

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

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

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВОЛОКНИСТЫХ
ПОЛУФАБРИКАТОВ ВЫСОКОГО ВЫХОДА**

Учебно-методическое пособие
Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом
университетов 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 для направления подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология» направленности «Химическая технология переработки древесины»

Авторы: 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.

С18 Технология производства целлюлозы и волокнистых полуфабрикатов высокого выхода: учеб. – метод. пособие / Ю.В. Сердюкова, А.Н. Веревкин, А.Н. Зарубина, Г.Н.Кононов . – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2016. – 64 с.

Приведено описание лабораторных работ по дисциплине «Технология производства целлюлозы и волокнистых полуфабрикатов высокого выхода» 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

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ВЫСОКОГО ВЫХОДА

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

Содержание

| | |
|--|----|
| Предисловие..... | 4 |
| Классификация волокнистых полуфабрикатов | 5 |
| Лабораторная работа 1. Определение вида ВПФ микроскопическим методом..... | 11 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 13 |
| Лабораторная работа 2. Анализ свойств внешнего вида ВПФ разных способов получения | 13 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 15 |
| Лабораторная работа 3. Определение влажности и зольности ВПФ..... | 15 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 16 |
| Лабораторная работа 4. Определение степени помола древесной массы..... | 16 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 18 |
| Лабораторная работа 5. Определение фракционного состава древесной массы..... | 18 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 20 |
| Лабораторная работа 6. Определение содержания остаточного лигнина (метод Бьеркмана) в ВПФ разного способа получения..... | 21 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 22 |
| Лабораторная работа 7. Анализ сырья, используемого для получения сульфитных варочных растворов..... | 23 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 28 |
| Лабораторная работа 8. Определение содержания минеральных веществ в целлюлозах разного способа получения..... | 28 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 28 |
| Лабораторная работа 9. Определение содержания смол и жиров в технических целлюлозах | 28 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 30 |
| Лабораторная работа 10. Определение содержания пентозанов в технических целлюлозах | 30 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 34 |
| Лабораторная работа 11. Определение трудно- и легкогидролизуемых полисахаридов | 34 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 39 |
| Лабораторная работа № 12. Определение степени деструкции целлюлозы в процессе варки (по медному числу). | 40 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 43 |
| Лабораторная работа 13. Определение степени делигнификации технических целлюлоз..... | 44 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 47 |
| Лабораторная работа 14. Определение щелочности и кислотности целлюлоз, полученных разными методами..... | 47 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 49 |
| Лабораторная работа 15. Анализ реагентов, применяемых для отбели ВПФ..... | 49 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 55 |
| Лабораторная работа 16. Определение содержания α -целлюлозы в технической целлюлозе | 55 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 56 |
| Лабораторная работа 17. Отбели целлюлозы гипохлоритом натрия..... | 56 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 60 |
| Лабораторная работа 18. Определение степени полимеризации технической целлюлозы | 59 |
| Вопросы к лабораторной работе..... | 62 |
| Список рекомендованной литературы | 63 |

Предисловие

Лабораторный практикум посвящен описанию методик анализа волокнистых полуфабрикатов, применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности. Приводятся методики анализа как самих волокнистых полуфабрикатов, так и для реагентов, используемых в различных технологических операциях, применяемых для переработки волокнистого сырья.

Все приведенные в практикуме методики завершаются вопросами для самостоятельного контроля студентов. В конце методического пособия приводится список литературы, рекомендуемый для самостоятельного изучения теоретических материалов.

Практикум рекомендован студентам, обучающимся по направлению 18.03.01 «Химическая технология», направленности «Химическая технология переработки древесины».

КЛАССИФИКАЦИЯ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

В технологии производства бумаги применяются большое количество волокнистых полуфабрикатов, получаемых различными способами и обладающих различными свойствами.

1. Древесина хвойных пород – ели, сосны, пихты и лиственницы. Хвойная древесина обладает сравнительно длинным волокном и дает длинноволокнистую целлюлозу, наиболее пригодную для производства бумаги. Из этой древесины вырабатывают волокнистые материалы разной степени чистоты, от механической древесной массы с выходом 97–98% до облагороженной целлюлозы с выходом 35–40%.

2. Древесина лиственных пород – березы, осины, тополя, ольхи, бука, эвкалипта и др. Лиственная древесина обладает более коротким волокном по сравнению с хвойной и, кроме того, содержит клетки неволокнистого строения. Она дает целлюлозу с более низкими механическими свойствами – сопротивлением излому и раздиранию. По этой причине полуфабрикаты, вырабатываемые из нее, применяются в бумажном производстве обычно в композиции с более длиноволокнистым материалом из хвойной древесины. Из лиственной древесины, как и из хвойной, получают целлюлозу, полуцеллюлозу и древесную массу.

3. Стебли однолетних растений – соломы злаков, кукурузу, тростника, багассы (сахарного тростника), трав альфы и эспарто, а также древовидного многолетнего растения – бамбука. Волокна растений этой группы (за исключением бамбука) отличаются небольшой длиной и наличием в них клеток неволокнистого строения. Из них вырабатывают целлюлозу, полуцеллюлозу и механическую массу с выходом от 35 до 70% и выше. Используются они в производстве бумаги в сочетании с длиноволокнистыми полуфабрикатами.

4. Лубяные волокна однолетних растений – льна, конопли, джута, рами, кенафа, гампи, митсумата и кодзу. Эти волокна отличаются большой длиной и

высокой прочностью. Они идут для изготовления прочной беленой, реже небеленой целлюлозы.

5. Волокна семян хлопка и отходов хлопкового производства (линтер, делит и хлопковый пух). Волокна хлопка отличаются большой длиной и высоким содержанием целлюлозы. Применяются для изготовления беленой целлюлозы высокой белизны. Волокна хлопковых отходов значительно короче и больше загрязнены остатками семян.

6. Волокна из листьев некоторых растений – манильской пеньки, сизаля, новозеландского льна.

7. Тряпье хлопчатобумажное, льняное и пеньковое. Идет для выработки беленой тряпичной полумассы, реже для изготовления небеленой тряпичной полумассы, используемой для производства картона. Отличается длинным волокном и высокой прочностью.

8. Макулатура (старая бумага и обрезки).

Для производства бумаги в настоящее время находят широкое применение следующие растительные волокнистые полуфабрикаты: древесная целлюлоза из хвойных и лиственных пород в беленом и небеленом виде; полуцеллюлоза, главным образом из лиственной древесины, и целлюлоза высокого выхода; древесная масса – белая, бурая и химическая; облагороженная древесная целлюлоза; целлюлоза из соломы, тростника и других однолетних растений, а также полуцеллюлоза из этих волокнистых материалов; тряпичная полумасса; целлюлоза из сырцовых волокон хлопка, линтера, льна, пеньки и других лубяных волокон, а также макулатуры.

Наряду с растительными волокнистыми полуфабрикатами для специальных видов бумаги находят применение также шерсть, асбестовое волокно, искусственные и синтетические волокна.

Целлюлоза из древесины хвойных пород является наиболее ценным волокнистым материалом для производства бумаги. Она состоит в основном из длинных волокон трахеид и содержит очень мало мелких паренхимных клеток. Поэтому ее можно применять как в композиции с коротковолокнистыми мате-

риалами (древесной массой, лиственной, соломенной, тростниковой целлюлозой и др.), так и

Средняя длина волокон хвойных целлюлоз колеблется в пределах 3–4 мм, в зависимости от породы древесины.

Лиственную древесину все шире начинают применять в качестве сырья для производства целлюлозы и полуцеллюлозы, так как растущая целлюлозно-бумажная промышленность требует привлечения все новых источников волокнистого сырья.

Лиственная древесина состоит из 75–90% (по весу) волокнистых клеток либриформа и 25–10% паренхимных и сосудистых клеток неволокнистого строения. Длина волокон либриформа колеблется в пределах 0,8–1,6 мм, а средняя длина волокон лиственной целлюлозы (с учетом паренхимных и сосудистых клеток) составляет лишь 0,8–1,2 мм, т. е. примерно в 3 раза меньше, чем у целлюлозы из хвойной древесины. Другой особенностью лиственной целлюлозы является высокое содержание в ней пентозанов (8–20%), вследствие чего она быстро за жиривается при размоле.

Полуцеллюлоза – волокнистый полуфабрикат, получаемый полухимическим методом при термогидролитической обработке растительного сырья химикатами и последующем разделении волокон механическим размолем, имеет выход 65–85% и занимает промежуточное положение между целлюлозой и механической массой.

Целлюлозу высокого выхода получают сульфатным и сульфитным способами, ее выход колеблется от 55 до 65%. Она находит применение для производства различных видов картона и некоторых видов бумаги. Этот полуфабрикат обладает высокими показателями механической прочности, однако бумага, получаемая из него, имеет повышенную жесткость и сорность.

Древесная масса. Получают двумя основными методами: дефибрерным и рафинерным. Древесная масса, получаемая методом истирания древесины на дефибрерах, представляет собой смесь длинных, коротких и расщепленных фрагментов волокон, пучков волокон и большого количества тонких и мелких

волоконце, приближающихся по размерам к макрофибриллам (диаметром 0,4 мкм и длиной от 10 до 200 мкм и выше). Средневзвешенная длина волокон древесной массы обычно находится в пределах 0,5–0,7 мм, в зависимости от фракционного состава. Степень помола древесной массы, используемой для производства бумаги, обычно равна 55–80°ШР, разрывная длина отливок достаточно высокая, однако сопротивление раздиранию и излому очень низкое, что исключает возможность применения древесной без добавления длинноволокнистой целлюлозы для производства бумаги. Поэтому древесная масса применяется в производстве массовых видов бумаги в основном в сочетании с небеленой сульфитной целлюлозой, реже – с беленой сульфитной и сульфатной целлюлозой.

Белая рафинерная древесная масса обладает сравнительно невысокой белизной и имеет слегка желтоватый оттенок. Степень белизны ее, в зависимости от используемой породы древесины, может изменяться в пределах 50–60% белого. Отбелка белой древесной массы гидросульфитами, перекисями и гипохлоритами позволяет повысить ее белизну на 6–12 единиц и получить беленую древесную массу с белизной 70–75%. Беленую древесную массу с успехом применяют в композиции некоторых видов бумаги для печати и санитарно-гигиенических видов бумаги, что позволяет повысить их качество.

Облагораживанию подвергают как сульфатную, так и сульфитную целлюлозу. В зависимости от метода облагораживания, температуры и концентрации щелочи, а также режима облагораживания изготавливают целлюлозу с различным содержанием α -целлюлозы и гемицеллюлоз. Целлюлозу горячего облагораживания, содержащую до 94% α -целлюлозы и 3,5–4,5% пентозанов, применяют как заменитель тряпичной полумассы в производстве прочных и долговечных видов бумаги, а также в производстве фибры и пергамента. Целлюлоза с содержанием 94–96% α -целлюлозы и 2–3% пентозанов заменяет тряпичную полумассу в производстве менее прочных видов бумаги, обладающих малой деформацией и хорошей впитывающей способностью (фильтровальной, фотоподложки и др.). Целлюлозу с содержанием α -целлюлозы 91–93% часто приме-

няют для производства впитывающих санитарно-гигиенических видов бумаги (салфеточной, гигиенической, для пеленок и др.).

Облагороженная целлюлоза отличается от обычной целлюлозы мягкостью, пухлостью, хорошей впитывающей способностью, меньшей деформацией и большей долговечностью.

Целлюлоза холодного облагораживания с высоким содержанием *а*-целлюлозы (выше 96%) и содержанием пентозанов меньше 2% применяется только для химической переработки, для изготовления бумаги она непригодна, так как не фибриллируется и не гидратируется при размоле и неспособна образовывать достаточно прочный лист бумаги.

Целлюлоза из тряпья и текстильных волокон. К этой группе полуфабрикатов относится тряпичная полумасса, вырабатываемая из хлопчатобумажного, льняного и пенькового тряпья, а также целлюлоза, вырабатываемая из сырцовых текстильных волокон: хлопка, льна, пеньки, джута, рами и отходов от переработки этих волокнистых материалов в виде хлопкового пуха, линтера, льняных и пеньковых очесов и пр.

Целлюлоза, получаемая из сырцовых текстильных волокон, отличается от тряпичной полумассы большей прочностью, поскольку волокна в старом, ношеном тряпье уже деструктивированы.

Волокна хлопка имеют большую длину, ленточную форму клеток, широкий канал и сравнительно тонкие стенки. Фибриллы во вторичной клеточной стенке расположены под углом около 45° к оси волокна, причем направление фибрилл в соседних слоях клеточной стенки противоположное. Вследствие таких структурных особенностей, химического состава и высокой степени полимеризации целлюлозы волокна хлопка трудно поддаются размолу, плохо расщепляются на продольные волоконца, фибриллируются и с трудом гидратируются.

Целлюлоза из соломы злаков и других однолетних растений. Главным источником сырья для производства целлюлозы и полуцеллюлозы из однолетних растений является солома злаков (ржи, пшеницы, овса, ячменя, риса), тростник,

багасса, кукуруза и эспарто. Сюда же условно отнесем и многолетнее растение бамбук.

Средняя длина лубяных волокон соломы равна 1,3 мм при ширине 13 мкм, тогда как средняя длина паренхимных и других клеток, не имеющих волокнистого строения, составляет только 0,4 мм при ширине около 75 мкм. Таким образом, первые имеют отношение длины к ширине, равное 100, а вторые только 5 и потому не являются волокнами и могут выполнять лишь роль наполнителя в бумажном листе.

