Министерство образования и науки Российской Федерации

Сыктывкарский лесной институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова»

Кафедра целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии

ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методический комплекс по дисциплине
для подготовки дипломированного специалиста по направлению
240000 «Химическая и биотехнологии»
специальности 240406 «Технология химической переработки древесины»
всех форм обучения

Самостоятельное учебное электронное издание

СЫКТЫВКАР 2012

УДК 630.86
ББК 35.76
Х46

Рекомендован к изданию в электронном виде кафедрой целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии Сыктывкарского лесного института

Утвержден к изданию в электронном виде советом технологического факультета Сыктывкарского лесного института

Составитель:
доктор химических наук, профессор **В. А. Демин**

Отв. редактор:
доктор химических наук, профессор **В. А. Демин**

Х46 **Химия древесины и синтетических полимеров** [Электронный ресурс] : учеб.-метод. комплекс по дисциплине для студ. спец. 240406 «Технология химической переработки древесины» всех форм обучения : самост. учеб. электрон. изд. / Сыкт. лесн. ин-т ; сост.: В. А. Демин. – Электрон. дан. – Сыктывкар : СЛИ, 2012. – Режим доступа: http://lib.sfi.komi.com. – Загл. с экрана.

В издании помещены материалы для освоения дисциплины «Химия древесины и синтетических полимеров». Приведены рабочая программа курса, методические указания по различным видам работ, библиографический список.

УДК 630.86
ББК 35.76

Самостоятельное учебное электронное издание

Составитель: **Демин** Валерий Анатольевич

ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Электронный формат – pdf. Объем 2,4 уч.-изд. л.
Сыктывкарский лесной институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова» (СЛИ),
167982, г. Сыктывкар, ул. Ленина, 39, institut@sfi.komi.com, www.sli.komi.com

Редакционно-издательский отдел СЛИ

© СЛИ, 2012
©Демин В. А., составление, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ	4
ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ	5
СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ	6
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО САМОСТОЯТЕЛЬНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ	12
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО КОНТРОЛЮ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ	20
СБОРНИК ОПИСАНИЙ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	27
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	53

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

по дисциплине «ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ»

для подготовки дипломированного специалиста по направлению
240000 «Химическая и биотехнологии»
специальности 240406 «Технология химической переработки древесины»

Обязательная

Форма обучения	**Очная**	**Заочная**
Всего часов	369	369
Всего аудиторных часов	184	46
Лекции	100	26
Лабораторные	84	20
Самостоятельная работа	185	323
Курсовая работа	6 семестр	5 курс
Экзамен	6, 7 семестр	4, 5, 6 курс

1. Цель и задачи дисциплины, ее место в учебном процессе

1. 1 Цель преподавания дисциплины

Древесина – сложный комплекс, как в биологическом, так и химическом отношении. Теоретической основой технологии химической переработки древесины и целлюлозно-бумажного производства является химия древесины и целлюлозы. Основные компоненты древесины, углеводы и лигнин, относятся к высокомолекулярным соединениям. Целью преподавания дисциплины «Химии древесины и синтетических полимеров» рассмотрение общих закономерностей, характерных для высокомолекулярных соединений, чтобы были понятны свойства древесины и ее компонентов; изучение химических превращений компонентов древесины.

Химия древесины – наука, изучающая строение и химические свойства веществ, входящих в состав древесины, на основе общих закономерностей химии и физики высокомолекулярных соединений; методы выделения этих веществ из древесины в чистом виде; химическую сущность технологических процессов химической переработки древесины и ее отдельных компонентов с целью разумного управления этими процессами. Первая часть изучаемого курса посвящена основам химии высокомолекулярных соединений, вторя химии - древесины и целлюлозы.

1. 2 Задачи изучения дисциплины

В результате изучения курса должен знать:

- основные понятия о полимерном состоянии вещества;
- синтетические полимеры, химизм их образования и взаимопревращений;
- отдельные представители классов полимеров, их получение, свойства и применение в химической технологии древесины и древесных материалов;
- химический состав древесины, классификация компонентов древесины;
- макро- и микроскопическое строение древесины, строение и состав клеточной стенки;
- химическое строение целлюлозы;
- понятие о лигнине и его структурных единицах;
  превращение лигнина в процессах химической переработки древесины, понятие о варочных процессах, физические и химические изменения древесного вещества при гидротермических и термических воздействиях.

1. 3 Перечень дисциплин и тем, усвоение которых студентами необходимо для изучения данной дисциплины

Для полноценного усвоения учебного материала по «Химии древесины и синтетических полимеров» студентам необходимо иметь прочные знания по органической химии, физической и коллоидной химии.

1. 4 Нормы Государственного стандарта 2000 года

Трудоемкость по стандарту: всего часов 369, аудиторных 184 (из них лекции 100 и лабораторные 84), самостоятельная работа 185. Требования к обязательному минимуму содержания основной образовательной программы по направлению подготовки дипломированного специалиста 240406 Технология химической переработки древесины: основные понятия о полимерном строение вещества; классификация и классы высокомолекулярных соединений; синтетические полимеры, химизм их образования и взаимопревращений, отдельные представители классов полимеров, их получение, свойства и применение в химической технологии древесины и древесных материалов; химический состав древесины, классификация компонентов, структурные компоненты древесины; структурные компоненты древесины; макро- и микроскопическое строение древесины, строение и состав клеточной стенки; химическое строение целлюлозы; надмолекулярная структура и полиморфные модификации целлюлозы; определение целлюлозы и методы их получения; гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды, методы их выделения и исследования; понятие о лигнине и его структурных единицах, методы выделения препаратов лигнина, функциональные группы лигнина, связь лигнина с полисахаридами; особенности химических реакций лигнина как полимера, реакций функциональных групп и бензольного кольца, конкурирующие реакции деструкции и конденсации, температурные переходы лигнина и препаратов лигнина, превращение лигнина в процессах химической переработки древесины, понятие о варочных процессах, физические и химические изменения древесного вещества при гидротермических и термических воздействиях.

2. Содержание дисциплины

3. 1 Наименование тем, их содержание, объем в часах лекционных занятий

Часть 1

Введение

Основные понятия о полимерном состояния вещества. Классификация и классы высокомолекулярных полимеров (4 часа)

Полидисперсность, молекулярно-массовое распределение, молекулярные массы различного усреднения. Полимерное состояние как особое состояние вещества (2 часа)

Радикальная полимеризация

Синтетические полимеры, химизм их образования при радикальной полимеризации. Инициирование (химическое и физическое) радикальной полимеризации (часа)2

Механизм радикальной полимеризации. Ингибиторы. Гель-эффект (2часа)

Способы проведения радикальной полимеризации. Кинетика радикальной полимеризации (2 часа)

Ионная полимеризация

Синтетические полимеры, химизм их образования и взаимопревращений при ионной полимеризации. Активные центры при ионной полимеризации (4часа)

Катионная и анионная полимеризация, их механизм. «Живые цепи» (2 часа)

Ионно-координационная полимеризация (2 часа)

Полимеризация на катализаторах Циглера-Натта. Стереорегулирование при радикальной и ионной полимеризации.....2
Сополимеризация. Дифференциальное уравнение состава сополимера Майо-Льюиса. «Q-e»-схема.....2
Реакционная способность мономеров в полимеризации.....2
Поликонденсация. Классификация процессов поликонденсации. Кинетика линейной поликонденсации.....2
Химические превращения и свойства полимеров. Конфигурационные эффекты. Эффект соседа. 2
Полимераналогичные превращения. Реакции, приводящие к уменьшению и к увеличению степени полимеризации. Стабилизаторы, антиоксиданты.....2
Растворы высокомолекулярных соединений. Природа растворов высокомолекулярных соединений.....2
Свойства растворов полимеров. Ограниченная растворимость, фракционирование полимеров. 2
Студни. Растворы полиэлектролитов.....2
Структура и физико-механические свойства полимеров.....2
Структура кристаллических и аморфных полимеров.....2
Пластификация полимеров. Механические и электрические свойства полимеров.....2
Отдельные представители классов полимеров, их получение, свойства и применение в химической технологии древесины и древесных материалов 4
Применение формальдигидных, мочевинно-формальдигодных, меламино-формальдегидных смол ЦБП.....2

Всего 50 час

Часть 2

Химический состав древесины различных пород, классификация компонетов (органические и минеральные вещества, полисахариды, лигнин, смолы, жиры, и др.). Структурные компоненты древесины; макро- и микроскопическое строение древесины, строение и состав клеточной стенки, ориентация микрофибрилл и ламелл клеточной стенки древесины. Лигнификация клетки древесины 2
Структурные модификации целлюлозы и кристаллическая ячейка целлюлозы. Конформация глюкопиранозного звена в целлюлозе.....2
Химическое строение целлюлозы. Молекулярная, надмолекулярная структура и полиморфные модификации целлюлозы, внутримолекулярные водородные связи связи целлюлозы. 2
Полисахариды древесины. определение целлюлозы и методы получения. Холоцеллюлоза. Методы выделения холоцеллюлозы.. Методы получения целлюлозы для химической переработки (α-целлюлоза).....2
Гексозаны. Маннаны и их свойства. Галактан, арабогалактан, уроновые кислоты, пектиновые вещества.....2
Взаимосвязь вязкости растворов и молекулярной массы целлюлозы. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Полидисперность целлюлозы.....2
Аддитивные соединения целлюлозы и их роль в химии и технологии промышленности. Взаимодействие целлюлозы со щелочами. Устойчивость к действию щелочей. Набухание и растворение. Изменения надмолекулярной структуры при мерсеризации.....2
Окисление целлюлозы. Избирательность окисления гипохлоритом натрия, периодатом и др.....2

Гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды, методы их выделения и исследования (пентозаны, ксилан, получение ксилита, фурфурола. Гидролиз древесины и целлюлозы разбавленными и концентрированными кислотами. Продукты гидролиза.....2
Методы выделения и исследования гемицеллюлоз…….….2
Три стадии гидролиза целлюлозы разбавленными кислотами. Структура и свойства микрокристаллической целлюлозы. Способы получения. .....…….....2
ИК-спектры целлюлозы. Характеристические полосы поглощения. Химические свойства целлюлозы, влияние химической чистоты и структуры на реакционную способность целлюлозы.....…….....2
Получение сложных эфиров целлюлозы (нитратов, ацетатов и др.). Гомогенные и гетерогенные реакции. Простые эфиры целлюлозы и их получение (бутираты и др.). Требования к целлюлозе для химической переработки.....…….....2
Понятие о лигнине и его структурных единицах**.** Структурная схема строения по Фрейденбергу, химические связи лигнина и свойства. Связь лигнина с полисахаридами.....…….……...2
Роль феноксильных радикалов в биосинтезе лигнина. Структурная неоднородность лигнина. Лигнин как продукт метаболизма высших растений. Биосинтез лигнина (цикл шикимовой кислоты .....…….....2
Функциональные группы лигнина.....…….…...2
Методы выделения препаратов лигнина. .....……..……..…….….....2
Особенности химических реакций лигнина как полимера, реакций функциональных групп и бензольного кольца, конкурирующие реакции деструкции и конденсации……..……2
Превращение лигнина в процессах химической переработки древесины, понятие о варочных процессах, физические и химические изменения древесного вещества при гидротермических и термических воздействиях…….…….…..2
Деструкция лигнина в кислой среде. Ацидолиз, гидролиз, этанолиз, кетоны Гиббера.....…….….....2
Окисление лигнина в процессах отбелки целлюлозы. Реагенты, условия, экологическая опасность применения хлора.....…….....2
Озонолиз лигнина и его применение при отбелке. Деструкция целлюлозы при озонолизе. Окисление лигнина диоксидом хлора (пример реакции окисления модельного соединения - стильбена, механизм окисления).....……...…….....2
Гидротермическое и термические воздействие на древесину…….……2
Пиролиз древесины. Превращения полисахаридов при пиролизе……..….2
Температурные переходы лигнина и препаратов лигнина…….……..2

Итого 50 час

Всего: 100 час

2. 2 Лабораторные занятия, их наименование и объем в часах

Часть I – Химия древесины

№ работы	Название	Время выполнения
1.	Определение влажности древесины высушиванием	4
2.	Определение зольности древесины сжиганием	4
3.	Определение экстрактивных веществ в исходной древесине	6
4.	Выделение и определение холоцеллюлозы (с надук-	

	сусной кислотой)	4
5.	Определение содержания альфа-целлюлозы в древесине	4
6.	Определение целлюлозы азотно-спиртовым методом	6
7.	Определение лигнина с 72 %-ной серной кислотой в модификации Комарова	6
	Всего	**34 часа**

Часть II – Химия целлюлозы

№ работы	Название	Время выполнения
1.	Определение легкогидролизуемых полисахаридов	6
2.	Определение трудногидролизуемых полисахаридов	6
3.	Определение вязкости и степени полимеризации целлюлозы	4
4.	Определение устойчивости целлюлозы к действию щелочей	6
5.	Определение молекулярной неоднородности целлюлозы	6
6.	Определение карбонильных и карбоксильных групп в целлюлозе	4
7.	Карбокиметилирование целлюлозосодержащих растительных материалов суспензионным способом	6
8.	Анализ продуктов карбоксиметилирования	6
9.	Получение натриевых солей сернокислых эфиров целлюлозы	6
	Всего	**50 часов**

Рекомендации по выполнению лабораторных работ представлены в сборнике описаний лабораторных работ.

3. Самостоятельная работа и контроль успеваемости

3.1 Самостоятельная работа и контроль успеваемости для студентов очной формы обучения

Вид самостоятельных работ	Число часов	Вид контроля успеваемости
1. Проработка лекционного материала по конспекту и учебной литературе	50	КР
2. Подготовка к промежуточной аттестации	21	КР, ДЗ
3. Подготовка к лабораторной работе.	42	ОЛР
4.Выполнение курсовой работы	36	Оценка за работу
5. Подготовка к экзамену (5, 6 семестр)	36	Экзамен, экзамен
всего	185	

Текущая успеваемость студентов контролируется опросом по лабораторным работам (ОЛР), контрольными работами (КР), домашними заданиями (ДЗ).

Итоговая успеваемость студентов определяется на экзамене.

