

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

Ю.В. СЕРДЮКОВА, А.Н. ВЕРЕВКИН, А.Н. ЗАРУБИНА, Г.Н. КОНОНОВ

**ХИМИЧЕСКИЕ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА В ПРОИЗВОДСТВЕ
ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебно-методическое пособие
Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебно-методического пособия
к лабораторным работам
для студентов направления подготовки бакалавров
18.03.01 «Химическая технология»

Москва
Издательство Московского государственного университета леса
2016

УДК 661.71

Разработано в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом 2016 г. для направления подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология» направленности «Химическая технология переработки древесины»

Ю.В. Сердюкова, А.Н. Веревкин, А.Н. Зарубина, Г.Н. Кононов

Рецензенты: профессор кафедры «Технология древесных плит и пластиков» В.Е. Цветков;
доцент кафедры «Технология древесных плит и пластиков»
Ю.В. Пасько

Сердюкова Ю.В.

С 18 Химические вспомогательные средства в производстве целлюлозных композиционных материалов: учеб. – метод. пособие / Ю.В. Сердюкова, А.Н. Веревкин, А.Н. Зарубина, Г.Н. Кононов. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2016. – 40 с.

Приведено описание лабораторных работ по дисциплине «Химические вспомогательные средства в производстве целлюлозных композиционных материалов» с кратким изложением теоретических основ по соответствующему разделу дисциплины. После описания методик выполнения работ и оформления получаемых результатов предлагаются вопросы для самопроверки.

УДК 661.71

Учебное издание

Сердюкова Юлия Владимировна
Веревкин Алексей Николаевич
Зарубина Анжелла Николаевна
Кононов Георгий Николаевич

ХИМИЧЕСКИЕ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В авторской редакции

Компьютерный набор и верстка Ю.В.Сердюкова

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной литературы на 2016 г.

Издательство Московского государственного университета леса. 141005,
Мытищи-5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.
Телефоны: (095)588-5762, 588-5348, 588-5415. Факс: 588-5109.
E-mail: izdat@mgul.ac.ru

© Сердюкова Ю.В., Веревкин А.Н., Зарубина А.Н., Кононов Г.Н., 2016
© ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Вещества, применяемые для проклейки бумаги	5
Лабораторная работа № 1. Инструктаж по технике безопасности. Техника лабораторных работ. Анализ канифоли.....	8
Вопросы к лабораторной работе:.....	11
Лабораторная работа № 2. Приготовление нейтрального канифольного клея	11
Вопросы к лабораторной работе:	13
Лабораторная работа № 3. Анализ нейтрального канифольного клея.....	13
Вопросы к лабораторной работе:	13
Лабораторная работа № 4. Приготовление высокосмоляного канифольного клея.	14
Вопросы к лабораторной работе:	14
Лабораторная работа № 5. Анализ высокосмоляного канифольного клея.....	14
Вопросы к лабораторной работе:	15
Лабораторная работа № 6. Получение окисленного крахмала.	16
Вопросы к лабораторной работе:	16
Лабораторная работа № 7. Анализ крахмальных зерен. Приготовление крахмального клея.....	16
Вопросы к лабораторной работе:	18
Лабораторная работа № 8. Определение вязкости крахмального клея.....	19
Вопросы к лабораторной работе:	19
Лабораторная работа № 9. Анализ Na соли карбоксиметилцеллюлозы	20
Вопросы к лабораторной работе:	22
Глава 2. Вещества, применяемые в качестве наполнителей	23
Лабораторная работа № 10. Определеие влажности наполнителя.	25
Вопросы к лабораторной работе:	26
Лабораторная работа № 11. Определение потерь наполнителя при прокаливании.....	26
Вопросы к лабораторной работе:	26
Лабораторная работа № 12. Приготовление и анализ каолиновой суспензии	27
Вопросы к лабораторной работе:	28
Лабораторная работа № 13. Определение размера частиц каолиновой суспензии.	28
Вопросы к лабораторной работе:	29
Глава 3. Вещества, применяемые в качестве красителей.....	30
Лабораторная работа № 14. Определение класса красителя.....	31
Вопросы к лабораторной работе:	33
Глава 4. Вещества, применяемые для удержания компонентов бумажной массы	33
Лабораторная работа № 15. Анализ сернокислого алюминия. Определение потерь при прокаливании.	34
Вопросы к лабораторной работе:	34
Лабораторная работа № 16. Анализ сернокислого алюминия. Определение веществ, нерастворимых в воде.....	35
Вопросы к лабораторной работе:	36
Лабораторная работа № 17. Анализ сернокислого алюминия. Определение содержания свободной серной кислоты.	36
Вопросы к лабораторной работе:	36
Лабораторная работа № 18. Анализ сернокислого алюминия. Определение общего содержания железа.....	37
Вопросы к лабораторной работе:	40

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум посвящен анализу химически вспомогательных средств, применяемых в целлюлозно-бумажном производстве. Основное внимание уделено описанию методик лабораторных работ по химическому анализу проклеивающих веществ, наполнителей и пигментов. Лабораторные работы предваряются теоретическим введением, в котором освещаются основные вопросы, связанные с использованием химических вспомогательных средств в производстве целлюлозных композиционных материалов.

Целью лабораторного практикума является знакомство с основными методами анализа качества химических вспомогательных средств, применяемых для получения целлюлозных композиционных материалов. Основной задачей лабораторного практикума является освоение методик анализа наиболее часто применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности наполнителей и проклеивающих соединений.

Выполнение лабораторных работ, представленных в практикуме, проводится параллельно с изучением курса «Химические вспомогательные средства в производстве целлюлозных композиционных материалов». Кроме этого обучающиеся при защите учебно-исследовательских отчетов отвечают на ряд контрольных вопросов, приведенных в конце практикума в соответствии с темами защищаемых работ. Полученные при изучении дисциплины навыки могут быть использованы при написании выпускной квалификационной работы.

ГЛАВА 1. ВЕЩЕСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ

Для придания бумаге некоторых специфических свойств в её композицию вводят специальные проклеивающие вещества. Условно проклеивающие соединения можно разделить на две группы. К первой группе относятся гидрофобизирующие соединения, придающие бумаге водостойкость. Ко второй относятся связующие проклеивающие соединения, повышающие механическую прочность и сомкнутость бумажного листа. Некоторые из проклеивающих веществ, например битум и латекс, можно отнести к обеим группам, поскольку они обладают одновременно и гидрофобными и связующими свойствами.

К числу гидрофобизирующих проклеивающих веществ относятся обычная и модифицированная канифоль, парафин, воск, стеараты, силиконы, битум, латекс, синтетические клеи на основе димеров алкилкетенов, квилон и некоторые другие. Эти вещества придают бумаге нужную степень гидрофобности, снижают способность поглощать воду и делают бумагу пригодной для письма чернилами, однако гидрофобизирующие проклеивающие вещества (за исключением латексов и битумов) не увеличивают, а даже несколько снижают механическую прочность.

Проклейке подвергают такие виды бумаги, как писчая, документная, литографская, офсетная, чертежная, рисовальная, фотоподложка, мундштучная, обойная, перфокарточная и др.

По степени проклейки все виды бумаги можно разделить условно на три группы: сильноклееные, к которым относятся писчая, тетрадная, чертежная, фотоподложка (расход канифоли от 1,5 до 4 %), слабоклееные, к которым относятся типографская, бумага для глубокой печати, перфокарточная, обойная и др. (расход канифоли от 0,5 до 1 %) и неклееные, к которым относятся электроизоляционные, впитывающие и фильтрующие виды бумаги.