Процентное содержание длинных волокнистых клеток (по весу) в стеблях соломы и тростника составляет не более 50%. Наличие мелких клеток в этих волокнистых материалах значительно снижает средневзвешенную длину волокна и ухудшает их свойства. Фактическая средняя длина целлюлозного волокна соломы равна 0,7 мм, а тростника 0,8 мм.

Стебли однолетних растений содержат очень много пентозанов (20–30%), сравнительно мало лигнина (13–24 %) и целлюлозы и очень много золы (5–6% и более). Особенно много золы содержит рисовая солома (до 18%). Зато лубяные волокна рисовой соломы отличаются наибольшей тониной и отношение их длины к ширине (175) больше этого показателя других волокнистых материалов этой группы, что характеризует достаточно высокие бумагообразующие свойства соломенной целлюлозы. Однако целлюлоза из рисовой соломы очень трудно обезвоживается на сетке машины.

Макулатура является важным источником волокнистого сырья для бумажного и картонного производства. При надлежащей организации сбора макулатуры можно вернуть на бумажные и картонные предприятия до 30–35% волокнистого сырья и тем самым сократить потребление свежего волокна.

Макулатура находит широкое применение для выработки многих массовых видов бумаги и картона. Белая, не загрязненная типографской краской и чернилами макулатура не требует специальной обработки перед превращением в бумажную массу и используется в производстве бумаги. Бумага с печатью, чернилами, а также бумага, загрязненная посторонними включениями, требует

специальных методов обработки и очистки от посторонних примесей и типографской краски. Такая макулатура используется главным образом в картонном производстве.

Лабораторная работа 1. Определение вида ВПФ микроскопическим методом

Приготовление реактива Херцберга. Готовят два раствора. *Раствор А* – 50 г $ZnCl_2$ растворяют в 25 мл дистиллированной воды. *Раствор В* – 5,252 г KI и 0,25 г I_2 металлического растворяют в 12,5 мл дистиллированной воды.

Раствор А, охлажденный при непрерывном помешивании (на холоду), по каплям прибавляют к раствору В. Затем полученную смесь сливают в сухой высокий стеклянный цилиндр, на поверхность помещают кусочек металлического I_2 , покрывают покровным стеклом и ставят в темное место на 24 ч для отстаивания. Осветленный раствор хлорцинка сливают и пользуются им для окрашивания препарата. Реактив Херцберга следует применять только свежеприготовленный. Хранить его необходимо в темной посуде.

Методика и порядок выполнения работы. Из отобранной для анализа пробы бумаги нарезают из пяти разных мест пробы полоски размером 15x30 мм. Приготовленные образцы бумаги накладывают друг на друга и с помощью препаративной иглы и копыа отделяют небольшую порцию из всей толщи, переносят на предметное стекло, расщепляют на волокно в двух-трех каплях дистиллированной воды. Избыток воды удаляют нарезанной на полоски фильтровальной бумагой (накладывая или подводя полоску фильтровальной бумаги к поверхности жидкости). Затем препарат подкрашивают реактивом Херцберга, закрывают покровным стеклом таким образом, чтобы не было пузырьков воздуха между предметным и покровным стеклами, закрепляют на предметном столике микроскопа при помощи держалок, расположенных на нем, и рассматривают в микроскоп не менее чем в 10–15 полях зрения различных участков. Храниться приготовленный препарат должен не больше 15 мин.

Частично одревесневшие (целлюлозные) волокна – целлюлоза хвойная и лиственная, соломенная, тростниковая, бамбуковая и другие содержат до 6 % лигнина и окрашиваются хлорцинкйодом в фиолетовый цвет.

Одревесневшие волокна – древесная масса белая, термомеханическая, химическая, полуцеллюлоза различных видов – содержат лигнина более 6 % и окрашиваются хлорцинкйодом в желтый цвет.

Основную массу целлюлозы хвойных пород древесины составляют длинные лентообразные клетки – трахеиды. Своими перевитостями они несколько напоминают волокна хлопка. Отличительной особенностью волокон хвойных пород древесины является наличие окаймленных пор, имеющих вид кружочков с двойным ободком. Различают трахеиды раннего и позднего образования, или весенние и осенние трахеиды. Ранние трахеиды больше по размеру в поперечном сечении, стенки их тонкие, канал широкий, концы слегка закруглены. Стенки ранних трахеид покрыты многочисленными окаймленными порами. Поздние трахеиды более узкие в поперечном сечении, стенки их сильно утолщены, канал узкий, концы заострены. Окаймленные поры мелкие и встречаются реже. Длина волокна хвойной целлюлозы составляет 2,5–4,4 мм, ширина в среднем 0,03–0,04 мм. Волокна хвойной целлюлозы окрашиваются хлорцинкйодом в сине-фиолетовый цвет.

Целлюлоза лиственная. Основная часть лиственной целлюлозы состоит из клеток механической ткани, называемой либриформом. Волокна либриформа представляют собой относительно короткие толстостенные клетки и с иглообразными заостренными концами. На стенках волокон иногда имеются узкие, щелевидные поры, расположенные наклонно к оси волокна.

Длина волокон либриформа равна 0,7–1,5 мм, ширина примерно 0,025 мм. Характерной особенностью лиственной целлюлозы является наличие сосудистых клеток. Сосуды являются проводящими элементами древесины. Они представляют собой тонкостенные, широкополостные трубки. Стенки их густо покрыты простыми круглыми или щелевидными порами, придающими сосудам вид сетки. Длина сосудов колеблется в пределах 0,3 – 0,7 мм, ширина –

0,05 – 0,6 мм. Таким образом, в поле зрения могут быть видны сосуды, диаметр которых превышает их длину. Как сосуды, так и волокна либриформа бывают ранними и поздними, т. е. весенними и осенними. Волокна лиственной целлюлозы окрашиваются хлорцинкйодом в синий или сине-фиолетовый цвет.

Вопросы к лабораторной работе

1. Понятие «выход ВПФ».
2. Классификация ВПФ по выходу.

Лабораторная работа 2. Анализ свойств внешнего вида ВПФ разных способов получения

Сорность определяют путем подсчета числа соринки, видимых невооруженным глазом, в смоченном листе или отливке древесной массы в проходящем свете с последующим пересчетом на 1 м^2 , массой 500 г абсолютно сухого волокна. Соринками являются посторонние включения: уголь, песчинки, кора, костра, лубяные волокна, смоляные пятна и др., отличающиеся по цвету от общего фона образца. Учитываются соринки площадью свыше $0,06 \text{ мм}^2$.

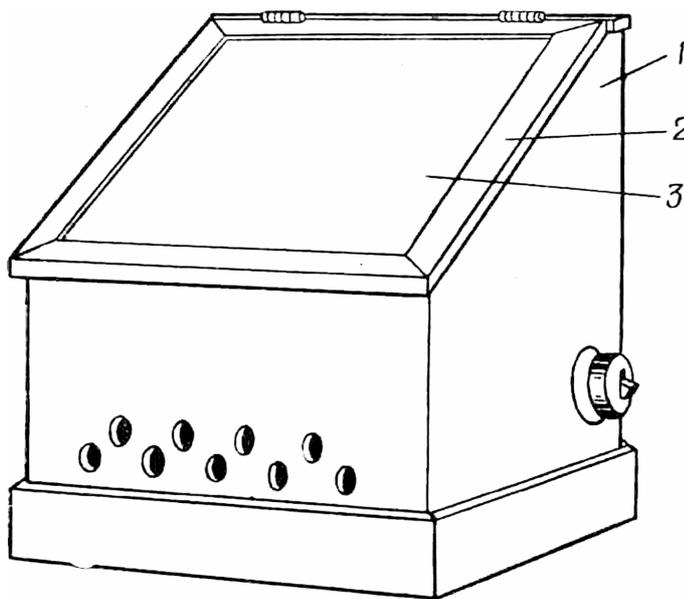


Рис. 1. Прибор для определения сорности древесной массы

Аппарат для определения чистоты массы изображен на рис. 1. Он представляет собой световой ящик 1, с внутренней стороны окрашенный в белый цвет. В раму наклонной крышки 2 ящика вставлено прозрачное стекло 3 размером 250x250 мм. Стекло разделено линиями для удобства подсчета. На расстоянии 40 мм от верхнего стекла параллельно ему вставлено матовое стекло для рассеивания света.

Испытуемый образец помещают на стеклянную крышку прибора, которая освещается расположенными внутри ящика двумя лампами мощностью по 100 Вт.

Методика и порядок выполнения работы. Из приготовленных отливок отбирают 5–6 шт. и подсчитывают число соринки в каждой. Одну половину отливок кладут на стекло ящика сеточной стороной вверх, другую – сеточной стороной вниз. Соринки подсчитываются только на одной стороне каждой отливки. Размеры соринки определяют по их площади, сравнивая соринки с фигурами стандартного шаблона, который изготовлен из прозрачной пленки, с нанесенными на ней черными фигурами различной формы.

Сорность древесной массы определяется как среднее арифметическое результатов подсчета соринки отдельных образцов средней пробы, отнесенное к квадратному метру пробы массой 500 г в расчете на абсолютно сухое состояние и рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{A \times 500 \times 16}{M}$$

где C – сорность;

A – среднее арифметическое число соринки, подсчитанное на лицевой и сеточной сторонах всех образцов средней пробы;

M – масса образца размером 250x250 мм в расчете на абсолютно сухое волокно, г.

Вопросы к лабораторной работе

1. Влияние сырья и методов получения ВПФ на свойства внешнего вида бумаг.
2. Способы уменьшения сорности массы.

Лабораторная работа 3. Определение влажности и зольности ВПФ

Определение влажности. Методика и порядок выполнения. Влажность целлюлозы определяют методом высушивания навески целлюлозы до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Навеску целлюлозы помещают в бюкс, предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный. Бюкс с целлюлозой взвешивают, помещают в сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы, после чего взвешивают. Влажность (%) вычисляют по формуле:

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

где W – влажность целлюлозы, %;

g – масса навески целлюлозы;

g_1 – масса бюкса с влажной целлюлозой, г;

g_2 – масса бюкса с абсолютной сухой целлюлозой.

Определение зольности. Порядок выполнения работы. Зольность целлюлозы определяют методом прокаливании навески целлюлозы в муфельной печи при температуре $575 \pm 25^\circ\text{C}$, а затем взвешивания минерального остатка. Точность взвешивания навески и минерального остатка должна быть $\pm 0,0002$ г. Зольность целлюлозы (%) вычисляют по формуле:

$$Z - \frac{z \times 10_a}{g(100 - W)} \times 100, \%$$

где Z – масса минерального остатка после прокаливания, г;
 g – масса навески воздушно сухой целлюлозы, г;
 W – влажность целлюлозы, % (определяют в отдельной пробе).

Вопросы к лабораторной работе

1. Виды древесной массы.
2. Преимущества и недостатки данных ВПФ.

Лабораторная работа 4. Определение степени помола древесной массы

Степень помола характеризует способность массы отдавать воду на сетках бумагоделательных машин, поэтому является одной из важнейших ее характеристик.

Степень помола массы определяется на приборе СР-2 типа Шоппер-Риглера, изображенного на рис. 2. Принцип работы прибора основан на разной скорости отдачи воды массой различного помола при обезвоживании ее на сетке. Степень помола выражают в условных градусах ШР (Шоппер-Риглера).

Верхняя, снимающаяся часть прибора 1 представляет собой цилиндр, дно которого обтянуто одинарной миткалевой сеткой № 40. Сетчатое дно цилиндра закрывается клапаном 2, края которого обтянуты резиновым кольцом, чтобы он плотно закрывал снизу цилиндр. Нижняя часть прибора 3 представляет конус, укрепленный на устойчивом штативе 4, и имеет два отверстия: центральное 6 узкое и боковое 5, более широкое. Расположение этих отверстий выбрано так, что вода, стекающая через слой массы и сетку из верхнего цилиндра, может уходить через боковое отверстие лишь тогда, когда скорость стекания ее боль-

ше, чем пропускная способность центрального отверстия. В этом случае вода не успевает уйти через нижнее отверстие, скапливается в конусе, а часть воды будет вытекать через боковое переливное отверстие.

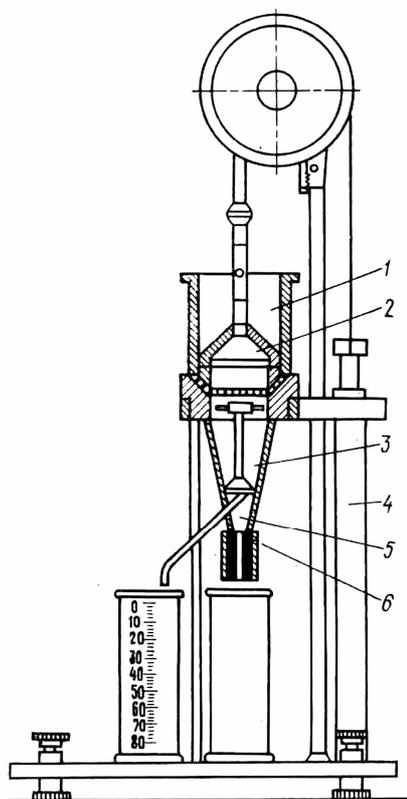


Рис. 2. Прибор СР-2 для определения градуса помола

Методика и порядок выполнения работы. Для определения степени помола размолотой массы готовят 1 л суспензии, содержащей точно 2 г массы в расчете на абсолютно сухое волокно. Суспензию тщательно перемешивают и быстро вливают в цилиндр прибора СР-2 при опущенном клапане, который затем быстро поднимают, а вода стекает через слой массы и сетку в цилиндры, поставленные под центральное и боковое отверстия.

