

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
(УЧЕБНО МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ)

по предмету

ХИМИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

для обучения 4-курса очной формы на 2020/2021 учебный год

Область знания: 100000- Гуманитарная область
Область образования: 140000- Естественные науки
Направление бакалавриата: 5140500-Химия(дневное отделение)

НАМАНГАН-2020

Данное лабораторное пособие составлено на основе рабочей учебной программы и на основе временной учебной программы, утвержденной на заседании учебно-методического совета НамГУ от 26-августа 2020 г. протокол № 1.

Составитель: к.т.н. доц.

Сайпиев Т.С.

Рецензент:

Абдуллаев О.Г

лабораторное пособие было обсуждено и рекомендовано для утверждения на общем собрании кафедры «Химия» НамГУ протокол собрания № 1, 24 - августа 2020 года.

Зав. кафедры:

к.т.н., доц. Т.Саттаров

Лабораторное пособие по предмету «Химия целлюлозы» было обсуждено и одобрено 25 - августа 2020 года постановлением №1 заседания факультета Естественных наук.

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.
ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ «ХИМИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ».
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ.
ИНСТРУКЦИЯ ПО ОХРАНЕ ТРУДА ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ
ЛАБОРАТОРИИ.**

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Соблюдение требований настоящей инструкции обязательно для всех лиц, работающих в лаборатории химии.

К работе в лаборатории химии допускаются лица в возрасте не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж по охране труда, медицинский осмотр и не имеющие противопоказаний по состоянию здоровья.

Лица, допущенные к работе в лаборатории химии, должны соблюдать правила внутреннего распорядка, расписание учебных занятий, установленные режимы труда и отдыха.

При работе в лаборатории химии на работающих и обучающихся возможно воздействие опасных и вредных производственных факторов с такими последствиями, как:

- химические ожоги при попадании на кожу или в глаза едких химических веществ;

- термические ожоги при неаккуратном пользовании спиртовками и нагревании веществ в пробирках, колбах и т.п.;

- порезы рук при небрежном обращении с лабораторной посудой;

- отравление парами и газами высокотоксичных химических веществ;

- ожоги от возникшего пожара при неаккуратном обращении с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями;

- поражение электрическим током при нарушении правил пользования электроприборами.

Учащиеся могут находиться в лаборатории химии только в присутствии учителя: пребывание учащихся в помещении лаборантской запрещается.

Учащиеся не допускаются к выполнению обязанностей лаборанта.

Запрещается пить, есть и класть продукты на рабочие столы в лаборатории химии и лаборантской, принимать пищу в спецодежде.

В лаборатории химии (в лаборантской) должна быть аптечка первой медицинской помощи, укомплектованная в соответствии с перечнем медикаментов, разработанным для школьных кабинетов химии.

Каждый работающий в лаборатории химии должен знать местонахождение средств противопожарной защиты и аптечки первой медицинской помощи.

В каждом несчастном случае пострадавший или очевидец несчастного случая обязан немедленно сообщить администрации учреждения.

Работающие в лаборатории химии должны соблюдать правила техники безопасности и пожарной безопасности, выполнять требования инструкций

по безопасному обращению с реактивами, лабораторным оборудованием и электроприборами, содержать в чистоте рабочее место.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПЕРЕД НАЧАЛОМ РАБОТЫ

Проверить исправность и работу вентиляции вытяжного шкафа.

Тщательно проветрить помещение кабинета химии и лаборантской.

Надеть спецодежду или халат. При работе с токсичными и агрессивными веществами подготовить к использованию средства индивидуальной защиты.

Подготовить к работе необходимое оборудование, лабораторную посуду, реактивы, приборы.

III. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ВО ВРЕМЯ РАБОТЫ

В лаборатории химия целлюлозы используют концентрированные растворы кислот и щелочей. Поэтому каждый студент должен знать работу с высококонцентрированными растворами. Соблюдать правил и техники безопасности. При необходимости надеть перчатки.

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

Запрещается пробовать на вкус любые вещества. Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя пары или газы лёгким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью.

В процессе работы необходимо следить, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, так как многие вещества вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

Опыты нужно проводить только в чистой посуде.

На всех банках, склянках и другой посуде, где хранятся реактивы, должны быть этикетки с указанием названия вещества. Запрещается хранить реактивы в емкостях без этикеток или с надписями, сделанными карандашом по стеклу, растворы щелочей — в склянках с притёртыми пробками, а легковоспламеняющиеся и горючие жидкости — в сосудах из полимерных материалов.

