на фракции достигается изменением концентрации фосфорной кислоты: с увеличением концентрации кислоты возрастает

тает СП растворяющихся фракций. К достоинствам этого метода можно отнести быстроту и несложность определения полидисперсности, а также нечувствительность растворенной целлюлозы к кислороду воздуха. Кроме того, гидролитическое воздействие фосфорной кислоты на целлюлозу при 20 °С незначительно. К недостаткам метода относится тот факт, что в растворах фосфорной кислоты не растворяются фракции целлюлозы с СП > 1200.

Зависимость максимальной СП фракции целлюлозы от концентрации фосфорной кислоты установлена эмпирически (табл. 3.1). Массовую долю растворенных фракций целлюлозы определяют титриметрическим методом, основанным на окислении целлюлозы дихроматом калия в кислой среде



Избыток дихромата определяют йодометрическим титрованием, при этом протекают следующие реакции:

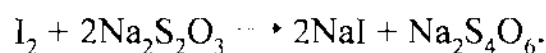
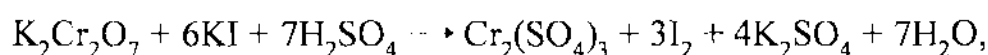


Таблица 3.1

Составление растворов фосфорной кислоты для фракционирования целлюлозы

Фракция	Предельная СП фракции	Массовая доля Н ₃ РО ₄ , %	Требуемый объем Н ₃ РО ₄ , см ³				Общий объем раствора 70%-й Н ₃ РО ₄ , см ³
			73,3 %-й	82,0 %-й	86,0 %-й	58,0 %-й	
I	10	73,3	10,0	-	-	2,80	12,8
II	60	75,0	10,0	2,3	-	5,75	18,05
III	120	76,0	10,0	4,2	-	8,00	22,2
IV	200	77,0	10,0	6,95	-	11,25	28,2
V	300	78,0	10,0	11,0	-	16,10	37,1
VI	420	79,0	10,0	17,9	-	24,00	51,9
VII	600	80,0	5,0	15,8	-	20,20	41,0
VIII	800	81,0	5,0	-	7,1	12,90	25,0
IX	1050	82,0	5,0	-	10,0	17,50	32,5
X	1200	83,0	5,0	-	14,9	25,30	45,2

Примечание. Навеска целлюлозы для фракций I-VI 0,2 г, для фракций VII-X – 0,1 г.

Методика анализа. Навеску измельченной целлюлозы, масса которой определяется в соответствии с табл. 3.1 (см. примечание), помещают в стакан емкостью 200 см³. Для набухания целлюлозы в стакан заливают пипеткой или из бюретки 73,3%-ный раствор фосфорной кислоты в объеме,

указанном в табл. 3.1, согласно определяемой фракции. Одновременно с началом добавления кислоты включают мешалку и секундомер. Целлюлозу с раствором кислоты перемешивают в течение 7 мин при частоте вращения 3 с^{-1} .

Затем из бюретки добавляют по каплям в течение 8 мин 82%-й или 86%-й раствор фосфорной кислоты. Объем добавляемой кислоты определяют по табл. 3.1. Образуется раствор кислоты с концентрацией, необходимой для растворения данной суммарной фракции целлюлозы с указанной в таблице максимальной СП. С момента добавления концентрированного раствора кислоты частоту вращения мешалки повышают до 5 с^{-1} . После введения всей кислоты перемешивание продолжают с той же скоростью еще 5 мин.

По истечении этого времени концентрацию фосфорной кислоты снижают до 70% введением в стакан по каплям соответствующего объема 58%-й фосфорной кислоты (см. табл. 3.1) в течение 5 мин, не прекращая перемешивания, после чего продолжают перемешивание еще 3 мин. Затем мешалку останавливают и содержимое стакана сразу же фильтруют через стеклянный пористый фильтр № 2 в пробирку, помещенную в отсосную колбу.

Пробирку с раствором целлюлозы в фосфорной кислоте помещают на 5 мин в кипящую водяную баню для гидролиза целлюлозы и образования легкотекучей жидкости. После охлаждения раствора в пробирке до комнатной температуры пипеткой отбирают 5 см^3 и переносят в коническую колбу вместимостью 500 см^3 . В колбу сначала добавляют из бюретки 10 см^3 раствора дихромата калия концентрацией $0,5 \text{ моль/л}$ и затем постепенно при перемешивании прибавляют мерным цилиндром 35 см^3 концентрированной серной кислоты (плотностью $1,82-1,84 \text{ г/см}^3$), смесь при этом сильно разогревается.

Через 10 мин раствор охлаждают и добавляют в колбу 200 см^3 дистиллированной воды, снова охлаждают под струей холодной проточной воды до комнатной температуры и добавляют 10 см^3 10%-го раствора йодида калия при перемешивании. Колбу закрывают пробкой и ставят в темноту на 5 мин. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ до светлого желто-зеленого цвета. Затем в колбу добавляют $1-2 \text{ см}^3$ 0,2%-го раствора крахмала и продолжают титровать раствором тиосульфата до перехода темно-синей окраски в светло-зеленую (цвета «морской волны»).

Параллельно проводят контрольное титрование. Для этого вместо фильтрата берут пипеткой 5 см^3 70%-го раствора фосфорной кислоты, составленного из растворов кислот в тех же соотношениях, что и для определяемой фракции (см. табл. 3.1). Далее проводят те же операции, что и при рабочем титровании. Рекомендуется провести сначала контрольное титрование, чтобы научиться точнее определять переходы окраски.

Массовую долю растворенной фракции целлюлозы, %, рассчитывают по формуле

$$F = \frac{(b - a)fV}{5g} K_3 \cdot 100,$$

где a – расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм³ на титрование 5 см³ раствора фракции, см³;

b – расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм³ на титрование контрольной пробы, см³;

f – эмпирический коэффициент, равный для беленых целлюлоз 0,000690 г, для химически чистой целлюлозы (хлопковой) – 0,000675 г;

V – общий объем раствора фракции целлюлозы в фосфорной кислоте (см. табл. 3.1), см³;

g – масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г;

K_3 – коэффициент экстрагирования целлюлозы.

После определения всех 10 фракций строят кривые ММР. Пример результатов фракционирования целлюлозы суммирующим растворением в фосфорной кислоте с данными расчета методом приближенного графического дифференцирования приведен в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Результаты фракционирования образца целлюлозы в фосфорной кислоте

Номер фракции	P_i	$C(P_i)$, %	Интервал ΔP	$\Delta C(P_i)$, %	\bar{P}_i
I	60	0,8	0-100	0,7	50
II	120	3,0	100-200	1,9	150
III	200	4,5	200-300	1,8	250
IV	300	6,3	300-400	3,5	350
V	420	10,5	400-500	5,3	450
VI	600	23,0	500-600	7,5	550
VII	800	50,1	600-700	11,7	650
VIII	1050	80,3	700-800	14,5	750
IX	1200	90,6	800-900	13,2	850
X	>1200	9,4	900-1000	11,5	950
	Итого	100,0	1000-1100	9,5	1050
			1100-1200	5,5	1150

Примечание. Массовую долю фракции X с максимальной СП $P_i > 1200$ рассчитывают по разности и в построение интегральной кривой не включают.

Для построения интегральной кривой распределения образца целлюлозы по СП на графике (рис. 3.2) на миллиметровой бумаге по оси абсцисс откладывают значения СП (P), а по оси ординат определенные экспери-

ментально массовые доли суммарных фракций $C(P_i)$ с соответствующей максимальной СП (P_i) в процентах по отношению к общей массе образца.