За степень помола по ШР принимают условно разность между количеством воды, взятой для анализа волокнистой суспензии, и количеством воды, вытекшей через широкое боковое отверстие. При этом 10 мл воды соответствует 1°ШР.

Определив объем воды (V), стекшей в боковой цилиндр, рассчитывают степень помола древесной массы (целлюлозы) по следующей формуле:

$$^{\circ}\text{ШР} = \frac{1000 - V}{10}$$

В связи с тем, что скорость водоотдачи волокнистой массой зависит от вязкости воды, степень помола необходимо определять при температуре 20°C. Повышение температуры на 1°C снижает показатель помола на 0,46 °ШР.

Вопросы к лабораторной работе

1. Влияние степени помола массы на скорость обезвоживания.
2. Влияние степени помола ДМ на прочностные показатели.

Лабораторная работа 5. Определение фракционного состава древесной массы

Методика и порядок выполнения работы. Фракционный состав древесной массы определяют с помощью аппарата ФДМ конструкции Украинского научно-исследовательского института бумаги. ФДМ представляет собой трехступенчатую центробежную сортировку проточного типа. Аппарат (рис. 3) состоит из цилиндрических каркасов 1 с сетками. Две сетки помещены в корпусе 2. Верхняя сетка № 9/9, средняя № 20 миткалевого переплетения, нижняя № 40. Сетки имеют высоту 75 мм, диаметр 150 мм. Внутри каждой сетки помещены четырехлопастные перфорированные мешалки 6, делающие 173 об/мин. Зазор между лопастями и стенками сетки 3 мм. Аппарат закрывается откидной воронкой 3 с кольцевым спрыском 4, соединяемым с водопроводом при помощи гибкого резинового шланга через регулятор расхода воды. В верхней части аппарата установлен переливной патрубков 5 для отвода промывной воды во время фракционирования. Перед началом фракционирования аппарат заполняют во-

дой через нижний патрубок 7, снабженный трехходовым краном (через него выпускается вода после фракционирования). К фракционеру прилагаются: две кружки, объемом 1,5–2 л (в одной имеется метка, соответствующая 1 л); дезинтегратор с частотой вращения вала 3000 об/мин; секундомер и резиновая пробка.

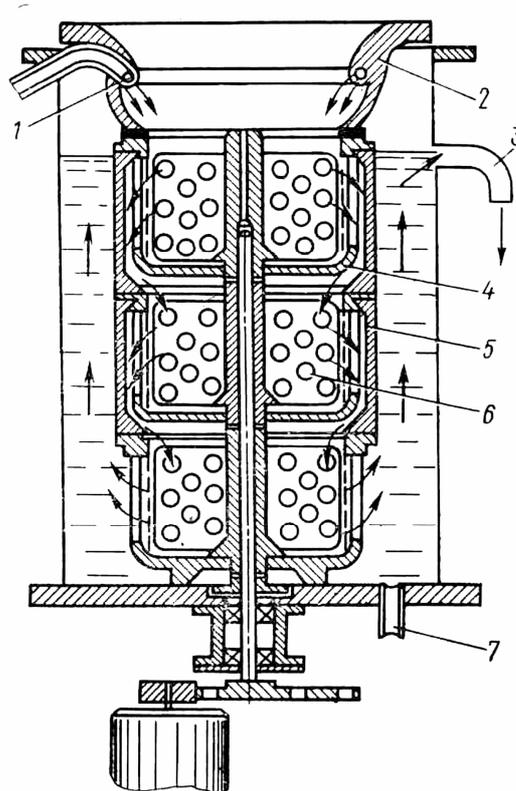


Рис. 3. Фракционер древесной массы

Из пробы древесной массы отбирают около 30 г, измельчают ее, замачивают в небольшом количестве воды в течение 24 ч, затем разбивают в дезинтеграторе до исчезновения комочков при концентрации 1%. Для фракционирования из распущенной древесной массы отбирают навеску из расчета содержания в ней 5 г абсолютно сухого волокна. Навеску переносят в кружку с меткой и доводят объем суспензии до 1 л.

Перед испытанием аппарат включают в работу, подключают к магистрали и заполняют его водой. Верхний спрыск должен подавать постоянное количе-

ство воды из расчета 10 л/мин.

Отобранную пробу тщательно перемешивают, переливая из одной кружки в другую. Пробу выливают в работающий аппарат равномерной струей в течение 15 с. Ополаскивают кружки небольшим (100...150 мл) количеством воды и выливают в аппарат. Перемешивается проба в аппарате в течение 5 мин. Затем закрывают подачу воды в аппарат и выливают из него воду (через нижний патрубок 7). Как только верхняя сетка освободится от воды, спрыском смывают оставшиеся на сетке волокна на дно каркаса, открывают откидную воронку и извлекают из аппарата каркас с сеткой и мешалкой. Отверстие в дне каркаса закрывают пробкой, которая поднимает мешалку. Затем слабой струей воды смывают волокна с мешалки и каркаса в одну сторону дна каркаса, вынимают мешалку, отбирают волокна и высушивают их до постоянной массы. Это первая, самая грубая фракция древесной массы G . Так же отбирают волокно средней фракции C и мелкой M со средней и нижней сетки. Фракции G , C , M взвешивают с точностью до 0,01 г.

Содержание каждой фракции в древесной массе (X , %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{g \times 100}{G}$$

Содержание мелочи мельштофа $Mл$ (%), определяется как разность между 100 и суммой всех трех фракций, вычисленной в процентах:

$$Mл = 100 - (G + C + M)$$

Вопросы к лабораторной работе

1. Понятие «фракционный состав».
2. Влияние этого показателя на свойства ВПФ.

Лабораторная работа 6. Определение содержания остаточного лигнина (метод Бьеркмана) в ВПФ разного способа получения

Метод определения лигнина в целлюлозе основан на способности волокнистых материалов подвергаться гидролизу смесью крепкой (75%-ной) серной кислоты (6 частей) и ортофосфорной (80%-ной) кислоты (1 часть). Выделившийся осадок представляет собой лигнин, который и определяют количественно. Целлюлозу предварительно обессмоливают в экстракционном аппарате Сохслета или Э-8 смесью этилового спирта и бензола (1:2), высушивают и разрыхляют на электрической лопастной ротационной быстроходной мельнице с частотой вращения 3600 об/мин в течение 10...15 с.

Методика и порядок выполнения работы. Навеску воздушно сухой целлюлозы около 1 г взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в химический стакан и осторожно смачивают 15 мл кислотной смеси. Содержимое, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, помещают в водяной термостат на 45 мин с температурой $35 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Содержимое в стакане периодически перемешивают (влажность взятого на анализ образца определяется отдельно высушиванием до постоянной массы в термостате при температуре около 105°C). За это время происходит гидролиз волокнистой части навески. По истечении 45 мин в стакан добавляют 400 мл дистиллированной воды. Стакан с содержимым нагревают до кипения и кипятят в течение 15 мин. Затем содержимое стакана охлаждают и отстаивают в течение 10 мин. Выделившийся лигнин в горячем состоянии фильтруют через предварительно высушенный до постоянной массы фильтр № 3 с пористой пластинкой. Можно применить фильтр № 2 и разрежение, что ускорит фильтрацию лигнина и облегчит его удаление с фильтра. Однако при этом следует применять нафталиновую «подушку», которую готовят следующим образом: 25 г нафталина растворяют в 500 мл этилового спирта при нагревании в термостате с температурой 40°C . Раствор фильтруют через бумажный фильтр. В фильтрат добавляют 500 мл дистиллированной воды для выделения нафталина. Затем 20...25 мл приготовленной смеси переносят на по-

ристую пластинку фильтра, сильно отсасывают и промывают дистиллированной водой до достижения прозрачности промывной воды. На фильтре лигнин промывают горячим раствором поваренной соли концентрацией 0,5 г/л до полного удаления следов кислоты. Промывку осуществляют при слабом вакууме, который постепенно увеличивают. Фильтр с остатком лигнина высушивают в сушильном шкафу при температуре $103 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Содержание лигнина $X(\%)$ определяют по формуле:

$$X = \frac{(L - Z) \times 100 \times 100 \times 100}{g \times (100 - W)(100 - E)}$$

где L – масса лигнина, г;

Z – масса золы, содержащейся в лигнине (если зола не определялась, то Z принимается = 0), г;

g – масса экстрагированной воздушно сухой пробы, г;

W – влажность пробы, %;

E – содержание экстрагируемых веществ, %.

При определении содержания лигнина в однолетних растениях, содержащих большое количество зольных элементов (солома, тростник), применяют фарфоровые тигли Гуча с асбестовой подушкой, предварительно прокаленные до постоянной массы. После высушивания лигнина и последующего взвешивания содержимое тигля сжигают, а затем прокаливают в муфеле при температуре $575 \pm 25^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Для определения содержания лигнина в волокнистом сырье проводят два параллельных испытания. Разница между ними не должна превышать $(0,04 \pm 0,03)X$. За результат принимают среднее арифметическое, округленное до 0,01 %.

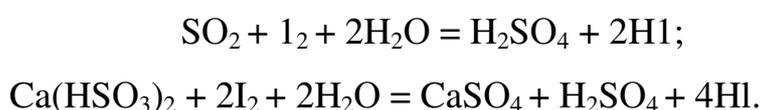
Вопросы к лабораторной работе

1. Содержание остаточного лигнина в полуцеллюлозе.
2. Содержание остаточного лигнина в целлюлозе высокого выхода.

Лабораторная работа 7. Анализ сырья, используемого для получения сульфитных варочных растворов

Методика и порядок выполнения работы. Анализ кислоты можно проводить разными способами.

1-й способ. В коническую колбу, вместимостью примерно 100 мл, наливают около 50 мл дистиллированной воды, вносят пипеткой 1 мл испытуемой кислоты и содержимое колбы титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала. При этом происходят следующие реакции:



Грамм-эквивалент SO_2 – 32

Титр (Т) 1 н. раствора SO_2 равен 0,032.

Общий $\text{SO}_2 = V \cdot K_1 \cdot T \cdot 1000$ г/л.

K_1 – нормальность раствора I_2 ;

Т – титр 1 н. раствора SO_2 равен 0,032.

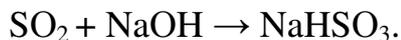
В случае приготовления кислоты на кальциевом или магниевом основаниях связанный SO_2 часто определяют по методу проф. О. К. Гиллера. Для этого берут 1 мл кислоты, помещают в коническую колбу на 50 мл и выпаривают на электроплитке или газовой горелке до полного удаления свободного SO_2 и затем образовавшийся моносульфит титруют йодом в солянокислой среде (H_2). При этом происходит следующая реакция:



Остальные формы SO_2 определяют расчетом (см. выше).

2-й способ. Общий SO_2 определяют так же, как в 1-м способе. Химически

свободный SO₂ определяют путем титрования параллельной пробы кислоты (отобранной и разбавленной как в 1-м случае) 0,1 н. раствором NaOH в присутствии индикатора метилоранжа до желтого окрашивания. При этом происходит следующая реакция:



Грамм-эквивалент SO₂ = M/1 = 64; титр 1 н. раствора SO₂ равен 0,064.

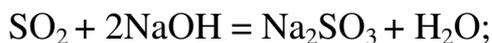
Растворенный SO₂ = V₁K₁T1000 г/л,

где V₁ – расход раствора NaOH на титрование, мл;

K₁ – нормальность раствора NaOH.

На основании данных содержания общего SO₂ и растворенного SO₂ рассчитывают другие формы SO₂ и содержание основания.

3-й способ. Общий SO₂ определяют так же, как и в 1-м способе. Свободный SO₂ определяют путем титрования параллельной пробы кислоты 0,1 н. раствором NaOH (V₁) в присутствии индикатора тимолфталейна или фенолфталейна до появления окраски, устойчивой в течение 1 мин, по следующей реакции:



Грамм-эквивалент SO₂ = M/2 = 32;

титр 1 н. раствора SO₂ равен 0,032.

Свободный SO₂ = V₁K₁T1000 г/л.

Остальные формы SO₂ и основание определяют расчетом. Количество свободного SO₂ можно определить также в одной пробе, после определения всего SO₂. Для этого необходимо уничтожить синюю окраску путем добавления 1–2 капель 0,1 н. раствора гипосульфита и далее продолжать титрование 0,1 н. раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталейна до появления розовой окраски.

Поскольку количество образовавшейся йодистоводородной кислоты

(Н I) эквивалентно расходу на титрование I_2 (см. реакции к 1-му способу), то разность между расходом 0,1 н. растворов щелочи и йода соответствует количеству щелочи, пошедшей на нейтрализацию H_2SO_4 , которая образовалась за счет окисления свободного SO_2 .

$$\text{Свободный } SO_2 = (V_1K_2 - V_1K_1)T1000 \text{ г/л,}$$

где V_1 – расход раствора NaOH на титрование, мл;

K_2 – нормальность раствора NaOH;

V_1 – расход раствора I_2 на титрование, мл;

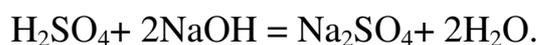
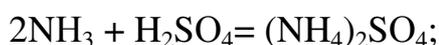
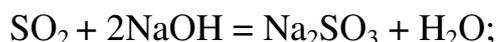
K_2 – нормальность раствора I_2 ;

T – титр 1 н. раствора SO_2 , равен 0,032.