3.2 Самостоятельная работа и контроль успеваемости для студентов заочной формы обучения

Вид самостоятельных работ	Число часов	Вид контроля успеваемости
1. Проработка лекционного материала по конспекту и учебной литературе	13	КР
2. Изучение тем самостоятельно	134	КР
3. Подготовка к лабораторной работе	10	ОЛР
4.Выполнение курсовой работы	40	
5. Выполнение контрольной работы	90	
6. Подготовка к экзамену	36	Экзамен, экзамен
всего	323	

3. 3 Распределение часов по темам и видам занятий
Распределение часов по темам и видам занятий по очной форме обучения

№ и наименование темы дисциплины	Объем работы студента, ч.					Форма контроля успеваемости
	Лекции	Практ занятия	Лаб. Работы	Самост. Работа	всего	
Введение	4	-	4	2	10	ОЛР, КР
Радикальная полимеризация	8	-	4	4	16	ОЛР, КР
Ионная полимеризация	38	-	4	10	52	ОЛР, КР
Хим.состав древесины	2	-	8	12	20	ОЛР, КР
Строение древесины	2	-	6	8	16	ОЛР, КР
Структурные модификации целлюлозы	2	-	8	10	20	ФО
Тонкое строение целлюлозы	2	-	-	14	16	ФО
Полисахариды древесины	4	-	8	6	18	ОЛР, ФО
Хим.реакции целлюлозы	6	-	10	7	23	КО, ФО, ОЛР
Гидролиз древесины и целлюлозы	2	-	4	9	19	КО, ФО, ОЛР
Хим.свойства целлюлозы	6	-	8	6	20	КО, ОЛР
Гемицеллюлозы	4			12	16	
Лигнин	6	-	8	2	16	КО, ОЛР
Делигнификация древесины	4	-	4	4	12	ОЛР, КО

Окисление лигнина	4	-	4	8	16	ОЛР, КО
Пиролиз древесины	8	-		8	16	ФО
Экзамен	-			36	36	экзамен
Выполнение курсовой работы				36	36	Оценка за курсовую работу
	100	-	84	185	369	

Распределение часов по темам и видам занятий для студентов заочной формы обучения

№ и наименование темы дисциплины	Объем работы студента, ч.					Форма контроля успеваемости
	Лекции	Практ занятия	Лаб. работы	Самост. работа	всего	
Введение	-	-	-	4	4	ОЛР, КР
Радикальная полимеризация	2	-	-	8	10	ОЛР
Ионная полимеризация	2	-	-	18	20	ОЛР
Хим.состав древесины	2	-	-	8	10	
Строение древесины	-	-	2	8	10	ОЛР
Структурные модификации целлюлозы	2	-	-	10	12	КР
Тонкое строение целлюлозы	-	-	2	8	10	КР
Полисахариды древесины	2	-	2	6	10	КР
Хим.реакции целлюлозы	-	-	4	12	16	КР
Гидролиз древесины и целлюлозы	2	-	2	8	12	КР
Хим.свойства целлюлозы	2	-	2	12	16	ОЛР
Гемицеллюлозы	-	-	4	8	12	ОЛР, КР
Лигнин	2	-	2	6	10	ОЛР, КР
Делигнификация древесины	2	-	2	15	19	ОЛР, КР
Окисление лигнина	2	-	2	12	16	ОЛР, КР
Пиролиз древесины	-	-	2	14	16	ОЛР, КР
Выполнение курсовой работы				40	40	Оценка
Выполнение контрольной работы				90	90	КР
Подготовка к экзамену				36	36	Экзамен
	20	-	26	323	369	

4. Методические указания по самостоятельному изучению дисциплины

4.1. Методические рекомендации по самостоятельной подготовке теоретического материала

Самостоятельная работа студентов по изучению отдельных тем дисциплины включает поиск учебных пособий по данному материалу, проработку и анализ теоретического материала, самоконтроль знаний по данной теме с помощью нижеприведенных контрольных вопросов и заданий.

РАЗДЕЛ I – химия синтетических примеров

Тема 1. Основные понятия и определения. Классификация ВМС
Что такое высокомолекулярные соединения (ВМС)?
Какие ВМС относятся к природным? Искусственным? Синтетическим?
Что такое карбоцепные полимеры? Привести примеры на основе диеновых, галоидсодержащих, виниловых исходных мономеров.
Привести пример полимерных кислот, спиртов и альдегидов. Что такое линейные, разветвленные и сетчатые макромолекулы? Статистические, регулярные, блоксополимеры?

Тема 2. Полидисперсность, молекулярно-массовое распределение, молекулярные массы различного усреднения. Полимерное состояние как особое состояние вещества
Что такое полидисперсность полимера?
Что такое молекулярно-массовое распределение?
Какие виды усреднения используют для характеристики молекулярных масс полимеров?
Что такое степень полидисперсности?

Тема 3. Радикальная полимеризация
Что такое радикальная полимеризация?
Какими методами проводят инициирование радикальной полимеризации?
Что такое ингибиторы радикальной полимеризации?
Каков механизм радикальной полимеризации?
Какими способами проводят радикальную полимеризацию?
Каковы кинетические особенности радикальной полимеризации?

Тема 4. Ионная полимеризация
Какова природа активного центра при ионной полимеризации?
Что такое катионная полимеризация, каков ее механизм?
Что такое анионная полимеризация, каков механизм?
Что такое ионно-координационная полимеризация?
Как проводят полимеризацию на катализаторах Циглера-Натта?
Каковы методы стереорегулирования при радикальной и ионной полимеризации?
Что такое сополимеризация?
Дифференциальное уравнение состава сополимера Майо-Льюиса.
Чем определяется реакционная способность мономеров при полимеризации?

Тема 5. Поликонденсация. Классификация процессов поликонденсации. Кинетика линейной поликонденсации
Что такое поликонденсация?
Какие низкомолекулярные продукты могут выделяться при поликонденсации?
Каковы особенности кинетики поликонденсации?

Тема 6. Химические превращения и свойства полимеров

Что такое конфигурационные эффекты?
Что такое полимераналогичные превращения?
Как называются реакции, приводящие к уменьшению и к увеличению степени полимеризации?
Что такое антиоксиданты?

Тема 7. Растворы высокомолекулярных соединений
Какова природа растворов ВМС?
Как фракционируют полимеры?
Что такое студни?
Что такое полиэлектролиты?

Тема 8. Структура, физико-механические свойства и области применения полимеров
Какими физическими методами изучают структуру полимеров?
Как оценивают степень кристалличности полимеров?
Каковы основные физические свойства полимеров и изделий из них?
Какие виды изделий производят из полимерных материалов?
Каковы области применения полимеров (привести химические формулы и примеры конкретных материалов)?

РАЗДЕЛ II – химия древесины

Тема 1. Химический состав древесины различных пород
Какие химические элементы входят в состав органического вещества древесины?
Какие органические и минеральные вещества входят в состав древесины?
Каков полисахаридный состав древесины?
Какие низкомолекулярные вещества входят в состав древесины?
Что относится к экстрактивным веществам?
Каков состав древесной золы?

Тема 2. Макроскопическое субмикроскопическое строение древесины
Что относится к макроскопическому и субмикроскопическому строению древесины?
Что такое клетки и ткани древесины?
Что называют паренхимными и прозенхимными клетками?
Что такое заболонь? Ядро?
Какие породы относят к ядровым? Безъядровым?
Какую функцию выполняют сердцевинные лучи?
Каковы функции луба и корки?
В каких порах есть торус?
Чем отличается микростроение древесины лиственных пород от микростроения древесины хвойных пород?

Тема 3. Тонкое строение клеточной стенки древесины
Что такое ламелла? фибрилла?
Какова ориентация микрофибрилл и ламелл в клеточной стенке древесины?
Каковы особенности лигнификации клетки древесины?
Где, в каком месте клетки, содержится основная масса лигнина древесины?
Где концентрация лигнина максимальна?
Как обозначаются элементарные слои клеточной стенки?
Что такое сложная срединная пластинка?

Тема 4. Структура и строение целлюлозы
Что такое структурные модификации целлюлозы?

Какова кристаллическая ячейка природной целлюлозы?
Что такое конформация глюкопиранозного звена в целлюлозе?
Что такое уровни структурной организации целлюлозы - молекулярная, надмолекулярная структура?
Как образуются внутримолекулярные водородные связи целлюлозы?

Тема 5. Полисахариды древесины
Что такое холоцеллюлоза?
Каковы методы выделения холоцеллюлозы.
Как отличаются гексозаны и пентозаны по своей структуре и свойствам от целлюлозы?
Каковы свойства маннанов? Галактанов, арабиногалактанов, уроновых кислот, пектиновых веществ?
Сколько гемицеллюлоз содержится в древесине?
Сколько пентозанов содержится в лиственных породах древесины (березе и осине)?
Сколько гексозанов содержится в лиственных породах? В хвойных (ели, сосне)?
Чем отличается беленая техническая целлюлоза (для бумаги) от холоцеллюлозы и химически чистой целлюлозы?
Какими методами определяют содержание целлюлозы в древесине?

Тема 6. Растворы целлюлозы (общие сведения)
В чем растворяется целлюлоза?
Какие типы растворителей используют для анализа целлюлозы на степень полимеризации?
Какими методами определяют молекулярно-массовое распределение целлюлозы?
Какой вид имеет уравнение Марка-Куна-Хаувинка и что характеризуют его коэффициенты?

Тема 7. Реакции целлюлозы со щелочами (общие сведения)
Что такое аддитивные соединения целлюлозы и какова их роль в химии и технологии целлюлозы?
Как взаимодействует целлюлоза со щелочами?
Что влияет на устойчивость целлюлозы к действию щелочей?
Какие компоненты технической целлюлозы растворяются в щелочах?
Как изменяется надмолекулярная структура целлюлозы при мерсеризации?
Как влияет окисление целлюлозы на ее устойчивость в щелочах?
Что такое избирательность окисления целлюлозы?
Какие окислители целлюлозы считаются избирательными?

Тема 8. Гемицеллюлозы, классификация, свойства и применение
Каковы методы переработки пентозанов?
Какова структурная формула ксилана?
Как получают ксилит?
Как получают фурфурол? (схема)
Как получают тригидроксиглутаровую кислоту?

Тема 9. Гидролиз древесины и целлюлозы
Что такое гидролиз?
Какие продукты получаются из полисахаридов при гидролизе (написать реакции)?
Каковы основные направления переработки гидролизатов?
Какими реагентами и как ведут гидролиз древесины в промышленности?
Как получают микрокристаллическую целлюлозу

Тема 10. Структурные особенности микрокристаллической целлюлозы и методы исследования структуры целлюлозы

Каковы особенности гидролиза целлюлозы разбавленными кислотами?
Какова структура и свойства микрокристаллической целлюлозы (МКЦ)?
Какими методами можно получить порошковую целлюлозу?
Каковы характерные полосы ИК-спектров целлюлозы?

Тема 11. Химические свойства целлюлозы, влияние химической чистоты и структуры на реакционную способность целлюлозы
Чем определяется реакционная способность целлюлозы?
Как получают сложные эфиры целлюлозы (нитраты, ацетаты и др.)?
Что такое гомогенное ацетилирование? гетерогенное?
Как получают простые эфиры целлюлозы (метилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу)?
Каковы требования к целлюлозе для химической переработки?
Что такое альфа-целлюлоза и каково должно быть ее содержание в целлюлозе для химической переработки?

Тема 12. Лигнин. Общие сведения
Каково содержание лигнина в древесине различных пород?
Каков функциональный состав природного лигнина?
Каков функциональный состав промышленных лигнинов (в чем отличия от природного)?
Каковы типы связей в лигнинах (на примере димеров)?
Тема 13. Структурная схема строения по Фрейденбергу
Какова частота различных типов химических связей в лигнинах хвойных пород (по схеме Фрейденберга для лигнина ели)?
Чем отличается сульфатный лигнин от природного?
Чем отличается лигносульфоновая кислота от природного лигнина?

Тема 14. Биосинтез лигнина
Какова роль феноксильных радикалов в биосинтезе лигнина?
С чем связана структурная неоднородность лигнина?
Каковы методы получения малоизмененных препаратов природного лигнина?

Тема 15. Химические свойства лигнина
Где находятся активные положения в фенилпропановых единицах макромолекул лигнина для воздействия нуклеофильных и электрофильных реагентов?
Чем окисляют лигнин для изучения структуры? Для целей делигнификации? При получении ароматических альдегидов?
Как происходит конденсация лигнина в кислой среде?

Тема 16. Основы делигнификация древесины сульфитным, сульфатным и др. способами
Каковы основные реагенты для делигнификации древесины сульфитными способами?
В каких растворах проводят сульфатную варку?
В чем преимущества щелочных методов делигнификации перед кислотными?
Какими реагентами пользуются в промышленных масштабах для делигнификации древесины?

Тема 17. Окисление лигнина
Что такое окислительная делигнификация?
Какие реагенты используют для окислительной делигнификации волокнистых полуфабрикатов - технических целлюлоз?
Для чего используют озонирование в химии лигнина?
Какова природа продуктов озонирования лигнина (что это)?
Какова избирательность делигнификации технической целлюлозы различными окислительными реагентами?

Каков состав окислителей в растворах пероксида водорода (в щелочной среде)?
Какие химические продукты получают окислением промышленных лигнинов кислородом в щелочной среде?

Тема 18. Низкомолекулярные (экстрактивные) вещества древесины
Что такое терпены?
Что такое смоляные кислоты?
Какие жирные кислоты содержит древесина?
Какую ценность представляют нейтральные вещества древесной смолы?
Что такое лигнины?

4.2. Методические рекомендации по самостоятельной подготовке к лабораторным работам

Самостоятельная работа студентов по подготовке к лабораторным работам, оформлению отчетов и защите лабораторных работ включает проработку и анализ теоретического материала, описание проделанной экспериментальной работы с приложением графиков, таблиц, расчетов, а также самоконтроль знаний по теме лабораторной работы с помощью следующих контрольных вопросов и заданий.

Наименование темы	Контрольные вопросы и задания
Определение влажности древесины высушиванием	1. В чем состоит особенность сушки древесины? 2. Что означает понятие «постоянная масса образца»? 3. Как рассчитать коэффициент сухости древесины.
Определение зольности древесины сжиганием	1. Что такое зольность древесины 2. Состав и количество золы. 3. Методика определения содержания золы в растительных материалах
Определение экстрактивных веществ в исходной древесине	1. Какие вещества экстрагируются органическими растворителями. 2. Особенности экстрагирования органическими растворителями, требования к растворителям, их основные характеристики. 3. Описание аппарата Сокслета. 4. Методика экстрагирования.
Выделение и определение холоцеллюлозы (с надуксусной кислотой)	1. Что входит в состав холоцеллюлозы. 2. Методы выделения холоцеллюлозы 3. На чем основан метод выделения надуксусной кислотой. 4. Методика выполнения работы. 5. Особенности сушки холоцеллюлозы.
Определение содержания альфа-целлюлозы в древесине	1. Понятие альфа-целлюлозы. 2. Метод определения альфа-целлюлозы.
Определение целлюлозы азотно-спиртовым методом	1. Что такое целлюлоза. 2. Методы определения целлюлозы 3. На чем основан азотно-спиртовой метод определения целлюлозы

	4. Преимущества этого метода 5. Описание методики определения
Определение лигнина с 72 %-ной серной кислотой в модификации Комарова	1. Понятие лигнина как составной части древесины. 2. На чем основаны методы определения содержания лигнина 3. От чего зависит точность результатов определения 4. Описание методики определения
Определение легкогидролизуемых полисахаридов Определение трудногидролизуемых полисахаридов	1. На чем основано разделение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов. 2. Что относится к легкогидролизуемым полисахаридам. 3. Что относится к трудногидролизуемым полисахаридам 4. На чем основан метод определения общего выхода РВ.
Определение устойчивости целлюлозы к действию щелочей	1. Понятие степени набухания целлюлозы 2. Альфа-, бета-, гамма-целлюлозы 3. Понятие растворимости целлюлозы в растворах гидроксида натрия различной концентрации
Определение медного числа целлюлозы	1. Что такое медное число целлюлозы. 2. С какой целью используется данный метод. 3. Сущность определения медного числа целлюлозы. 4. Что такое реактив Фелинга.
Определение карбоксильных групп в целлюлозе фотоколориметрическим методом по Веберу	1. Виды карбоксильных групп в целлюлозе 2. Методы их определения. 3. На чем основан метод определения СООН-групп по Веберу. 4. Методика определения.
Определение вязкости и степени полимеризации целлюлозы	1. Что такое СП целлюлозы и ее значения. 2. Методы определения СП. 3. Что такое кадоксен и его преимущества перед другими растворителями. 4. Методика определения измерения СП.
Определение молекулярной неоднородности целлюлозы	1. Понятие полидисперсности целлюлозы. 2. Что такое фракционирование целлюлозы, группы, на которые делится этот метод 3. Принцип действия метода фракционного. 4. На чем основан метод фракционного растворения 5. На чем основан метод суммирующего растворения целлюлозы в фосфорной кислоте.
Карбокиметилирование целлюлозосодержащих растительных материалов суспензионным способом	1. Что такое простые эфиры целлюлозы, их виды. 2. Методы получения простых эфиров. 3. Сущность методов получения КМЦ
Анализ продуктов карбоксиметилирования	1. Свойства карбоксиметилированных продуктов 2. Методики их определения
Получение натриевых солей сернокислых эфиров целлюлозы	1. Что такое сернокислые эфиры целлюлозы, область их применения 2. Способы получения сульфатов целлюлозы 3. Особенности получения

4.3. Методические рекомендации по выполнению курсовых работ

Выполнение курсовых работ в рамках изучения дисциплины «Химия древесины и синтетических полимеров» преследует цель обучения студента приемам работы с учебной, специальной литературой по химии древесины, более глубокому изучению отдельных вопросов химии древесины и синтетических полимеров

Курсовая работа (КР) является одним из видов самостоятельной работы студентов, направленной на закрепление, углубление и обобщение теоретических знаний по дисциплине, формирование навыков решения творческих и практических задач в ходе научного исследования по предложенным темам.