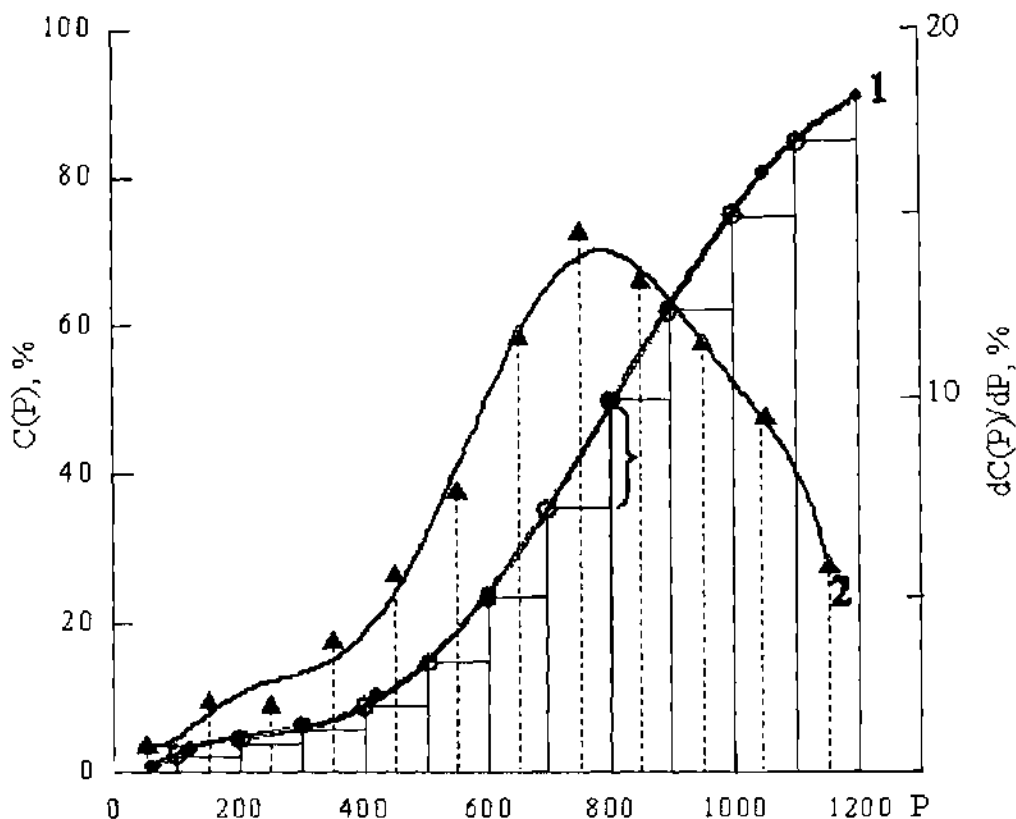


Рис. 3.2. Построение интегральной (1) и дифференциальной (2) кривых ММР целлюлозы по данным суммирующего растворения в фосфорной кислоте: ● – экспериментальные точки интегральной кривой; ○ – точки интегральной кривой, соответствующие $\Delta P = 100$; ▲ – точки для построения дифференциальной кривой

Через полученные точки по лекалу проводят плавную кривую. Построенную интегральную кривую преобразуют в дифференциальную методом приближенного графического дифференцирования. В этом методе вместо нахождения первой производной интегральной кривой (как тангенса угла наклона касательной в данной точке кривой к оси абсцисс) находят конечный прирост интегральной функции $\Delta C(P_i)$. Для этого интегральную кривую разбивают по оси абсцисс на ряд равных участков (10-15), принимаемых за единицу. Чем меньше шаг по оси абсцисс, тем выше точность.

В приведенном в табл. 3.2 примере интегральная кривая по оси абсцисс разбита на 12 равных участков с шагом $\Delta P = 100$. Из выбранных таким способом для дифференцирования точек интегральной кривой опускают перпендикуляры на ось абсцисс (ось P) и через каждую точку проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с ординатой по-

следующей точки. Первые производные в выбранных точках интегральной кривой приближенно будут равны отрезкам, соответствующим приростам интегральной функции $\Delta C(P_i)$, определяемым по оси $C(P_i)$ (см. табл. 3.2). На рис. 3.2 один из таких отрезков обозначен фигурной скобкой. Эти отрезки откладываются в определенном масштабе на ординатах, проведенных через середины равных участков оси P (на рис. 3.2 эти ординаты изображены штриховыми линиями) и соответствующих средним СП (P_i) данных отдельных фракций. Через полученные точки проводят плавную кривую.

Интегральная кривая ММР (кривая 1) показывает зависимость массовых долей суммарных (интегральных) фракций от молекулярной массы (или СП), максимальной для данной фракции. Под суммарными понимают фракции, содержащие молекулы с СП от единицы до некоторого максимального (предельного) значения для данной фракции.

Дифференциальная кривая ММР (кривая 2) показывает содержание конкретных (узких) фракций в определенном интервале от молекулярной массы (или СП), средней для данного интервала. Основными характеристиками полимера служат положение, высота и ширина максимума дифференциальной кривой. Чем выше и более узок максимум, тем выше молекулярная однородность образца полимера.

3.4. Определение карбонильных и карбоксильных групп

Природная целлюлоза характеризуется незначительным содержанием карбонильных (концевых альдегидных) групп. Кетонные и карбоксильные группы в ней практически отсутствуют. При получении технической целлюлозы из растительного сырья в процессах варки и отбелки увеличивается число концевых альдегидных групп, и появляются неконцевые альдегидные, а также кетонные и карбоксильные группы. Это обусловлено гидролитической и окислительной деструкцией макромолекул целлюлозы и окислением гидроксильных групп. Определение функциональных групп имеет важное значение для характеристики степени деструкции и химических изменений технической целлюлозы.

Целлюлоза имеет два вида карбонильных групп: альдегидные и кетонные. Методы их определения основаны на химических реакциях, характерных для карбонильной группы: окисление, восстановление, присоединение и конденсация. Общее содержание карбонильных групп (альдегидных и кетонных) в целлюлозе можно определить с помощью избирательного восстановителя этих групп – борогидрида натрия (NaBH_4). Для определения альдегидных групп в целлюлозе наиболее часто используют их восстанавливающую способность, применяя окислительные методы, например реакцию восстановления реактива Фелинга (медное число). Кетонные группы можно определить по разности данных, полученных при определении суммы карбонильных групп и только альдегидных групп.

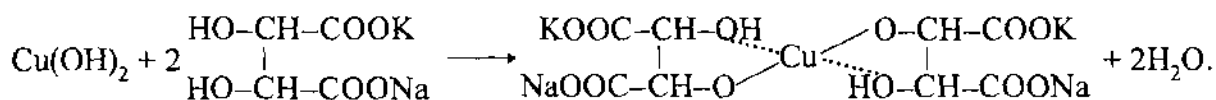
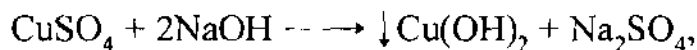
В технических целлюлозах и ее производных (окисленных препаратах) могут быть два вида карбоксильных групп: группы типа уроновых кислот, расположенные у C₆, и карбоксильные группы, находящиеся у C₂ и C₃ мономерного звена макромолекулы целлюлозы (неуроновые).