В случае анализа кислоты на аммониевом основании содержание связанного SO_2 можно определить по указанным выше 2-му и 3-му способам.

Однако чаще всего содержание аммониевого основания в кислоте находят путем определения количества аммиака, которое выделяется из бисульфита аммония при воздействии на кислоту избытка едкой щелочи при нагреве до кипения. Выделяющийся при этом аммиак поглощают титрованной серной или соляной кислотой.

При этом происходят следующие реакции:



Грамм-эквивалент $NH_3 = M/1 = 17$;

титр 1 н. раствора NH_3 равен 0,017.

Схема установки для определения аммиака в кислоте изображена на рис. 4.

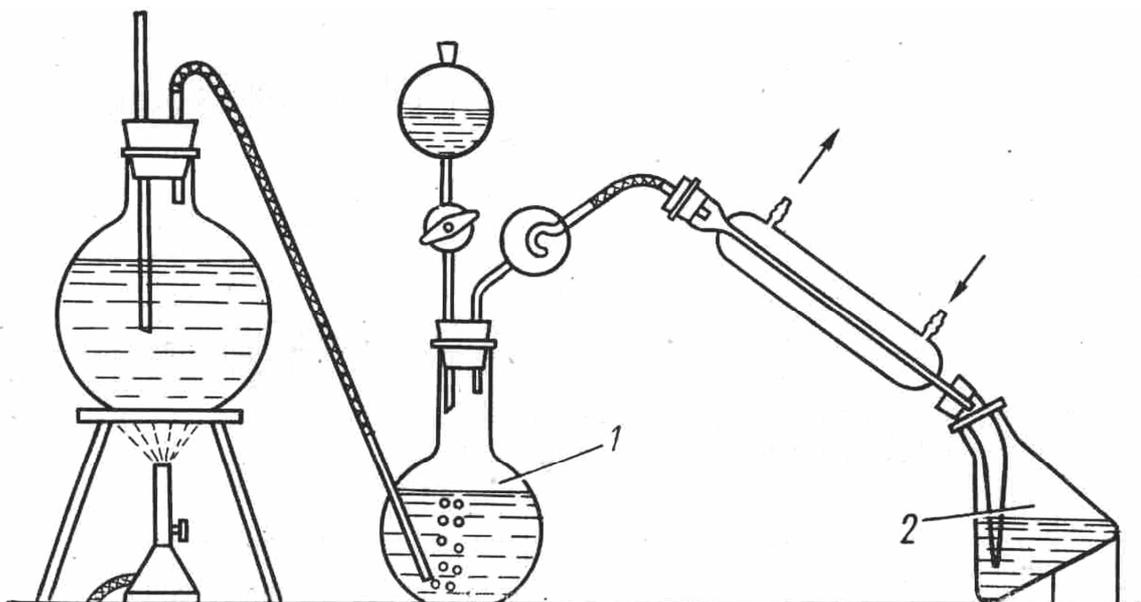


Рис. 4. Схема установки для определения аммиака

В реакционную колбу 1 помещают около 20 мл 10 %-ного раствора NaOH и вносят 1 мл испытуемой кислоты путем погружения кончика пипетки в щелочь. Содержимое колбы нагревают до слабого кипения и выделяющийся аммиак количественно улавливают 20 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 в колбе 2. Отгонку аммиака ведут 20 мин. После окончания отгонки избыток серной кислоты оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH в присутствии индикатора метилоранжа. Содержание аммиака определяют по уравнению:

$$NH_3 = (V_1 K_1 - V_2 K_2) \times T \times 1000, \text{г/л}$$

где V_2 – расход раствора NaOH на титрование, мл;

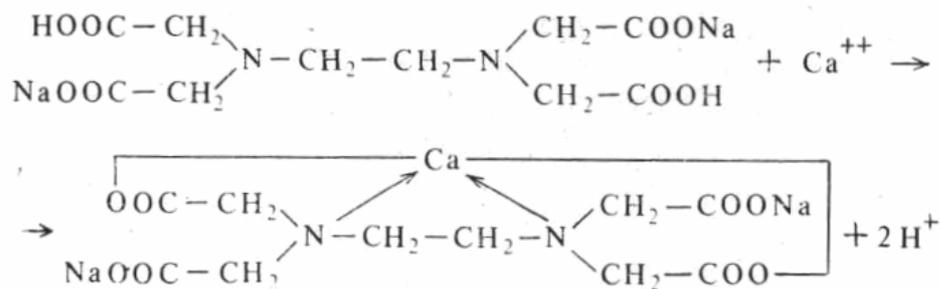
K_2 – нормальность раствора NaOH;

V_1 – расход раствора 1₂ на титрование, мл;

K_1 – нормальность раствора 1₂;

T – титр 1 н. раствора SO_2 , равен 0,032.

При анализе кислоты на смешанном основании кальциевое основание, например, можно определить трилонометрическим методом. Сущность метода заключается в том, что трилон Б – двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты связывает ионы кальция (и магния), образуя прочное растворимое в воде комплексное соединение по реакции:



Грамм-эквивалент CaO = M/2 = 28; титр 1 н. раствора CaO равен 0,028.

Для анализа берут 1 мл анализируемой кислоты, переносят ее в колбу для титрования, добавляют туда 50 мл раствора аммиачной буферной смеси и медленно титруют 0,05 н. раствором трилона Б в присутствии индикатора хромогена черного до изменения окраски. Индикатор лучше применять в сухом виде. Его смешивают с хлоридом натрия (1 : 100) и прибавляют небольшими порциями (на кончике ножа).

Трилонометрическое титрование проводят в щелочной среде (pH = 10), создаваемой аммиачной буферной смесью. Последнюю готовят путем смешивания 100 мл 20 %-ного раствора NH₄Cl и 100 мл 25 %-ного раствора NH₃ и последующего разбавления до 1 л.

$$CaO = V_1 K_1 T 1000, \frac{\Gamma}{\text{л}}$$

где V_1 – расход раствора трилона Б на титрование, мл;

K_1 – нормальность раствора трилона Б;

T – титр 1 н. раствора CaO, равен 0,028.

Вопросы к лабораторной работе

1. Состав варочного раствора для сульфитной варки целлюлозы.
2. Состав варочного раствора для бисульфитной варки целлюлозы.

Лабораторная работа 8. Определение содержания минеральных веществ в целлюлозах разного способа получения

Методика и порядок выполнения работы. Зольность целлюлозы определяют методом прокаливания навески целлюлозы в муфельной печи при температуре $575 \pm 25^\circ\text{C}$, а затем взвешивания минерального остатка. Точность взвешивания навески и минерального остатка должна быть 0,0002 г. Зольность целлюлозы Z (%) вычисляют по формуле

$$Z = \frac{z \times 100}{g(100 - W)} \times 100, \%$$

где z – масса минерального остатка после прокаливания, г;
 g – масса навески воздушно сухой целлюлозы, г;
 W – влажность целлюлозы, % (определяют в отдельной пробе).

Вопросы к лабораторной работе

1. Методы получения целлюлозы.
2. Компонентный состав целлюлозы.

Лабораторная работа 9. Определение содержания смол и жиров в технических целлюлозах

Определение основано на способности смол и жиров растворяться в орга-

нических растворителях. Полученную вытяжку выпаривают, высушивают и полученный остаток взвешивают

Методика и порядок выполнения работы. Навеску целлюлозы, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в гильзу из обессмоленной фильтровальной бумаги, затем закладывают в экстрактор аппарата так, чтобы уровень целлюлозы был на 1–1,5 см ниже уровня перелива в аппарате и экстрагируют в аппарате Э-8 или в аппарате Сокслета (влажность целлюлозы определяют отдельно).

В сухую колбу, доведенную до постоянной массы, заливают органический растворитель в таком количестве, чтобы его объем в 1,5–2 раза превышал объем экстрактора. В качестве органического растворителя для смол и жиров могут быть: дихлорэтан, бензол, серный и петролейный эфир и др. Экстрагент оговаривается в стандарте на целлюлозу. Затем колбу с экстрагентом соединяют с экстракционным аппаратом и холодильником и ставят на колбонагреватель или песчаную баню и нагревают. Степень нагрева должна быть такой, чтобы обеспечить 18–20 переливов растворителя за время экстракции.

Экстракцию в аппарате Э-8 ведут в течение 2 ч, а в аппарате Сокслета – 4–4,5 ч. По окончании экстракции холодильник поднимают и осторожно пинцетом вынимают гильзу с целлюлозой, подключают холодильник и начинают отгонку растворителя в экстрактор. Отгонанный растворитель сливают в чистую колбу через сифонную трубку. Отгонка продолжается до тех пор, пока в колбе не останется 5–7 мл экстракта. Затем колбу с оставшимся экстрактом сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре $103 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 4–6 ч, после чего колбу охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Содержание смол и жиров Э (%) вычисляют по формуле

$$\text{Э} = \frac{[(g)_1 - g] \times 100}{g_2(100 - W)} \times 100, \%$$

где g – масса сухой колбы, г;
 g_1 – масса колбы с высушенным экстрактором, г;
 g_2 – масса навески воздушносухой целлюлозы, г;
 W – влажность целлюлозы, %.

При выборе растворителя надо учесть, что спирты растворяют вещества, растворимые в горячей воде, петролейный эфир почти не растворяет смол, а серный эфир легко воспламеняется.

Экстракцию следует проводить с соблюдением всех правил техники безопасности и в вытяжном шкафу.

Содержание смол и жиров в небеленой хвойной целлюлозе 1,3–1,5%, в беленой хвойной целлюлозе от 0,6 до 1,05%, а в целлюлозе, идущей на корд, 0,45% по дихлорэтану.

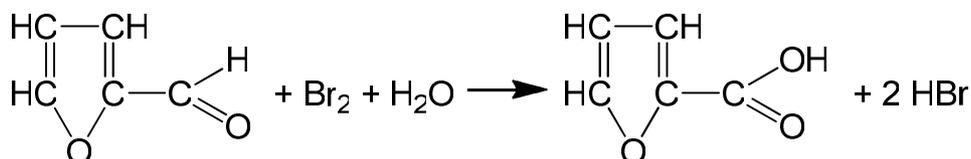
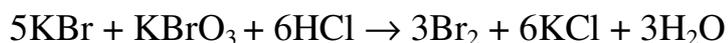
Вопросы к лабораторной работе

1. Содержание смол и жиров в исходном сырье.
2. Области применения экстрактивных веществ.

Лабораторная работа 10. Определение содержания пентозанов в технических целлюлозах

Определение общего содержания пентозанов в древесине основано на превращении их в фурфурол при обработке древесины 12–19%-ной соляной кислотой. Фурфурол в условиях анализа отгоняется с соляной кислотой. Количество фурфурола определяют гравиметрическими, объемными, колориметрическими и спектрофотометрическими методами. При гравиметрических методах фурфурол осаждают флороглюцином, барбитуровой кислотой, динитрофенилгидразином и другими реагентами. Из объемных методов наибольшее применение нашел бромид-броматный метод, основанный на обработке дистиллята, содержащего фурфурол, раствором бромида и бромата калия или натрия. Скорость реакции бромид-бромата с фурфуролом непостоянна. В первой стадии

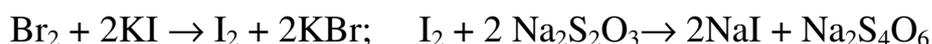
(примерно 5 мин) происходит быстрая реакция окисления фурфурола в пироглизовую кислоту, причем на моль фурфурола расходуется моль брома:



Для выдерживания стехиометрического соотношения реакцию рекомендуют проводить при низкой температуре (около 0°C).

Во второй стадии происходят более медленные реакции бромирования (замещения и присоединения) пироглизовой кислоты, причем при увеличении длительности обработки на 1 час на моль фурфурола расходуется еще один моль брома.

По окончании обработки избыток брома определяют йодометрическим методом:



По расходу брома рассчитывают количество фурфурола в дистилляте и с помощью эмпирических коэффициентов пересчитывают его на пентозаны.

Методика и порядок выполнения работы. Перегонку фурфурола ведут в установке (рис. 5), состоящей из круглодонной колбы для перегонки (колбы Вюрца) объемом 500 мл, градуированной капельной воронки, шарикового холодильника и градуированного приемника дистиллята. Все части аппарата соединяют шлифами.

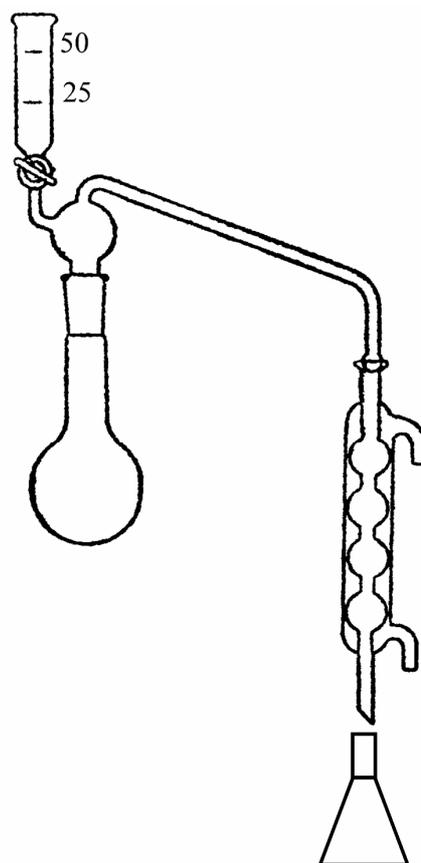


Рис. 5. Прибор для определения пентозанов

Навеску воздушно-сухих опилок (около 1 г для лиственной древесины и 2 г для хвойной) помещают в колбу и добавляют 100 мл 12%-ной соляной кислоты.