Наибольшее распространение из гидрофобизирующих проклеивающих соединений нашла канифоль. Канифоль представляет собой смесь смоляных кислот общей формулой $C_{20}H_{30}O_2$, которая добывается тремя способами: из живицы, получаемая путем подсочки хвойных древесных растений, экстракционная, получаемая путем экстракции пневого осмола, и талловая, являющаяся побочным продуктом производства сульфатной целлюлозы. Канифоль хрупка, прозрачна, нерастворима в воде, но растворима во многих органических растворителях, легко окисляется на воздухе и теряет свои клеящие свойства. Канифоль характеризуется цветом, содержанием золы, влаги и механических примесей, неомыляемых веществ, кислотным числом и температурой размягчения.

Парафин получают из нефти и битумизированных углей, состоит из смеси твердых предельных углеводородов C_nH_{2n+2} . Представляет собой белое мягкое легкоплавкое, химически инертное вещество, обладающее сильными гидрофобными свойствами. Растворим в бензине, эфире и сероуглероде. Водные эмульсии парафина нестойки. Для получения устойчивой эмульсии парафина применяют эмульгаторы.

Монтан воск – твердое вещество темно-коричневого цвета, по своему составу соответствующая смеси сложных эфиров высокомолекулярных кислот и спиртов и свободных органических кислот, главным образом монтановой $C_{29}H_{58}O_2$. Монтан воск хорошо растворяется в органических растворителях – бензоле, хлороформе, тетрахлоруглероде, хуже в спирте и эфире. Сырой монтан воск из-за темного цвета применяется только для проклейки низкосортных видов бумаги, а светлый отбеленный монтан воск для проклейки офсетной, фотобумаги, документной, писчей и других видов бумаги.

Димеры алкилкитенов – это группа соединений, содержащих в своем составе функциональную группу $>C=C=O$. Они обладают высокой реакционной способностью и реагируют с водой, спиртами и другими соединениями. При проклейке в массе расход димера составляет 0,05–0,2 % от массы волокна. Причем они хорошо адсорбируются волокном и никаких осаждающих веществ

не нужно. Димеры алкилкетенов применяются для проклейки писчих, бумаг для печати, мешочных, упаковочных и других видов бумаги и картона.

Связующие проклеивающие вещества применяются с целью увеличения сил связи между волокнами и повышения прочности бумаги. Склеивая волокна между собой эти вещества повышают внутреннюю прочность бумаги, устраняют пыление, выщипывание отдельных волокон, увеличивают сомкнутость бумаги. Кроме того, связующие вещества способствуют улучшению проклейки бумаги канифольным клеем, делая ее более надежной и стабильной: бумага не расклеивается при хранении.

Связующие вещества могут быть введены в массу или нанесены на поверхность бумаги. Проклейка в массе гораздо проще и не требует дополнительной сушки бумаги, однако расход проклеивающего вещества несколько больше, так как часть его теряется со сточными водами. Поверхностная проклейка бумаги на клеильном прессе или на отдельном станке более экономична и эффективна, однако при поверхностной проклейке требуется установка дополнительного оборудования для её сушки.

В настоящее время находят свое применение следующие связующие материалы: крахмал (как природный, так и модифицированный), а так же его производные, различные производные целлюлозы – карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, диоксиэтилцеллюлоза, синтетические полимеры – поливиниловый спирт, поливинилхлорид, полиакриламид и т.д.

Крахмал – один из основных связующих материалов, применяемых в целлюлозно-бумажном производстве, представляет собой белый порошок, состоящий из белых гранул зерен размерами от 5 до 100 мкм. По своей химической природе крахмал является смесью полисахаридов – амилозы (линейного полисахарида с степенью полимеризации 500-1000) и амилопектина (сильно разветвленного со степенью полимеризации 2500-6000). В целлюлозно-бумажной промышленности применяются различные сорта крахмала: кукурузный, картофельный, рисовый, пшеничный и т.д. Наибольшее

применение нашел картофельный крахмал, который отличается хорошими клеящими свойствами и дает сравнительно вязкие растворы.

Окисленный крахмал сохраняет зернистую структуру, нерастворим в холодной воде. Окисленный крахмал лучше повышает прочность бумаги по сравнению с обычным крахмалом. Крахмал (как природный, так и окисленный) имеет отрицательный заряд, поэтому удерживается на волокнах целлюлозы без сернокислого глинозема плохо.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) применяется обычно в виде натриевой соли. КМЦ применяется для повышения прочности бумаги в сухом состоянии. Свойства КМЦ зависят от степени полимеризации, степени замещения, равномерности распределения замещенных групп.

Поливиниловый спирт получается омылением поливинилпирролитона, применяется для поверхностной проклейки и облагораживания бумаги, улучшает её гладкость, эластичность и печатные свойства.

Лабораторная работа № 1. Инструктаж по технике безопасности. Техника лабораторных работ. Анализ канифоли

Определение кислотного числа. Кислотное число и число омыления характеризуют полноценность канифоли как продукта, содержащего как свободные, так и связанные в виде сложных эфиров кислоты. Эти показатели имеют большое значение при варке канифольного клея, используемого для проклейки бумаги.

Кислотным числом канифоли называют количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г канифоли. Число омыления характеризует суммарное содержание свободных и связанных кислот в канифоли. Последние выделяются путем щелочного омыления эфиров при нагревании.

Для определения кислотного числа взвешивают на аналитических весах 2 г крупноизмельченной канифоли, помещают в колбу на 250 мл и растворяют

в 50 мл этилового спирта, ставят на водяную баню, присоединяют обратный холодильник и кипятят в течении 5 минут. Полученный раствор канифоли в спирте охлаждают и затем титруют его 0,5 н. спиртовым раствором КОН (или NaOH) в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Кислотное число (X) в миллиграммах КОН на 1 г продукта вычисляют по формуле:

$$X = 56,11 N V / m$$

где N — концентрация раствора щелочи;

V — объем раствора щелочи, израсходованный на титрование, см³;

m — масса навески продукта, г;

56,11 — масса гидроокиси калия, соответствующая 1 см³ раствора щелочи концентрации точно 1 моль/дм³, мг.

Определение эфирного числа. Эфирное число показывает число миллиграммов едкого калия, необходимое для нейтрализации кислот, находящихся в 1 г эфира в связанном со спиртом состоянии. Эфирное число рассчитывается по формуле:

$$Э_ч = Ч_о - К_ч$$

где $Э_ч$ — эфирное число канифоли,

$Ч_о$ — число омыления,

$К_ч$ — кислотное число,

Методы определения кислотного числа эфиров канифоли описаны выше. Число омыления эфиров канифоли определяют следующим образом.

В колбочку с обратным холодильником помещают около 1 г эфира канифоли, туда же наливают 50 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали и 5 мл бензола. Смесь нагревают на водяной бане до кипения.

Началом омыления считается момент падения из холодильника первой капли конденсата. Омыление продолжается 2 часа. По окончании омыления в раствор наливают 20 мл нейтрализованного этилового спирта, охлаждают до комнатной температуры и оттитровывают избыток щелочи водным раствором серной кислоты в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски раствора. Число омыления глицеринового эфира канифоли около 77, этиленгликолевого эфира канифоли около 110, пентаэритритового эфира канифоли около 62.

Определение неомыляемых веществ. Около 2 г измельченной канифоли взвешивают в конической колбе (результат взвешивания в граммах записывают до четвертого десятичного знака) и добавляют 25 см³ раствора гидроокиси калия.