Метод определения карбоксильных групп типа уроновых кислот основан на декарбоксилировании при кипячении с 12%-й HCl. Выделившийся диоксид углерода улавливают щелочами. Суммарное содержание карбоксильных групп в целлюлозах можно определять различными методами, основанными на реакции катионного обмена. К ним относятся: алкалиметрические методы, основанные на прямом или обратном титровании кислотных групп щелочами в присутствии солей сильных кислот, например метод с гидрокарбонатом натрия – хлоридом натрия (метод Вильсон); методы, основанные на обменной реакции карбоксильных групп с солями слабых кислот (например, ацетатом кальция); методы, основанные на сорбции целлюлозой основных красителей (например, метиленового голубого).

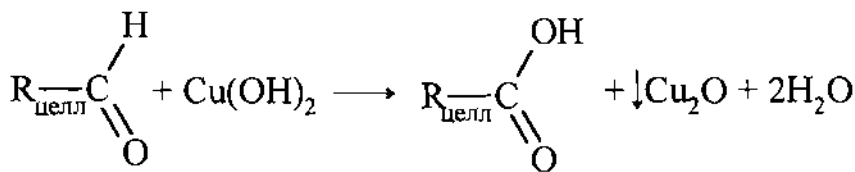
3.4.1. Определение медного числа

Для определения восстанавливающих альдегидных групп в целлюлозе сравнительно широкое применение получил метод определения медного числа. *Медное число* – это масса меди в граммах, восстанавливаемая из двухвалентного состояния в одновалентное 100 г абсолютно сухой технической целлюлозы в определенных стандартных условиях. Этот метод используют не только для определения числа альдегидных групп, но и для качественной характеристики длины цепей и её изменения в результате окислительной и гидролитической деструкции. Очищенная хлопковая целлюлоза имеет медное число не более 0,17, а древесные беленые целлюлозы 2,0-3,0, а иногда и выше.

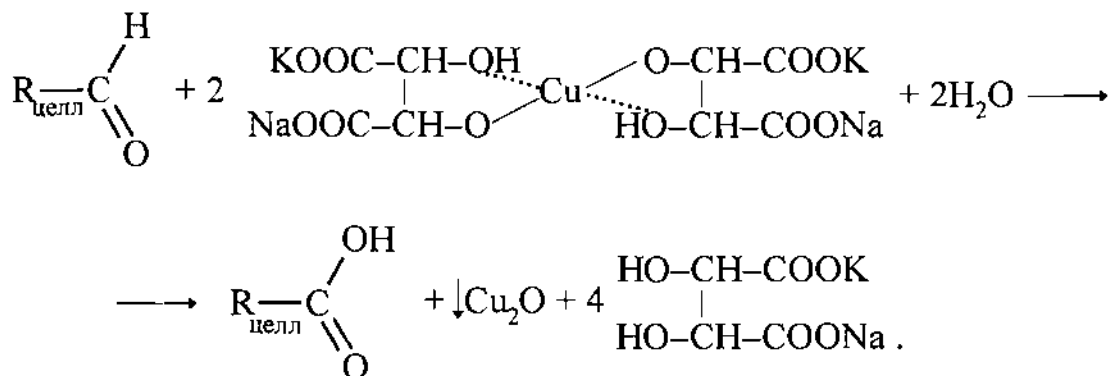
Для восстановления меди используют медно-щелочной раствор (реактив Фелинга), получаемый смешением растворов сульфата меди и щелочного раствора сегнетовой соли, которая предотвращает выпадение в осадок образовавшегося Cu(OH)₂,



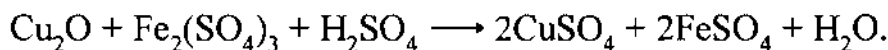
Упрощенно окисление альдегидных групп в концевых редуцирующих звеньях целлюлозы можно представить схемой



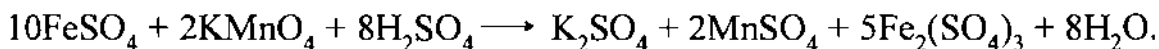
или



Количество восстановленной меди определяют титриметрическими методами – прямого или обратного титрования. В прямом методе осадок Cu_2O растворяют в растворе сульфата железа в присутствии серной кислоты. При этом Cu^+ окисляется в Cu^{2+} , а Fe^{3+} восстанавливается в Fe^{2+} по уравнению



Раствор FeSO_4 титруют раствором перманганата калия



По количеству перманганата калия, израсходованного на реакцию окисления железа, вычисляют массу меди в Cu_2O .

Методика анализа. Готовят три раствора: I – 62,5 г трижды перекристаллизованного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 дм³ воды; II – 346 г сегнетовой соли и 150 г NaOH в 1 дм³ воды; III – 50 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 200 г H_2SO_4 в 1 дм³ воды.

Для проведения анализа необходимо подготовить три конические колбы объемом 100 см³. В одну из них помещают измельченную навеску целлюлозы массой около 1 г и приливают 20 см³ дистиллированной воды. В другую колбу приливают 20 см³ раствора сульфата меди (раствор I). В третью колбу приливают 20 см³ раствора сегнетовой соли (раствор II). Одновременно все три колбы ставят на плитку и доводят до кипения.

Затем раствор I и раствор II сливают вместе, перемешивают и переносят в колбу с навеской. Полученную реакционную смесь ставят на плитку и кипятят 2-3 мин. Снятую с плитки колбу выдерживают на воздухе 5 мин, а затем охлаждают в струе проточной воды до комнатной температуры.

Содержимое колбы после охлаждения фильтруют через стеклянный пористый фильтр под вакуумом. Целлюлозу с осадком Cu_2O промывают горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Промывные воды выливают и колбу тщательно моют.

Осадок Cu_2O на фильтре растворяют в 30 см^3 раствора сульфата железа (раствор III). Целлюлозу на фильтре промывают в два приема по 30 см^3 раствора серной кислоты концентрацией 4 моль/дм^3 и затем 150 см^3 дистиллированной воды. Фильтрат непосредственно в отсосной колбе титруют раствором перманганата калия концентрацией $0,04 \text{ моль/дм}^3$ до устойчивой розовой окраски раствора.

Медное число, г на 100 г абсолютно сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Cu}} = \frac{v \cdot 0,00254}{g} \cdot 100,$$

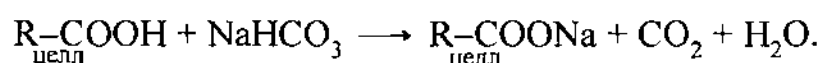
где v – объем раствора перманганата калия концентрацией $0,04 \text{ моль/дм}^3$, израсходованный на титрование, см^3 ;

$0,00254$ – масса меди, соответствующая 1 см^3 раствора перманганата калия концентрацией $0,04 \text{ моль/дм}^3$, г;

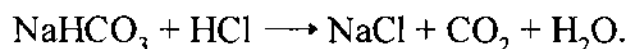
g – масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

3.4.2. Определение карбоксильных групп с гидрокарбонатом натрия по Вильсон

Метод основан на обратном титровании карбоксильных групп гидрокарбонатом натрия



Избыток гидрокарбоната натрия оттитровывают соляной кислотой



Подготовка целлюлозы к анализу. С целью обеззоливания целлюлозы навеску воздушно-сухой целлюлозы массой 1 г помещают в колбу объемом 100 см^3 , заливают 50 см^3 раствора HCl концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ и хорошо взбалтывают. Целлюлозу выдерживают в течение 30 мин при комнатной температуре, а затем промывают на фильтре для удаления кислоты дистиллированной водой, отжимают и взвешивают. В полученной целлюлозе определяют содержание карбоксильных групп.