Для предотвращения пенообразования в колбу можно поместить небольшой кусочек парафина, а для предотвращения перебрасывания жидкости – несколько стеклянных шариков или кусочков пемзы.

Колбу соединяют с капельной воронкой и холодильником и ставят на электрическую плитку с металлической сеткой или на колбонагреватель. Нагрев колбы регулируют таким образом, чтобы за каждые 10 мин отгонялось 30 мл дистиллята. По мере отгона 30 мл дистиллята из капельной воронки добавляют в колбу 30 мл 12%-ной соляной кислоты. Конец процесса определяют по цветной реакции с ацетатом анилина.

Выполнение цветной реакции. Каплю дистиллята наносят на фильтровальную бумагу. Из капельницы наносят каплю раствора ацетата анилина так,

чтобы они сомкнулись краями. При наличии фурфурола на границе капель появляется малиновое окрашивание. К концу перегонки для получения четкой цветной реакции бумагу с нанесенными каплями осторожно нагревают (подсушивают) над плиткой. В отсутствие фурфурола не должно появляться малиновое окрашивание.

Отогнанный дистиллят (примерно 300...360 мл) переносят в мерную колбу на 500 мл, объем раствора доводят до метки добавлением 12%-ной HCl и содержимое колбы хорошо перемешивают. После этого определяют в дистилляте содержание фурфурола. Рекомендуется проводить анализ дистиллята сразу после перегонки, так как растворы фурфурола нельзя долго хранить, при невозможности провести анализ в тот же рабочий день раствор фурфурола следует держать в холодильнике.

Отбирают пипеткой с резиновой грушей 100 мл дистиллята в коническую колбу объемом 250 мл, добавляют из бюретки 25 мл 0,1 н раствора KBr + KBrO₃, закрывают колбу пробкой, перемешивают содержимое и помещают колбу на 1 час в темноту. Затем к смеси добавляют измерительным цилиндром 10 мл (избыток) 10%-ного раствора KI, закрывают пробкой, перемешивают и снова помещают колбу в темноту на 10 мин. После этого оттитровывают выделившийся йод 0,1 н. раствором Na₂S₂O₃ с крахмалом в качестве индикатора (сначала титруют без добавления крахмала до соломенно-желтого цвета, добавляют 1–2 мл раствора крахмала и продолжают титрования до резкого перехода раствора из темно-синего в бесцветный). Параллельно таким же образом проводят холостое определение, используя вместо дистиллята 12%-ную HCl.

Для дистиллята и холостого раствора проводят по два параллельных титрования, результаты которых должны различаться не более чем на 0,1 мл, для расчета фурфурола берут среднее значение.

Выход фурфурола в процентах по отношению к абсолютно-сухой древесине рассчитывают по формуле:

$$\Phi = \frac{(a - b) \times 500 \times 0,0024}{100 \times m} \times 100, \%$$

где b – расход 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при титровании 100 мл дистиллята, мл;
 a – расход 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при холостом титровании, мл;
 0,0024 – количество фурфурола, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $\text{KBr} + \text{KVO}_3$, г;
 500 – общий объем дистиллята, мл;
 m – абсолютно сухая навеска древесины, г.

Для пересчета выхода фурфурола на массовую долю пентозанов в процентах по отношению к абсолютно-сухой древесине умножают его на эмпирический пересчетный коэффициент 1,56 – для хвойных пород и 1,52 – для лиственных. Количество гексозанов вычисляют как разность между количеством гемицеллюлоз и количеством пентозанов и полиуронидов.

Вопросы к лабораторной работе

1. Классификация гемицеллюлоз по химическому составу.
2. Влияние пентозанов на бумагообразующие свойства ВПФ.

Лабораторная работа 11. Определение трудно- и легкогидролизуемых полисахаридов

Методика и порядок выполнения работы. В коническую колбу емкостью 500 мл помещают около 5 г (с точностью до 0,0002 г) древесных опилок с известной влажностью и добавляют 200 мл 2%-ной соляной кислоты. Содержимое колбы перемешивают так, чтобы все опилки находились в кислоте. Реакционную колбу ставят на кипящую водяную баню и закрывают пробкой, в которую вставлен обратный холодильник. Через 3 часа гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов считают законченным.

Содержимое реакционной колбы переносят на фарфоровую воронку с бумажным фильтром и фильтруют с помощью вакуума. Остаток же на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту по метилоранжу и сохраняют до определения содержания трудногидролизуемых полисахаридов. Фильтрат и промывные воды собирают и доводят их объем дистиллированной водой до 500 мл. После тщательного перемешивания в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов определяют концентрацию редуцирующих веществ по методу Бертрана (см. ниже).

Содержание легкогидролизуемых полисахаридов в древесине вычисляют по формуле:

$$Л. П. = \frac{c_{р.в.л.} \times V \times K_{л} \times 100}{m \times 100}$$

где m – масса абсолютно сухой древесины, г;

$c_{р.в.л.}$ – концентрация редуцирующих веществ в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов, %;

V – объем гидролизата, мл (500 мл);

$K_{л}$ – коэффициент для пересчета моносахаридов в полисахариды, равный 0,89.

Коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды $K_{л}$ вычисляется на основании реакций гидролиза полисахаридов. Для пентозанов $K_{л}=132/150=0,88$, а для гексозанов $K_{л}=162/180=0,9$, где 132 и 162 – молекулярные массы звеньев соответствующих полисахаридов, а 150 и 180 – молекулярные массы моносахаридов. В гидролизатах легкогидролизуемых полисахаридов древесины содержится приблизительно равное количество гексоз и пентоз, поэтому для расчета нужно взять среднее значение $K_{л}$, т.е. $K_{л}=0,89$.

Определение трудногидролизуемых полисахаридов. Остаток от гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов количественно переносят с фильтра на часовое стекло, подсушивают при 50...60 °С до воздушно-сухого состояния, помещают в стакан на 100 мл и обрабатывают 35...40 мл 80%-ной серной кислоты при комнатной температуре в течение 3 часов при периодическом перемешивании. Затем смесь смывают 600 мл воды в коническую колбу емкостью 1 л. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлен обратный холодильник, и ставят в кипящую водяную баню. Через 5 часов нагревания гидролиз трудногидролизуемых полисахаридов считают законченным. После гидролиза содержимое реакционной колбы фильтруют на фарфоровой воронке через бумажный фильтр (лучше через полотняный фильтр) и промывают небольшими порциями горячей воды до отрицательной реакции на кислоту по метилоранжу. Фильтрат и промывные воды без потерь переносят в мерную колбу емкостью 1 л, объем доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

50 мл полученного гидролизата (отмеряют пипеткой) переносят в мерную колбу на 100 мл и для нейтрализации серной кислоты осторожно по каплям при постоянном перемешивании добавляют 10 мл 20%-ного раствора едкого натра. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и определяют в нем концентрацию редуцирующих веществ по методу Бертрана.

Содержание трудногидролизуемых полисахаридов вычисляют в процентах от абсолютно-сухой древесины по следующей формуле

$$T. П. = \frac{C_{p.v.t.} \times V \times K_t \times n \times 100}{m \times 100}$$

где m – масса абсолютно-сухой древесины, г;

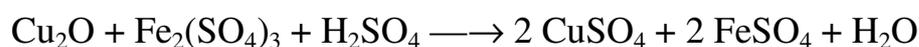
$C_{p.v.t.}$ – концентрация редуцирующих веществ в разбавленном нейтрализованном гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов, %;

V – объем кислого гидролизата (1000 мл);

n – разбавление гидролизата при нейтрализации;

K_T – коэффициент для пересчета моносахаридов в полисахариды, равный 0,89.

Метод Бертрана. Этот метод основан на реакции окисления сахаров медно-щелочным раствором, в результате которой двухвалентная медь переходит в одновалентную и выпадает в осадок в виде оксида меди (I). Выпавший Cu_2O растворяют в сернокислом растворе железоммонийных квасцов, при этом одновалентная медь окисляется до двухвалентной, а железо восстанавливается из трехвалентного в двухвалентное по следующей схеме



Образовавшийся $FeSO_4$ окисляют в кислой среде перманганатом калия до $Fe_2(SO_4)_3$



По количеству перманганата калия, израсходованного на последнюю реакцию, вычисляют количество образовавшегося оксида меди (I). По количеству меди, содержащемуся в нем, по таблицам находят соответствующее ему количество моносахарида.

Для анализа готовят следующие растворы:

Раствор 1 – 40 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 1 л воды;

Раствор 2 – 200 г сегнетовой соли и 150 г $NaOH$ растворяют в 1 л воды;

Раствор 3 – 100 г железоммонийных квасцов и 200 г H_2SO_4 (плотность 1,84) растворяют в 1 л воды.

Анализ осуществляется следующим образом. В коническую колбу емкостью 150 мл помещают отмеренные мерными цилиндрами 20 мл раствора 1 и

20 мл раствора 2 и хорошо перемешивают. Затем отмеряют пипеткой 20 мл анализируемого раствора сахара (гидролизата) и добавляют его в колбу с медно-щелочным раствором. Туда же бросают небольшое количество прокаленного волокнистого асбеста. Раствор слегка перемешивают и ставят на включенную электроплитку. С момента появления первого пузырька кипятят ровно 3 минуты, после чего колбу снимают с плитки и содержимое колбы фильтруют с помощью водоструйного насоса через стеклянный фильтр. Осадок на асбесте хорошо промывают горячей водой из промывалки (осадок Cu_2O быстро окисляется на воздухе, поэтому он должен быть все время под водой). Затем фильтр с осадком, покрытым водой, быстро переставляют на чистую фильтровальную колбу и осадок обрабатывают 20 мл (отмерить мерным цилиндром) *раствора 3* без фильтрования под вакуумом. После растворения осадка подключают водоструйный насос, отфильтровывают раствор, и оставшийся на фильтре асбест промывают 25 мл 2 н. серной кислоты. Собранный раствор титруют 0,08 н. раствором перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски.

Массу меди, восстановленную сахаром, содержащимся в 20 мл анализируемого раствора, вычисляют по формуле

$$Cu = V \times f \times 0,00508, \text{ г}$$

где: V – объем 0,08 н. раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование, мл;

f – фактор для пересчета количества миллилитров раствора KMnO_4 точно в 0,08 н. раствор;

0,00508 – масса меди, соответствующая 1 мл 0,08 н. KMnO_4 , г.

По найденной массе меди с помощью таблицы находят массу сахара, содержащуюся в 20 мл анализируемого раствора. Затем вычисляют концентрацию редуцирующих веществ в гидролизате:

$$C_{p.v.} = \frac{m \times 100}{20}, \%$$

где m – масса сахара в 20 мл раствора, найденная по табл. 1 в г.

Таблица 1. Соотношение глюкозы и меди для анализа по методу Бертрана
(в миллиграммах)

| Медь | Глюкоза | Медь | Глюкоза | Медь | Глюкоза | Медь | Глюкоза |
|------|---------|------|---------|-------|---------|-------|---------|
| 1,1 | 0,5 | 36,2 | 18 | 88,2 | 46 | 136,3 | 74 |
| 2,2 | 1,0 | 38,1 | 19 | 90,0 | 47 | 137,9 | 75 |
| 3,3 | 1,5 | 40,1 | 20 | 91,8 | 48 | 139,6 | 76 |
| 4,0 | 2,0 | 42,2 | 21 | 93,6 | 49 | 141,2 | 77 |
| 5,5 | 2,5 | 43,9 | 22 | 95,4 | 50 | 142,8 | 78 |
| 6,5 | 3,0 | 45,8 | 23 | 97,1 | 51 | 144,5 | 79 |
| 7,5 | 3,5 | 47,7 | 24 | 98,9 | 52 | 146,1 | 80 |
| 8,5 | 4,0 | 49,6 | 25 | 100,6 | 53 | 147,7 | 81 |
| 9,5 | 4,5 | 51,5 | 26 | 102,3 | 54 | 149,3 | 82 |
| 10,5 | 5,0 | 53,4 | 27 | 104,1 | 55 | 150,9 | 83 |
| 11,5 | 5,5 | 55,3 | 28 | 105,8 | 56 | 152,5 | 84 |
| 12,5 | 6,0 | 57,1 | 29 | 107,6 | 57 | 154,0 | 85 |
| 13, | 6,5 | 59,1 | 30 | 109,3 | 58 | 155,0 | 86 |
| 14,5 | 7,0 | 60,9 | 31 | 111,1 | 59 | 157,2 | 87 |
| 15,5 | 7,5 | 62,8 | 32 | 112,8 | 60 | 158,8 | 88 |
| 16,5 | 8,0 | 64,6 | 33 | 114,5 | 61 | 160,4 | 89 |
| 17,5 | 8,5 | 66,5 | 34 | 116,2 | 62 | 162,0 | 90 |
| 18,5 | 9,0 | 68,3 | 35 | 117,9 | 63 | 163,6 | 91 |
| 19,5 | 9,5 | 70,1 | 36 | 119,6 | 64 | 165,2 | 92 |
| 20,4 | 10 | 72,0 | 37 | 121,3 | 65 | 166,7 | 93 |
| 22,4 | 11 | 73,8 | 38 | 123,0 | 66 | 168,3 | 94 |
| 24,3 | 12 | 75,7 | 39 | 124,7 | 67 | 169,9 | 95 |
| 26,3 | 13 | 77,5 | 40 | 126,4 | 68 | 171,5 | 96 |
| 28,3 | 14 | 79,3 | 41 | 128,1 | 69 | 173,1 | 97 |
| 30,2 | 15 | 81,1 | 42 | 129,8 | 70 | 174,6 | 98 |
| 32,2 | 16 | 82,9 | 43 | 131,4 | 71 | 176,2 | 99 |
| 34,2 | 17 | 84,7 | 44 | 133,1 | 72 | 177,8 | 100 |
| | | 86,4 | 45 | 134,7 | 73 | | |

Вопросы к лабораторной работе

1. Надмолекулярное строение целлюлозы.
2. Гидролиз полисахаридов древесины при получении целлюлозы.