Склянки с веществами или растворами необходимо брать одной рукой за горлышко, а другой снизу поддерживать за дно.

Растворы необходимо наливать из сосудов так, чтобы при наклоне этикетка оказывалась сверху (этикетку — в ладонь!). Каплю, оставшуюся на горлышке сосуда, снимают верхним краем той посуды, куда наливается жидкость.

При пользовании пипеткой категорически запрещается втягивать жидкость ртом.

Твёрдые сыпучие реактивы разрешается брать из склянок только с помощью совочков, ложечек, шпателей, пробирок.

При нагревании жидких и твёрдых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять их отверстия на себя и соседей. Нельзя также заглядывать сверху в открыто нагреваемые сосуды во избежание возможного поражения в результате химической реакции.

Категорически запрещается выливать в раковины концентрированные растворы кислот и щелочей, а также различные органические растворители, сильно пахнущие и огнеопасные вещества. Все отходы нужно сливать в специальную стеклянную тару ёмкостью не менее 3 л крышкой (для последующего обезвреживания).

Запрещается использовать в работе самодельные приборы и нагревательные приборы с открытой спиралью.

Не допускается совместное хранение реактивов, отличающихся по химической природе.

Выдача учащимся реактивов для опытов производится в массах и объемах, не превышающих их необходимое количество для данного эксперимента, а растворов — концентрацией не выше 5%.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПО ОКОНЧАНИИ РАБОТЫ

Привести в порядок рабочее место, убрать все химреактивы на свои места в лаборантскую в специальные шкафы и сейфы.

Отработанные растворы реактивов слить в специальную стеклянную тару с крышкой, ёмкостью не менее 3 л (для последующего обезвреживания и уничтожения).

Выключить вентиляцию вытяжного шкафа.

Снять спецодежду и средства индивидуальной защиты.

Тщательно вымыть руки с мылом.

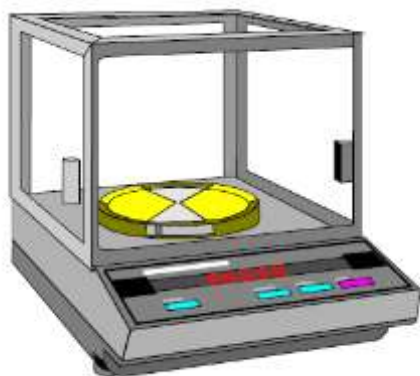
Тщательно проветрить помещение кабинета химии и лаборантской.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

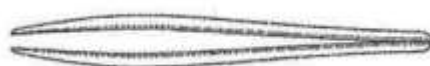
ТЕМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Цель: Изучение определение количества механических примесей в сырье целлюлозы.

Необходимые приборы: Образец хлопкового линта, пинцет, весы, сита.



Весы



Пинцет

Теоретическая часть: короткие волокна существующие на поверхности хлопковых семян отделяют в специальных машинах и устройствах на хлопкоочистительных заводах. В составе хлопкового линта существует: стебли хлопчатника, листья и другие механические примеси такие как песок и др. Для получения целлюлозы высокой степени чистоты необходимо удалить нецеллюлозные включения сухим или мокрым методом. Для этого исходный линт разрыхляют, просеивают, а в производстве очищают сухим методом на специальной установке и мокрым методом в водной среде в гидроциклонах. При необходимости измельчают в роллах в водной среде.

Известно, что качественные показатели исходного линта определяют свойства конечной хлопковой целлюлозы. Зрелость, засоренность, длина волокна имеют большое значение при получении высококачественной целлюлозы и её эфиров.

При исследовании зрелости показано, что чем ниже зрелость линта, тем меньше в нем содержание целлюлозы, что отражается на технологических режимах её получения, то есть на расходе сырья, воды, пара, электроэнергии.

Ход работы: 3-5 гр из квартетированного образца полученного из образца хлопкового линта, взвешиваем на весах.

а) Отделяем видимые крупные примеси из образца хлопкового линта;

б) Раскладываем образец на белой бумаге, сдвигаем с помощью пинцета, потом перемешиваем. Фрагменты ваты, листьев и семян отделяются от волокна. Очищенный линт хлопка взвешиваем на весах для определения массы;

в) Массовая доля нецеллюлозных добавок в сырье рассчитывается по следующей формуле:

$$X = \frac{a}{b} \cdot 100$$

Здесь: а – масса выделенной примеси, гр;

б – первоначальная навеска, гр;

Задание: Проведите лабораторную работу в строгой последовательности указанной выше. Напишите ход работы в тетрадь. На основе выполненной лабораторной работы сделайте заключение и соответствующие выводы.