К колбе со щелочным раствором канифоли присоединяют обратный холодильник и кипятят раствор на водяной бане в течение 30 мин, после чего через трубку холодильника доливают 20 см³ воды и снова нагревают раствор на водяной бане в течение 15 мин.

Охлажденную смесь количественно переносят в делительную воронку, колбу ополаскивают 20 см³ раствора этилового спирта с массовой долей 50%, а затем 20 см³ бензина. В ту же делительную воронку наливают 250 см³ бензина и содержимое тщательно взбалтывают в течение 3 мин.

После отстаивания нижний щелочной слой сливают в колбу вместимостью 100 см³, а верхний слой промывают два раза 50 см³ раствора этилового спирта с массовой долей 50%, который каждый раз тщательно отделяют от верхнего слоя, содержащего неомыляемые вещества.

Раствор не омыляемых веществ сливают в сухую, взвешенную круглодонную колбу вместимостью 250 см³ (результат взвешивания в граммах

записывают до четвертого десятичного знака). Делительную воронку ополаскивают 20 см³ бензина, который сливают в ту же колбу, присоединяя его к основному бензиновому раствору. Бензин отгоняют на песчаной бане.

В колбу добавляют 1...2 см³ этилового спирта и сушат в течение 1,5 ч в сушильном шкафу при 110-115°C, после чего колбу охлаждают в эксикаторе и взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают до четвертого десятичного знака). Высушивание повторяют до тех пор, пока уменьшение массы не будет превышать 0,003 г.

Массовую долю неомыляемых веществ (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

где m_1 – масса остатка после высушивания, г;

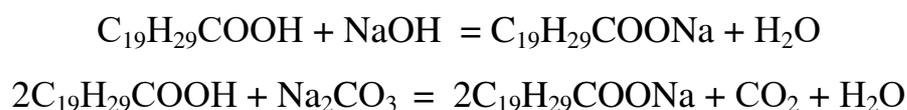
m – масса навески канифоли, г.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Виды канифоли.
2. Химический состав канифоли.

Лабораторная работа № 2. Приготовление нейтрального канифольного клея

При приготовлении канифольного клея путем варки канифоли с едким натром или содой происходит нейтрализация смоляных кислот. Образующийся при этом резинат натрия хорошо растворяется в воде:



Для полной нейтрализации канифоли, считая на абиетиновую кислоту, теоретически необходимо 13,3 % NaOH или 17,5 % Na₂CO₃ от массы канифоли. В результате получается полностью омыленный или нейтральный канифольный клей. При частичной нейтрализации смоляных кислот получают белый клей или высокосмоляной клей, содержащий соответственно до 35...40% или 70...90% свободной смолы.

Выбор канифольного клея зависит от вида бумаги, характера волокнистых полуфабрикатов, жесткости производственной воды и других факторов.

Приготовление нейтрального канифольного клея. Варку нейтрального клея проводят следующим образом. Расчет необходимого расхода щелочи производят исходя из содержания химически чистого реагента в техническом препарате, навески канифоли, числа омыления (или кислотного числа) и заданного содержания свободной смолы в клее по следующей формуле:

$$A = \frac{O \times M_2}{M_1 \times P} (100 - C), \%$$

где A – расход щелочи, в % от массы канифоли,

O – число омыления канифоли, выраженное в процентах от щелочи;

C – количество свободной щелочи в клее,

M₁ – грамм-эквивалент щелочи, для которого определено число омыления (по КОН),

M₂ – грамм-эквивалент щелочи, применяемой для варки клея,

P – содержание х.ч. реагента в техническом препарате, применяемого для варки клея, %

Отмеренное количество раствора щелочи выливают в фарфоровую чашку, куда приливают затем небольшое количество воды (объем жидкости в чашке должен быть 20...25 мл) и устанавливают на кипящую водяную баню. После нагревания раствора до 70...80°С в чашку при тщательном

перемешивании стеклянной палочкой постепенно засыпают канифоль и продолжают варку в течение 0,5... 1 ч при непрерывном перемешивании. Для поддержания постоянного объема жидкости в чашке в нее по мере выпаривания добавляют небольшие количества горячей воды.

Готовность нейтрального клея определяют следующим образом: клей готов, когда вся канифоль растворилась, и образовался однородный раствор бурого цвета.

Сваренный клей из чашки количественно смывают теплой водой в мерную колбу вместимостью 250 мл, диспергируют путем взбалтывания и доливают холодной водой до метки.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Способы модификации канифоли
2. Кислотное число, эфирное число. Число омыления канифоли.

Лабораторная работа № 3. Анализ нейтрального канифольного клея

В нейтральном канифольном клее анализируют содержание сухого остатка.

Определение концентрации клея по сухому остатку. Пипеткой отбирают 20 мл нейтрального клея, переносят его в предварительно взвешенный тигель и, осторожно выпарив воду на водяной бане, высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы. Если m_1 — масса полученного сухого остатка, то содержание его в клее, г/л:

$$1000 \times m_1 / 20 = 50 m_1$$

Вопросы к лабораторной работе:

1. Преимущества и недостатки бурого клея.
2. Холодный и горячий способы приготовления клея.

Лабораторная работа № 4. Приготовление высокосмоляного канифольного клея.

Варку высокосмоляного клея осуществляют в две стадии. На первой готовят казеинат натрия, а на второй - вводят расчетное его количество для стабилизации системы в предварительной, частично нейтрализованной канифоли. Для подготовки казеината натрия в стакан вместимостью 500 см³ помещают 5 г казеина и 100 см³ воды. Процесс набухания казеина при комнатной температуре продолжается на протяжении 2 ч. После этого содержимое стакана нагревают на водяной бане до 30 – 15°С и добавляют 16,7 см³ 30%-ного раствора гидроксида натрия. Используя перемешивающее устройство в течение 20 мин, получают казеинат натрия. На второй стадии вводят расчетное количество казеината натрия в канифоль, которая содержит 70% свободных смоляных кислот. Дальнейшее разбавление полученного клея до концентрации 2...5% осуществляют подогретой до 30...35°С дистиллированной водой при включенной мешалке.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Приготовление укрепленного клея-пасты.
2. Получение рабочего раствора клея из укрепленного.

Лабораторная работа № 5. Анализ белого смоляного канифольного клея

Определение содержания щелочи. Пипеткой в коническую колбу переносят 20 мл белого клея и приливают туда 30 мл 0,1 н. раствора H₂SO₄. Нагревая колбу на пламени спиртовой горелки (над электроплиткой) и вращая жидкость в колбе, собирают выпавшую хлопьями свободную смолу в один комочек. Дав колбе немного остыть, вынимают при помощи препаровальной иглы находящийся в пластическом состоянии смоляной комочек и обмывают его струей воды над колбой. Избыток кислоты в колбе оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Содержание щелочи в клее определяется по формуле:

$$\frac{(30 - V) \times 1000 \times 0,004}{20} = 0,2 \times (30 - V), \text{г/л}$$

Определение содержания канифоли. Содержание смолы в клее определяют по разности между содержанием сухого остатка и содержанием щелочи, г/л:

$$50m_1 - 0,2 \times (30 - V)$$

Определение содержания свободной смолы в высокосмоляном клее.

В сухую коническую колбу вместимостью 100 мл отвешивают около 1 г клея и, нагревая на водяной бане до 60...70°C, растворяют его в 100 мл 96 %-ного этилового спирта. К теплomu раствору прибавляют несколько капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до розового окрашивания.