Лабораторная работа № 12. Определение степени деструкции целлюлозы в процессе варки (по медному числу)

Методика и порядок выполнения работы. В конце каждой целлюлозной группы имеется альдегидная группа, которая способна восстанавливать соли окисной меди до закиси меди. Этот показатель целлюлозы говорит о степени деструкции целлюлозы в процессе варки, отбелики, облагораживания. Медное число связано со степенью полимеризации целлюлозы и ее вязкостью. Медное число целлюлозы – это количество граммов меди, восстанавливаемое 100 г целлюлозы.

Для определения вязкости медноаммиачного раствора, степени полимеризации, медного числа и растворимости целлюлозы в 5%-ном растворе NaOH из средней пробы на технических весах взвешивают навеску около 20 г и подготавливают ее к производству химических анализов. Взвешенную навеску целлюлозы разрывают на куски, помещают в широкогорлый сосуд, заливают 2000 мл дистиллированной воды и оставляют на 1 ч для набухания. Набухшую целлюлозу разбивают на волокна в лабораторной мешалке с частотой вращения 3000 об/мин в течение 3–5 мин и в течение 30 мин в мешалке с частотой вращения 1000 об/мин. Полученную суспензию разбавляют дистиллированной водой до концентрации 0,5% (добавив 2000 мл воды). Из полученной суспензии делают отливки на воронке Бюхнера с полотняным фильтром. Масса отливки 40 г/м². Объем заливаемой массы, для одной отливки 200 мл. Отливки сушат в сушильном шкафу при температуре 50°C в течение 3 ч, разрывают на куски и выдерживают в течение 30 мин на воздухе для выравнивания влажности.

Далее отливки помещают в широкогорлую банку, герметически закрывающуюся, и выдерживают в течение 3 ч (сор в отливках удаляют препаративной иглой), после чего определяют перечисленные выше характеристики целлюлозы.

Для определения содержания в технической целлюлозе α -целлюлозы, ве-

ществ, растворимых в 10 и 18%-ных растворах NaOH, пентозанов, смол и жиров, золы, степени делигнификации, удельной электрической проводимости водной вытяжки, pH водной вытяжки, хлор- и сульфат-ионов из отобранной средней пробы целлюлозы на технических весах навеску 100..150 г, нарезают на кусочки размером 1x1 см.

Для определения веществ, растворимых в 10 и 18%-ных растворах NaOH, навеску целлюлозы разрезают на кусочки размером 5x5 мм.

Разрезанные кусочки пробы тщательно перемешивают и выдерживают в помещении на воздухе в течение 3 ч, затем помещают в широкогорлую герметически закрывающуюся банку и выдерживают в течение 3 ч и после этого делают перечисленные выше анализы.

Для определения реакционной способности вискозной целлюлозы из отобранной средней пробы целлюлозы отбирают навеску около 100 г, измельчают ее на кусочки размером 20x20 мм и распушают в измельчителе конструкции ВНИИ искусственного волокна. Распушенную целлюлозу выдерживают в помещении на воздухе в течение 3 ч, затем помещают в широкогорлую банку, герметически закрывающуюся, и выдерживают в течение 3 ч, после этого проводят анализы целлюлозы на реакционную способность.

Медное число целлюлозы определяют согласно ГОСТ 9418–75. Для этой цели берут навеску целлюлозы около 1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г (влажность определяют отдельно), помещают в сухую коническую колбу, объемом 250 мл, приливают 20 мл дистиллированной воды и нагревают содержимое колбы до кипения.

В две сухие конические колбы объемом по 50 мл каждая из бюреток наливают по 20 мл соответственно *растворы 1* и *2* (о которых будет сказано ниже). Растворы нагревают и сливают вместе. Образовавшийся раствор темно-синего цвета осторожно вливают в колбу с навеской, закрывают пробкой с воздушным холодильником и кипятят 3 мин, избегая выбросов содержимого из колбы. Затем пробку воздушного холодильника быстро обмывают 50 мл дистиллированной воды, сливают воду в колбу и охлаждают колбу проточной во-

дой. Содержимое колбы фильтруют через воронку под вакуумом, промывают горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Осадок волокна и закиси меди переносят в другую колбу для вакуумного фильтрования. Волокно и осадок закиси меди во избежание окисления должны находиться под водой. Затем отсасывают жидкость из воронки, отключают вакуум, приливают 15 мл раствора 3 (о котором также будет сказано ниже), помешивают стеклянной палочкой, отсасывают жидкость, отключают вакуум, снова приливают 15 мл раствора 3, перемешивают с осадком и снова отсасывают. Осадок на фильтре промывают в два приема по 30 мл 4 н. раствором серной кислоты и затем снова промывают примерно 150 мл дистиллированной воды по отрицательной реакции на железо (проба с роданистым аммонием). Фильтрат титруют 0,04 н. раствором марганцовокислого калия до появления первой устойчивой розовой окраски.

Готовят *растворы 1, 2, и 3* следующим образом.

Раствор 1. В мерную колбу объемом 1000 мл помещают 62,5 г трижды перекристаллизованной сернокислой меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до метки. Затем раствор фильтруют через бумажный фильтр в сухой сосуд объемом 1000 мл.

Раствор 2. В мерную колбу объемом 1000 мл помещают 346 г виннокислого калия-натрия и приливают 600 мл дистиллированной воды. Для улучшения растворения колбу помещают на водяную баню с температурой 30...35° С. В другую колбу вносят 150 г едкого натра и 150 мл дистиллированной воды. Полученный раствор вливают в мерную колбу с раствором виннокислого калия-натрия и доводят объем дистиллированной водой до метки, а затем фильтруют в сухой сосуд.

Раствор 3. Этот раствор готовят одним из двух способов:

1. В мерную колбу объемом 1000 мл вносят 50 г безводной окисной сернокислой соли железа, приливают 300 мл дистиллированной воды и 113 мл концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают, фильтруют в мерную колбу объемом 1000 мл. Объем доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовленный раствор проверяют на отсутствие в нем закисной соли железа. Для этого к отдельной порции раствора добавляют несколько капель 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, после чего сразу появляется слабо-розовая окраска. Если этого нет, то к раствору прибавляют столько марганцовокислого калия, чтобы перемена цвета стала заметной. Только тогда можно использовать этот раствор.

2. В мерную колбу объемом 1000 мл вносят 100 г железоаммонийных квасцов и приливают 700 мл дистиллированной воды и 140 мл концентрированной серной кислоты. Объем до метки доводят дистиллированной водой.

Полученный результат после оттитровывания 0,04 н. раствором марганцовокислого калия пересчитывают в медное число (C_{Cu}) по следующей формуле:

$$C_{Cu} = \frac{V \times 0,00254 \times 100 \times 100}{g \times (100 - W)}$$

где V – объем 0,04 н. раствора марганцовокислого калия, израсходованного на титрование, мл; количество меди, соответствующее 1 мл 0,04 н. раствора марганцовокислого калия, г;

g – навеска целлюлозы, г;

W – влажность целлюлозы, %.

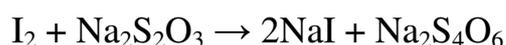
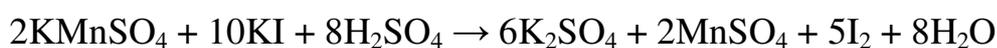
За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений с допускаемыми отклонениями и следующими расхождениями между определениями: при показателе до 1 г округление доходит до 0,01 г и допускаются отклонения между параллельными определениями до 0,03 г; при показателе свыше 1 округляют до 0,1 г и допускаются расхождения между параллельными определениями до 0,2 г.

Вопросы к лабораторной работе

1. Механизм разрушения углеводов при сульфитной варке целлюлозы.
2. Механизм разрушения целлюлозы при сульфатной варке целлюлозы.

Лабораторная работа 13. Определение степени делигнификации технических целлюлоз

Жесткость целлюлозы по перманганатному числу – это показатель качества, зависящий от содержания остаточного лигнина и определяемый по расходу раствора перманганата калия концентрацией (1/5 KMnO_4) 0,1 моль/дм³ на окисление лигнина в 1 г абсолютно сухой целлюлозы в условиях, установленных стандартом и предусматривающих 50%-ное поглощение перманганата калия (за рубежом этот показатель называют числом Каппа). Расход раствора перманганата калия определяют иодометрическим методом:



Для образцов целлюлозы с разным содержанием лигнина, чтобы поддерживать (50±20)%-ное поглощение перманганата калия в конце реакции, подбирают массу навески целлюлозы в пределах от 0,1 до 10 г. Если известно приблизительное содержание лигнина в целлюлозе и если на реакцию задается 100 см³ раствора перманганата калия концентрацией (1/5 KMnO_4) 0,1 моль/дм³, то навеску можно найти по табл. 2.

Таблица 2. Навеска абсолютно сухой целлюлозы при известном содержании лигнина

| Поглощение KMnO_4 , % | Массовая доля лигнина Класона, % | m при увеличении массовой доли лигнина на 1, 2, 3, ... % | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|--|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 30 | 0 | - | 4,70 | 2,35 | 1,55 | 1,15 | 0,92 | 0,76 | 0,65 | 0,57 | 0,50 |
| 50 | | - | 8,10 | 4,10 | 2,67 | 2,00 | 1,60 | 1,34 | 1,14 | 0,99 | 0,88 |
| 70 | | - | 12,50 | 6,20 | 4,10 | 3,05 | 2,45 | 2,00 | 1,73 | 1,50 | 1,34 |
| 30 | 10 | 0,45 | 0,41 | 0,37 | 0,35 | 0,32 | 0,30 | 0,28 | 0,26 | 0,25 | 0,24 |
| 50 | | 0,79 | 0,71 | 0,65 | 0,60 | 0,56 | 0,50 | 0,49 | 0,46 | 0,43 | 0,41 |
| 70 | | 1,20 | 1,09 | 0,99 | 0,92 | 0,85 | 0,79 | 0,74 | 0,70 | 0,66 | 0,62 |
| 30 | 20 | 0,22 | 0,21 | 0,20 | - | - | - | - | - | - | - |
| 50 | | 0,39 | 0,37 | 0,35 | - | - | - | - | - | - | - |
| 70 | | 0,39 | 0,56 | 0,53 | - | - | - | - | - | - | - |

Таблица 3. Фактор пересчета G

| Поглощение перманганата калия, % | G при увеличении поглощения КМпО4 на 1, 2, 3, ... % | | | | | | | | | |
|--|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 10 | 5,69 | 5,13 | 4,67 | 4,29 | 3,96 | 3,67 | 3,42 | 3,21 | 3,01 | 2,84 |
| 20 | 2,69 | 2,55 | 2,43 | 2,31 | 2,21 | 2,11 | 2,03 | 1,95 | 1,87 | 1,80 |
| 30 | 1,74 | 1,68 | 1,62 | 1,57 | 1,52 | 1,47 | 1,43 | 1,39 | 1,35 | 1,31 |
| 40 | 1,27 | 1,24 | 1,21 | 1,18 | 1,15 | 1,12 | 1,09 | 1,07 | 1,05 | 1,02 |
| 50 | 1,00 | 0,98 | 0,96 | 0,94 | 0,92 | 0,90 | 0,89 | 0,87 | 0,85 | 0,84 |
| 60 | 0,82 | 0,81 | 0,79 | 0,78 | 0,77 | 0,75 | 0,74 | 0,73 | 0,72 | 0,71 |
| 70 | 0,70 | 0,69 | 0,68 | 0,67 | 0,66 | 0,65 | 0,64 | 0,63 | 0,62 | 0,61 |

В случае, когда содержание лигнина неизвестно, проводят предварительное определение расхода раствора перманганата калия в соответствии с изложенной ниже методикой анализа. Если он выходит за пределы 30...70%, но находится в интервале 10...80%, массу навески можно рассчитать по формуле:

$$m_{50} = m_x G$$

где m_{50} – масса абсолютно сухой целлюлозы для 50%-ного поглощения перманганата калия, г;

m_x – масса абсолютно сухой целлюлозы при x %-ном (предварительно определенном) поглощении перманганата калия, г;

G – фактор пересчета (табл. 3).