КР - документ, представляющий собой форму отчетности по самостоятельной работе студентов, содержащий систематизированные сведения по определенной теме.

В процессе работы студент учится аргументировать свою точку зрения, систематизировать и анализировать теоретический, исследовательский материал, обобщать факты, делать обоснованные выводы.

Целью выполнения курсовой работы является формирование навыков самостоятельного творческого решения профессиональных задач.

При выполнении курсовой работы студент должен продемонстрировать способности:

- Обосновать цель и задачи КР;
- Собрать и обработать информацию по теме;
- Изучить и критически проанализировать полученные материалы;
- Систематизировать и обобщить имеющуюся информацию;
- Самостоятельно решить поставленные творческие задачи;

Требования к оформлению курсовой работы

С общими требованиями и методическими рекомендациями по выполнению и оформлению курсовой работы студентам всех специальностей и всех форм обучения можно ознакомиться на сайте Сыктывкарского лесного института по адресу www.sli.komi.com (раздел «Студенту»).

Структура курсовой работы

Курсовая работа по дисциплине «Химия древесины и синтетических полимеров» в общем виде должна включать:

- Титульный лист
- Содержание
- Введение
- Общая часть (Обзор литературы)
- Заключение
- Библиографический список
- Приложения

Титульный лист оформляется в соответствии с Положением о дипломном и курсовом проектировании СЛИ (2011 г.).

Содержание выполняется с использованием стилей Microsoft Word с автоматическим оглавлением.

Введение содержит обоснование темы – актуальность, цели и задачи курсовой работы.

Общая часть – литературный обзор содержит общие сведения об отраслевой (химической) классификации, характеристиках рассматриваемого объекта (процесса), структуре, свойствах, методах получения высокомолекулярных соединений (полимеров), основные сведения о

взаимосвязи «структура – свойства» полимеров. Текст должен быть иллюстрирован необходимыми химическими реакциями и структурными схемами (формулами) рассматриваемых объектов. Для набора химических формул и реакций рекомендуется использовать копьютерные программы («ChemWin» и аналоги), расчетных таблиц – таблицы «Excel» и «Word»

При наличии экспериментальной части (по указанию преподавателя) следует привести методики получения модифицированных полимеров, методики анализов, необходимые расчеты (СП и др.), таблицы, графики, обсуждения спектров (УФ, ИК Фурье и др.), а при обсуждении – соответствующие библиграфические источники.

Заключение (или выводы) курсовой работы должно содержать итоги исследования, перспективы развития науки и техники по теме (или направлению) работы.

Библиографический список должен включать не менее 5 источников, расположенных в порядке упоминания.

Оформление текста, таблиц, рисунков, библиографического списка выполнять по Положению о дипломном проектировании СЛИ (в соответствие с ГОСТ 7.32-2001). Рекомендуется установка переносов в режиме «авто». Кегль 14, шрифт Times New Roman. Химические формулы – с использванием над- и подстрочных индексов.

Тематика курсовых работ

Номер варианта выбирается по списку в экзаменационной ведомости.

1. Анализ периодики и специальных журналов по теме «Современные способы варки целлюлозы»
2. Анализ периодики и специальных журналов по теме «Переработка лигнинов и достижения в области химии лигнина»
3. Анализ периодики и специальных журналов по теме «Переработка древесной зелени»
4. Побочные продукты ЦБП
5. Анализ периодики и специальных журналов по теме «Новое в химии отбелки целлюлозы»
6. Экологические аспекты целлюлозно-бумажного производства
7. Комбинированное окисление лигнина при отбелке целлюлозы
8. Механизм действия пероксида водорода на лигнин, отбелка целлюлозы
9. Кислородно-щелочная делигнификация сульфатной целлюлозы
10. Строение комплексных соединений целлюлозы
11. Иллюстративный материал по анатомии лиственных и хвойных пород древесины
12. Иллюстративный материал по строению и надмолекулярной структуре целлюлозы
13. Иллюстративный материал по химической деструкции полисахаридов при сульфатной варке, составу щелоков
14. Биологическая деструкция целлюлозы
15. Биологическая деструкция лигнина
16. Экспериментальная научно-исследовательская работа на тему «Отбелка целлюлозы»
17. Экспериментальная работа «Кинетика отбелки целлюлозы»
18. Применение эфиров целлюлозы
19. Химическая переработка целлюлозы
20. Дубильные вещества и танниды
21. Эфирные масла и их практическое использование
22. Пластификация и пропитка древесины
23. Состав, строения и свойства древесины
24. Химические компоненты древесины и способы их переработки
25. Структурные элементы древесины хвойных и лиственных пород
26. Строение клеточной стенки древесины и ее изменения в процессах делигнификации

27. Методы выделения и определения целлюлозы
28. Методы выделения и определения содержания лигнина в растительных материалах и волокнистых полуфабрикатах
29. Методы делигнификации растительного сырья
30. Экстрактивные вещества древесины и методы определения их содержания
31. Биологическая устойчивость и разрушение древесины грибами
32. Биосинтез лигнина
33. Биосинтез целлюлозы
34. Карбоцепные полимеры (классификация, структура и свойства)
35. Гетероцепные полимеры – структура, свойства, применение.
36. Методы синтеза полимеров – поликонденсация и полимеризация.
37. Ионная полимеризация
38. Структура и свойства полимеров.
39. Методы исследования полимеров
40. Растворы полимеров и их свойства
41. Методы определения ММ и СП полимеров (вискозиметрия и др.)

5. Методические указания по контролю знаний студентов

5.1. Текущие контрольные мероприятия

Текущий контроль знаний студентов необходим для проверки усвоения лекционного материала, знаний, полученных на лабораторных занятиях, а также в ходе самостоятельного изучения дисциплины. Текущий контроль осуществляется в виде контрольной работы, либо теста.

Примерный тест для самоконтроля.

Все задания имеют три варианта ответа, правильный только один

1-1. Темноокрашенная древесина центральной части ствола (сосны, дуба, тополя, лиственницы) называется

Ответы:
1) заболонью
2) ядром
3) спелой древесиной
Правильный – 2

1-2. Светлая часть древесины прилегающая к коре, называется

Ответы:
1) заболонью
2) ядром
3) спелой древесиной
Правильный – 1

1-3. Породы древесины (ель, пихта, осина), не имеющие ядра – окраски центральной части ствола, но содержащие в центральной части ствола древесину со значительно меньшим содержанием воды, чем в периферийной, называются

Ответы:
1) ядровыми
2) заболонными
3) спелодревесными
Правильный - 3

2-1. Живые клетки растущего дерева в пределах заболони называются
Ответы:
1) прозенхимными
2) патенхимными
3) сердцевинными лучами
Правильный – 2

2-2. Мертвые клетки древесины называются
Ответы:
1. прозенхимными
2. патенхимными
3. сердцевинными лучами
Правильный – 1

2-3. Клетки древесины, выполняющие одну и ту же функцию (например, механическую, проводящую, запасающую…) называются
Ответы:
1) трахеидами
2) гидрофобными
3) тканями
Правильный – 3

3-1. Первичные оболочки соседних растительных клеток вместе с межклеточным веществом называются
Ответы:
4) срединной пластинкой (ML)
5) сложной срединной пластинкой
6) первичной оболочкой (P)
Правильный – 2

3-2. Пучок макромолекул целлюлозы, ориентированный в одном направлении по оси волокна или по спирали вокруг него называется
Ответы:
1. ламеллой
4. волокном
5. целлюлозной фибриллой
Правильный – 3

3-3. Элементарный микрофибрилл, из которых состоят слои S_1, S_2, S_3 называется
Ответы:
1) первичной оболочкой
2) ламеллой
3) вторичной оболочкой
Правильный – 2

4-1. Влажность древесины, выраженная в % к массе абсолютно сухой древесины называют
Ответы:
1) влажностью
2) относительной влажностью

3) абсолютной влажностью
Правильный – 3

4-2. Влажность древесины, выраженная в % к массе влажной древесины называют

Ответы:
1) влажностью
2) относительной влажностью
3) абсолютной влажностью

Правильный – 2

4-3. Способность древесины поглощать влагу из воздуха называют

Ответы:
1) водопоглощением
2) увлажнением
3) гигроскопичностью

Правильный – 3

5-1. Элементный химический состав древесины хвойных и лиственных пород практически одинаков и составляет в среднем

Ответы:
1) 70% C; 10% H; 15% O; 5% N
2) 50,5% C; 6,4% H; 43% O; 0,1% N
3) 30,1% C; 25% H; 44,8% O; 0,1% N

Правильный – 2

5-2. В основе определения содержания целлюлозы по методу Кросса и Бивена лежит обработка проэкстрагированной древесины (опилок)

Ответы:
1) серной кислотой с замораживанием
2) азотной кислотой в спирте (этаноле)
3) хлором и сульфитом натрия поочередно несколько раз при низкой температуре

Правильный – 3

5-3. В основе определения содержания целлюлозы по методу Кюршнера и Хоффера лежит обработка проэкстрагированной древесины в виде опилок

1) уксусной кислотой
2) смесью концентрированной азотной кислотой и спирта (этанола) при кипячении
3) хлором и сульфитом натрия

Правильный – 2

6-1. Древесина отечественных хвойных и лиственных пород по содержанию пентозанов сильно отличается, при этом

Ответы:
1) в древесине лиственных пород содержится 40% пентозанов
2) в древесине хвойных пород пентозанов 5%, а в лиственных -15%
3) в древесине хвойных пород (ель, сосна) около 10,5% пентозанов, а в древесине лиственных (осина, береза) – 26-28% пентозанов

Правильный – 3

6-2. Древесина отечественных хвойных и лиственных пород по содержанию лигнина отличается, при этом

Ответы:

1) в древесине хвойных пород (сосна, ель) содержится около 27-29% лигнина, а в древесине лиственных (осина, береза) – 20-21% лигнина
2) в древесине лиственных пород (береза и осина) содержится 40% лигнина
3) в древесине хвойных пород (сосна, ель) содержится 16,5% лигнина

Правильный – 1

6-3. Древесина лиственных пород содержит гемицеллюлоз больше, чем хвойных, причем в лиственной древесине преобладают

Ответы:
1) гексозаны
2) пентозаны
3) уроновые кислоты

Правильный – 2

7-1. Пектиновая кислота представляет собой частично метилированную α-D-полигалактуроновую кислоту (1-4) и входит в состав пектиновых веществ вместе с арабинаном и галактаном, содержание пектиновых веществ в растущей клетке

Ответы:
1) максимально (около 20%) при отложении сложной срединной пластинки (ML+P), затем снижается при мере отложения вторичной оболочки до 3%
2) увеличивается по мере отложения слоев вторичной оболочки
3) в древесине не содержатся

Правильный – 1

7-2. По мере отложения слоев клеточной стенки содержание целлюлозы

Ответы:
1) уменьшается
2) не изменяется после отложения слоя первичной оболочки P
3) увеличивается до начала отложения слоя S_3

Правильный – 3

7-3. Максимальная концентрация лигнина наблюдается в срединной пластинке (60-90%), при этом

Ответы:
1) максимальное содержание лигнина в структурных элементах клетки совпадает с максимальной его концентрацией
2) основная масса лигнина (70-80%) содержится во вторичной оболочке S из-за ее значительной толщины при концентрации лигнина около 22%.
3) максимальная концентрация лигнина не в срединной пластинке, а в слое S

Правильный – 2

8-1. Макромолекула целлюлозы состоит из структурных единиц типа

Ответы:
1) α-L-глюкопиранозы (1-4)
2) β-D-глюкопиранозы (1-4)
3) α-D-глюкопиранозы (1-4)

Правильный – 2

8-2. Повторяющимся звеном в макромолекуле целлюлозы является

Ответы:
1) α-L-глюкопиранозы (1-4)
2) β-D-глюкопиранозы (1-4)

3) целлюлобиоза

Правильный – 3

8-3. Глюкопиранозное звено макромолекулы целлюлозы (находящееся в середине цепи) содержит

Ответы:

1) три первичных гидроксила
2) два первичных, один вторичный гидроксил
3) два вторичных, один первичный гидроксил

Правильный – 3

9-1. Природный лигнин содержит функциональные группы: гидроксильные алифатические (спиртовые), гидроксильные фенольные, карбонильные, метоксильные, причем о чистоте выделенных препаратов лигнина судят по содержанию

Ответы:

1) фенольных гидроксилов
2) метоксильных групп
3) карбонильных групп

Правильный – 2

9-2. Природный лигнин содержит функциональные группы: гидроксильные алифатические (спиртовые), гидроксильные фенольные, карбонильные, метоксильные, причем в процессах выделения лигнина в нем сильно увеличивается содержание

Ответы:

1) фенольных гидроксильных и карбоксильных групп
2) метоксильных групп
3) алифатических гидроксилов и метоксилов

Правильный – 1

9-3. Сульфатный лигнин по сравнению с природным лигнином содержит

Ответы:

1) больше метоксильных групп
2) меньше карбоксильных групп
3) меньше метоксильных

Правильный – 3

10-1. В состав живицы, получаемой при подсочке дерева в герметичный приемник, входят

Ответы:

1) Скипидар и дубители
2) Скипидар и этанол
3) Скипидар и смоляные кислоты

Правильный – 3

10-2. Экстрагируемые из коры деревьев соединения, растворимые в воде и используемые для выделки кож, называют

Ответы:

1) скипидар и фенолы
2) дубильными веществами – это танниды
3) смоляные кислоты

Правильный – 2

10-3. Часть живицы - летучие с паром вещества – углеводороды общей формулы $C_{10}H_{16}$ называются