Контрольные вопросы:

1. Натуральные полимеры и их общие свойства.
2. Целлюлозосодержащие материалы сырья.
3. Образование целлюлозы. Биосинтез целлюлозы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА – 3.

ТЕМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ВЛАГИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Нужные приборы: эксикатор, весы, бюкс, термометр.

Берут навеску и взвешивают около 5 граммов с точностью 0,0002гр. Рахрыхляют и помещают в заранее приготовленный (приведенный до постоянной массы) бюкс. При этом сушку необходимо проводить с открытой крышкой. Сушку проводят в два этапа: сначала 4-6 часов при 100-105 °С, а потом 1,5-2 часа. Как только завершается сушка, закрывается крышка бюкса и переносят в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры. После, как только температура бюкса понижается до комнатной температуры, можно будет взвешивать бюкс с навеской. Взвешивание проводят повторно (до постоянной массы).

Массовая доля влаги целлюлозосодержащего сырья определяется следующим способом:

$$W = \frac{a-b}{a} \cdot 100$$

Здесь:

a- масса навески до сушки, g;

b- масса навески после сушки, g;

W – влажность целлюлозного сырья, %.

Экспресс-метод определения массовой доли влаги целлюлозосодержащего сырья

Нужные приборы: эксикатор, весы, бюкс, термометр.

Для ускоренной сушки целлюлозы используют инфракрасные лампы мощностью 500 Вт. С помощью инфракрасной лампы волокно можно нагревать до 125-135°С. Берут навеску и взвешивают около 5 грамм с точностью 0,0002гр. Разрыхляют и помещают в заранее приготовленный (приведенный до постоянной массы) бюкс. При этом сушку необходимо проводить с открытой крышкой. Расстояние между бюксом и лампой должно быть 8 см. Сушку проводят в течении 7-8 минут. После чего закрывают крышки бюкса охлаждают, взвешивают. Повторную сушку проводят в течении 3 минут.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА – 4.

ТЕМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЗОЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.

Необходимое оборудование: муфельная печь; Фарфоровый тигель; Термометр; Эксикатор; Бюкс.

Теоретическая часть: Содержание золы в беленой целлюлозе может составлять $0,02 \div 1,00\%$. Когда целлюлоза подвергается химической обработке, действие содержащихся в ней минералов усиливается. Если для изготовления бумаги используется целлюлоза, то количество и состав золы в ней практически несутрешенны. Поэтому к использованию целлюлозы предъявляются разные требования. Исследование целлюлозы выявляет ее общую зольность и, при необходимости, компоненты зольности - анионы и катионы.

Общее количество золы в целлюлозе обычно определяют путем сжигания целлюлозы и нагревания оставшегося вещества до полного обезуглероживания. Для этого используются фарфоровые, платиновые или кварцевые тигли. Нагрев осуществляется в муфельных печах при температуре $550-800^{\circ}\text{C}$. Не рекомендуется повышать температуру выше 700°C , иначе при высоких температурах возможно выделение неорганических летучих соединений хлоритов, карбонатов. Также несопоставимы результаты, полученные при разных температурах.

Рекомендуется постоянно охлаждать все тигли для золы до одной и той же температуры, чтобы обеспечить точность проверок. Для этого желателен поместить в эксикатор термометр.

Ход работы: Если физическая форма образца листовая тогда её необходимо обрезать до размера 10×10 мм, и взвесить 5 г с точностью $0,0002$ гр. Целлюлозу помещают в тигель, доведенный до постоянного веса. Тигель с образцом помещается в муфельную печь, целлюлоза медленно поджигается (дверца печи должна оставаться открытой) и золу нагревают в течение 1 часа при температуре не выше 100°C . Тигель вынимают из печи и охлаждают на воздухе в эксикаторе 1-2 мин. Охлажденный тигель взвешивают с золой. Горение повторяют до достижения постоянного веса.

Зольность рассчитывается как процент от абсолютно сухой пробы целлюлозы. Разница в результатах параллельных экспериментов не должна превышать $0,03\% \pm 0,02$ в процентах от золы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА -5

ТЕМА: ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ХЛОПКОВОГО ЛИНТА.