Метод числа Каппа. По табл. 1 и 2 находят или рассчитывают по формуле, указанной выше, массу навески целлюлозы. Ее взвешивают и разбивают в гидроразбивателе с 500 см³ дистиллированной воды до исчезновения комков (узелков), не допуская разрезания волокон. Полученную однородную массу переносят в реакционный стакан вместимостью 1,5–2 дм³, тщательно смывая туда же волокна со стенок сосуда водой (295 см³). Стакан помещают в термостат с температурой (25±0,1)°С и смесь перемешивают мешалкой регулируя частоту вращения таким образом, чтобы получить вихревую воронку в растворе диа-

метром приблизительно 2,5 см. В стакан вместимостью 250 см³ пипеткой вносят 100 см³ раствора перманганата калия концентрацией (1/5 KMnO₄) 0,1 моль/дм³ и 100 см³ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H₂SO₄) 4 моль/дм³. Смесь нагревают до температуры (25±0,1)°С и быстро вливают в реакционный стакан. Ополаскивают стакан из-под смеси 5 см³ воды, которую также вливают в реакционный стакан. Общий объем жидкости в стакане должен быть 1 дм³. Одновременно с приливанием смеси в реакционный стакан включают секундомер и точно через 10 мин от начала реакции добавляют мерным цилиндром 20 см³ раствора иодида калия концентрацией 1 моль/дм³. Выделившийся свободный иод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,2 моль/дм³ до соломенного цвета, затем добавляют 5...10 капель 0,2%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания смеси. Параллельно титруют контрольную пробу, которую составляют в том же соотношении реагентов, что и при рабочем определении, но без целлюлозы.

Жесткость целлюлозы по перманганатному числу (число Каппа) рассчитывают по формуле:

$$Ж = \frac{v \times f}{m}$$

где v – расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм³, см³;

m – масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г;

f – поправочный коэффициент на 50%-ное поглощение перманганата калия (табл. 4.)

Таблица 4. Значение поправочного коэффициента f

| Расход раствора перманганата. V , см ³ | f при увеличении поглощения перманганата на 1, 2, 3 ... см ³ | | | | | | | | | |
|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 30 | 0,958 | 0,960 | 0,962 | 0,964 | 0,966 | 0,968 | 0,970 | 0,973 | 0,975 | 0,977 |
| 40 | 0,979 | 0,981 | 0,983 | 0,985 | 0,987 | 0,989 | 0,991 | 0,994 | 0,996 | 0,998 |
| 50 | 1,000 | 1,002 | 1,004 | 1,006 | 1,009 | 1,011 | 1,013 | 1,015 | 1,017 | 1,019 |
| 60 | 1,022 | 1,024 | 1,026 | 1,028 | 1,030 | 1,033 | 1,035 | 1,037 | 1,039 | 1,042 |
| 70 | 1,044 | | | | | | | | | |

Расход перманганата определяют по результатам титрования, пользуясь формулой:

$$v = \frac{b - a \times c}{0,1}$$

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

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

c – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³.

Вопросы к лабораторной работе

1. Классификация технических целлюлоз.
2. Влияние содержания остаточного лигнина на свойства ВПФ.

Лабораторная работа 14. Определение щелочности и кислотности целлюлоз, полученных разными методами

Методика и порядок выполнения работы. Для получения водной вытяжки целлюлозы, бумаги или картона в зависимости от их назначения, применяют холодное или горячее экстрагирование. Водную вытяжку приготавливают непосредственно перед измерением рН.

Проведение холодного экстрагирования. Массу целлюлозы около 2 г воздушно-сухой пробы, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, помещают в полиэтиленовую посуду или в колбу со шлифом. Пробу заливают 100 см³ прокипяченной в течение 5 мин и охлажденной до 20–25°С водой, имеющей рН в пределах 5,9–7,2. Посуду из полиэтилена закрывают герметичной крышкой, а колбу – притертой пробкой и оставляют стоять в течение 1 ч при температуре

20–25°C, встряхивая через каждые 10–15 мин. Приготавливают две пробы экстракта.

Проведение горячего экстрагирования. Массу около 2 г воздушно-сухой пробы, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, помещают в полиэтиленовую посуду или в колбу из стекла. Пробу заливают 100 см³ прокипяченной в течение 5 мин горячей водой. Посуду из полиэтилена закрывают герметичной крышкой, а колбу из стекла типа – резиновой пробкой с воздушным холодильником. Помещают в кипящую водяную баню или термостат с температурой 98±2°C на 1 ч, встряхивая через каждые 10–15 мин. Допускается нагревать колбу из стекла на песочной бане. По истечении указанного времени экстрагирования, содержимое колбы или полиэтиленовой посуды охлаждают холодной водой до 20–25°C, закрыв колбу из стекла резиновой пробкой с поглотительной трубкой, а полиэтиленовую посуду не открывая крышку. Приготавливают две пробы экстракта. При испытании электротехнических видов бумаги и картона берут 2 или 5 г воздушно-сухой пробы и наливают 100 см³ свежeproкипяченной дистиллированной воды. Приготавливают три пробы экстракта.

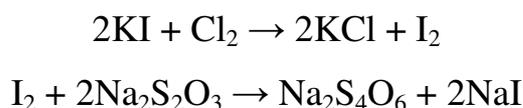
Перед началом испытания рН-метр градуируют с помощью двух буферных растворов, выбранных так, чтобы значения рН водной вытяжки испытуемой пробы входило в интервал значения рН этих растворов. Температура применяемых буферных растворов должна быть 20–25°C. Отклонение при измерении буферных растворов должно быть в пределах ±0,1 рН. Терморегулятор рН-метра должен быть установлен на температуру буферного раствора. Электроды и сосуд перед каждым определением величины рН ополаскивают небольшим количеством экстракта, который не возвращается к общему количеству водной вытяжки. Перед определением величины рН необходимо проконтролировать, чтобы температура экстракта была 20–25°C. Погрузить электроды в экстракт и определить величину рН водной вытяжки на рН-метре. Значение рН отсчитывают после стабилизации индикатора не менее, чем через 30 с после погружения электродов в экстракт и записывают значение рН с точностью до 0,05 рН. Водная вытяжка перед испытанием не должна фильтроваться.

Вопросы к лабораторной работе

1. Кислые способы получения целлюлозы.
2. Щелочные способы получения целлюлозы.

Лабораторная работа 15. Анализ реагентов, применяемых для отбели ВПФ

Методика и порядок выполнения работы. Анализ хлорной воды. Хлорная вода характеризуется содержанием так называемого активного хлора, т.е. хлора, участвующего в реакции хлорирования и окисления и который может выделять из йодистого калия йод. При определении активного хлора происходят следующие реакции:



В колбу для титрования приливают примерно 10 мл 10 %-ного раствора йодистого калия и около 5 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты. После этого в колбу со смесью пипеткой приливают 5 мл хлорной воды, отобранной из бутылки с помощью резиновой груши. Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором гипосульфита до пожелтения, затем добавляют 1–2 мл крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания.

Содержание активного хлора в растворе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{V \times K \times T \times 1000}{5}$$

где X – содержание активного хлора, г/л;

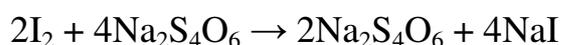
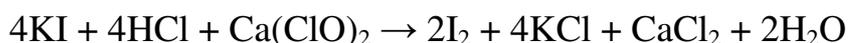
V – расход гипосульфита на титрование, мл;

K – нормальность гипосульфита;

T – титр 1 н. раствора хлора, равен 0,0355.

Анализ раствора гипохлорита. Отбирают пипеткой 20 мл отстоявшегося раствора гипохлорита, помещают в мерную колбу на 250 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования помещают 10 мл 10 %-ного раствора йодистого калия (KI) и 10 мл 0,5 н. соляной кислоты (HCl). Затем отбирают пипеткой 25 мл разбавленного раствора гипохлорита и по каплям при одновременном размешивании содержимого колбы вливают в приготовленную смесь. Выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором гипосульфита сначала до желтого окрашивания, а затем, после добавления 1...2 мл индикатора (крахмала), до обесцвечивания. Реакции протекают по уравнениям:



Содержание активного хлора рассчитывают по формуле:

$$X = V \times K \times T \frac{250 \times 1000}{25 \times 20}$$

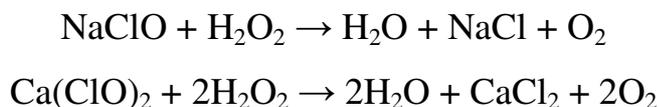
где X – содержание активного хлора, г/л;

V – расход гипосульфита на титрование, мл;

K – нормальность раствора гипосульфита;

T – титр 1 н. раствора хлора, равен 0,0355.

Определение свободной щелочи в гипохлорите основано на предварительном разложении его по уравнениям:



с последующей нейтрализацией NaOH или Ca(OH)₂ в присутствии фенолфталеина 0,1 н. соляной кислотой.

Для анализа берут 25 мл разбавленного раствора гипохлорита, обрабатывают 3 %-ным раствором перекиси водорода (предварительно нейтрализованным в присутствии метилоранжа) до тех пор, пока испытуемый раствор перестанет давать синее окрашивание с йодикрахмальной бумажкой. Для проверки разложения гипохлорита каплю испытуемого раствора наносят стеклянной палочкой на индикаторную бумажку. После этого раствор нагревают до кипения и кипятят 3...5 мин для удаления кислорода и избытка перекиси водорода. Раствор охлаждают и титруют в присутствии фенолфталеина 0,1 н. раствором соляной кислоты (НС1) до обесцвечивания.

Содержание щелочи рассчитывают по формуле:

$$X = V \times K \times T \frac{250 \times 1000}{25 \times 20}$$

где X – содержание NaOH или CaO, г/л

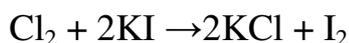
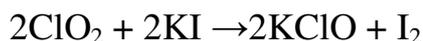
V – расход кислоты на титрование, мл

K – нормальность кислоты

T – титр 1 н. раствора щелочи, для NaOH равен 0,04; для CaO равен 0,028.

Определение концентрации раствора двуокиси хлора. В коническую колбу наливают 50 мл дистиллированной воды, около 25 мл 10 %-ного раствора

йодистого калия, затем добавляют 1 мл раствора двуокиси хлора, который отбирают пипеткой с помощью резиновой груши. При выпуске раствора из пипетки кончик ее должен быть погружен в жидкость в колбе. Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до обесцвечивания, заметив количество раствора, пошедшего на титрование гипосульфита (*A*). При этом происходят следующие реакции:



Далее в колбу добавляют примерно 25 мл 1 н. серной кислоты и продолжают титровать гипосульфитом до обесцвечивания в присутствии крахмала (*B*). В кислой среде протекает следующая реакция:



Содержание двуокиси хлора в растворе рассчитывают по формуле:

$$X = (B - A) \times K \times T \times 1000$$

где X – содержание в растворе ClO_2 , г/л;

A и B – расходы гипосульфита на титрование, соответственно исходного раствора и в кислой среде, мл;

K – нормальность раствора гипосульфита;

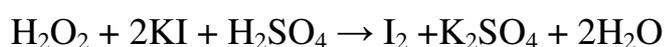
T – титр 1 н. раствора ClO_2 , равен 0,0169.

Содержание хлора в растворе двуокиси хлора рассчитывают по формуле:

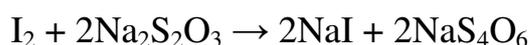
$$X = [B - (B - A)1,25]K \times T \times 1000$$

где X – содержание активного хлора, г/л;
 K – нормальность гипосульфита;
 T – титр раствора хлора, равный 0,0355.

Определение концентрации перекиси водорода (H₂O₂). Анализ может быть осуществлен двумя методами. Один метод основан на способности перекиси водорода в кислой среде выделять йод из раствора йодистого калия:



Выделившийся йод оттитровывают гипосульфитом



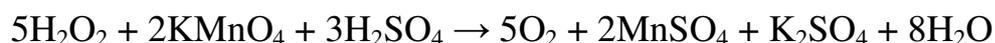
Для анализа берут аналитическую навеску около 2 г перекиси водорода (в предварительно взвешенный стаканчик), помещают в мерную колбу на 250 мл и добавляют дистиллированную воду до метки. В коническую колбу вносят примерно 10 мл 10 %-ного раствора йодистого калия и примерно 30 мл 1 н. серной кислоты, а затем пипеткой берут 10 мл тщательно перемешанного раствора перекиси водорода. Через 5 мин выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования. Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт, в котором вместо раствора перекиси водорода добавляют 10 мл дистиллированной воды.

Содержание в растворе перекиси водорода рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)K \times T \times 250 \times 100}{P \times 10}$$

где X – содержание в растворе перекиси водорода, %;
 V_1 – расход гипосульфита на титрование рабочей пробы, мл
 V_2 – расход гипосульфита на титрование контрольной пробы, мл;
 K – нормальность гипосульфита;
 T – титр 1 н. раствора перекиси водорода, равен 0,017;
 P – навеска перекиси водорода, г.

В другом методе навеску перекиси водорода около 3 г помешают в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают 25 мл полученного раствора, добавляют серную кислоту (1:5) и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия. При титровании первые капли перманганата обесцвечиваются медленно, а затем достаточно быстро. При этом происходит следующая реакция:



Содержание перекиси водорода рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V \times K \times T \times 250 \times 100}{P \times 25}$$

где X – содержание в растворе перекиси водорода, %;
 V – расход раствора перманганата калия на титрование, мл;
 K – нормальность раствора перманганата калия;
 T – титр 1 н. раствора перекиси водорода, равен 0,017;
 P – навеска перекиси водорода, г.

Вопросы к лабораторной работе

1. Хлорсодержащие реагенты для отбеливания целлюлозы.
2. Отбеливание без применения хлорсодержащих реагентов.

Лабораторная работа 16. Определение содержания α -целлюлозы в технической целлюлозе

Методика и порядок выполнения работы. α -целлюлоза – это та часть целлюлозы, которая устойчива к действию крепких (до 18%) щелочей при температуре 20°C. Согласно этому стандарту, навеску целлюлозы около 3 г воздушно сухого волокна (влажность целлюлозы определяют отдельной пробой) взвешивают с точностью до 0,0002 г, обрабатывают 15-кратным количеством 17,5%-ной NaOH при температуре 20±2°C в течение 45 мин.