Ответы:

1) фенолами
2) терпенами
3) смоляными кислотами

Правильный – 2

5.2. Рубежные контрольные мероприятия

Перечень вопросов для подготовки к экзамену

Часть I - ВМС

1. Основные понятия и определения в химии высокомолекулярных соединений
2. Сополимеризация. Уравнения состава сополимера Майо-Льюиса
3. Классификация высокомолекулярных соединений
4. Полидисперсность, молекулярно-массовое распределение, молекулярные массы различного усреднения
5. Полимерное состояние как особое состояние вещества
6. Радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации
7. Конфигурация, стереохимия и конформация полимерной цепи
8. Полимеризация на катализаторах Циглера-Натта
9. Механизм радикальной полимеризации
10. Фракционирование полимеров. Методы определения молекулярных масс полимеров
11. Ингибиторы радикальной полимеризации. Гель-эффект
12. Растворы полимеров. Природа растворов полимеров
13. Кинетика радикальной полимеризации
14. Структура и фазовые состояния полимеров
15. Способы проведения полимеризации
16. Свойства растворов полимеров
17. Ионная полимеризация. Активные центры при ионной полимеризации
18. Поликонденсация. Классификация поликонденсационных процессов
19. Катионная полимеризация. Катализаторы катионной полимеризации. Механизм катионной полимеризации
20. «Живые цепи» при анионной полимеризации
21. Анионная полимеризация. Катализаторы анионной полимеризации. Механизм анионной полимеризации
22. Стереорегулирование при радикальной и ионной полимеризации
23. химические превращения и свойства полимеров. Конфигурации эффекты, эффект соседа
24. Ионно-координационная полимеризация
25. Полимераналогичные превращения
26. Кинетика линейной поликонденсации
27. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации
28. Равновесная и неравновесная поликонденсация
29. Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации
30. Реакционная способность мономеров в полимеризации
31. Важнейшие представители промышленных крупнотоннажных полимеров
32. Набухание и вязкость растворов полимеров. Студни
33. Стабилизация полимеров. Стабилизаторы, антиоксиданты
34. Термическая деструкция полимеров

35. Реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации
36. Термоокислительная деструкция полимеров
37. Полимеризация. Классификация процессов полимеризации
38. Стереоспецификация полимеризация. Стереорегулярные и нестереорегулярные полимеры
39. Инициаторы и катализаторы радикальной и ионной полимеризации
40. Основные конформации макромолекул в растворе

Часть II - «Химия древесины»

1. Химический состав древесины различных пород (органические и минеральные вещества, полисахариды, лигнин, смолы, жиры и др.)
2. Целлюлоза. Тонкое строение целлюлозы. Молекулярная, надмолекулярная структура, внутримолекулярные водородные связи целлюлозы
3. Макроскопическое субмикроскопическое строение древесины, ориентация микрофибрилл и ламелл клеточной стенки древесины. Лигнификация стенки древесины
4. Структурные модификации целлюлозы и кристаллическая ячейка целлюлозы. Конформация глюкопиранозного звена в целлюлозе
5. Полисахариды древесины. Холоцеллюлоза. Методы выделения холоцеллюлозы. Методы получения целлюлозы для химической переработки (α-целлюлоза)
6. Лигнин. Структурная схема строения по Фрейденбергу, химические связи лигнина и свойства
7. Гемицеллюлозы, классификация, свойства и применение (пентозаны, ксилан, получение ксилита, фурфурола)
8. Связь способа биосинтеза и структуры лигнина как полимера (Bulk и End-wise-полимеры, влияние на состав и брутто-формулу)
9. Растворы целлюлозы в ЖВНК, кадксене, купроксене и др.растворителях. Взаимосвязь вязкости растворов и молекулярной массы целлюлозы. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Полидисперность целлюлозы
10. Химическое свойство лигнина. Активные положения в макромолекуле лигнина для воздействия нуклеофильных и электрофильных реагентов. Способы делигнификации древесины
11. Окисление целлюлозы. Избирательность окисления гипохлоритом натрия, периодатом и др.
12. Конденсация лигнина в кислой среде. Теория «редкой сшивки»
13. Делигнификация древесины при сульфатной варке. Реакции варки. Параметры варки, состав щелока
14. Деструкция лигнина в кислой среде. Ацидолиз, гидролиз, этанолиз, кетоны Гибберта
15. Сульфитные способы получения целлюлозы (обзор сульфитных способов, отличия в составе варочного процесса и свойствах целлюлозы)
16. Окисление лигнина пероксидом водорода. Состав окислителей пероксида водорода. Ионный и радикальный механизмы окисления. Влияние величины pH среды
17. Гидролиз древесины и целлюлозы разбавленными и концентрированными кислотами. Продукты гидролиза. Три стадии гидролиза целлюлозы разбавленными кислотами
18. Роль феноксильных радикалов в биосинтезе лигнина. Структурная неоднородность лигнина
19. Химические свойства целлюлозы. Получение сложных эфиров целлюлозы (нитратов, ацетатов и др.). Гомогенные и гетерогенные реакции
20. Окисление лигнина в процессах отбелки целлюлозы. Реагенты. Условия, экологическая опасность применения хлора

21. Простые эфиры целлюлозы и их получение (бутираты и др.). Требования к целлюлозе для химической переработки
22. Окисление лигнина в процессах отбелки целлюлозы. Озонолиз лигнина и его применение при отбелке
23. Гексозаны. Маннаны и их свойства. Галактан, арабогалактан, уроновые кислоты, пектиновые вещества
24. Низкомолекулярные вещества древесины (терпены, смоляные кислоты и др.)
25. Окисление лигнина диоксидом хлора (пример реакции окисления модельного соединения – стильбена, механизм окисления)
26. Взаимодействие целлюлозы со щелочами. Устойчивость к действию щелочей. Набухание и растворение. Изменения надмолекулярной структуры при мерсеризации
27. Структура и свойства микрокристаллической целлюлозы. Способы получения
28. Взаимодействие целлюлозы со щелочами. Устойчивость к действию щелочей. Изменения надмолекулярной структуры при мерсеризации
29. Малоизмененнные препараты природного лигнина. Методы получения
ИК-спектры целлюлозы. Характеристические полосы поглощения

6. СБОРНИК ОПИСАНИЙ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 Определение влажности древесины высушиванием 28

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 Определение зольности древесины методом сжигания 29

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 Определение экстрактивных веществ в древесине.....30

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 Определение холоцеллюлозы с перуксусной кислотой 31

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 Определение содержания альфа-целлюлозы
в древесине 32

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 Определение целлюлозы азотно-спиртовым методом
(методом Кюршнера).....34

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 Определение лигнина с 72 %-й серной кислотой в
модификации Комарова 35

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 8–9 Определение легко- и трудногидролизуемых
полисахаридов.....36

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 Определение устойчивости целлюлозы к действию щелочей...39

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11 Определение медного числа целлюлозы 41

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12 Определение карбоксильных групп в целлюлозе
фотоколориметрическим методом по Веберу 43

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13 Определение вязкости и степени полимеризации
целлюлозы 44

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14 Определение молекулярной неоднородности целлюлозы.....46

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15 Карбоксиметилирование целлюлозосодержащих растительных материалов суспензионным способом.....49

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16 Анализ продуктов карбоксиметилирования.....49

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17 Получение натриевых солей сернокислых эфиров целлюлозы.....50

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Определение влажности древесины высушиванием

4 часа

Цель работы: получить представление о методах определения влажности древесины.

Задачи работы: овладеть методиками взвешивания образцов, определения постоянной массы, ознакомиться с особенностями высушивания исходного сырья.

Задание: высушить навеску древесных опилок до постоянной массы, вычислить относительную влажность и коэффициент сухости древесины.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда.

1. Эксикатор.
2. Бюксы.
3. Сушильный шкаф.
4. Весы аналитические.

Реактивы.

1. Анализируемое растительное сырье (опилки).

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

В анализе древесины определяют влажность (относительную влажность) образца в отдельных параллельных пробах и рассчитывают по ней коэффициент сухости $К_{сух}$, показывающий относительное содержание в пробе древесины абсолютно сухого материала.

Недостатки метода: при высушивании могут удаляться летучие вещества, что приводит к завышенному значению влажности; сушка может сопровождаться окислением компонентов древесины, в результате – увеличивается ее масса вследствие присоединения кислорода.

Технология выполнения работы

В чистый высушенный до постоянной массы бюкс (с крышкой) помещают аналитическую навеску опилок, массой около 1 г и сушат в течение 3 ч при температуре (103 ± 2) °С. Перед извлечением из сушильного шкафа бюкс закрывают крышкой охлаждают 20–30 мин в эксикаторе, затем взвешивают, предварительно приоткрыв крышку бюкса для уравновешивания давления воздуха. Время охлаждения должно быть строго постоянным. Далее сушку повторяют по 1 ч, до постоянного веса (разница двух взвешиваний 0,0009 г).

Относительную влажность древесины, %, рассчитывают по формуле

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

где m – масса пустого бюкса, m_1 – масса бюкса с навеской до высушивания, m_2 – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Расхождение между результатами двух параллельных опытов не должно превышать 0,5 %.

Коэффициент сухости рассчитывают по формуле

$$K_{сух} = \frac{100 - W}{100} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m}.$$

Во всех следующих химических анализах для расчета абсолютно-сухой навески древесины значение взятой воздушно-сухой навески умножают на $К_{сух}$.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит особенность сушки древесины?
2. Что означает понятие «постоянная масса образца»?
3. Как рассчитать коэффициент сухости древесины?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Определение зольности древесины методом сжигания

6 часов

Цель работы: получить представление о методах определения зольности определить в образце древесины

Задачи работы: овладеть методиками взвешивания образцов и тиглей, прокаливания их в муфельной печи

Задание: взвесить навеску древесины (в виде опилок), поместить ее в тигель и выполнить прокаливание образца по описанной методике, рассчитать массовую долю золы.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Тигли.
2. Эксикатор.
3. Муфельная печь.
4. Щипцы.
5. Электрическая плитка.
6. Весы аналитические.

Реактивы:

Анализируемое растительное сырье (опилки).

Технология выполнения работы

Пустой фарфоровый тигель с крышкой прокаливают в муфельной печи при стандартной температуре (575 ± 25 °С) до постоянной массы. В тигель помещают навеску опилок массой 2–3 г (опилки должны занимать не более половины объема тигля). Осторожно озоляют пробу на плитке (в вытяжном шкафу) или на краю муфельной печи. Не допускать воспламенения древесины во избежание потерь золы. Затем тигель с золой прокаливают в муфельной печи при заданной температуре в течение 3–4 ч – до полного удаления углерода – исчезновения черных частичек. Если зола имеет темный цвет, ее смачивают несколькими каплями 3%-го раствора H_2O_2, выпаривают жидкость, помещая тигель на плитку, и вновь прокаливают около 1 ч. Тигель извлекают из печи щипцами, закрывают крышкой, дают остыть 1–2 мин на несгораемой подставке и помещают в эксикатор. После охлаждения в эксикаторе (30–40 мин) его

взвешивают и продолжают прокаливание по 1 ч до достижения постоянной массы (разница между взвешиваниями не более 0,0002 г).

Массовую долю золы, % к абс. сух. древесине, рассчитывают по формуле

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

где m_1 – масса тигля с золой, г; m – масса пустого тигля, г; g – масса абс. сух. древесины, г. Расхождение между результатами двух параллельных опытов не должно превышать 0,05 %.

Контрольные вопросы

1. Что такое зольность древесины?
2. Каков состав и содержание золы в древесине?
3. Какова методика определения содержания золы в древесине?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Определение экстрактивных веществ в древесине

6 часов

Цель работы: получить представление о методах определения экстрактивных веществ в образце древесины

Задачи работы: овладеть методикой экстрагирования в аппарате Сокслета, определения массовой доли экстрактивных веществ.

Задание: взвесить навеску опилок, собрать аппарат Сокслета, поместить гильзу с навеской в насадку для экстрагирования, выполнить экстракцию, отогнать растворитель, высушить колбу со смолой, произвести необходимые расчеты.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Аппарат Сокслета.
2. Бумага для фильтрования.
3. Колба круглодонная (250 см^3).
4. Холодильник обратный.
5. Водяная баня.
6. Электрическая плитка.
7. Шкаф сушильный.
8. Весы аналитические.
9. Установка для простой перегонки.

Реактивы:

1. Диэтиловый эфир или спирто-толуольная смесь (1:2).
2. Анализируемое сырье (опилки)

Технология выполнения работы. Методика экстрагирования в аппарате Сокслета

Навеску воздушно-сухих древесных опилок массой 2–5 г помещают в гильзу, свернутую из фильтровальной бумаги, помещают в насадку для экстрагирования, причем уровень опилок в гильзе – на 1–1,5 см ниже уровня сифонной трубки. В колбу (объем 250 мл) наливают 150 мл растворителя. Собирают аппарат Сокслета, который состоит их колбы для растворителя, насадки для экстрагирования (100 мл) с сифонной трубкой и обратного холодильника, и ставят его на водяную баню. Температуру водяной бани регулируют в зависимости от применяемого

растворителя. Экстрагирование проводят в течение 6 ч при энергичном кипении растворителя (сливы через сифонную трубку – каждые 10 мин). Затем аппарат снимают с бани, отсоединяют насадку от колбы и холодильника. Экстракт переливают в высушенную до постоянной массы колбу, и отгоняют растворитель на водяной бане через прямой холодильник. Все части установки для отгонки растворителя должны быть соединены шлифами. Колбу со смолой сушат в сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю экстрактивных веществ, % к абс. сух. древесине, рассчитывают по формуле:

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

где m_1 – масса колбы со смолой; г; m – масса пустой колбы, г; g – масса абс. сух. навески древесины, г.

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,5 %.

По полученному результату рассчитывают коэффициент экстрагирования

$$Кэ = \frac{100 - E}{100}.$$

Контрольные вопросы

1. Какие вещества экстрагируются органическими растворителями?
2. Каковы особенности экстрагирования органическими растворителями, требования к растворителям, их основные характеристики?
3. Как устроен аппарат Сокслета?
4. Какова методика экстрагирования?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Определение холоцеллюлозы с перуксусной кислотой

4 часа

Цель работы: получить представление о холоцеллюлозе как углеводном комплексе древесины

Задачи работы: овладеть методикой выделения холоцеллюлозы с использованием перуксусной кислоты, определить ее количество в древесине.

Задание: выполнить экстракцию древесного сырья органическими растворителями, приготовить перуксусную кислоту, провести делигнификацию полученного сырья данным окислителем, высушить образец холоцеллюлозы и вычислить ее массовую долю.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Колба коническая (250 см^3).
2. Цилиндр мерный.
3. Баня водяная.
4. Фильтр стеклянный (класс ПОР 160).
5. Шкаф сушильный.

Реактивы

1. Обессмоленные древесные опилки.
2. Перуксусная кислота (10%).
3. Дистиллированная вода.
4. Смесь ацетон-этанол (1:1).