Целлюлоза известна давно и является одним из самых распространенных природных высокомолекулярных соединений в природе. Как и белки, составляющие основную часть живых организмов, целлюлоза составляет основную часть растений и активно участвует в их развитии.

Мировая промышленная целлюлозная промышленность производит более 100 миллионов тонн в год. Только в Узбекистане и соседних хлопководческих странах количество волокна и ваты, произведенных из хлопка, составляет 3,5 миллиона тонн.

В качестве топлива используется около миллиарда тонн целлюлозного сырья, 550 млн тонн. строительных материалов, 90 млн. в бумажной промышленности более 15 миллионов тонн. используются в производстве различных тканей и волокон.

Чистая целлюлоза извлекается различными способами. Самая чистая и большая часть целлюлозы содержится в хлопке. (90-91%). Древесина содержит до 58% целлюлозы.

Условия отделения целлюлозы от растительного сырья зависят от природы используемых компонентов и типа машин и оборудования, используемых для выполнения технологического процесса.

Процесс получения хлопковой пульпы:

- подготовка сырья (рыхление, механическая очистка и резка);
- промывка;
- отбеливание волокон, промывка, кислотная обработка;
- промывка и сушка.

Из каждой тонны хлопкового линта получается 0,8 т. чистой целлюлозы с влажностью около 10%.

Реагенты: NaOH 20 г / л.

Оборудование:

Колба одногорловая, вместимостью 300-400 мл; обратный холодильник; стакан, емкость 300-400 мл; фильтр материал.

Ход работы. 10 г ваты варят в растворе едкого натра концентрацией 20 г / л (модуль 1:20) в одногорловой колбе. Полученную массу охлаждают до комнатной температуры и отделяют от раствора на сетчатом фильтре. Затем промывают обессоленной водой (5 раз дистиллированной водой).

Полученный продукт представляет собой небеленую целлюлозу, которую сушат при комнатной температуре, и выход рассчитывают в процентах по формуле:

$$x = \frac{A \cdot 100}{10}$$

где А - образовавшаяся целлюлоза, г.

ОТБЕЛИВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Вареную целлюлозу отбеливают непрерывным и периодическими способами. Для отбеливания можно использовать соли перекиси водорода, хлорита или хлората натрия. Помимо разрушения серых пигментов в целлюлозе, отбеливание удаляет оставшийся лигнин и другие остаточные соединения и улучшает реакционную способность волокна. В то же время, в результате окисления целлюлозы количество низкомолекулярных продуктов в ее составе увеличивается. Обработка целлюлозы хлором включает два процесса: сочетание лигнина с хлором для растворения в разбавленном щелочном растворе, образование хлорированного соединения лигнина и окисление красящих пигментов, а также некоторых смол.

Реагенты:

H_2O_2 (30% ный) - 2-6% (относительно целлюлозной массы)

NaOH - рН = 11-10,5;

Оборудование:

Смеситель;

Стакан вместимостью 300-400 мл;

Термометр;

Фильтр.

Рассчитанную по модулю (М 1:20) воду доводят до щелочного состояния (рН = 11-10,5) раствором каустической соды. Целлюлозу отбеливают 1,5-2 часа при температуре 70-80 ° С в растворе перекиси водорода, полученной в количестве 6% по отношению к массе целлюлозы. Отбеленную целлюлозу фильтруют через сетчатый фильтр. Промывают 3-4 раза в дистиллированной холодной воде (модуль 1:20). Отбеленную целлюлозу нейтрализуют в растворе серной кислоты 1-2 г / л. Снова промывают 5-6 раз дистиллированной холодной водой. Каждый раз промытую целлюлозу фильтруют через сетчатый фильтр и сушат на воздухе 1-2 дня или 1-2 часа при 100 ° С.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА - 6

ТЕМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ АЛЬФА – ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

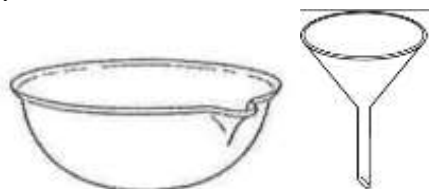
Реагенты:

NaOH (17,5% и 9,5%);

Дистиллированная вода. Оборудование:

Фарфоровый стакан;

Фарфоровая воронка.