Содержание свободной смолы в клее, %.

$$C_{CB} = 100 \times \frac{C_x \times V}{g}$$

$$C_x = \frac{100 \times 0,004 \times 56}{O_{\text{ч}} \times 40}$$

где C_x – количество канифоли, омыленной 1 мл 0,1 н раствором NaOH,

$O_{\text{ч}}$ – число омыления, %

V – объем 0,1 н NaOH, израсходованного на титрование, мл

g – навеска клея, взятого для анализа, г.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Преимущества и недостатки белого и высокосмоляного клея.
2. Способы повышения эффективности применения канифольного клея.

Лабораторная работа № 6. Получение окисленного крахмала

Крахмал смешивают с холодной водой (200 г/л) и нагревают до 35 – 40°C. Затем вводят осветленный раствор гипохлорита натрия, содержащего 1,5 – 2% активного хлора от веса абс. сух. крахмала. Окисление ведут в течение 20–30 минут при перемешивании. Избыток хлора нейтрализуют гипосульфитом (или башенной кислотой). Затем раствор нагревают до 65...75 °С в течение 15–20 минут.

Окисление можно вести в обратном порядке, т.е. сухой крахмал порциями вводить при перемешивании в раствор гипохлорита, нагретый до 30°C. Окисление в этом случае продолжается 30 – 35 минут. Ход окисления контролируется пробой на йодокрахмальную бумагу.

Далее суспензию разбавляют до концентрации 20 г/л и проводится клейстеризация при 65–75 °С в течении 15–20 минут до получения однородного раствора.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Недостатки нативного крахмала.
2. Способы модификации крахмала

Лабораторная работа № 7. Анализ крахмальных зерен. Приготовление крахмального клея.

Анализ крахмальных зерен. Анализ крахмальных зерен производят при помощи микроскопа (рис. 1). Устройство микроскопа показано на рисунке 1. В микроскопе выделяют две системы: *оптическую и механическую*. К оптической системе относят объективы (4), окуляр (1) и осветительное устройство, включающее зеркало (7) и конденсор с диафрагмой (6). Механическая система микроскопа состоит из подставки, микро- и макровинтов (9,10),

тубусодержателя (11), механизма для перемещения конденсора (8), револьверного устройства (3), предметного столика (5).

Подготовку образцов для анализа осуществляют следующим образом. Отрезают небольшой кусочек клубня и делают им мазок по предметному стеклу с предварительно нанесенной на него каплей воды. Каплю накрывают покровным стеклом, затем рассматривают в микроскопе сначала при малом, затем при большом увеличении. При рассмотрении слоистости крахмальных зерен прикрывают диафрагму и слегка вращают микровинт. Препараты крахмальных зерен пшеницы, овса, риса и гречихи лучше готовить из разбухших семян. При этом, разрезав зерновку, извлекают содержимое ее (эндосперм) и переносят его в каплю воды на предметное стекло. Далее поступают, как в предыдущем случае, и рассматривают при большом увеличении.

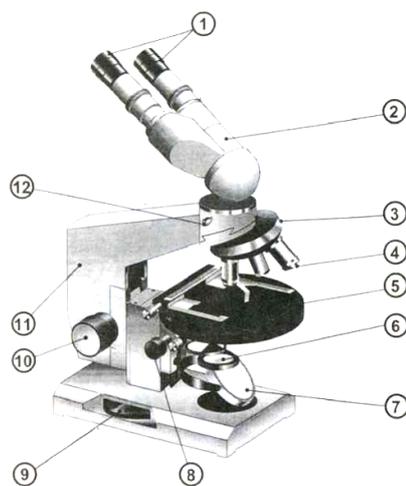


Рисунок 1. Микроскоп

1 – окуляр; 2 – бинокулярная насадка; 3 – револьверное устройство; 4 – объективы; 5 – предметный столик; 6 – конденсор с диафрагмой; 7 – зеркало; 8 – рукоятка перемещения конденсора, 9 – рукоятка тонкой фокусировки (микровинт); 10 – рукоятка грубой фокусировки (макрвинт); 11 – тубусодержатель; 12 – винт для крепления насадки

При рассмотрении образца (рис. 2) необходимо зарисовать полученную картину. Необходимо зарисовать форму крахмальных зерен картофеля, кукурузы, риса и пшеницы. При рассмотрении необходимо дифференцировать их по строению и определять видовую принадлежность. После зарисовки препарата осуществляют окраску препарата раствором йода и, глядя в микроскоп, наблюдают процесс окрашивания.

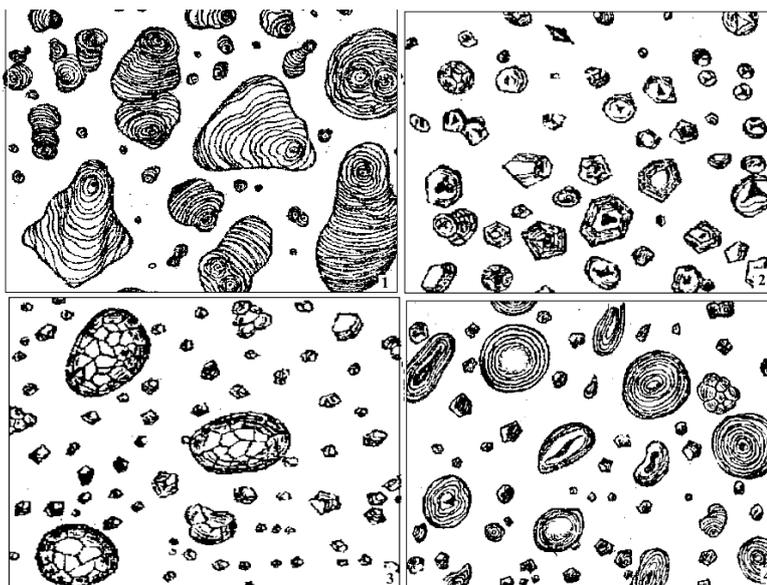


Рисунок 2. Типы крахмальных зерен различных растений:

- 1 – картофельных (*Solanum tuberosum*), 2 – кукурузных (*Zea mays*),
3 – рисовых (*Oryza sativa*), 4 – пшеничных (*Triticum sp.*)

Для приготовления раствора крахмала необходимо взять 6 г крахмала тщательно перемешивают с 12 мл холодной воды, затем добавляют еще 180 мл, суспензию, перемешивая, постепенно нагревают до 85 – 90 °С. Полученный клейстер в горячем состоянии фильтруют через сетку № 12. Со временем вязкость раствора увеличивается, поэтому хранить его более суток не рекомендуется.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Отличие клубневых и зерновых крахмалов
2. Стадии клейстеризации

Лабораторная работа № 8. Определение вязкости крахмального клея

Раствор крахмала, приготовленного в работе № 7, разделяют на две равные по объему пробы, одну из которых помещают в колбу с мешалкой и перемешивают в течении 30 минут, а вторую помещают в колбу и оставляют без перемешивания на 30 минут. После перемешивания отбирают из обеих колб пробы растворов объемом около 100 мл, переливают в вискозиметр ВЗ-4. Перед проведением анализа, вискозиметр устанавливают на штатив, закрывают стеклом, помещают на стекло уровень и проверяют горизонтальность установки. Под сопло вискозиметра ставят сосуд. Отверстие сопла закрывают пальцем, градуировочная жидкость наливают в вискозиметр с избытком, чтобы образовался выпуклый мениск над верхним краем вискозиметра. Наполняют вискозиметр медленно, чтобы предотвратить образование пузырьков воздуха. Избыток градуировочная жидкости и образовавшиеся пузырьки воздуха удаляют при помощи стеклянной пластинки или алюминиевого диска, сдвигаемых по верхнему краю воронки в горизонтальном направлении таким образом, чтобы не образовалось воздушной прослойки.