Технология выполнения работы

Навеску воздушно-сухих обессмоленных опилок массой 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3 и заливают мерным цилиндром 250 см^3 10%-го раствора перуксусной кислоты при комнатной температуре. Колбу покрывают часовым стеклом и помещают в водяную баню с температурой 90 °С. При достижении температуры смеси 75 °С колбу выдерживают при перемешивании 30–60 мин при анализе древесины хвойных пород и 15–20 мин – лиственных. Затем содержимое колбы разбавляют 250 см^3 дистиллированной воды с температурой 50 °С, отфильтровывают холоцеллюлозу на стеклянном пористом фильтре (класса ПОР 160) и промывают нагретой (50 °С) дистиллированной водой до отрицательной реакции на пероксид с титанилсульфатом, затем теплой (50 °С) смесью ацетона с этанолом (1:1). Фильтр с холоцеллюлозой сушат в вакуумном сушильном шкафу при температуре 45 °С до постоянной массы (или на воздухе с последующим определением влажности воздушно-сухой холоцеллюлозы).

Массовую долю холоцеллюлозы, % к абс. сух. исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле:

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

где m_1 – масса фильтра с холоцеллюлозой, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абс. сух. навески обессмоленной древесины, г; $К_э$ – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

Контрольные вопросы

1. Что входит в состав холоцеллюлозы?
2. Начем основаны методы выделения холоцеллюлозы?
3. На чем основан метод выделения холоцеллюлозы перуксусной кислотой?
4. Какова методика выполнения работы?
5. В чем состоят особенности сушки холоцеллюлозы?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Определение содержания альфа-целлюлозы в древесине

4 часа

Цель работы: получить представление об альфа-целлюлозе.

Задачи работы: овладеть методикой определения содержания альфа-целлюлозы.

Задание: определить массовую долю целлюлозы в сырье через холоцеллюлозу – взвесить навеску холоцеллюлозы, приготовить 17,5 %-й раствор гидроксида натрия, обработать навеску приготовленным раствором согласно методике, получить альфа-целлюлозу, вычислить ее массовую долю в древесине

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Стакан лабораторный (250 см^3).
2. Цилиндр мерный.
3. Водяная баня-термостат.
4. Фильтр стеклянный (класс ПОР 160).
5. Шкаф сушильный.

Реактивы

1. Гидроксид натрия NaOH 17,5 %-й.
2. Гидроксид натрия NaOH 8,3 %-й.
3. Дистиллированная вода.
4. Уксусная кислота 10 %-я.

Технология выполнения работы

Навеску воздушно-сухой холоцеллюлозы, массой около 1,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3. Мерным цилиндром берут 25 см^3 17,5 %-го раствора NaOH и устанавливают температуру 20 °С. Добавляют к холоцеллюлозе 10 см^3 этого (термостатированного) раствора и помещают стакан, покрытый часовым стеклом, в водяную баню-термостат с температурой (20,0 ± 0,1) °С. Осторожно помешивают холоцеллюлозу стеклянной палочкой для пропитки образца щелочью. Через 2 мин образец энергично перемешивают для разделения комочков.

По истечении 5 мин после добавления первой порции раствора гидроксида натрия добавляют его следующую порцию (5 см^3) и снова массу тщательно перемешивают. Спустя еще 5 мин добавляют новую порцию раствора щелочи (5 см^3) и перемешивают. Последнюю порцию раствора (5 см^3) добавляют через 15 мин от начала обработки и снова перемешивают. Полученную реакционную смесь оставляют в бане-термостате 30 мин. Таким образом, общая продолжительность обработки составляет 45 мин. После этого к смеси добавляют 33 см^3 дистиллированной воды с температурой 20 °С, в результате чего массовая доля NaOH снижается до 8,3 %.

Полученную альфа-целлюлозу отфильтровывают на высушенном пористом фильтре и промывают 8,3 %-м раствором NaOH (100 см^3, 20 °С), а затем дистиллированной водой, смывая все волокна альфа-целлюлозы на фильтр. При фильтровании и промывке используют отсос. Для ускорения промывки рекомендуется прекратить отсасывание, наполнить фильтр водой (на 6 мм ниже края), тщательно перемешать целлюлозу на фильтре для разбивания комков и снова фильтровать с отсосом. Такую операцию следует провести дважды.

После промывки в фильтр с целлюлозой заливают 15 см^3 10 %-й уксусной кислоты комнатной температуры; для пропитки целлюлозы кислотой оставляют кислоту на фильтре на 1 мин, после чего отфильтровывают ее с отсосом. Промывают целлюлозу дистиллированной водой (20 °С) до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге или фенолфталеину.

Фильтр с альфа-целлюлозой сушат в вакуумном сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю альфа-целлюлозы, % к исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле:

$$C_{\alpha} = \frac{m_1 - m}{g} \times H \times 100,$$

где m_1 – масса фильтра с альфа-целлюлозой, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абс. сух навески холоцеллюлозы, г; H – массовая доля холоцеллюлозы в абсолютно-сухой исходной (необессмоленной) древесине, %.

Расхождение между результатами двух параллельных опытов не должно превышать 0,8 %.

Контрольные вопросы

1. Что такое альфа-целлюлоза?
2. Как определяют альфа-целлюлозу?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Определение целлюлозы азотно-спиртовым методом (методом Кюршнера)

6 часов

Цель работы: получить представление о методах определения целлюлозы в древесном сырье.

Задачи работы: овладеть методикой определения целлюлозы азотно-спиртовым способом.

Задание: приготовить азотно-спиртовую смесь, осуществить определение целлюлозы в древесных опилках в соответствии с методикой и выполнить расчет массовой доли выделенной целлюлозы.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Колба коническая (250 см^3).
2. Холодильник обратный.
3. Баня водяная.
4. Фильтр стеклянный (класс ПОР 160).
5. Колба Бунзена.
6. Шкаф сушильный.
7. Весы аналитические.

Реактивы

1. Кислота азотная (ρ = 1,4 г/см^3).
2. Дистиллированная вода.
3. Спирт этиловый 95 %-й.
4. Опилки древесные.

Для анализа используют азотно-спиртовую смесь, состоящую из одного объема концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,4 г/см^3) и четырех объемов 95 %-го этанола. Готовят смесь в вытяжном шкафу. Осторожно при перемешивании вливают азотную кислоту в спирт; переливают в колбу с притертой пробкой; смесь долго не хранится.

Технология выполнения работы

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу (250 см^3) и добавляют мерным цилиндром 25 см^3 азотно-спиртовой смеси. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят опилки со смесью на водяной бане в течение 1 ч (не допуская бурного кипения). После окончания кипения опилкам дают осесть, осторожно сливают жидкость через высушенный до постоянной массы стеклянный фильтр (можно пользоваться «промежуточным» фильтром). Попавшие на фильтр опилки смывают обратно в колбу, используя 25 см^3 свежей азотно-спиртовой смеси, и снова кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч. Такую обработку проводят 3–4 раза. После 3-й обработки делают пробу на полноту делигнификации: признак конца делигнификации – отсутствие красного окрашивания под действием на пробу целлюлозы (несколько волокон) солянокислого раствора флороглюцина; присутствие лигнина обнаруживается по оранжево-желтому окрашиванию.

После последней обработки целлюлозу отфильтровывают на высушенном до постоянной массы пористом стеклянном фильтре с отсосом, промывая 10 см^3 свежего раствора, а затем горячей водой. Отмывку от кислоты проверяют по индикатору метиловому оранжевому, нанося каплю раствора на целлюлозу – в присутствии кислоты – красноватый оттенок. При отсутствии цвета индикатор смывают водой. Фильтр с целлюлозой сушат при температуре 103 ± 2 °С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю «сырой» целлюлозы, % к абс. сух. древесине, рассчитывают по формуле:

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

где m_1 – масса фильтра с целлюлозой, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абс. сух. навески древесины, г.

Для расчета массовой доли чистой целлюлозы вносят поправку на остаточные пентозаны: массовую долю «сырой» целлюлозы умножают на поправочный коэффициент (100 – Р)/100, где Р – массовая доля остаточных пентозанов в целлюлозе, %. Обычно Р в целлюлозе из древесины хвойных пород 5–6 %, лиственных – 9–10 %.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 1,0 %.

Контрольные вопросы

1. Что такое целлюлоза по Кюршнеру?
2. Какими методами определяют содержание целлюлозы в древесине?
3. На чем основан азотно-спиртовой метод определения содержания целлюлозы?
4. Каковы преимущества азотно-спиртового метода?
5. Какова методика определения содержания целлюлозы?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Определение лигнина с 72 %-й серной кислотой в модификации Комарова

6 часов

Цель работы: получить представление о методах определения содержания лигнина в древесном сырье.

Задачи работы: овладеть методикой определения лигнина серно-кислотным методом в модификации Комарова.

Задание: приготовить раствор серной кислоты концентрацией 72 %, осуществить определение содержания лигнина в древесных опилках в соответствии с методикой, выполнить расчет массовой доли выделенного лигнина.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Колба коническая (50 и 500 см^3).
2. Холодильник обратный.
3. Баня водяная.
4. Фильтр стеклянный (класс ПОР 160).
5. Шкаф сушильный.
6. Плитка электрическая.
7. Весы аналитические.

Реактивы

1. Кислота серная 72 %-я.
2. Дистиллированная вода.
3. Опилки древесные.

Технология выполнения работы

Навеску воздушно-сухих обессмоленных опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу (50 см^3) с притертой пробкой. К навеске добавляют 15 см^3 72 %-й H_2SO_4 и выдерживают в термостате при температуре 24–25 °С в течение 2,5 ч при периодическом осторожном помешивании во избежание образования комков. Затем смесь лигнина с кислотой переносят в коническую колбу вместимостью 500 см^3, смывая лигнин 200 см^3 дистиллированной воды. Разбавленную смесь кипятят с обратным холодильником на электрической плитке (слабое кипение) в течение 1 ч. Частицам лигнина дают укрупниться и осесть. Затем (рекомендуется на следующий день) лигнин отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, высушенном до постоянной массы. Начинают фильтрование без отсоса. Сначала на фильтр сливают отстоявшуюся жидкость, а затем начинают переносить осадок. Окончательно переносят осадок лигнина из колбы с помощью горячей воды, добавляя ее порциями при промывке. При замедлении фильтрования подключают водоструйный насос, но на фильтре следует оставлять небольшой слой воды перед каждой новой порцией фильтруемой жидкости. После отмывки осадка от кислоты (по индикатору метиловому оранжевому) отсасывают жидкость полностью.

Фильтр с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре 103 ± 2 °С до постоянной массы и взвешивают.

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

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

где m_1 – масса фильтра с лигнином, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абс. сух. навески обессмоленной древесины, г; $K_э$ – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

Разность между результатами двух параллельных опытов не должна превышать 0,5 %.

Контрольные вопросы

1. Что представляет из себя лигнин, как составная часть древесины?
2. На чем основаны методы определения содержания лигнина?
3. От чего зависит точность результатов определения?
4. Какова последовательность операций при определении содержания лигнина?

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 8–9

Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов

8 часов

Цель работы: получить представление о методах определения содержания легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в древесном сырье и о химизме процесса.

Задачи работы: овладеть методикой определения легкогидролизуемых и трудногидролизуемых полисахаридов и методикой определения редуцирующих веществ (РВ) в гидролизатах по методу Макэна и Шоорля.

Задание: приготовить растворы соляной кислоты концентрацией 2 % и серной кислоты – 80 %, реактив Фелинга; осуществить гидролиз древесных опилок в соответствии с методиками; определить массовую долю РВ в полученных гидролизатах.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Колбы конические (500, 1000 см^3).
2. Мерный цилиндр 100 см^3.

3. Холодильник обратный.
4. Плитка электрическая.
5. Воронка Бюхнера.
6. Колба Бунзена.
7. Мерные колбы (100, 500, 1000 $см^3$).
8. Стакан на 100 $см^3$.
9. Пипетка 50 $см^3$.

Реактивы

1. Анализируемое сырье.
2. Раствор HCl 2 %-й.
3. H_2SO_4 80 %-я.
4. Метилоранж.
5. Дистиллированная вода.
6. Реактив Фелинга.
7. Раствор KI.
8. H_2SO_4 25 %-я
9. $Na_2S_2O_3$ 0,1 н
10. Раствор крахмала 1 %-й

Технология выполнения работы

1. Определение легкогидролизуемых полисахаридов

Методика анализа. Навеску воздушно-сухих опилок массой около 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют 200 $см^3$ 2 %-й соляной кислоты HCl и кипятят (слабое кипение) с обратным холодильником на электрической плитке в течение 3 ч. Для регулирования кипения под колбу подкладывают асбестовую сетку или колбу приподнимают над плиткой. Все опилки должны находиться в кислоте. По окончании гидролиза отфильтровывают опилки на воронке Бюхнера с бумажным фильтром с отсосом. Остаток на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту по индикатору метиловому оранжевому и используют для определения трудногидролизуемых полисахаридов.

Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу (500 $см^3$), доводят раствор после охлаждения дистиллированной водой до метки, перемешивают. В полученном растворе определяют массовую долю РВ в %(см. 2).

Массовую долю легкогидролизуемых полисахаридов, % к абсолютно-сухой древесине, рассчитывают по формуле:

$$X_л = [(c_л \cdot V \cdot k_л) / (g \cdot 100)] \cdot 100,$$

где $c_л$ – массовая доля РВ в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов, %; V – объем гидролизата, V = 500 $см^3$, $k_л$ – коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды (для гидролизатов древесины хвойных пород $k_л$ = 0,89); g – масса абс. сух. навески древесины, г.

2. Определение массовой доли РВ в гидролизатах по методу Макэна и Шоорля

Для получения реактива Фелинга готовят два раствора: А – 69,3 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 $дм^3$ водного раствора; Б – 346 г сегнетовой соли и 100 г NaOH в 1 $дм^3$ водного раствора.

Методика анализа. В коническую колбу (250 $см^3$) вливают пипеткой 10 $см^3$ раствора А, затем 10 $см^3$ раствора Б и 20 $см^3$ гидролизата (10 $см^3$ в случае неразбавленного гидролизата). Смесь разбавляют дистиллированной водой до общего объема 50 $см^3$ и хорошо перемешивают. Ставят колбу на горячую электроплитку, нагревают смесь до кипения в течение 3 мин и кипятят точно 2 мин (по секундомеру), считая с момента появления первого пузырька. Кипение должно быть умеренным, чтобы объем жидкости в колбе оставался примерно постоянным. Для уменьшения испарения в горло колбы вставляют маленькую конусообразную воронку. При недостатке реактива Фелинга, о чем свидетельствует исчезновение синей окраски раствора после кипячения, объём пробы гидролизата уменьшают, добавив при разбавлении соответствующий объём воды.

По окончании кипячения колбу быстро охлаждают холодной водой до температуры 25 °С, добавляют раствор KI (3 г в 10 см^3 воды) и 10 см^3 25 %-й H_2SO_4 и сразу при непрерывном перемешивании титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ концентрацией 0,1 н до перехода коричневой окраски в светло-желтую. Затем добавляют 10 см^3 0,5–1 %-го раствора крахмала и медленно дотитровывают раствор до полного исчезновения синей окраски. Раствор остается окрашенным в кремовый цвет вследствие образования иодида меди (I). В аналогичных условиях, но без добавки раствора сахара, проводят контрольный опыт. По разности расходов раствора $Na_2S_2O_3$ в контрольном и рабочем опытах, *а, см*^{3} , с помощью эмпирической таблицы (см. ниже) находят количество сахара в пробе гидролизата, взятой на анализ, *b, мг*.