Методика анализа. Обеззоленную целлюлозу помещают в колбу объемом 100 см^3 и заливают 50 см^3 раствора, содержащего $0,02 \text{ моль/дм}^3$ NaHCO_3 и $0,2 \text{ моль/дм}^3$ NaCl . Колбу закрывают пробкой, встряхивают до получения однородной массы и оставляют на 1 ч. Затем жидкость отфильтровывают на сухом стеклянном фильтре (№ 1). 25 см^3 фильтрата тит-

руют раствором HCl концентрацией 0,1 моль/дм³ с индикатором метиловым красным до достижения переходной окраски (между желтой и розовой). Раствор кипятят несколько минут для удаления CO₂ (раствор при этом изменяется от розового до желтого цвета), быстро охлаждают под струей воды и затем титруют до изменения окраски в малиновую. Предварительно титруют таким же образом 25 см³ раствора бикарбоната (смесь солей).

Содержание карбоксильных групп COOH, ммоль на 100 г абсолютно сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле

$$\text{COOH} = \left(b - a - \frac{va}{50} \right) \cdot \frac{50}{25g},$$

где a – расход раствора HCl концентрацией 0,1 моль/дм³ на титрование 25 см³ фильтрата, см³;

b – то же на титрование 25 см³ раствора NaHCO₃ + NaCl, см³;

v – объем воды в навеске целлюлозы после обеззоливания, который рассчитывают по разности между массой целлюлозы после обеззоливания и массой абсолютно сухой целлюлозы до обеззоливания, см³;

g – масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г.

Для расчета массовой доли COOH-групп в процентах по отношению к абсолютно сухой целлюлозе результат, полученный по вышеприведенной формуле, умножают на 0,045 (1 ммоль COOH соответствует 0,045 г).

4. Химические реакции и производные целлюлозы

4.1. Классификация химических реакций целлюлозы как полимера

Реакции компонентов древесины подразделяют на две группы: полимераналогичные превращения и макромолекулярные реакции.

Полимераналогичные превращения (реакции мономерных звеньев). В результате таких превращений изменяется химический состав полимеров, но не изменяются СП и пространственная конфигурация макромолекул. Реакции мономерных звеньев, в свою очередь, подразделяют на два вида: реакции функциональных групп и реакции внутримолекулярных (внутризвенных) превращений.

В реакциях функциональных групп мономерных звеньев целлюлозы участвуют первичные и вторичные OH-группы (получение простых и сложных эфиров целлюлозы, окисление до карбонильных и карбоксильных групп). К реакциям внутримолекулярных превращений целлюлозы относится внутризвенная дегидратация при пиролизе.

Макромолекулярные реакции. В результате этих реакций, т.е. реакций макромолекул в целом, изменяется СП полимера (чаще всего уменьшается), а также может измениться пространственная конфигурация макромолекул. Химический состав при этом не изменяется.

Макромолекулярные реакции подразделяются на три вида:

1. Реакции деструкции. Это наиболее важные реакции в химической технологии древесины. При деструкции полисахаридов в кислой среде происходит их статистическая деструкция, а в щелочной среде преобладает деполимеризация с редуцирующего конца макромолекулы.
2. Реакции сшивания цепей. В химии полисахаридов они имеют малое значение (например, получение привитых сополимеров на целлюлозе).
3. Реакции концевых звеньев. Применительно к полисахаридам – это реакции звеньев с концевыми альдегидными группами, которые используются для характеристики длины цепей технических целлюлоз.

Реакции деструкции полимеров классифицируются по следующим критериям:

- 1) по месту разрыва связи (по направлению): статистическая деструкция и деполимеризация.
- 2) по агенту (по внешнему воздействию): физическая, химическая, биологическая.
- 3) по механизму разрыва связи: гетеролитическая (ионная) – гетеролиз, гомолитическая (свободнорадикальная) – гомолиз.

4.2. Особенности химических превращений целлюлозы как полимера

Для реакций мономерных звеньев полимерных компонентов древесины, т.е. для полимераналогичных превращений, характерно дробное поведение. Наименьшей реагирующей частицей в таких реакциях служит не вся макромолекула в целом, как у НМС, а отдельное звено. Выход продукта в таких реакциях зависит от степени химического превращения и от глубины побочных реакций. В связи с этим уравнение реакции для целлюлозы можно записать либо для макромолекулы в целом $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, либо для мономерного звена $C_6H_7O_2(OH)_3$.

Степень замещения производных целлюлозы характеризуют величинами $CЗ$ и γ . $CЗ$ показывает число прореагировавших гидроксильных групп, приходящихся в среднем на одно мономерное звено. $CЗ$ может составлять от 0 до 3 и быть при этом любым дробным числом. Величина γ показывает число прореагировавших гидроксильных групп в пересчете на 100 глюкопиранозных звеньев, т.е. $\gamma = CЗ \cdot 100$, следовательно, величина γ может находиться в интервале от 0 до 300.

В большинстве случаев реакции целлюлозы протекают гетерогенно, т.е. в двух фазах: твердый полимер реагирует с жидким или газообразным реагентом или раствором реагента. На гетерогенные процессы оказы-

валяет влияние физическая структура полимера (надмолекулярная структура, межмолекулярное взаимодействие, релаксационное состояние), которая влияет на скорость диффузии реагента в полимер. В зависимости от соотношения скоростей реакции (V_R) и диффузии реагента (V_D) кинетика может быть разной. Скорость диффузии реагента в аморфных полимерах выше, чем в кристаллических полимерах. В аморфных полимерах в высокоэластическом состоянии V_D выше по сравнению с полимерами в стеклообразном состоянии.

Гетерогенные реакции целлюлозы подразделяют на топохимические и пермитоидные. Для топохимических (поверхностных) реакций $V_D < V_R$. Продукты топохимических реакций химически неоднородны и имеют невысокую степень химического превращения. Для пермитоидных (молекулярных) реакций $V_D > V_R$. Продукты таких реакций имеют высокую степень химического превращения, химически однородны и дают новую рентгенограмму. Такие реакции похожи на гомогенные.

В практике чаще встречаются топохимические реакции. Для увеличения степени химического превращения и однородности продуктов таких реакций применяют различные способы активации (набухания) полимеров. Например, целлюлозу активируют перед реакцией ацетилирования.

4.3. Типы производных целлюлозы

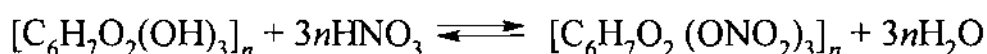
С помощью различных химических превращений, главным образом реакций функциональных групп, получают разнообразные производные целлюлозы, которые условно можно подразделить на следующие группы:

1. Продукты замещения, к которым относятся в основном сложные и простые эфиры. Сложные эфиры получают по реакции этерификации, простые эфиры – по реакции алкилирования спиртов. В группу продуктов замещения входят также алкоголяты целлюлозы – целлюлозаты. Продукты замещения получают за счет образования ковалентных связей.
2. Молекулярные (аддитивные) соединения, образующиеся в результате реакций целлюлозы с химическими реагентами в стехиометрических соотношениях только за счет межмолекулярного взаимодействия, главным образом водородных связей, но без образования ковалентных связей.
3. Комплексные соединения, представляющие собой продукты взаимодействия целлюлозы с комплексными основаниями, растворы которых служат растворителями целлюлозы. В этих продуктах атомы кислорода гидроксильных групп целлюлозы образуют с металлом – комплексообразователем – донорно-акцепторные связи.
4. Продукты окисления, образующиеся при действии на целлюлозу различных окислителей и содержащие карбонильные и карбоксильные группы. Продукты окисления целлюлозы обычно деструктиро-

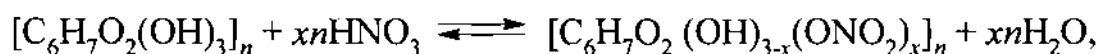
ваны. Содержание новых функциональных групп и степень окислительной деструкции зависят от природы окислителя и условий окисления.