Самый простой способ определить α -целлюлозы - это рассчитать массу ее нерастворимой части в щелочи. Образец целлюлозы нарезают на 10x10 мм и взвешивают навеску 3 г с точностью 0,0002 гр. Образец помещают в фарфоровый стакан вместимостью 150-200 мм и наливают на него 45 мл 17,5% раствора щелочи при температуре $20 \pm 0,2$ ° С. (Сначала наливают 15 мл щелочного раствора, массу тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 2–3 мин). Стакан закрывают часовым стеклом и оставляют на водяной бане при 20 ± 2 ° С на 45 минут с момента первой заливки щелочи. По истечении указанного времени добавляют 45 мл массы при 20 ± 2 ° С. Добавляют дистиллированную воду и перемешивают 1-2 минуты, смесь переносят в фарфоровую воронку. Фильтрация выполняется дважды, помещая жидкость на волокно.

Оставшуюся на фильтре массу промывают 3 раза 9,5%-ным щелочным раствором общим объемом 25 мл при температуре 20 ± 2 ° С. Продолжительность промывки целлюлозы в щелочи - 2-3 мин. После отсоса щелочи, целлюлозу несколько раз промывают дистиллированной водой при температуре 18-20 °С. Промывка целлюлозы продолжается до тех пор, пока не перестанет оставаться щелочь (проверяют фенолфталеином). Оставшуюся α -целлюлозу обезвоживают и переносят в стакан. Сушат в сушильном шкафу при температуре 100-105 °С в течение 6-7 часов до постоянной массы.

ИК-лампы также можно использовать для сушки. α -целлюлозу сушат 40 минут, затем скручивают пинцетом и сушат еще 20 минут. Во время сушки лампу ставят на расстоянии 7–8 см от массы. Высушенную α -целлюлозу охлаждают в эксикаторе, взвешивают и повторно сушат. Сушка занимает 8 и 4 минуты соответственно. Количество α -целлюлозы рассчитывается как процент от массы сухой целлюлозы.

Количество α -целлюлозы рассчитывается следующим образом.

$$\alpha = \frac{a - b}{c} \cdot 100$$

Здесь а- масса стеклянного фильтра с α -целлюлозой гр, б- масса стеклянного фильтра. с- масса целлюлозы в абсолютно сухом состоянии гр.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА - 7 ТЕМА: ГИДРОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Необходимые реактивы и оборудование: штатив, фарфоровая банка, спиртовая лампа, стеклянная пипетка емкостью 3-5 мл, пробирки.

Ход работы.

При кислотном гидролизе целлюлозы образуется глюкоза.

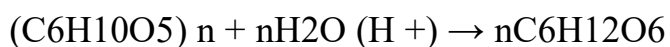
Следующий эксперимент проводится в присутствии серной кислоты. Поместите примерно 0,5-0,7 грамма сухой, чистой целлюлозы в фарфоровую банку, налейте примерно 2-3 мл концентрированной серной кислоты и медленно размешайте в фарфоровой банке в течение 3-4 минут.

Полученную массу разбавляют 5 мл воды (осторожно добавляя немного воды), перемешивают и переносят в стеклянный стакан вместимостью 100 мл. Масса в стакане нагревается до кипения. При нагревании процесс образования глюкозы ускоряется.

Через 5-7 минут проверяется наличие глюкозы в полученном растворе. В этом случае качественная реакция проводится по альдегидной группе.

Тест 1. Влейте 5-6 капель охлажденного раствора в чистую пробирку и добавьте водный раствор щелочи (NaOH) в. Затем с помощью пипетки добавляйте раствор сульфата меди (II) и перемешивайте. Появление темно-синего цвета указывает на образование сахаров меди - (II).

Опыт 1. Пробирку нагревают, чтобы определить наличие альдегидной группы в этом образце. В этом случае цвет раствора становится красным. Красный осадок - оксид меди (I).



Кислотный гидролиз целлюлозы имеет большое значение в промышленных масштабах. Этиловый спирт получают путем ферментации полученной глюкозы.



Ярко-синее окрашивание говорит о появлении сахарата двухвалентной меди. Содержит ли этот углевод альдегидную группу? Если да, при нагревании образуется красный оксид одновалентной меди. Появился красный осадок оксида одновалентной меди, значит, в растворе присутствует глюкоза. При кислотном гидролизе целлюлозы образовалась глюкоза.

Вопросы:

1. Что такое гидролиз?