Соотношение меди, глюкозы, маннозы и ксилозы, мг, для анализа РВ по методу Макэна и Шоорля

Разность расхода 0,1 н раствора $Na_2S_2O_3$, *а*, см^3	Медь	Глюкоза, *b*		Манноза, ксилоза, *b*	
1	6,4	3,2	–	3,1	–
2	12,7	6,3	3,1	6,3	3,2
3	19,1	9,4	3,1	9,5	3,2
4	25,4	12,6	3,2	12,8	3,3
5	31,8	15,9	3,3	16,1	3,3
6	38,1	19,2	3,3	19,4	3,3
7	44,5	22,4	3,2	22,8	3,4
8	50,9	25,6	3,2	26,2	3,4
9	57,3	28,9	3,3	29,6	3,4
10	63,6	32,3	3,4	33,0	3,4
11	70,0	35,7	3,4	36,5	3,5
12	76,3	39,0	3,3	40,0	3,5
13	82,7	42,4	3,4	43,5	3,5
14	89,1	45,8	3,4	47,0	3,5
15	95,4	49,3	3,5	50,6	3,6
16	101,8	52,8	3,5	54,2	3,6
17	108,1	56,3	3,5	57,9	3,7
18	114,4	59,8	3,5	62,6	3,7
19	120,8	63,3	3,5	65,3	3,7
20	127,2	66,9	3,6	69,2	3,9
21	133,5	70,7	3,8	73,1	3,9
22	139,8	74,5	3,8	77,0	3,9
23	146,2	78,5	4,0	81,0	4,0
24	152,6	82,6	4,1	85,0	4,0
25	159,0	86,6	4,0	89,0	4,0

Примечание. Для проведения интерполяции в правой половине каждой колонки приведена разность масс сахара, соответствующая увеличению объёма израсходованного на титрование раствора тиосульфата натрия а на 1 см^3. Если на титрование израсходовано дробное число см^3, то при пересчете производят интерполяцию с использованием приведенных разностей.

При анализе гидролизата легкогидролизуемых полисахаридов расчет ведут на ксилозу и маннозу. При анализе гидролизата трудногидролизуемых полисахаридов расчет ведут на глюкозу. Затем рассчитывают массовую долю РВ в гидролизате $c_л$, %, по формуле:

$$c_л = \frac{b \times 100}{v \times 1000},$$

где b – количество сахара в пробе гидролизата объемом *v*, см^3 (20 или 10 см^3), найденное по таблице, мг.

3. Определение трудногидролизуемых полисахаридов

Методика анализа. Остаток древесины после гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов, высушенный до воздушно-сухого состояния обрабатывают 35–40 см^3 80 %-й H_2SO_4 при комнатной температуре в течении 3 ч, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Смесь из стакана количественно переносят в коническую колбу вместимостью 1000 см^3, смывая дистиллированной водой в количестве 600 см^3. Колбу присоединяют к обратному холодильнику и кипятят (слабое кипение) на электрической плитке в течение 3 ч. После окончания гидролиза фильтруют раствор через воронку Бюхнера с бумажным фильтром с отсосом. Остаток на фильтре промывают до нейтральной реакции на кислоту по индикатору метиловому оранжевому. Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят раствор до метки и перемешивают.

Из полученного раствора отбирают пипеткой 50 см^3 в мерную колбу на 100 см^3 и осторожно (по каплям) при постоянном перемешивании нейтрализуют 20 %-м раствором NaOH по метиловому оранжевому. Объём раствора доводят до метки дистиллированной водой и определяют в нем концентрацию РВ по методу Макэна и Шоорля (см. п. 2).

Массовую долю трудногидролизуемых полисахаридов, % к абсолютно-сухой древесине, рассчитывают по формуле:

$$X_т = \frac{c_т \times V \times n \times k_т}{g \times 100} \times 100,$$

где $c_т$ – массовая доля РВ в гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов,%; *V* – объем гидролизата, *V* = 500 см^3, n – разбавление гидролизата при нейтрализации n = 100/50 = = 2; $k_т$ – коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды, $k_т$ = 0,90); *g* – масса абс. сух навески древесины, г.

Контрольные вопросы

1. На чем основано разделение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов?
2. Что относится к легкогидролизуемым полисахаридам?
3. Что относится к трудногидролизуемым полисахаридам?
4. На чем основан метод определения общего выхода РВ?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Определение устойчивости целлюлозы к действию щелочей

4 часа

Цель работы: получить представление о набухании целлюлозы и ее устойчивости к растворяющему действию щелочей.

Задачи работы: изучить методику определения массовой доли целлюлозы, растворимой в 10 и 18 %-х растворах гидроксида натрия.

Задание: приготовить необходимые растворы, провести обработку целлюлозы щелочью в соответствии с методикой, отфильтровать волокно, провести окисление фильтрата, выполнить титрование содержимого колбы, рассчитать массовую долю растворимых в щелочи веществ.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Стакан (400 $см^3$).
2. Коническая колба (1000 $см^3$).
3. Мерный цилиндр (100 $см^3$).
4. Пипетка (10, 20 $см^3$).
5. Секундомер.
6. Термостат.
7. Механическая мешалка.
8. Стеклянный фильтр.
9. Колба Бунзена.
10. Бюретка.

Реактивы:

1. Сульфатная целлюлоза.
2. Гидроксид натрия – 10 и 18 %-е растворы.
3. Дистиллированная вода.
4. Раствор $K_2Cr_2O_7$ 0,4 моль/$дм^3$.
5. Серная кислота концентрированная (плотность 1,835 г/$см^3$).
6. KI 10 %-й.
7. $Na_2S_2O_3$ 0,1 моль/$дм^3$.
8. Крахмал 0,2 %-й

Технология выполнения работы

Навеску массой около 1,5 г воздушно-сухой целлюлозы, измельченной вручную, помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$. Добавляют мерным цилиндром 100 $см^3$ требуемого 10 или 18 %-го раствора NaOH с температурой 20,0 ± 0,2 °С и включают секундомер. Помещают стакан на 2 мин в термостат с температурой 20,0 ± 0,2 °С. После набухания целлюлозы содержимое стакана перемешивают до полного разделения целлюлозы на волокна (не менее 3 мин). При недостаточном разделении допускается увеличение времени перемешивания. Мешалку останавливают, вынимают из стакана, пренебрегая небольшим количеством волокон на пропеллере мешалки. Закрывают стакан крышкой, помещают в термостат при температуре 20,0 ± 0,2 °С и выдерживают в нем в течение 60 мин, считая по секундомеру с начала обработки целлюлозы щелочью. По истечении этого времени массу перемешивают стеклянной палочкой. Примерно 20 $см^3$ этой суспензии фильтруют при медленном отсасывании через стеклянный фильтр до исчезновения капель на кончике фильтра. Полученный фильтрат отбрасывают, так как до образования достаточного слоя волокон на фильтре часть мелких волокон может перейти в фильтрат и повысить результат определения растворимой фракции целлюлозы. Фильтр с образовавшимся слоем волокна переносят на чистую отсосную колбу и при включенном вакууме через него медленно фильтруют оставшуюся в стакане массу, не допуская прососа воздуха через слой волокна на фильтре во избежание окисления целлюлозы кислородом воздуха в щелочной среде. Из отсосной колбы отбирают пипеткой 10 $см^3$ фильтрата, переносят в коническую колбу вместимостью 1000 $см^3$ и добавляют пипеткой 10 $см^3$ раствора дихромата калия концентрацией 0,4 моль/$дм^3$. Осторожно вращая колбу, добавляют мерным цилиндром 30 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Смесь при этом сильно разогревается. Колбу со смесью оставляют стоять 10 мин для завершения реакции окисления и по истечении этого времени охлаждают под струей воды до комнатной температуры. К охлажденному раствору добавляют мерным цилиндром 480 $см^3$ дистиллированной воды и опять охлаждают до комнатной температуры. К смеси приливают пипеткой 20 $см^3$ 10 %-го раствора KI, выдерживают смесь в темноте в течение 5 мин и оттитровывают йод раствором тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ до светлого желто-зеленого цвета. Затем в колбу добавляют 1–2 $см^3$ 0,2 %-го раствора крахмала и продолжают титрование раствором тиосульфата натрия до перехода темно-синей окраски в светло-зеленую («морской волны»). Параллельно

проводят контрольное определение, используя 10 см^3 соответствующего раствора гидроксида натрия вместо фильтрата. Рекомендуется сначала провести титрование контрольной пробы, для того, чтобы научиться точнее определить переходную окраску (желто-зеленую), при достижении которой следует добавлять раствор крахмала.

Массовую долю веществ, растворимых в щелочи (S_{10} или S_{18}), % к абсолютно сухой целлюлозе рассчитывают по формуле

$$S = \frac{0{,}000685(a-b)\times 100}{vg}\times 100,$$

где 0,000685 – масса целлюлозы, окисляемая 1 см^3 раствора дихромата калия концентрацией 0,1 моль/дм^3, г; a – расход раствора тиосульфата натрия на титрование контрольной пробы, см^3; b – расход раствора тиосульфата натрия на титрование окисленного щелочного фильтрата, см^3; v – объем щелочного фильтрата, взятого на окисление, см^3; g – масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г.

Устойчивость целлюлозы к действию щелочей, т. е. остаток нерастворимый в щелочи, определяется по формуле

$$R = 100 - S.$$

Контрольные вопросы

1. Что такое степень набухания целлюлозы?
2. Что такое α-, β- и γ-целлюлоза?
3. Что такое растворимость целлюлозы в растворах гидроксида натрия различной концентрации?
4. Какие факторы влияют на степень набухание и растворимость целлюлозы в щелочах?
5. В чем состоит сущность метода определения растворимости целлюлозы?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

Определение медного числа целлюлозы

6 часов

Цель работы: получить представление о редуцирующей способности альдегидных групп, содержащихся в целлюлозе.

Задачи работы: овладеть методикой определения редуцирующей способности альдегидных групп по медному числу.

Задание: приготовить реактив Фелинга; в соответствии с методикой выполнить определение и расчет медного числа целлюлозы.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Колбы конические (50, 250 см^3).
2. Бюретки 25 см^3.
3. Холодильник обратный.
4. Фильтр Шота (ПОР 100).
5. Воронка Бюхнера.
6. Колба Бунзена.
7. Стаканы (250 см^3).
8. Стеклянная палочка.
9. Водоструйный насос.

Реактивы

1. Воздушно-сухая целлюлоза.
2. Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
3. Сегнетова соль $KOOC(CHOH)_2COONa \cdot 4H_2O$.
4. Гидроксид натрия.
5. Сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$.
6. Серная кислота конц. (ρ = 1,84 г/см^3) и 60 %-я.
7. Фенолфталеин.
8. Тиоцианат аммония NH_4SCN.
9. Перманганат калия 0,04 М.

Технология выполнения работы

Готовят два раствора: А – 62,5 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 дм^3 воды; Б – 346 г сегнетовой соли и 150 г NaOH в 1 дм^3 воды. Для растворения осадка меди (I) готовят раствор B_1 – 50 г $Fe_2(SO_4)_3$ и 200 г конц. H_2SO_4 в 1 дм^3 воды или раствор B_2 – 100 г $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ и 140 г конц. H_2SO_4 в 1 дм^3 воды.

Навеску массой около 1 г воздушно-сухой целлюлозы помещают в коническую колбу (250 см^3), приливают 20 см^3 дистиллированной воды и нагревают до кипения. Одновременно в две конические колбы (50 см^3) из бюреток наливают по 20 см^3 соответственно растворов А и Б. Растворы нагревают до кипения и сливают вместе в одну из колб. Образовавшийся раствор темно-синего цвета осторожно вливают в колбу с навеской, закрывают пробкой с воздушным холодильником и ставят колбу на горячую плитку. С момента закипания (появления первого пузырька) содержимое кипятят точно 3 мин. Во время кипячения необходимо следить, чтобы не было выбросов из колбы в холодильник. После этого снимают колбу с плитки, быстро обмывают пробку воздушного холодильника 50 мл дистиллированной воды, сливают эту воду в колбу и охлаждают ее под проточной водой. Содержимое колбы после охлаждения фильтруют через стеклянный фильтр под вакуумом. Целлюлозу с осадком Cu_2O промывают горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину (индикатор при нанесении на целлюлозу не должен давать розового окрашивания). При фильтровании необходимо следить, чтобы целлюлоза с осадком Cu_2O во избежание окисления последнего кислородом воздуха находилась под водой. Затем пористый стеклянный фильтр с промытой целлюлозой и с осадком, покрытыми водой, переносят на другую чистую отсосную колбу. Отсасывают воду, быстро отключают вакуум, приливают 15 см^3 раствора B_1 или B_2 и помешивают стеклянной палочкой. После этого отсасывают жидкость, отключают вакуум и повторно приливают 15 см^3 раствора B_1 или B_2 , перемешивают его с осадком и снова отсасывают. Целлюлозу на фильтре промывают в два приема по 30 см^3 раствора серной кислоты концентрацией 4 моль/дм^3, затем 150 см^3 дистиллированной воды до отрицательной реакции на железо (проба тиоцианатом аммония NH_4SCN не должна давать красного окрашивания).

Фильтрат непосредственно в колбе Бунзена титруют раствором перманганата калия, концентрацией 0,04 моль/дм^3 до первой устойчивой розовой окраски раствора (сохраняется при встряхивании 1 мин). Медное число, г на 100 г абсолютно сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле

$$Cu = \frac{v \cdot 0.00254}{g} \cdot 100,$$

где v – объем раствора перманганата калия концентрацией 0,04 моль/дм^3, израсходованный на титрование, см^3; 0,00254 – масса меди, соответствующая 1 см^3 раствора перманганата калия концентрацией 0,04 моль/дм^3, г; g – масса абсолютно-сухой целлюлозы, г.

Расхождение между результатами двух параллельных опытов 0,03 г при уровне показателя медного числа до 1,0 г; 0,2 г – свыше 1,0 г.

Контрольные вопросы

1. Что такое медное число целлюлозы?

2. С какой целью используется данный метод?
3. Сущность определения медного числа целлюлозы.
4. Что такое реактив Фелинга?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

Определение карбоксильных групп в целлюлозе фотоколориметрическим методом по Веберу

6 часов

Цель работы: получить представление об определении содержания карбоксильных групп в целлюлозе.

Задачи работы: освоить методику и выполнить фотоколориметрическое определение количества красителя метиленового голубого, связанного СООН-группами.

Задание: приготовить раствор метиленового голубого (МГ) и других необходимых растворов, построить градуировочные графики по эталонным растворам МГ, выполнить анализ сделать соответствующие расчеты, согласно методике.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Колба мерная (50, 100, 200, 250, 500, 1000 см^3).
2. Пипетка (2 см^3).
3. Фильтр Шотта (ПОР 100).
4. Колба Бунзена.
5. Кювета (10 см^3).
6. Бюкс.
7. Фотоэлектроколориметр (оранжевый фильтр) или спектрофотометр КФК-3.
8. Сушильный шкаф.
9. Водоструйный насос.
10. Механическая мешалка.