5. Привитые сополимеры, получаемые методом прививки к цепям целлюлозы цепей синтетических полимеров различными способами полимеризации в зависимости от мономеров, используемых для прививки.

Сложные эфиры целлюлозы. Нитраты целлюлозы – это сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты. Получение нитратов целлюлозы основано на реакции этерификации целлюлозы азотной кислотой. В соответствии с законом дробного поведения уравнение реакции нитрования (как и другие реакции целлюлозы) можно записывать двумя способами (см. раздел 4.2). Реакция обратима, поэтому нитрование может произойти полностью с участием всех гидроксильных групп

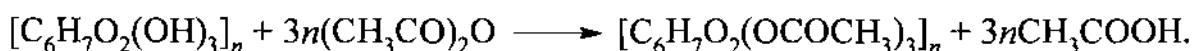


или частично

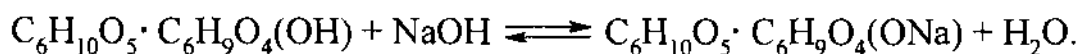


где x – степень замещения.

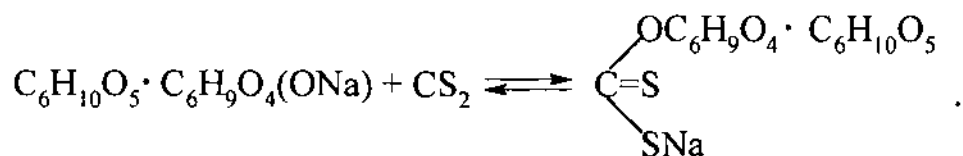
Ацетаты целлюлозы (ацетилцеллюлоза) – это сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты. Однако уксусная кислота не способна этерифицировать целлюлозу, и для получения ацетатов в качестве этерифицирующего агента используют уксусный ангидрид



Ксантогенат целлюлозы – это натриевая соль целлюлозоксантогеновой кислоты (сложного кислого эфира целлюлозы и дитиоугольной кислоты). Его получают при взаимодействии щелочной целлюлозы с сероуглеродом – ангидридом дитиоугольной кислоты. Таким образом, ксантогенированию предшествует мерсеризация, т.е. обработка целлюлозы водным раствором гидроксида натрия с массовой долей NaOH 18...20%. При этом образуется щелочная целлюлоза I

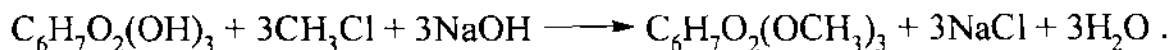


При ксантогенировании происходит этерификация щелочной целлюлозы сероуглеродом

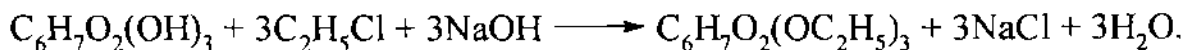


Ксантогенат целлюлозы – полупродукт, из которого получают вискозное волокно и вискозную пленку (целлофан).

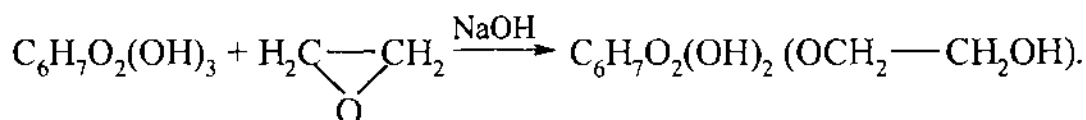
Простые эфиры целлюлозы. Метилцеллюлоза. В промышленности получают водорастворимую метилцеллюлозу методом метилирования целлюлозы метилхлоридом в присутствии щелочи



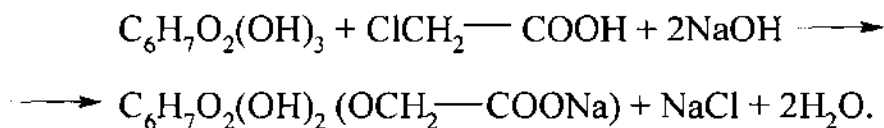
Этилцеллюлоза. В промышленности ее получают при взаимодействии целлюлозы с этилхлоридом в присутствии щелочи



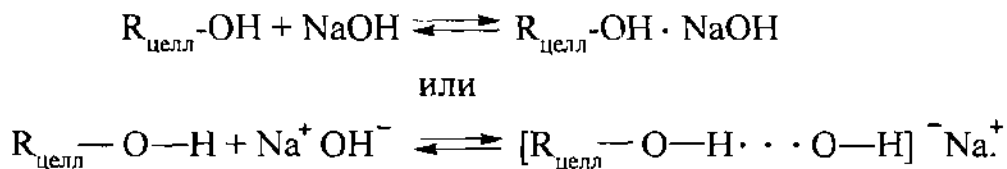
Гидроксиэтилцеллюлоза. Ее получают действием на целлюлозу газообразного оксида этилена в присутствии щелочей, обычно в растворителе (например, в изопропанол)



Карбоксиметилцеллюлоза. При действии на целлюлозу монохлоркусовой кислоты в присутствии щелочи получается простой эфир целлюлозы, содержащий карбоксильную группу, – карбоксиметилцеллюлоза, точнее ее натриевая соль

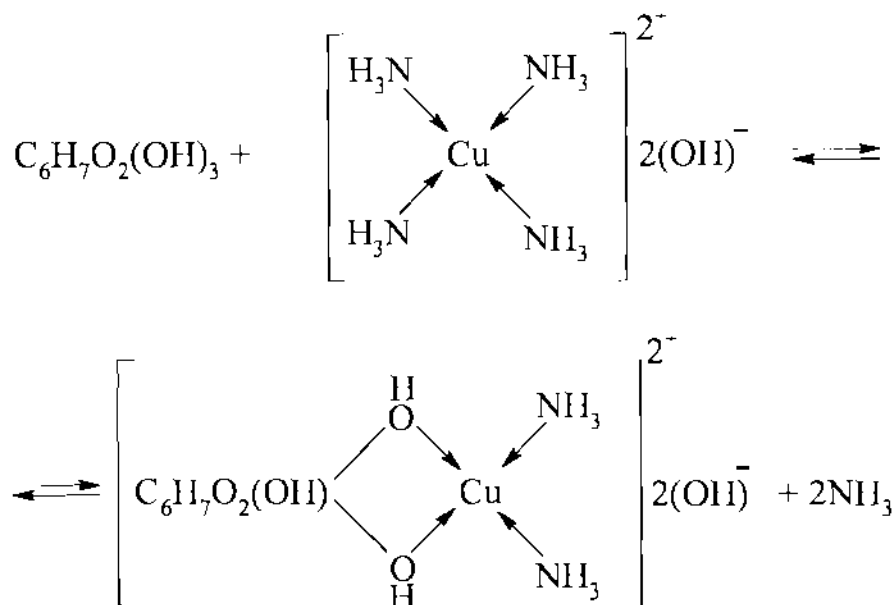


Молекулярные (аддитивные) соединения. Примером таких соединений является щелочная целлюлоза, строение которой можно представить как в виде алкоголята (см. ксантогенат целлюлозы), так и виде молекулярного соединения