Открывают отверстие сопла и с появлением градуировочной жидкости из сопла включают секундомер. В момент первого прерывания струи градуировочной жидкости секундомер останавливают и отсчитывают время истечения.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Задачи применения крахмального клея в производстве ЦКМ.
2. Влияние перемешивания на изменение вязкости клея на основе крахмала.

Лабораторная работа № 9. Анализ Na соли карбоксиметилцеллюлозы

Определение степени замещения. Степень замещения – число, показывающее, сколько натрийкарбоксиметильных групп (CH_2COONa) содержится в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы.

Метод основан на осаждении натрий КМЦ в виде медной соли карбоксиметилцеллюлозы сульфатом меди.

Для получения чистой медной соли КМЦ 0,7–1,5 г натрий КМЦ помещают в стакан вместимостью 200–400 мл, смачивают 20 мл этилового спирта с массовой долей 94 % и растворяют в 100 мл дистиллированной воды с использованием магнитной мешалки.

В полученный раствор добавляют серную кислоту до pH 2,2–2,4. В кислый раствор приливают при перемешивании 25 мл водного раствора сульфата меди, а потом по каплям добавляют 5%-ный аммиак до pH 4,0–4,1. Полученную смесь нагревают в стакане на водяной бане до 50...60 °С. После отстаивания раствор декантируют через двойной бумажный фильтр на воронке Бюхнера при небольшом вакууме. Осадок в стакане промывают этиловым спиртом (сначала 30%-ным, а затем 94%-ным) до отсутствия ионов SO_4^{2-} в пробе промывной жидкости реакцией с хлоридом бария.

Далее осадок переносят в бюкс и сушат до постоянной массы при 105 °С, после чего продукт используют для определения степени замещения. Фильтрат и промывную жидкость используют для определения массовой доли основного вещества.

Медную соль КМЦ, высушенную до постоянной массы, переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 3...4 мл этилового спирта с массовой долей 94 %, 100 мл дистиллированной воды и 10 мл раствора аммиака с массовой долей 5 %. Колбу ставят на магнитную мешалку, и навеску растворяют в течение 60 мин.

При получении недостаточно прозрачного раствора вводят дополнительно несколько капель аммиака. Полученный аммиакат меди

разрушают добавлением раствора уксусной кислоты до изменения окраски раствора из синей в светло-зелёную, а затем добавляют ещё 5 мл того же раствора уксусной кислоты, 15 г йодида калия и помещают в тёмное место. После выдержки в течение 10 мин выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Степень замещения γ вычисляют по формуле:

$$\gamma = \frac{162X_1}{31,77 - 0,888X_1}$$

где 162 - молярная масса элементарного звена макромолекулы макулатуры, г;

0,888 - увеличение молярной массы этого звена при введении в него одной группы $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \text{Cu}$, г;

31,77 - молярная масса эквивалента меди в реакции с КМЦ, г;

X_1 - массовая доля меди в медной соли КМЦ, % вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{V \cdot 0,006354 \cdot 100}{m}$$

где V - объём раствора тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) молярной концентрации 0,1 моль/л, израсходованный на титрование, мл;

m - масса медной соли карбоксиметилцеллюлозы, г;

0,006354 - масса меди, соответствующая 1 мл раствора тиосульфата натрия молярной концентрации 0,1 моль/л, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 1,9.

Для определения массовой доли основного вещества фильтрат и промывную жидкость количественно переносят в коническую колбу вместимостью 750 мл, добавляют 10 мл раствора уксусной кислоты, 10 г

йодида калия и помещают в темное место на 10 мин. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Массовую долю основного вещества (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2)A * 100}{m * \left(\frac{1 - X}{100}\right)}$$

где V_1 - объем раствора сульфата меди молярной концентрации 0,1 моль/л – 25 мл;

V_2 - объем раствора тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) молярной концентрации 0,1 моль/л, израсходованный на титрование, мл;

m - масса соли КМЦ;

X - массовая доля воды в соли КМЦ, %;

A - масса карбоксиметилцеллюлозы, соответствующая 1 мл раствора тиосульфата натрия молярной концентрации 0,1 моль/л, г, вычисляемая по формуле:

$$A = \frac{3,24}{\gamma} + 0,016$$

где γ степень замещения по карбоксиметильным группам.

За результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, абсолютное значение допускаемого расхождения между которыми не превышает 2,0 %.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Задачи применения NaКМЦ.
2. Влияние связующих на свойства ЦКМ.

Глава 2. Вещества, применяемые в качестве наполнителей

Многие виды бумаги вырабатывают с применением минеральных наполнителей, которые придают уже готовому материалу улучшенные печатные свойства. Основная цель введения наполнителей – придание бумаге белизны, непрозрачности, гладкости, впитывающей способности и т.д. Применение минеральных наполнителей имеет так же и экономическое значение, так как позволяет заменить часть волокна более дешевым минеральным материалом. Однако наполнители придают бумаге и отрицательные свойства: понижают механическую прочность и степень проклейки.

По содержанию наполнителей все виды бумаги условно можно разбить на четыре группы: бумага с естественной зольностью (т.е. без наполнителей, малозольная (с содержанием золы до 5 %), средней зольности (до 12...15 %) и высокозольная (свыше 15 %). К первой группе относятся электроизоляционная, фильтровальная, некоторые виды бумаги пропиточной бумаги, бумага-основа для фибры и пергамента, жиронепроницаемая и т.д. Ко второй группе относятся газетная, перфокарточная, обойная, мундштучная, фотоподложка, основа для светочувствительной бумаги и др. К третьей группе: писчая, офсетная, литографская и др. В четвертую группу входят типографская, иллюстрационная, для глубокой печати, словарная и др. Максимальная зольность редко превышает 25...30 %, во избежание потери механической прочности.

О количестве наполнителя в бумаге и картоне судят по её зольности. Зная естественную зольность волокна и потери при прокаливании минерального наполнителя в процессе озоления бумаги, нетрудно подсчитать количество наполнителя, содержащегося в бумаге. Для большинства наполнителей кроме мела, истинное их содержание незначительно отличается от зольности.

Наиболее распространенными наполнителями, используемыми в целлюлозно-бумажном производстве, являются:

Каолин (или белая глина) – наиболее распространенный минеральный пигмент, который используется, как и для наполнения в массе, так в качестве основного компонента покровных составов. По своему химическому составу очищенный каолин представляет собой комплексную алюмокремневую кислоту состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и содержит 39,6 % оксида алюминия, 46,5 % оксида кремния и 13,9 % гидратной воды.

Тальк – это минерал, представляющий собой гидратированный силикат магния, общей формулой $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Тальк очень мягкий, низкоабразивный химически инертный, нерастворимый в воде, органофильный, гидрофобный минеральный пигмент с частицами пластинчатой формы.

Асбестин представляет собой волокнистую разновидность талька. Частицы асбестина имеют вытянутую форму в виде палочек. Благодаря волокнистому строению, асбестин хорошо удерживается в бумаге.

Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – это наполнитель с крупным размером частиц (от 1 до 10 мкм). Белизна гипса колеблется в пределах от 68 до 93 %. Недостаток гипса – его растворимость в воде, в виду чего его удержание в бумаге снижается в следствии его потерь со сточными водами.