Реактивы

1. Воздушно-сухая целлюлоза.
2. Метиленовый голубой 0,0005 М.
3. Раствор соляной кислоты 0,01 М.
4. Раствор соляной кислоты в этаноле 0,2 М.

Технология выполнения работы

Навеску воздушно-сухой целлюлозы массой 0,10–0,25 г размешивают на мешалке в дистиллированной воде, переносят на пористый стеклянный фильтр с краном и отфильтровывают воду. Затем закрывают кран на фильтре и обрабатывают волокно 25 см^3 раствора метиленового голубого (МГ), при этом массу на фильтре перемешивают палочкой. По истечении 10 мин открывают кран и отсасывают раствор красителя. Обработку повторяют до тех пор, пока оптические плотности исходного раствора и фильтрата не сравняются. Для фотоколориметрирования отбирают пипеткой 2 см^3 фильтрата, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки раствором соляной кислоты HCl концентрацией 0,01 М. Измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при длине волны 600 нм или на фотоэлектроколориметре с оранжевым фильтром в кювете толщиной 10 мм. Таким же образом измеряют оптическую плотность исходного раствора. По окончании последней обработки тщательно отсасывают раствор красителя, вынимают окрашенную целлюлозы из фильтра,

взвешивают (масса *a*, г) и помещают в чистый стеклянный пористый фильтр с краном. После этого для извлечения МГ окрашенную целлюлозу подвергают следующей обработке:

1. Четырехкратной промывке порциями по 25 см^3 раствора соляной кислоты 0,01 М с перемешиванием по 5 мин при закрытом кране; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят его объем соляной кислотой 0,01 М до метки (фильтрат 1).

2. Четырехкратной промывке порциями по 25 см^3 раствора соляной кислоты 0,01 М с перемешиванием по 10 мин при закрытом кране; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 (фильтрат 2).

3. Четырехкратной промывке порциями по 25 см^3 раствора соляной кислоты в этаноле концентрацией 0,2 М с перемешиванием по 10 мин при закрытом кране; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят его объем раствором соляной кислоты в этаноле 0,2 М до метки (фильтрат 3).

После последней промывки, несмотря на бесцветный фильтрат, волокно может сохранять слабую окраску, обусловленную частично необратимым связыванием МГ. Однако удерживаемая масса красителя дает ошибку не более 1 % от определяемого значения.

Промытое волокно помещают во взвешенный бюкс и высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы (масса *g*, г). Полученные фильтраты подвергают фотоколориметрированию, при этом фильтрат 1 разбавляют в 10 раз (например, 10 см^3 до 100 см^3), а фильтраты 2 и 3 исследуют без разбавления. Измеряют оптические плотности фильтратов и по соответствующим градуировочным графикам определяют массу МГ в каждом фильтрате.

Количество карбоксильных групп СООН, ммоль на 100 г абсолютно-сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле:

$$COOH = \frac{[m_1 - m_0(a-g) + m_2 + m_3] \times 0{,}14}{45 \times g},$$

где m_1 – масса МГ в фильтрате 1, рассчитанная с учетом разбавления фильтрата, мг; m_2 – масса МГ в фильтрате 2, мг; m_3 – масса МГ в фильтрате 3, мг; m_0 – концентрация МГ в исходном растворе, мг/см^3; $(a - g)$ – количество исходного раствора МГ, удержанное волокном, г (или см^3); 1 мг МГ соответствует 0,14 мг карбоксильных групп (СООН). 1 ммоль СООН соответствует 0,045 г.

Приготовление раствора метиленового голубого. Навеску массой около 140–150 мг химически чистого МГ высушивают в вакуумном шкафу при температуре 60 °С и растворяют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 для получения раствора концентрацией 0,0005 моль/дм^3.

Построение градуировочных графиков. Готовят эталонные растворы МГ в водном и этанольном растворах соляной кислоты. С этой целью 1 см^3 раствора МГ концентрацией 0,0005 моль/ дм^3 разбавляют в мерных колбах соответствующими растворами соляной кислоты в 50, 100, 200, 400, 800 раз. Полученные растворы фотоколориметрируют по вышеуказанной методике. На основании средних данных 5–6 параллельных определений стоят градуировочные графики для растворов МГ в воде и этаноле.

Контрольные вопросы

1. Сколько видов карбоксильных групп в целлюлозе?
2. На чем основаны методы определения карбоксильных групп?
3. На чем основан метод определения СООН-групп по Веберу.
4. Каковы основные операции методики определения СООН-групп по Веберу.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

Определение вязкости и степени полимеризации целлюлозы

6 часов

Цель работы: получить представление о величине макромолекулы целлюлозы характеризуемой степенью полимеризации

Задачи работы: определить вязкость раствора сульфатной целлюлозы в кадоксене и по вязкости определить среднюю степень полимеризации целлюлозы.

Задание: приготовить раствор кадоксена, растворить навеску целлюлозы в кадоксене, выполнить вискозиметрическое измерение, рассчитать среднюю степень полимеризации целлюлозы.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда:

1. Колба (30–40 см^3).
2. Пипетка (10 см^3).
3. Фильтр Шота (ПОР 100).
4. Вискозиметр Оствальда.
5. Термостат.
6. Холодильник.
7. Секундомер.

Реактивы:

1. Воздушно-сухая целлюлоза.
2. Раствор кадоксена.

Технология выполнения работы

Для определения степени полимеризации целлюлозы применяют раствор кадоксена, содержащий 4,8 ± 0,1% кадмия (Cd) и 27,9 ± 0,2% этилендиамина (ЭД). Плотность раствора кадоксена составляет 1,060÷1,070 *г/см^3*. Определение вязкости осуществляют на вискозиметре Оствальда с внутренним диаметром капилляра 0,73 *мм*.

В сухую колбу вместимостью 30–40 см^3, взвешенную на аналитических весах, помещают 0,0060 *г* абсолютно сухой измельченной целлюлозы и туда же добавляют пипеткой раствор кадоксена в количестве 9–10 см^3. Колбу с суспензией взвешивают на аналитических весах. Концентрацию раствора целлюлозы, г/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{g \times \rho \times 100}{P},$$

где g – вес абсолютно сухой целлюлозы (*г*), ρ – плотность кадоксена (*г/см^3*), P – вес растворителя (г).

Колба со смесью целлюлозы и кадоксена сначала встряхивают в течение 15 мин при комнатной температуре, затем колбу выдерживают на холоде при 0 °С в течение 12 ч, периодически встряхивая. Полноту растворения устанавливают визуально путем просмотра колбы в проходящем свете. После кондиционирования при комнатной температуре при наличии примесей нецеллюлозного характера, раствор фильтруют через фильтр Шотта № 1. Сначала определяют время истечения растворителя. Для этого в вискозиметр заливают с помощью пипетки 8–9 *см^3* исходного раствора кадоксена. Вискозиметр термостатируют в термостате-аквариуме при температуре 20 ^{o}С в течение 15–20 мин и с помощью секундомера измеряют время истечения растворителя. Проводят 3–4 измерения времени и вычисляют среднее значение. Вискозиметр промывают и сушат, затем пипеткой заливают 8–9 см^3 отфильтрованного раствора целлюлозы в кадоксене и определяют время истечения раствора, аналогично определению времени истечения растворителя.

Удельную вязкость рассчитывают по формуле:

$$\eta_{уд.} = \eta_{отн.} - 1;$$

относительную вязкость:

$$\eta_{отн.} = \tau_i / \tau_o,$$

где τ_i – время истечения раствора (с), τ_o – время истечения растворителя (с).

Характеристическое число вязкости [η] рассчитывают по формуле Хаггинса, которую используют для быстрых измерений в промышленных условиях:

$$\eta_{уд.} / c = [\eta] - [\eta]^2 k' c,$$

где k′ – константа Хаггинса, равная tg $\alpha/[\eta]^2$; tg α – угол наклона прямой $\eta_{уд}/c = f(c)$.

Для случая целлюлозы в кадоксене k′ = 0,5, и [η] рассчитывается по формуле:

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2\eta_{уд}}}{c}.$$

Среднюю степень полимеризации целлюлозы рассчитывают логарифмированием уравнения Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = K' \cdot СП^a,$$

где *K′* – вязкостно-молекулярная константа, *a* – показатель формы макромолекул целлюлозы в данном растворителе. Для растворов целлюлозы в кадоксене *K′* = $7{,}1 \cdot 10^{-3}$, *a* = 0,94. С учетом выше сказанного формула для расчета *СП* принимает вид:

$$СП = 10^{\frac{\lg[\eta] + 2.147}{0.94}}.$$

Контрольные вопросы

1. Что такое СП целлюлозы и каковы ее значения?
2. Какими методами определяют СП?
3. Что такое кадоксен и его преимущества перед другими растворителями?
4. Методика определения измерения СП.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

Определение молекулярной неоднородности целлюлозы

6 часов

Цель работы: получить представление о неоднородности целлюлозы по молекулярной массе.

Задачи работы: выполнить фракционирование сульфатной целлюлозы методом суммирующего растворения в фосфорной кислоте.

Задание: приготовить необходимые для анализа растворы, собрать установку, выполнить фракционирование, отфильтровать полученный раствор, выполнить гидролиз целлюлозы, определить массовую долю растворенных фракций целлюлозы титриметрическим методом.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Стакан стеклянный 200 $см^3$.
2. Мешалка стеклянная пропеллерная.
3. Бюретки с боковым краном (25 $см^3$).
4. Воронка.

5. Термостат.
6. Секундомер.
7. Фильтр стеклянный пористый (класс ПОР 160).
8. Пробирка с отсосом.
9. Баня водяная.
10. Колба коническая 500 $см^3$.
11. Цилиндр мерный (50 $см^3$).

Реактивы

1. Воздушно-сухая целлюлоза.
2. Фосфорная кислота (H_3PO_4) 86; 82;73,3; 58 %.
3. Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$) 0,5 моль/$дм^3$
4. Серная кислота (H_2SO_4) конц.
5. Иодид калия (KI) 10 %-й
6. Тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$) 0,1 моль/$дм^3$
7. Крахмал 0,2 %

Технология выполнения работы

Навеску воздушно-сухой обессмоленной целлюлозы массой 0,2 г помещают в стеклянный стакан вместимостью 200 $см^3$. Для набухания целлюлозы в стакан заливают пипеткой или из бюретки 73,3 %-й раствор фосфорной кислоты в объеме, указанном в табл. ниже, согласно определяемой фракции. С целью экономии фосфорной кислоты при определении VI по X фракции можно брать вдвое меньшие массы навесок и объемы кислот (см. табл., цифры в скобках). Одновременно с началом добавления кислоты включают мешалку и секундомер. Целлюлозу с раствором кислоты перемешивают в течение 7 мин при частоте вращения 3 $с^{-1}$. Затем из бюретки добавляют по каплям в течение 8 мин 82 или 86 %-й раствор фосфорной кислоты (объем – по табл.). Образуется раствор кислоты с концентрацией необходимой для растворения данной суммарной фракции целлюлозы с указанной в таблице максимальной СП. С момента добавления концентрированного раствора кислоты частоту вращения мешалки повышают до 5 $с^{-1}$, так как в ходе растворения целлюлозы увеличивается вязкость раствора. После введения всего объема кислоты перемешивание продолжают еще 5 мин. По истечении этого времени массовую долю фосфорной кислоты снижают до 70 % введением в стакан по каплям соответствующего объема 58 %-й фосфорной кислоты (см. табл.), при этом снижается степень набухания нерастворившейся части целлюлозы. Добавку проводят в течение 5 мин и перемешивают 3 мин. Затем мешалку останавливают и содержимое стакана фильтруют через стеклянный пористый фильтр в пробирку с отсосом или в небольшую колбу Вюрца.

Пробирку с раствором целлюлозы в фосфорной кислоте помещают на 5 мин в кипящую водяную баню для гидролиза целлюлозы и образования легколетучей жидкости. После охлаждения раствора в пробирке до комнатной температуры пипеткой отбирают 5 $см^3$ и переносят в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$. Для окисления продуктов гидролиза целлюлозы в колбу сначала добавляют из бюретки 10 $см^3$ раствора бихромата калия концентрацией 0,5 М и затем постепенно при перемешивании прибавляют мерным цилиндром 35 $см^3$ концентрированной серной кислоты, смесь при этом сильно разогревается. Через 10 мин раствор охлаждают и добавляют в колбу 200 $см^3$ дистиллированной воды, снова охлаждают под струей проточной воды до комнатной температуры и добавляют 10 $см^3$ 10 %-го раствора иодида калия при перемешивании. Колбу закрывают притертой пробкой или часовым стеклом и ставят в темноту на 5 мин. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,1 М до светлого желто-зеленого цвета. В колбу добавляют 1–2 $см^3$ 0,2 %-го раствора крахмала и продолжают титровать раствором тиосульфата натрия до перехода темно-синей окраски в светло-зеленую (цвет «морской волны»).

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

Массовую долю растворенной фракции целлюлозы, % к абсолютно сухой навеске, рассчитывают по формуле

$$F = \frac{(b-a)\times f \times \mathrm{V}}{5\times \mathrm{g}} \times K_э \times 100,$$

где a – расход раствора тиосульфата натрия концентраций 0,1 моль/дм^3 на титрование 5 см^3 раствора фракции, см^3; b – расход раствора тиосульфата натрия на титрование контрольной пробы, см^3; f – эмпирический коэффициент, равный для беленых целлюлоз 0,000690 г, для химически чистой целлюлозы (хлопковой) – 0,000675 г; V – общий объем раствора фракции целлюлозы в фосфорной кислоте (см. табл.), см^3; g – масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г; $К_э$ – коэффициент экстрагирования целлюлозы.

Фракция	Предельная СП фракции	Массовая доля H_3PO_4, %	Требуемый объем H_3PO_4, см^3				Общий объем раствора в 70 %-й H_3PO_4, см^3
			73,3 %-й	82,0 %-й	86,0 %-й	58,0 %-й	
I	10	73,3	10,0	–	–	2,8	12,8
II	60	75,0	10,0	2,3	–	5,75	18,05
III	120	76,0	10,0	4,2	–	8,0	22,2
IV	200	77,0	10,0	6,95	–	11,25	28,2
V	300	78,0	10,0	11,0	–	16,1	37,2
VI	420	79,0	10,0	17,9	–	24,0	51,9
			(5,0)	(9,0)	–	(12,0)	(20,6)
VII	600	80,0	10,0	31,6	–	40,3	81,9
			(5,0)	(15,8)	–	(20,2)	(41,0)
VIII	800	81,0	10,0	–	14,1	25,8	49,9
			(5,0)	–	(7,1)	(12,9)	(25,0)
IX	1050	82,0	10,0	–	19,9	35,0	64,9
			(5,0)	–	(10,0)	(17,5)	(32,5)
X	1200	83,0	10,0	–	29,7	50,6	90,3
			(5,0)	–	(14,9)	(25,3)	(45,2)

Контрольные вопросы

1. Что такое полидисперсность целлюлозы?
2. Что такое фракционирование целлюлозы?
3. На чем основан метод фракционирования осаждения целлюлозы?
4. На чем основан метод суммирующего растворения целлюлозы в фосфорной кислоте?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15

Карбоксиметилирование целлюлозосодержащих растительных материалов суспензионным способом

6 часов

Цель работы: получить карбоксиметилированный продукт.