Комплексные соединения. К таким соединениям относятся продукты взаимодействия целлюлозы с растворителями, представляющими собой комплексные основания, например медно-аммиачный реактив $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. В результате вытеснения гидроксилами целлюлозы части молекул аммиака из координационной сферы меди происходит образование нового комплексного катиона (поликатиона). При этом между атомами кислорода гидроксильных целлюлозы и медью возникают донорно-

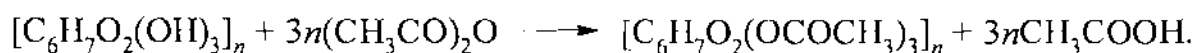
акцепторные связи, и целлюлоза включается в состав комплексного катиона.



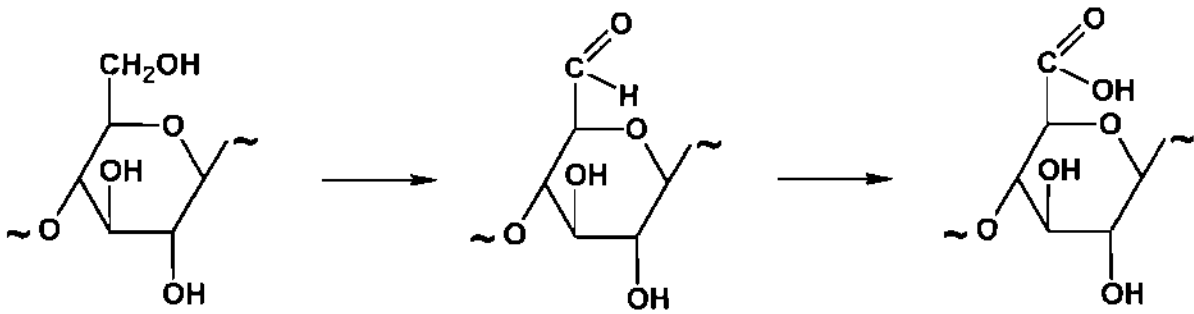
Продукты окисления. Большинство окислителей действуют на целлюлозу неизбирательно, т.е. окисляют целлюлозу по нескольким направлениям (рис. 4.1). К таким окислителям относятся соединения, используемые для отбеливания технических целлюлоз: кислород, пероксид водорода, озон и некоторые другие соединения. Однако имеется ряд окислителей, при действии которых в определенных условиях преобладает одно из направлений окисления, т.е. происходит избирательное окисление целлюлозы. К избирательным окислителям относятся хлористая кислота HClO_2 , ее соли (хлориты), а также диоксид хлора (ClO_2); тетраоксид азота (N_2O_4); водные растворы йодной кислоты, точнее ортоиодной (H_5IO_6), или ее соли (периодаты).

4.3.1. Получение ацетата целлюлозы и его анализ

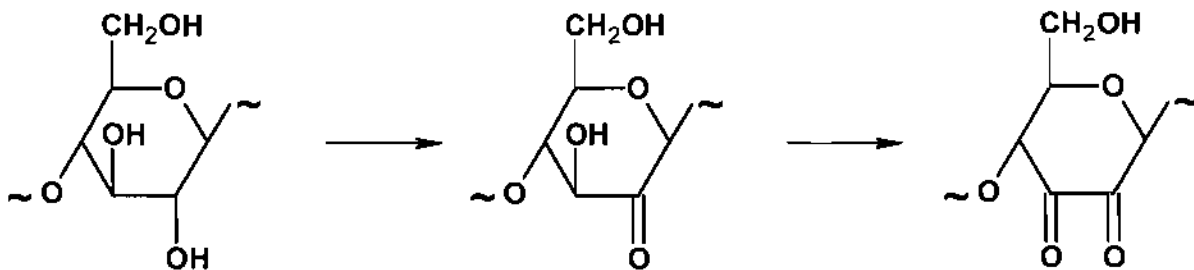
В промышленности ацетаты целлюлозы получают из предварительно активированной целлюлозы смесями, состоящими из ацетилирующего агента (уксусного ангидрида), катализатора (серной или хлорной кислоты) и растворителя или разбавителя. В качестве сырья применяют техническую хлопковую целлюлозу после очистки обработкой щелочью, а также высокооблагороженную древесную целлюлозу, сульфитную и предгидролизную сульфатную. Реакцию ацетилирования целлюлозы можно записать либо для мономерного звена (см. 4.2), либо для макромолекулы в целом



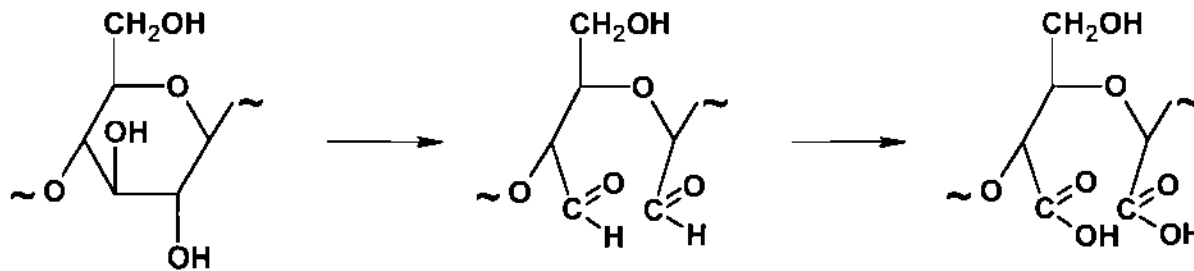
1. Окисление первичной гидроксильной группы у 6-го атома углерода.



2. Окисление вторичной гидроксильной группы у 2-го и 3-го атомов углерода без разрыва пиранозного кольца.



3. Окисление вторичной гидроксильной группы у 2-го и 3-го атомов углерода с разрывом пиранозного кольца.



4. Окисление концевых альдегидных групп.

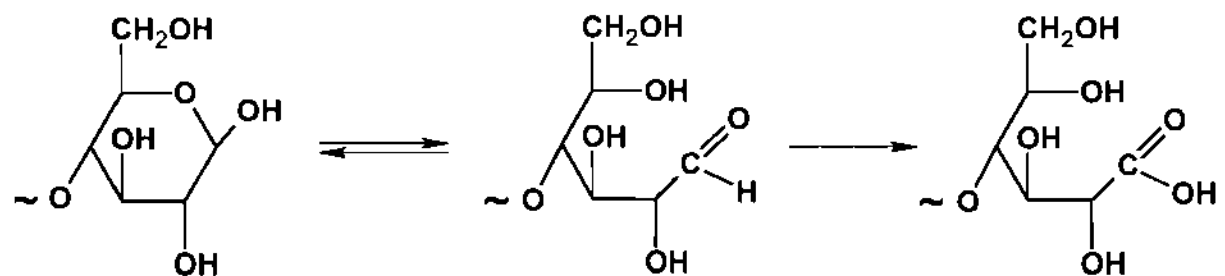


Рис. 4.1. Важнейшие направления реакций окисления целлюлозы

Если ацетилирующая смесь содержит растворитель ацетата целлюлозы (ледяную уксусную кислоту, или дихлорэтан, или дихлорметан), процесс заканчивается в гомогенной среде. Это – гомогенное ацетилирование. Если же в состав ацетилирующей смеси входит разбавитель, не растворяющий ацетат целлюлозы (бензол, толуол, четыреххлористый углерод), ацетилирование начинается и заканчивается в гетерогенной среде. Такой метод называют гетерогенным ацетилированием. При гомогенном ацетилировании в качестве катализатора используют серную кислоту, при гетерогенном – хлорную кислоту.