Мел представляет собой карбонат кальция (CaCO_3), белизна которого колеблется в широких пределах. Мел придает хорошие печатные свойства, но разлагается при действии даже слабых кислот, что может приводить к пенообразованию, особенно при выработке клееной бумаги.

Бланфикс (сульфат бария, BaSO_4) – грубодисперсный наполнитель, отличающийся низкой кроющей способностью, высокой белизной, хорошо удерживается в бумаге. Применяется для наполнения высокосортной бумаги.

Диоксид титана (TiO_2) представляет собой кристаллический порошок с высокой белизной и высокой степенью дисперсности. Добавка даже небольших количеств диоксида титана (от 2 до 3 %) придает бумаге такую же степень непрозрачности, какую имеет бумага, содержащая 30 % каолина.

Лабораторная работа № 10. Определение влажности наполнителя

Навеску массой 5 г каолина сухого обогащения или 25 г каолина мокрого обогащения помещают в высушенный до постоянной массы и взвешенный бюкс, ставят в сушильный шкаф и сушат до постоянной массы при температуре 105-110 °С в течении часа (каолин сухого обогащения) или в течении 3 часов (каолин мокрого обогащения). Затем бюкс вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Высушивание повторяют в течение 20 мин до получения постоянной массы.

Массовую долю влаги (В) в процентах вычисляют по формуле:

$$B = \frac{(m_2 - m_1) * 100}{m}, \%$$

где m – масса навески каолина, г.

m_1 – масса навески каолина с бюксой до высушивания, г;

m_2 – масса навески каолина с бюксой после высушивания, г.

Допускаемое расхождение между параллельными определениями не должно превышать величины, приведенной в таблице:

Массовая доля влаги, %	Допускаемое расхождение, %
<1	0,1
1...5	0,15
5...20	0,2
>20	0,25

Вопросы к лабораторной работе:

1. Вещества, применяемые в качестве наполнителей в производстве бумаги?
2. Требования к наполнителям?

Лабораторная работа № 11. Определение потерь наполнителя при прокаливании

Навеску каолина массой 1 г помещают в прокаленный до постоянной массы и взвешенный тигель. Тигель с навеской помещают в электрическую печь, постепенно нагревают до 1000–1100 °С и выдерживают при этой температуре не менее 1 ч, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют по 10 мин до достижения постоянной массы тигля.

Потерю массы при прокаливании (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \times 100}{m}, \%$$

где m – масса навески каолина, г.

m_1 – масса навески каолина с тиглем до прокаливания, г;

m_2 – масса навески каолина с тиглем после прокаливания, г.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Классификация бумаг по зольности?
2. Влияние наполнителей на свойства бумаги?

Лабораторная работа № 12. Приготовление и анализ каолиновой суспензии

Для приготовления каолиновой суспензии берут количество каолина в 3-4 раза больше с учетом влажности и содержания посторонних включений, чем необходимое рассчитанное количество. Навеску взвешивают, растирают в фарфоровой ступке с небольшим количеством воды, дисперсию каолина переносят в мерный цилиндр и добавляют воды в размере, необходимой до получения концентрации 150–200 г/л. Хорошо перемешав суспензию путем продувания воздуха через трубку при помощи резиновой груши, фильтруют ее для освобождения от песка через сетку № 20–25.

Для определения концентрации каолиновой суспензии можно воспользоваться формулой Сутермейстера:

$$m = \frac{\rho \times [m_1 - (m_0 + V)]}{\rho - 1}$$

где m – масса абсолютно сухого наполнителя в колбочке, г

m_1 – масса колбочки с суспензией, г

m_0 – масса пустой колбочки, г

V – вместимость колбочки, мл

ρ – плотность, г/см³

Для анализа берут сухую мерную колбу вместимостью 25 или 50 мл, взвешивают на аналитических весах, наполняют до метки анализируемой суспензией и повторно взвешивают. При наполнении колбы суспензией тщательно и непрерывно перемешивают.

Плотность каолина 2,6 г/см³. Тогда масса абсолютно сухого наполнителя равняется:

$$m = 1,625m_1 - 1,625(m_0 + V) = 1,625(m_1 - m_0 - V)$$

Концентрация каолиновой суспензии рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{m}{V} \times 1000, \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

Вопросы к лабораторной работе:

1. Определение концентрации каолиновой суспензии?
2. Задачи введения диспергирующих веществ при приготовлении суспензии?

Лабораторная работа № 13. Определение размера частиц каолиновой суспензии

Размер частиц определяют на основании скорости их осаждения согласно закону Стокса:

$$F_1 = 6\pi R\eta u$$
$$F_2 = \frac{3}{4}\pi r^3 (\gamma_k - \gamma) g$$

Где F_1 – сила сопротивления среды падению частиц, Па;

F_2 – масса частиц в данной среде (по закону Архимеда), кг

η – вязкость жидкости, Па·с

r – радиус частиц, м

u – скорость движения частиц, м/с

γ – плотность чистой среды, кг/м³

γ_k – плотность частиц суспензии, кг/м³

g – ускорение силы тяжести, м/с²

Решая эти уравнения относительно r , получим:

$$r = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta u}{(\gamma_k - \gamma) g}}$$

Если все постоянные величины в данном опыте объединить в одну константу K , то для каолиновой суспензии при 20 °С получим:

$$K = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta}{(\gamma_k - \gamma)g}} = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1,005}{(2,6 - 0,988)9,81}} = 0,537$$

Уравнение для расчета каолиновой суспензии примет вид:

$$r = K\sqrt{u}$$

Для определения скорости осаждения частиц необходимо взболтать суспензию каолина и налить в узкий мерный цилиндр (рис. 3), заметив время. Как только появится расслоение жидкости, замерив высоту H верхнего, более прозрачного слоя и время осаждения t . Скорость осаждения частиц (в м/с) определяется по формуле:

$$u = \frac{H}{t}$$

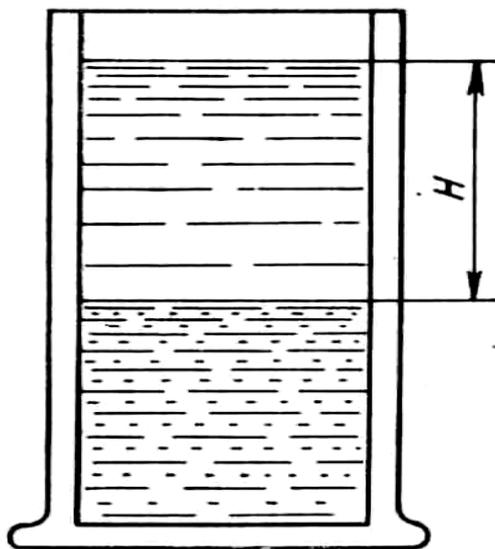


Рисунок 3. Прибор для определения скорости осаждения частиц наполнителя

Вопросы к лабораторной работе:

1. Удержание наполнителей на сетке БДМ?
2. Характеристика основных видов наполнителей и пигментов?

Глава № 3. Вещества, применяемые в качестве красителей

Многие виды бумаги выпускаются окрашенными. К их числу относятся: писчая цветная, карточная, литографская, для глубокой печати, основа для фибры, почтовая, конвертная, промокательная, обложка для тетрадей или книг и т.д.