Задачи работы: овладеть методикой получения карбоксиметилированного производного суспензионным методом.

Задание: взвесить навеску исходного сырья, приготовить необходимые растворы, выполнить обработку навески в соответствии с методикой, высушить полученный продукт.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Колба круглодонная.
2. Механическая мешалка.
3. Фильтр Шотта.
4. Колба Бунзена.

Реактивы

1. Исходное растительное сырье.
2. Изопрпиловый спирт.
3. Гидроксид натрия 30 %-й.
4. Монохлоруксусная кислота.
5. Этиловый спирт 96 %-й.
6. Уксусная кислота 90 %-я.

Технология выполнения работы

Методика карбоксиметилирования. Навеску 5 г воздушно-сухого сырья энергично перемешивают в 60 см^3 изопропилового спирта. Продолжая перемешивание, постепенно (в течение 30 мин) добавляют 40 см^3 30 %-го водного раствора NaOH и перемешивают при комнатной температуре около 1 ч. Затем в течение 30 мин добавляют 6 г монохлоруксусной кислоты ($ClCH_2COOH$). Сосуд с реакционной смесью закрывают, помещают на баню и выдерживают 2 ч при температуре 55 °С. Полученный продукт отделяют декантацией, смешивают с 96 %-м этанолом, содержащим для нейтрализации избытка щелочи 90 %-ю уксусную кислоту до pH 5. Затем продукт декантируют, промывают 96 %-м этанолом и сушат при 60 °С.

Контрольные вопросы

1. Что такое простые эфиры целлюлозы (привести примеры)?
2. Какими методами получают простые эфиры?
3. Как получают КМЦ?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16

Анализ продуктов карбоксиметилирования

6 часов

Цель работы: охарактеризовать полученный продукт карбоксиметилирования.

Задачи работы: определить растворимость и относительную вязкость продукта.

Задание: взвесить навески карбоксиметилпроизводного, приготовить необходимые растворы, определить свойства продукта в соответствии с методиками.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Колба коническая (100 мл).

2. Фильтр Шотта (ПОР 160).
3. Насос водоструйный.
4. Весы аналитические.
5. Шкаф сушильный.
6. Механическая магнитная мешалка.
7. Вискозиметр ВПЖ-2.
8. Термостат.

Реактивы

1. Исходное растительное сырье.
2. Вода дистиллированная.
3. Гидроксид натрия 1,5 моль/дм^3.

Технология выполнения работы

Методика определения растворимости продуктов карбоксиметилирования. Навеску карбоксиметилпроизводного массой 0,5 г помещают в коническую колбу на 100 мл и заливают ее 50 см^3 дистиллированной воды. Колбу встряхивают в течении двух часов, затем раствор фильтруют через фильтр Шота (ПОР 160, предварительно доведенный до постоянной массы). После осаждения осадок в фильтре высушивают и взвешивают. Растворимость рассчитывают по формуле:

$$P = \frac{m_1 - (m_3 - m_2)}{m_1} \times 100\%,$$

где m_1 – масса навески, г; m_2 – масса пустого фильтра, г; m_3 – масса фильтра с осадком, г.

Пределы допустимого значения абсолютной погрешности результата анализа ±0,39 % при доверительной вероятности P = 0,95.

Методика определения относительной вязкости. Навеску продукта массой 0,1 г, взятой с погрешностью ±0,0002 г, переносят в коническую колбу, вместимостью 100 см^3, заливают 50 см^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,5 моль/дм^3, колбу помещают на механическую магнитную мешалку и раствор перемешивают в течение 3 ч. После этого раствор отфильтровывают.

Полученным раствором заполняют вискозиметр ВПЖ-2, выдерживают в термостате при (20,0 ± 0,1) или (30,0 ± 0,1) °С и определяют время истечения раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,5 моль/дм^3.

Относительная вязкость рассчитывается по формуле:

$$\eta_{отн.} = \frac{\tau_1}{\tau_0},$$

где τ_1 – время истечения раствора, с; τ_0 – время истечения раствора гидроксида натрия, с.

Контрольные вопросы

1. Каковы свойства карбоксиметилированных продуктов?
2. Какие методы применяют для анализа свойств карбоксиметилированных продуктов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17

Получение натриевых солей сернокислых эфиров целлюлозы

6 часов

Цель работы: получить представление о реакциях целлюлозы с образованием эфиров.

Задачи работы: овладеть методикой получения сульфатов целлюлозы обработкой этерифицирующей смесью «серная кислота : изопропиловый спирт».

Задание: приготовить этерифицирующую смесь, провести этерификацию целлюлозы, отделить избыток серной кислоты от полученного продукта, провести нейтрализацию сернокислого эфира целлюлозы.

Требования к отчету: итоги работы представить в виде краткой характеристики хода определения и необходимых расчетов.

Обеспечивающие средства:

Оборудование и посуда

1. Стакан стеклянный (200 см^3).
2. Кристаллизатор.
3. Мешалка механическая.
4. Фильтр Шотта (Пор 16).

Реактивы

1. Беленая сульфатная хвойная целлюлоза.
2. Кислота серная.
3. Изопропиловый спирт.
4. Ацетон.
5. Натрий едкий.

Технология выполнения работы

Приготовление этерифицирующей смеси. Объем этерифицирующей смеси составляет 95 см^3, молярное отношение компонентов смеси (серная кислота : изопропанол) – от 1:1 до 2:1 (табл. ниже).

Для приготовления этерифицирующей смеси с молярным отношением компонентов 1:1 в химический стакан вместимостью 200 см^3 вносят расчетное количество изопропилового спирта. Стакан устанавливают в кристаллизатор, наполненный снегом или льдом. Затем к спирту при помешивании небольшими порциями добавляют серную кислоту. Процесс добавления серной кислоты длится в течение примерно 20 мин. После добавления всего заданного объема кислоты смесь перемешивают и охлаждают до температуры (0 ± 2) ^{o}С.

Формула для расчета объемов компонентов этерифицирующей смеси:

$$V_{см} = V(H_2SO_4) + V((CH_3)_2CHOH)$$

$$V(H_2SO_4) = \frac{M \times M(H_2SO_4) \times \rho((CH_3)_2CHOH) \times V_{см}}{\omega \times \rho(H_2SO_4) \times M((CH_3)_2CHOH) + M \times M(H_2SO_4) \times \rho((CH_3)_2CHOH)},$$

$$V((CH_3)_2CHOH) = V_{см} - V(H_2SO_4),$$

где $V_{см}$ – общий объем этерифицирующей смеси, см^3;

M – молярное отношение компонентов смеси;

ω – массовая концентрация серной кислоты, %;

$V(H_2SO_4)$ – объем концентрированной серной кислоты в смеси, см^3;

$M(H_2SO_4)$ – молекулярная масса серной кислоты, г/моль;

$\rho(H_2SO_4)$ – плотность концентрированной серной кислоты, г/см^3;

$\rho((CH_3)_2CHOH)$ – плотность изопропилового спирта, г/см^3;

$M((CH_3)_2CHOH)$ – молекулярная масса изопропилового спирта, г/моль.

Состав реакционной смеси: (H_2SO_4 ρ = 1,830 г/см^3, 93,64%;
$(CH_3)_2CHOH$ ρ = 0,875 г/см^3, ч; целлюлоза $K_{сух}$ = 0,964)

Молярное отношение в смеси H_2SO_4 : ИПС*	Объёмы, см$_3$; H_2SO_4 : ИПС*	Содержание воды в этерифицирующей смеси, см^3	Содержание воды в навеске целлюлозы, *г*	Масса абс. сухой навески целлюлозы, *г*	Концентрация массы в смеси, %
1,0:1,0	43,2:51,8	5,0	0,2	5,0	3,9

1,5:1,0	52,8:42,2	6,1	0,2	5,0	3,6
1,6:1,0	54,3:40,7	6,3	0,2	5,0	3,6
1,8:1,0	57,0:37,8	6,6	0,2	5,0	3,5
2,0:1,0	59,4:35,6	6,9	0,2	5,0	3,4

* ИПС – изопропиловый спирт

Этерификация целлюлозы

В химический стакан с охлажденной этерифицирующей смесью вносят мелко расщепленную навеску воздушно сухой целлюлозы массой 5,2 г ($K_{сух}$ = 0,964). Продолжительность обработки этерифицирующей смесью 120 мин. Смесь периодически перемешивают (каждые 5 мин). Температура реакционной смеси составляет 0 ± 2 ^{o}C. Её поддерживают, помещая емкость с реакционной смесью в кристаллизатор со снегом и льдом. Контроль температуры осуществляют лабораторным термометром.

Отделение избытка серной кислоты от этерифицированного продукта

После окончания процесса этерификации целлюлозу переносят на стеклянный фильтр Шота (пор 16), где отфильтровывают максимально возможное количество этерифицирующей смеси (50 см^3). Затем образец переносят в стакан и заливают 30 см^3 изопропилового спирта при перемешивании, по истечении 5 мин смесь фильтровают и снова переносят в стакан.

Нейтрализация сернокислого эфира целлюлозы

Перед нейтрализацией к образцу добавляют 30 см^3 изопропилового спирта и тщательно перемешивают. Для этого к смеси небольшими порциями добавляют насыщенный раствор гидроксида натрия в этаноле. Полноту нейтрализации смеси контролируют по универсальной индикаторной бумаге. Процесс нейтрализации ведут до pH = 8–9.

После этого продукт переносят на фильтр Шотта, где удаляют излишек жидкости. Затем его промывают небольшим объемом спирта и после возможно более полного удаления жидкости переносят в чашку Петри. Образец высушивают при комнатной температуре.

Контрольные вопросы

1. Что такое сернокислые эфиры целлюлозы, каковы области их применения?
2. Как получают сульфат целлюлозы?
3. Каковы особенности прямой этерификации целлюлозы серной кислотой?

7. Библиографический список

Основная учебная литература

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров [Электронный ресурс] : учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению 240400 – "Химическая технология органических веществ и топлива" по специальности 240406 – "Технология химической переработки древесины" / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская ; Издательство "Лань" (ЭБС). – Изд. 2-е, испр. – Санкт-Петербург : Лань, 2010. – 624 с. – (Учебники для вузов. Специальная литература). – Режим доступа: http://e.lanbook.com/view/book/4022/.

Дополнительная учебная, учебно-методическая литература

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст] : учеб. для студ. вузов, обучающихся по направлению 240400 – "Химическая технология органических веществ и топлива" по спец. 240406 – "Технология химической переработки древесины" / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – 2-е изд., испр. – Санкт-Петербург : Лань, 2010. – 624 с.

2. Семчиков, Ю. Д. Введение в химию полимеров [Электронный ресурс] : учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению ВПО 020100 — «Химия» и специальности 020201 — «Фундаментальная и прикладная химия» / Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, С. Д. Зайцев ; Издательство "Лань" (ЭБС). – Санкт-Петербург : Лань, 2012. – 224 с. – (Учебники для вузов. Специальная литература). – Режим доступа: http://e.lanbook.com/view/book/4036/.

3. Химия процессов целлюлозно-бумажного производства [Текст] : учеб. пособие для подготовки дипломированного специалиста по направлению 655000 "Химическая технология органических веществ и топлива" спец. 240406 "Технология химической переработки древесины" очной и заочной форм обучения. Ч. 1. Структура, свойства и химические реакции лигнина / Федеральное агентство по образованию, Сыкт. лесн. ин-т – фил. ГОУ ВПО "С.-Петерб. гос. лесотехн. акад. им. С. М. Кирова", Каф. целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии ; сост. В. А. Демин. – Сыктывкар : СЛИ, 2008. – 64 с.

Дополнительная литература

1. Лесопромышленник [Текст] : the Timber Industry Worker. – Выходит раз в два месяца.
2004 № 4-6;
2005 № 1-6;
2006 № 4-6;
2007 № 2-5,9,10;
2008 № 1-4;

2. Новый справочник химика и технолога : Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность [Текст] : научное издание / [ред. А. В. Москвин]. – Санкт-Петербург : Профессионал, 2006. – 1464 с.

3. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений [Текст] : научное издание / [ред. Н. К. Скворцов [и др.]. – Санкт-Петербург : Профессионал, 2007. – 1276 с.

4. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ [Текст] : [в 2-х частях] / [отв. ред. В. И. Страхов]. – Санкт-Петербург : Профессионал, 2007. – (Серия книг для специалистов "Профессионал").

Ч. 1. – 988 с.

5. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ [Текст] : [в 2-х частях] / [ред. В. А Столярова]. – Санкт-Петербург : Профессионал, 2007. – (Серия книг для специалистов "Профессионал").

Ч. 2. – 1142 с.

6. Технология целлюлозно-бумажного производства [Текст] : справочные материалы : в 3-х томах. Т. 1. Часть 1 / Всерос. научно-исслед. ин-т цел.-бум. пром-сти ; отв. ред. П. С. Осипов. – Санкт-Петербург : ЛТА, 2002. – 425 с.

7. Технология целлюлозно-бумажного производства [Текст] : справочные материалы : в 3-х томах / Всерос. научно-исслед. ин-т цел.-бум. пром-сти ; гл. ред. П. С. Осипов. – Санкт-Петербург : Политехника, 2005 – 2006.

Т. 2 : Производство бумаги и картона, Часть 1 : Технология производства и обработки бумаги и картона. – 2005. – 423 с.

8. Технология целлюлозно-бумажного производства [Текст] : справочные материалы : в 3-х томах / Всерос. научно-исслед. ин-т цел.-бум. пром-сти ; гл. ред. П. С. Осипов. – Санкт-Петербург : Политехника, 2005 – 2006.

Т. 2 : Производство бумаги и картона, Часть 2 : Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. – 2006. – 499 с.

9. Труды преподавателей и сотрудников Сыктывкарского лесного института. 1995-2011 гг. [Электронный ресурс] : библиогр. указ. : [самост. электр. изд.] / М-во образования и науки Рос. Федерации, Сыкт. лесн. ин-т (фил.) ФГБОУ ВПО С.-Петерб. гос. лесотехн. ун-т им. С. М. Кирова ; сост. О. А. Лушкова [и др.]. – Электрон. текстовые дан. (1 файл в формате pdf: 9,81 Мб). – Сыктывкар : СЛИ, 2012. – on-line. – Систем. требования: Acrobat Reader (любая версия). – Загл. с титул. экрана. – Режим доступа: http://lib.sfi.komi.com/ft/301-000232.pdf.

10. Химическая промышленность сегодня [Текст]. – Выходит ежемесячно.

2012 № 1-6;

11. Химическая технология [Текст] : производственный, научно-технический, информационно-аналитический и учебно-методический журнал. – Выходит ежемесячно.

2012 № 1-6;

12. Химия и химическая технология [Текст] : научно-технический журнал. Известия вузов/ Ивановский гос. химико-технолог. ун-т. – Выходит ежемесячно.

2009 № 1,4,5;

13. Химия растительного сырья [Текст]. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та. – Выходит ежеквартально.

2012 № 1,2;

2011 № 1-4 (Часть 1),4 (Часть 2);

2010 № 3,4;

14. Целлюлоза. Бумага. Картон [Текст]. – Выходит 10 раз в год.

2005 № 1-10;

2006 № 3,9,10;

2007 № 1-6,8,10-12;

2010 № 1-10;

2011 № 1-10;

2012 № 1-9.