4.3.2. Получение ацетата целлюлозы ускоренным гомогенным методом

Активация целлюлозы. Навеску воздушно-сухой хлопковой целлюлозы массой около 1 г разрыхляют вручную и помещают в сухую колбочку, добавляют 3,7 см³ ледяной уксусной кислоты и нагревают при температуре 60 °С в течение 30 мин в термостате.

Методика ацетилирования. В колбочку к целлюлозе, подвергнутой активации, добавляют ацетилирующую смесь, приготовленную в отдельной сухой колбе и состоящую из 4,5 см³ ледяной уксусной кислоты, 9 см³ уксусного ангидрида и 1-3 каплей концентрированной серной кислоты.

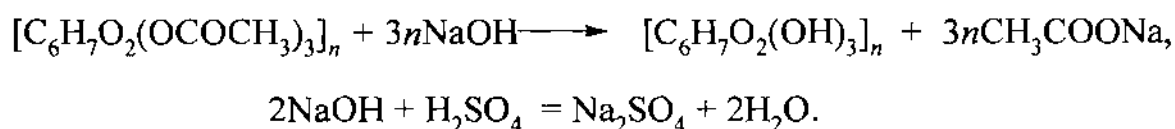
Содержимое колбочки нагревают при 70-80 °С и ведут ацетилирование при периодическом встряхивании до полного растворения образовавшегося ацетата в ацетилирующей смеси.

Затем разбавляют сироп 20-25 см³ уксусной кислоты, тщательно перемешивают и добавляют из капельницы 2-3 капли 10%-го раствора уксуснокислого натрия. Для высаживания ацетата раствор тонкой струйкой выливают по стеклянной палочке в стакан с 500 см³ холодной воды (не перемешивать!).

Высаженный ацетат целлюлозы отстаивают в стакане в течение 30 мин, после чего жидкость декантируют, тщательно промывают водой и проводят стабилизацию путем обработки несколько раз горячим 1%-м раствором NaHCO₃. После окончания промывки водой ацетат целлюлозы сушат на воздухе. Рассчитывают выход ацетата целлюлозы в процентах от массы исходной целлюлозы и определяют в нем содержание связанной уксусной кислоты.

4.3.3. Определение связанной уксусной кислоты и степени замещения ацетата целлюлозы

Метод основан на гидролизе ацетата целлюлозы раствором гидроксида натрия определенной концентрации с последующим титрованием избытка щелочи кислотой



Методика анализа. В коническую колбу вместимостью 250 см³ с притертой пробкой вносят 0,5 г тщательно измельченного в фарфоровой ступке ацетата, смачивают 2 см³ этилового спирта, добавляют 10 см³ раствора гидроксида натрия концентрацией 1 моль/дм³ (1 н.) и оставляют на 75 мин при периодическом встряхивании. Затем в колбу добавляют 100 см³ дистиллированной воды и избыток гидроксида натрия титруют в присутствии фенолфталеина раствором серной кислоты концентрацией 0,5 моль/дм³ (1 н.).

Массовую долю связанной уксусной кислоты в % рассчитывают по формуле

$$[CH_3COOH] = \frac{(a - b) 0,06}{g} 100,$$

где a – расход раствора серной кислоты на титрование 10 см³ раствора NaOH концентрацией 1 моль/дм³ в контрольном опыте, см³;

b – расход раствора серной кислоты на титрование в рабочем опыте, см³;

0,06 – масса уксусной кислоты, соответствующая 1 см³ раствора NaOH концентрацией 1 моль/дм³, г;

g – навеска ацетата, г.

Степень замещения (СЗ) ацетата рассчитывают по формуле

$$СЗ = \frac{162 [CH_3COOH]}{(60 \cdot 100) - 42[CH_3COOH]},$$

где $[CH_3COOH]$ – массовая доля связанной уксусной кислоты в ацетате целлюлозы, %;

162 – молекулярная масса звена целлюлозы;

60 – молекулярная масса уксусной кислоты;

42 – увеличение молекулярной массы звена целлюлозы при введении в него одной ацетильной группы.

Степень замещения ацетата в расчете на 100 звеньев вычисляют по формуле

$$\gamma = 100 \cdot СЗ.$$

5. Вопросы контрольных коллоквиумов

Коллоквиум 1. Природная и техническая целлюлозы

Химическое строение целлюлозы. Классификация химических реакций целлюлозы как полимера. Особенности химических превращений целлюлозы как полимера. Понятие природной и технической целлюлозы. Классификация волокнистых полуфабрикатов. Показатели качества технических целлюлоз. Отбор образцов и подготовка технических целлюлоз для анализа. *Литература:* [1, с. 216-218, 269-273, 530-540]; [2, с. 174-175].

Коллоквиум 2. Взаимодействие целлюлозы со щелочами

Действие растворов гидроксида натрия на целлюлозу (три типа изменений). Межкристаллитное и внутрикристаллитное набухание. Механизм набухания. Зависимость набухания технической целлюлозы от концентрации NaOH. Определение степени набухания. Что называют альфа-, бета- и гамма-целлюлозой? Химический состав указанных фракций. Определение альфа-целлюлозы. *Литература:* [1, с. 554-561]; [2, с. 220-230].

Коллоквиум 3. Молекулярная масса и неоднородность целлюлозы по молекулярной массе

Степень полимеризации целлюлозы и ее связь с молекулярной массой. Полидисперсность целлюлозы и других полимеров. Две особенности понятия молекулярной массы полимеров. Относительная, удельная и характеристическая вязкости. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Определение средней степени полимеризации вискозиметрическим методом. Понятие фракционирования полимеров. Классификация методов фракционирования. Фракционирование целлюлозы методом суммирующего растворения в фосфорной кислоте. Интегральная и дифференциальная кривые фракционирования. *Литература:* [1, с. 161-164]; [2, с. 234-240, 245-250, 258-264, 268-272, 297-299].

Коллоквиум 4. Химические реакции и производные целлюлозы

Типы производных целлюлозы. Сложные эфиры целлюлозы. Получение ацетата целлюлозы и его анализ. Определение связанной уксусной кислоты и степени замещения ацетата целлюлозы. Молекулярные (аддитивные) соединения. Комплексные соединения. Продукты окисления. Определение карбонильных и карбоксильных групп. Определение медного числа. Определение карбоксильных групп с гидрокарбонатом натрия по Вильсон. *Литература:* [1, с. 543-545, 547-550, 570-572, 576-598]; [2, с. 203-211, 216-218].

6. Техника безопасности в лаборатории химии древесины и целлюлозы

Работая в лаборатории, необходимо строго соблюдать основные правила техники безопасности.