Навеску помещают в стакан объемом 250 мл, заливают 15 мл NaOH, осторожно размешивают целлюлозу стеклянной палочкой с плоским концом в однородную кашу, через 2–3 мин осторожно, в течение 1 мин доливают остаточное количество NaOH, избегая сильного перемешивания и перетирания целлюлозы. Стакан со смесью закрывают часовым стеклом и помещают в термостат с требуемой температурой на все время мерсеризации (45 мин, включая время заливки щелочью).

По окончании процесса в стакан приливают 45 мл дистиллированной воды с температурой 20±0,2°C. Массу осторожно перемешивают в течение 1–2 мин и переносят в фарфоровую воронку с фильтрующим дном, распределяют равномерно по всей фильтрующей поверхности и слегка отсасывают с помощью водоструйного насоса. Во избежание потерь волокна фильтрат 2 раза пропускают через слой волокна на воронке. Затем волокно промывают 95%-ным раствором щелочи по 25 мл в три приема с температурой щелочи 20,0±0,02°C при слабом вакууме. Следующую порцию щелочи приливают лишь при полном отсосе предыдущей порции. Продолжительность промывки щелочью должна быть 2–3 мин. Затем волокно промывают отдельными порциями дистиллированной водой с принудительным отсосом при температуре 18–20°C до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину.

Остаток (α -целлюлозу) сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 100–105°C в течение 6–7 ч в стаканчике для взвешивания при

открытой крышке (стакан с крышкой предварительно высушен до постоянной массы).

Если для сушки применяют лампу инфракрасного излучения, то сушка длится 40 мин. По окончании сушки стаканчик закрывают, переносят в эксикатор и взвешивают.

$$\alpha = \frac{(g_1 - g_2) \times 100}{g \times (100 - W)} \times 100$$

где g_1 – масса стаканчика с высушенной α -целлюлозой, г;

g_2 – масса пустого стаканчика, г;

g – масса навески воздушно сухой целлюлозы, г;

W – влажность целлюлозы, %.

Вопросы к лабораторной работе

1. Фракции технической целлюлозы.
2. Свойства целлюлозы для химической целлюлозы.

Лабораторная работа 17. Отбелка целлюлозы гипохлоритом натрия

Методика и порядок выполнения работы. Количество хлора, необходимое на отбелку целлюлозы, определяют по табл. 5, в которой указан расход хлора в % к массе волокна в зависимости от содержания лигнина в целлюлозе и ее белимости. Зная жесткость по перманганатному числу и количество отбеливаемой целлюлозы, схему отбелки и условия для отдельных ступеней (задание студент получает у руководителя лабораторного практикума), производят необходимые расчеты.

Таблица 5. Примерный расход хлора на отбелку целлюлозы

| Перманганатное число | Лигнин, % | Расход хлора, % | |
|-------------------------|-----------|----------------------|----------------------|
| | | Целлюлоза сульфитная | Целлюлоза сульфатная |
| 20 | 0,6 | 1,2 | 1,4 |
| 28 | 1,0 | 1,9 | 2,1 |
| 37 | 1,1 | 2,2 | 2,3 |
| 46 | 1,2 | 2,5 | 2,6 |
| 51 | 1,4 | 2,8 | 2,9 |
| 66 | 1,7 | 3,2 | 3,4 |
| 73 | 2,0 | 3,8 | 4,7 |
| 83 | 2,4 | 4,6 | 5,5 |
| 93 | 3,2 | 6,2 | 9,0 |
| 96 | 3,6 | 7,0 | 10,6 |
| 101 | 4,0 | 7,8 | 12,1 |
| 109 | 4,4 | 8,7 | 13,5 |
| 113 | 4,8 | 9,5 | 14,3 |
| 121 | 5,2 | 10,3 | 15,0 |
| 130 | 5,6 | 11,1 | 15,4 |

Отбелка целлюлозы проводится в фарфоровом стакане емкостью 1000 или 2000 см³. В фарфоровый стакан помещают навеску целлюлозы, рассчитанное количество воды и, энергично перемешивая, нагревают на водяной бане до заданной температуры 38...39°C, после чего приливают раствор гипохлорита. Перемешивание и контроль температуры осуществляют в течение всей отбелки. Через 5 мин после заливки гипохлорита отбирают 1-ю пробу раствора из стакана, а затем с интервалами 10 мин 2 и 3 пробы. Для отбора пробы используют фарфоровый тигель с перфорированным дном (тигель Гуча), который вставляют в массу. Пипеткой из тигля отбирают 1 см³ жидкости, которую оттитровывают раствором Na₂S₂O₃ с концентрацией 0,1 моль/дм³ по методике анализа раствора гипохлорита. После того как на титрование будет расходоваться меньше 0,5 см³ раствора тиосульфата с концентрацией 0,1 моль/дм³, титрование проводят раствором Na₂S₂O₃ с концентрацией 0,01 моль/дм³. В этом

случае вносят коррективы в формулу для определения концентрации гипохлорита в исходном растворе, после чего она принимает вид:

$$C_{\Gamma}^1 = a \times 0,00035 \times 1000, \text{ г/дм}^3$$

Определяют содержание гипохлорита в отбельной ванне (стакане) по формуле:

$$\Gamma_1 = \frac{C_{\Gamma}^1 \times V}{1000}, \text{ г}$$

где C_{Γ}^1 – концентрация гипохлорита в отбельной ванне, г/дм³ ;

V – объем жидкости в отбельной ванне, см³ .

Далее подсчитывают количество оставшегося хлора в отбельной ванне по формуле в первой точке в % от исходного количества гипохлорита на отбелку:

$$\frac{\Gamma_1 \times 100}{P_{Cl}}$$

Затем определяют Γ_2 , Γ_3 и т.д. При необходимости контролируют рН отбельной ванны с помощью рН метра или кислотно-щелочной многоцветной индикаторной бумаги. Результаты анализов и вычислений записываются в отчет отбелки.

По табличным данным строятся графики расхода хлора в процессе отбелки, а также изменения рН (в случае контроля его при отбелке). На оси абсцисс откладывается время, на оси ординат – остаточный хлор в ванне и величина рН. Процесс отбелки заканчивается, когда израсходовано не менее 95% заданного на отбелку хлора. Целлюлозу тщательно промывают на полотняном фильтре, который уложен на отсасывающей воронке. Далее целлюлозу отжимают и взвешивают: 5...10 г целлюлозы высушивают на горке до постоянной массы и определяют выход беленой целлюлозы:

$$\frac{C_6 \times 100}{C}$$

Затем вычисляют потери волокна при отбелке.

$$C - C_6 = C_x$$
$$\frac{C_x \times 100}{C}, \%$$

Расход хлора в % к небеленой целлюлозе вычисляется аналогично.

Вопросы к лабораторной работе

1. Схема многоступенчатой отбелки с использованием гипохлоритов.
2. Задачи отбелки ВПФ.

Лабораторная работа 18. Определение степени полимеризации технической целлюлозы

Степень полимеризации целлюлозы определяется числом глюкозидных остатков ($C_6H_{10}O_5$) в молекуле целлюлозы.

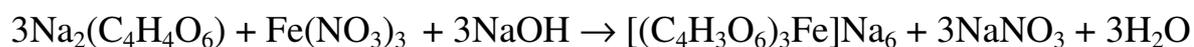
Степень полимеризации целлюлозы (n) равна молекулярной массе целлюлозы (M), деленной на молекулярную массу элементарного звена (глюкозидного остатка):

$$n = \frac{M}{162}$$

Степень полимеризации целлюлозы влияет на механическую прочность целлюлозы и вырабатываемой из нее бумаги, на отношение целлюлозы к размолу. Чем длиннее цепи целлюлозы, тем она прочнее и меньше подвергается расщеплению при размолу и-, следовательно, получается более пухлая, рыхлая бумага.

Одним из растворителей для целлюлозы является раствор железовинно-натриевого комплекса (ЖВНК). Растворы целлюлозы в этом комплексе практически нечувствительны к кислороду, стабильны и прозрачны. При определенном составе раствор комплекса способен растворять целлюлозу с очень высокой степенью полимеризации. Обычно древесная целлюлоза растворяется в нем за 30...60 минут.

Основным компонентом раствора является комплексная соль тритартрато феррат (III) натрия $[(C_4H_3O_6)_3Fe]Na_6$, получаемая при реакции между тартратом натрия, нитратом железа (III) и гидроксидом натрия:



Приготовление раствора железовиннонатриевого комплекса. Раствор ЖВНК готовят в течение 1 часа следующим образом. В стеклянную емкость объемом около 1,5 л, обёрнутую черной материей, помещают 207,09 г $Na_2(C_4H_4O_6) \cdot 2H_2O$ и добавляют 500 мл воды. Слянку закрывают корковой пробкой с тремя отверстиями – для мешалки, воронки и термометра, помещают в открытую водяную баню и закрепляют в штативе. Через отверстие в крышке вводят мешалку и при энергичном перемешивании растворяют тартрат натрия. По окончании растворения в емкость всыпают 121,21 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и продолжают интенсивное перемешивание до полного растворения нитрата железа (III).

Затем в водяную баню, в которой установлена склянка, заливают ледяную воду и охлаждают содержимое до 17...18°C. По достижении этой температуры, в раствор через воронку заливают небольшими порциями охлажденный раствор гидроксида натрия (96 г NaOH растворяют в 150 мл дистиллированной воды, после растворения объем раствора доводят до 200 мл), следя за тем, чтобы температура в результате происходящей экзотермической реакции не поднялась выше 17...18 °C.

По окончании добавления гидроксида натрия раствор становится не светочувствительным. Он должен быть прозрачным и иметь темно-зеленую окраску. Раствор переливают в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют для стабилизации 5 г тартрата натрия, доводят объем до 1 л и быстро встряхивают колбу, чтобы на поверхности раздела не произошло гидролиза соли.

Приготовленный раствор оставляют стоять на сутки в темноте и затем фильтруют через стеклянный фильтр № 2. После этого раствор готов к употреблению. Раствор ЖВНК при соблюдении условий приготовления всегда имеет один и тот же состав и одинаковую растворяющую способность. Поэтому проводить анализ раствора не требуется.

Методика анализа. Для растворения целлюлозы применяют стеклянную баночку-пробирку емкостью 45...50 мл с притертой пробкой, имеющей капиллярный канал диаметром около 1 мм. Пробирка снабжена крючками для крепления резинового колпачка, который удерживает пробку, а также препятствует выходу жидкости через капилляр. В пробирку для улучшения перемешивания помещают стеклянные шарики.

Концентрацию раствора целлюлозы выбирают в зависимости от предполагаемой степени полимеризации: от 0,1 г/л при степени полимеризации ~2500 до 1,0 г/л при степени полимеризации ~250. Для технических древесных целлюлоз со степенью полимеризации 800...1000 обычно применяют концентрацию 0,4 г/л, что при объеме раствора 40 мл соответствует навеске 0,0160 г.

Навеску целлюлозы помещают в пробирку и заливают 40 мл раствора ЖВНК. Затем в пробирку насыпают стеклянные шарики с таким расчетом, чтобы уровень жидкости после закрытия пробкой оказался в пределах капилляра. Пробирку закрывают пробкой, надевают на пробирку резиновый колпачок и закрепляют пробирку в аппарате для встряхивания.

После полного растворения целлюлозы, на что требуется от 30 минут до 5...6 часов в зависимости от типа целлюлозы и ее степени полимеризации, определяют вязкость раствора. Для этой цели используют вискозиметр с диаметром капилляра 9,6 мм, имеющий водяную рубашку, соединенную с термоста-

том. Раствор с помощью резиновой груши набирают в пипетку вискозиметра и выдерживают 3...3,5 минуты, чтобы температура раствора выровнялась и достигла 20°C, затем измеряют время истечения раствора между двумя метками вискозиметра τ . Измерение повторяют 4...5 раз, каждый раз выдерживая раствор в вискозиметре для выравнивания температуры. Определяют также время истечения чистого растворителя τ_0 .

На основании полученных данных рассчитывают по формуле характеристическую вязкость.

$$[\eta] = \frac{\eta_{уд} - K_1 \eta_{уд}}{1 + K_2 \eta_{уд}},$$

где c – концентрация раствора целлюлозы, г/л;

K_1 и K_2 – константы; $K_1 = 0,25$; $K_2 = 0,1$.

$$\eta_{уд} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1, \quad n = \frac{[\eta]}{K_m},$$

Степень полимеризации целлюлозы вычисляют по формуле

где $K_m = 8,14 \cdot 10^{-4}$.

Вопросы к лабораторной работе

1. Влияние степени полимеризации на свойства технической целлюлозы.
2. Сравнить степень полимеризации природной и технической целлюлозы, дать пояснение.

Список рекомендованной литературы

1. Овдейчук В.П. Лабораторный практикум по технологическому контролю целлюлозно-бумажного производства. – М.: Лесная промышленность, 1979 – 232 с.
2. Примаков С.Ф., Миловзоров В.П., Кухникова М.С., Царенко И.М. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству. – М.: Лесная промышленность, 1980 – 168 с.
3. Иванов С.Н. Технология бумаги. – М.: Школа бумаги, 2006. – С. 696.
4. Фляте Д.М. Свойства бумаги: Учебное пособие. – СПб.: Лань, 2012 – 384 с.
5. Фляте Д.М. Свойства бумаги // М.: Лесная промышленность, 1986. – 680 с.
6. Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток, тканей и органов древесных растений. В двух томах. Том I. – М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2015. – 480 С.