Бумага может быть окрашена в массе или с поверхности. В первом случае красители вводят в массу непосредственно при ее подготовке, краситель адсорбируется на волокне, и бумага получается окрашенной по всей толщине. Во втором случае бумага может быть окрашена в клеильном прессе, на суперкаландре или на специальных красильных машинах. В этом случае внутренние слои бумаги остаются непрокрашенными.

Красителем называется растворимое красящее вещество, раствор которого вводится в окрашиваемый материал и усваивается волокнами адсорбционно или химически, придавая им требуемую окраску. По существующей классификации красители делят на основные, прямые и кислотные.

По химической природе основные красители являются солями органического основания и серной, соляной, азотной, уксусной или щавелевой кислоты. Основные красители хорошо окрашивают волокна древесной массы и небеленой целлюлозы, богатые лигнином и гемицеллюлозами. Беленая целлюлоза окрашивается значительно хуже и только с сернокислым глиноземом.

Кислотные красители по химическому составу кислотные красители являются натриевыми, реже калиевыми или аммониевыми солями ароматических сульфокислот и сульфокарбоксикислот. Большая их часть принадлежит к азокрасителям. Кислотные красители не имеют сродства к древесной массе и к целлюлозе, но имеют хорошее сродство к шерсти, шелку и

полиамидным волокнам. Кислотные красители обычно применяют для окраски проклеенной бумажной массы при избыточном количестве сернокислого глинозема.

Прямые (или субсантивные) красители представляют собой натриевые соли сульфокислот или сульфокарбоксих кислот сложных ароматических соединений. Они называются прямыми потому, что имеют непосредственное сродство к целлюлозе, окрашивая её без всяких протрав.

Лабораторная работа №14. Определение класса красителя

Определение группы красителя (по знаку заряда красителя). Берут одну каплю 1 %-ного раствора испытуемого красителя и наносят на фильтровальную бумагу. Известно, что целлюлозные волокна в водной среде имеют отрицательный заряд. Поэтому положительно заряженный ион основного красителя будет фиксироваться волокном в месте нанесения на бумагу, а вода как нейтральная среда, растекаясь по бумаге, образует водный ореол.

Отрицательно заряженный ион кислотного красителя отталкивается от одноименно заряженного волокна, поэтому капля красителя сильно растекается по бумаге без образования водного ореола.

Прямые красители менее растворимы, чем кислотные. Они склонны образовывать коллоидные растворы и содержат частицы различной степени дисперсности. Хотя прямые красители в водной среде имеют отрицательный заряд, по растекаемости капли на фильтровальной бумаге они занимают промежуточное положение между кислотными и основными красителями.

Определение группы красителя (по взаимодействию с танином). Этот метод дает возможность отличить основные красители от прямых и кислотных. В пробирку наливают небольшое количество 1 %-ного раствора красителя и добавляют несколько капель раствора танина.

Основные красители с танином образуют лак в виде хлопьевидного осадка, кислотные и прямые красители осадка не дают. Образование осадка

удобнее наблюдать при сильном разбавлении красителя после добавления танина.

Определение группы красителя (по окраске волокон). Известно, что кислотные красители хорошо окрашивают шерсть, основные красители – протравленный танином хлопок, а прямые — хлопок без протравы.

В пробирку или колбочку наливают 1 %-ный раствор красителя, добавляют несколько капель уксусной кислоты, погружают кусочек обезжиренной шерсти и кусочек протравленного танином хлопка и нагревают в течение 30 мин. Если окрасился протравленный танином хлопок, то краситель основной, если шерсть — краситель кислотный, или прямой.

Если при исследовании краситель окрашивает шерсть и протравленный танином хлопок, испытание должно быть повторено в сильно разбавленном растворе красителя с добавлением большего количества уксусной кислоты.

В другую пробирку или колбочку наливают 1 %-ный раствор того же красителя, добавляют немного хлористого натрия или сульфата натрия, помещают непротравленный хлопок и нагревают. Если при этом хлопок окрашивается и окраска не смывается при дальнейшем кипячении хлопка в дистиллированной воде, то краситель прямой.

Определение группы красителя окрашенной бумаги. Окрашенный образец бумаги в количестве 0,1–0,3 г помещают в пробирку, добавляют 5...10 мл воды, 1 мл концентрированного раствора аммиака и кипятят до получения окрашенного раствора. Затем образец бумаги удаляют и в пробирку помещают кусочек хлопка, добавляют 5...30 мг сульфата натрия. Содержимое пробирки кипятят в течение 40...80 с. После охлаждения до комнатной температуры раствор удаляют, а промытый хлопок анализируют. Если интенсивность окраски хлопка можно сравнить с интенсивностью и оттенком исходного образца бумаги, то краситель является прямым.

Если при обработке образца бумаги указанным способом получается окрашенный раствор, но хлопок оказывается незакрашенным, то вытяжку нейтрализуют 10 %-ным раствором уксусной кислоты и подкисляют

последующей добавкой 1 мл той же кислоты. Вносят в пробирку 10...30 мг белой шерсти и содержимое пробирки кипятят в течение 30...40 с. Если шерсть окрашивается однотонно с образцом бумаги, то краситель кислотный.

Если образец бумаги не окрашивает воду или окрашивал только незначительно при предыдущих испытаниях, то проводят испытания на присутствие в образце основного красителя. Для этого 0,1...0,3 г испытуемого образца бумаги помещают в пробирку, добавляют 0,25...0,5 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят в течение 1–2 мин. Далее образец бумаги удаляют, раствор разбавляют водой (5–10 мл) и вносят в окрашенный раствор 5...20 мг танированного хлопка. Содержимое кипятят в течение 60...80 с. Окрашивание протравленного хлопка является доказательством присутствия в образце основного красителя.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Удержание красителей на волокнах?
2. Требования к красителям?

Глава 4. Вещества, применяемые для удержания компонентов бумаги

Наполнители, вводимые в бумажную массу, не всегда остаются в бумаге или картоне. Значительная их часть уходит с водой в процессе отлива и обезвоживания на сеточной части бумагоделательной машине. При хорошей организации технологического процесса степень удержания наполнителей может достигать 85...90 %, а при плохой – не более 50 %.

Поэтому при канифольной проклейке и наполнении используют коагулянты и флокулянты. Среди соединения, повышающих степень удержания, используются полиакриламид, сернокислый глинозем и другие соединения. Наибольшее распространение нашел сульфат алюминия (сернокислый глинозем).

Сернокислый глинозем соответствует формуле $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, в техническом продукте содержание оксида алюминия находится в пределах от 14 до 18 %.

При введении в бумажную массу сульфата алюминия происходит понижение отрицательного электрического заряда наполнителя и волокон вследствие нейтрализации ионами алюминия их отрицательного потенциала, а при достижении изоэлектрической точки наступает совместная коагуляция волокна и частиц наполнителя, что и способствует повышению удержания наполнителя в бумаге и картоне.

Лабораторная работа № 15. Анализ сернокислого алюминия. Определение потерь при прокаливании

Навеску глинозема массой около 5 г (с точностью до 0,0002 г) помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы и охлажденный в эксикаторе платиновый тигель. Подсушивают при температуре 110 ± 5 °С в течение 30 мин. Затем навеску взвешивают и ставят в муфельную печь, которую постепенно нагревают до 1100 °С и прокаливают в ней навеску глинозема в течение 1 часа. После этого тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание тигля с навеской повторяют в течение 15 мин по достижению тиглем постоянной массы. Потерю при прокаливании вычисляют по формуле:

$$\Pi = \frac{g - g_1}{g - g_2} 100, \%$$

где Π – потери глинозема при прокаливании, %

g – масса тигля с навеской до прокаливания (после подсушивания), г

g_1 – масса тигля с навеской после прокаливания, г

g_2 – масса пустого тигля, г

Вопросы к лабораторной работе:

1. Влияние $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на удержание компонентов бумажной массы?
2. Применение других удерживающих реагентов?