Работать одному в лаборатории запрещается. Приступать к работе можно только в присутствии преподавателя или лаборанта.

Во время работы соблюдать тишину, чистоту и порядок на своем рабочем месте и в лаборатории.

Портфели и сумки не должны находиться на рабочих столах и на полу в проходах между ними, чтобы не мешать передвижению студентов по лаборатории.

В лаборатории запрещается принимать пищу и курить.

Нельзя работать в лаборатории без халата.

Во время работы следует соблюдать максимальную осторожность, помня, что неаккуратность, невнимательность, недостаточное знакомство с приборами и свойствами веществ могут повлечь за собой несчастный случай.

Перед работой в лаборатории надо хорошо ознакомиться с имеющимися средствами противопожарной безопасности (ящик с песком, огнетушитель и т.д.), аптечкой с набором необходимых средств оказания первой помощи.

Приступая к выполнению работы, ознакомьтесь с правилами пользования приборами и со свойствами применяемых веществ.

Следует бережно и аккуратно обращаться с посудой, приборами и предметами оборудования. Старайтесь разумно экономить реактивы, воду, газ и электричество.

Не разрешается бросать в раковину бумагу, вату, стекло от разбитой химической посуды.

Категорически запрещается использовать посуду, имеющую трещины или разбитые края.

Прежде чем взять необходимое количество вещества, внимательно прочитайте надпись на этикетке лабораторной посуды, в которой содержится это вещество.

Работать с ядовитыми, раздражающими органы дыхания и сильно пахнущими веществами необходимо только в вытяжном шкафу.

Не наклоняйтесь близко к прибору, в котором идет реакция, нагревание или перемешивание химических веществ.

Нельзя наглухо закрывать приборы для проведения реакции, нагревания растворов и перегонки жидкостей. Несоблюдение этих правил ведет к взрыву.

Нельзя держать пробирку или колбу с химическим веществом отверстием к себе или в сторону рядом стоящего человека.

Химические реакции проводить только с такими количествами веществ и в тех концентрациях, которые указаны в соответствующих руководствах. Вещества брать из склянки пинцетом или совочком и не пробовать на вкус. При определении веществ по запаху склянку следует держать на расстоянии и направлять движением руки воздух от отверстия склянки к носу.

При переливании реактивов не наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду. Не наклоняться над нагреваемой жидкостью, т.к. её может выбросить.

Запрещается выливать в раковину остатки кислот и щелочей, огнеопасных и ядовитых, плохо смывающихся и сильно пахнущих жидкостей. Для этих веществ в вытяжном шкафу или около раковины должна стоять специальная емкость.

Концентрированные кислоты и щелочи переливать только в вытяжном шкафу. Разбавление концентрированных кислот производить только в тонкостенной посуде или фарфоровых стаканах. Переливать кислоту нужно тонкой струей при непрерывном перемешивании, чтобы не было местного перегревания, растрескивания стекла и выброса кислоты.

Приливать воду к кислоте запрещается!

Запрещается нагревать летучие и легко воспламеняющиеся жидкости и вещества (эфир, петролейный эфир, бензин, спирт, ацетон и другие) на открытом пламени. Для этого пользуйтесь водяной баней. При перегонке таких веществ обязательно используйте холодильник с водяным охлаждением. Нельзя перегонять жидкость досуха – это может привести к взрыву или пожару.

При попадании кислот на кожу быстро промыть обожженное место струей воды, а затем – 2-3%-м раствором соды. При ожоге едкими щелочами надо также хорошо промыть обожженное место водой, а затем – 2-3%-м раствором уксусной кислоты. При случайном попадании кислоты или щелочи в глаза тотчас промыть их большим количеством воды, а затем обработать тампоном, смоченным в растворе соды или борной кислоты, и вновь промыть водой.

В случае воспламенения одежды необходимо набросить на пострадавшего халат, одеяло, пиджак и т.д. Ни в коем случае не давать ему бежать, так как это усиливает пламя. При возникновении пожара нужно сразу отключить электроэнергию и вентиляцию и принять меры к ликвидации возгорания. При необходимости вызвать пожарную команду. Нельзя применять для тушения воду, если загорелся эфир, бензол, бензин и т.д. В этих случаях необходимо тушить пламя песком или асбестовым одеялом.

После окончания работы необходимо убрать свое рабочее место и вымыть посуду, отключить электроприборы и закрыть водопроводные краны.

Все лица, прошедшие инструктаж, несут дисциплинарную ответственность за невыполнение техники безопасности.

Библиографический список

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник: 2-е изд., испр. – СПб.: Изд-во «Лань», 2010. – 624 с.

2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Химический состав древесины.....	4
1.1. Компоненты древесины.....	4
1.2. Химическое строение целлюлозы.....	6
2. Волокнистые полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства и их анализ.....	9
2.1. Классификация волокнистых полуфабрикатов.....	9
2.2. Показатели качества технических целлюлоз.....	10
2.3. Отбор образцов и подготовка технических целлюлоз для анализа.....	12
2.4. Микроскопическое и гистохимическое исследование целлюлозных волокон.....	12
2.4.1. Приготовление препаратов окрашенных волокон.....	13
2.4.2. Идентификация целлюлозных волокон из различных растительных тканей.....	14
2.4.3. Идентификация целлюлозных волокон, полученных разными методами варки.....	15
2.4.4. Определение равномерности провара технических целлюлоз.....	16
2.4.5. Определение равномерности отбелки целлюлозы.....	16
3. Физико-химические анализы технических целлюлоз.....	17
3.1. Определение влажности высушиванием.....	17
3.2. Взаимодействие целлюлозы со щелочами.....	18
3.2.1. Определение степени набухания.....	18
3.2.2. Определение альфа-целлюлозы.....	19
3.3. Молекулярная масса и неоднородность целлюлозы по молекулярной массе.....	21
3.3.1. Определение средней степени полимеризации вискозиметрическим методом.....	23
3.3.2. Фракционирование целлюлозы методом суммирующего растворения в фосфорной кислоте.....	25
3.4. Определение карбонильных и карбоксильных групп.....	30
3.4.1. Определение медного числа.....	31
3.4.2. Определение карбоксильных групп с гидрокарбонатом натрия по Вильсон.....	33
4. Химические реакции и производные целлюлозы.....	34
4.1. Классификация химических реакций целлюлозы как полимера.....	34
4.2. Особенности химических превращений целлюлозы как полимера.....	35
4.3. Типы производных целлюлозы.....	36
4.3.1. Получение ацетата целлюлозы и его анализ.....	39
4.3.2. Получение ацетата целлюлозы ускоренным гомогенным методом....	41
4.3.3. Определение связанной уксусной кислоты и степени замещения ацетата целлюлозы.....	41
5. Вопросы контрольных коллоквиумов.....	43
6. Техника безопасности в лаборатории химии древесины и целлюлозы.....	44
Библиографический список.....	46

Учебное издание

Евстигнеев Эдуард Иванович
Павлова Елена Анатольевна
Удовенко Нина Константиновна
Алиев Ризо Гуламович

**ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ
И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Часть 1.

**Строение, свойства, химические реакции
и производные целлюлозы**

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор Н. П. Новикова

Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2010 г., поз.94

Подп. к печати 27.09.10. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. 3,0 уч.-изд. л., 3,0 усл. печ. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 94. Цена «С». Заказ

Ризограф ГОУ ВПО Санкт-Петербургского государственного
технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб.,
ул. Ивана Черных, 4.