Лабораторная работа № 16. Анализ сернокислого алюминия. Определение веществ, не растворимых в воде

Берут на аналитических весах навеску около 5 г средней пробы предварительно измельченного в порошок сернокислого алюминия, растворяют примерно в 200 мл горячей воды и отфильтровывают через предварительно взвешенный беззольный бумажный фильтр. Осадок промывают водой до исчезновения реакции на серную кислоту с хлористым барием и высушивают при температуре 105°С до постоянной массы.

Содержание нерастворимых в воде веществ, определяется по формуле:

$$X = \frac{A \times 100}{P}, \%$$

где X – содержание нерастворимых веществ, %

A – масса абсолютно сухого нерастворимого остатка, г.

P – навеска сернокислого алюминия, г

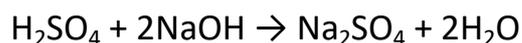
Фильтрат и промывные воды количественно переносят в мерную колбу на 500 мл, разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и используют для дальнейшего анализа.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Применение коагулянтов и флокулянтов в производстве ЦКМ?
2. Природные и синтетические средства удержания?

Лабораторная работа № 17. Анализ сернокислого алюминия. Определение содержания свободной серной кислоты

Определение содержания свободной серной кислоты основано на титровании раствора сернокислого глинозема щелочью в присутствии индикатора тропеолина «ОО»



В коническую колбу вместимостью 100 мл наливают 25 мл испытуемого раствора сернокислого глинозема, прибавляют одну каплю индикатора и титруют 0,5 н. раствором NaOH до исчезновения окраски. Количество свободной серной кислоты рассчитывают по формуле:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{V \times K \times T \times 1000}{25}, \text{г/л}$$

где V – количество 0,5 н. NaOH, пошедшего на титрование, мл;

K – нормальность раствора NaOH;

T – титр 1 н. раствора серной кислоты, равный 0,049

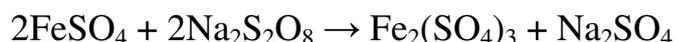
Вопросы к лабораторной работе:

1. Способы и место подачи коагулянтов?
2. Роль ХВС в управлении анионно - катионным балансом бумажной массы?

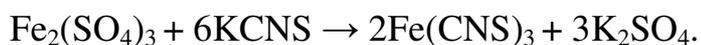
Лабораторная работа № 18. Анализ сернокислого алюминия. Определение общего содержания железа, содержания Al_2O_3

Определение общего содержания железа. Это определение основано на предварительном окислении солей $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ под действием H_2O_2 или $Na_2S_2O_3$ и последующем образовании окрашенного роданида.

В колбу или цилиндр вместимостью 100 мл наливают 50 мл дистиллированной воды, прибавляют 2 мл соляной кислоты уд. массой 1,12; 2 мл раствора надсернокислого натрия $Na_2S_2O_8$, 2 мл 50 %-ного раствора роданида калия $KCNS$ (или аммония) и 1 мл испытуемого раствора сернокислого алюминия и тщательно перемешивают. Надсернокислый натрий, как сильный окислитель, окисляет двухвалентное железо в трехвалентное:



Трехвалентное сернокислое железо взаимодействует с роданистым калием, образуя роданистое железо, придающее раствору розовую окраску:



В другой такой же цилиндр или колбу наливают 50 мл дистиллированной воды, 2 мл соляной кислоты, 2 мл надсернокислого натрия и 2 мл роданистого калия. Содержимое хорошо перемешивают. Затем из бюретки по каплям прибавляют раствор железоммонийных квасцов (F_2), содержащий 0,00001 г железа в 1 мл в пересчете на Fe_2O_3 , до получения одинаковой окраски в обеих колбочках или цилиндрах, что соответствует равному содержанию железа в обоих растворах. При этом объемы растворов в сосудах должны быть одинаковы, что достигается добавлением воды в один из них. Содержание окиси железа рассчитывают по формуле:

$$Fe_2O_3 = \frac{V_2 \times 0,00001 \times 1000}{1}, \text{ г/л}$$

где V_2 – количество раствора железоммонийных квасцов, пошедшее на уравнивание окраски раствора во втором цилиндре, мл;

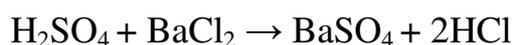
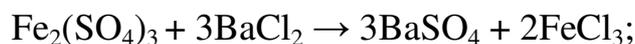
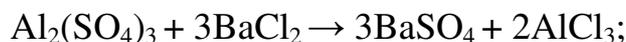
0,00001 – количество окиси железа, соответствующее 1 мл раствора железоммонийных квасцов, г.

Найденное содержание Fe_2O_3 пересчитывают в Al_2O_3 , исходя из соотношения:

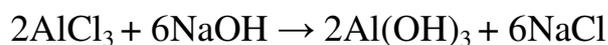
Fe_2O_3	Al_2O_3
159,68	101,94
I	X

$$X = \frac{101,94}{159,68} = 0,6384$$

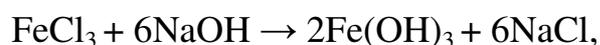
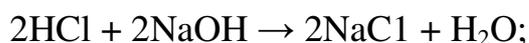
Определение содержания Al_2O_3 . Это определение основано на предварительном переводе сульфатов в хлориды и свободной серной кислоты в соляную по уравнениям:



и последующем титровании соли алюминия по реакции:



При этом происходят также и побочные реакции:



которые затем учитываются при расчете содержания Al_2O_3 , связанного в виде соли.

Для расчета Al_2O_3 пользуются следующим соотношением:



Содержание окиси алюминия определяют так. В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают 25 мл испытуемого раствора, прибавляют 3 капли 3 %-ного раствора перекиси водорода. При этом происходит окисление сернокислого закисного железа в окисное



Затем добавляют 75 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и добавляют около 10 мл нагретого до кипения 10 %-ного раствора хлористого бария.

В результате указанных выше обменных реакций между серной кислотой и хлористым барием, сернокислым алюминием и сернокислым окисным железом выпадает осадок сернокислого бария. В растворе образуется соляная кислота, хлористый алюминий и хлорное железо. Теплый раствор с осадком титруют 0,5 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина до слабо-розового окрашивания. Содержание окиси алюминия рассчитывают по формуле:

$$Al_2O_3 = \frac{(V_3 - V_1) \times K \times T \times 1000}{25} - A_{Fe_2O_3} 0,6384, \text{ г/л}$$

где V_3 – количество 0,5 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, мл;

V_1 – количество 0,5 н раствора NaOH при определении свободной серной кислоты, мл

K – нормальность раствора NaOH,

T – титр 1 н. раствора Al_2O_3 , равный 0,01699

$A_{Fe_2O_3}$ – содержание окиси железа, г/л

0,6384 – коэффициент пересчета окиси железа на окись алюминия.

Полученное значение состава раствора пересчитывают на состав исходного продукта по формуле:

$$X = \frac{C \times 100}{P} \times \frac{1000}{500}$$

где X – содержание исходного соединения, %;

C – концентрация исходного соединения, в анализируемом растворе, г/л;

P – навеска глинозема для анализа, г.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Химическая природа средств удержания?
2. Сочетание средств удержания?