2. За счет чего происходит гидролиз целлюлозы?
3. Что дает ярко-синее окрашивание?
4. Практическое значение процесса гидролиза целлюлозы?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА - 8

ТЕМА: ПОЛУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

Целлюлоза - очень распространенное в природе природное полимерное вещество. В течение долгого времени по нему было проведено много исследований. Сложные эфиры на основе целлюлозы сегодня производятся не только в лабораториях или небольших производствах, но и в промышленных масштабах путем обработки кислотными растворами, сложными эфирами, простыми эфирами путем обработки в щелочных растворах. Продукты, полученные из целлюлозы, применяются в качестве эмульгатора, стабилизатора, структурного агента, клея в основных продуктах, используемых в различных отраслях экономики, текстильной, горнодобывающей, металлургической, бумажно-картонной, строительстве. Такие простые эфиры включают этил, пропил, карбоксиметилцеллюлоза. Эти простые эфиры целлюлозы начинают с производства щелочной целлюлозы, сначала обрабатывая ее водными растворами щелочей различной концентрации, такими как натуральная целлюлоза или различные образцы, содержащие целлюлозу.

Когда целлюлозу обрабатывают щелочными растворами, получается алкалицеллюлоза, то есть щелочная целлюлоза. В процессе обработки волокна целлюлозы набухают в щелочном растворе, то есть разрыхляются и длина волокон уменьшается, становится более пористой, а реакционная способность увеличивается.

В литературе были предложены различные методы получения щелочной целлюлозы, в частности суспензионные способы в классических периодических, непрерывных, сухих средах и средах с органическими растворителями. На химическую структуру и другие свойства щелочной целлюлозы влияют, концентрация щелочи, температура и продолжительность обработки.

Взвешивают 3 г сухой пробы целлюлозы с размером волокон 10-15 мм в стеклянный стакан на 200 мл, вливают 60 мл раствора NaOH и перемешивают 30-40 минут (при комнатной температуре).

Затем излишек щелочного раствора продавливают через воронку фильтровальной тканью (в резиновых перчатках).

Избыток щелочи отжимается до такой степени, что масса исходной целлюлозы в 3 раза превышает ее вес (напр: $3 * 3 = 9$ г).

Затем прессованная масса (щелочная целлюлоза) помещается в фарфоровую ступку и измельчается пинцетом, волокна разделяются и превращаются в пористую массу.

Образцы	Содержание	Содержание
---------	------------	------------

	щелочи, %	α- целлюлозы в щелочной целлюлозе
образец-1		
образец -2		
образец - *		
сухим методом		

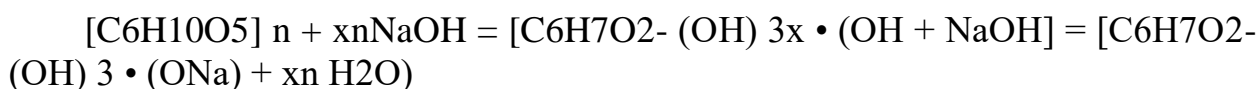
Для получения щелочной целлюлозы целлюлозу обрабатывают щелочным раствором при определенных условиях, щелочную целлюлозу прессуют и **созревают**. При взаимодействии целлюлозы со щелочами могут происходить следующие физико-химические процессы:

- набухание целлюлозы и растворение низкомолекулярной фракции;
- образуется аддитивная комбинация целлюлозы со щелочью;
- окислительная деструкция кислородом воздуха.

Соотношение скорости и скорости завершения этих процессов определяется химической структурой щелочи, ее концентрацией, температурой и плотностью упаковки структурных элементов целлюлозы.

Сообщается, что щелочная целлюлоза образуется, когда целлюлоза реагирует с щелочью. Это экзотермический процесс. Поглощение NaOH целлюлозой происходит в сочетании с сорбцией воды. При обработке целлюлозы щелочным раствором образуется продукт, содержащий $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$. Высокая концентрация щелочи может привести к образованию молекулярных соединений или целлюлозных спиртов.

Образование щелочной целлюлозы можно представить следующей схемой:



Образование щелочной целлюлозы может происходить при любой концентрации щелочи. Однако при обработке целлюлозы разбавленными растворами щелочи равновесие может сместиться влево. При щелочной обработке уменьшение концентрации щелочи при данной температуре сначала приводит к увеличению скорости набухания целлюлозы, а затем к ее снижению. Снижение температуры замедляет образование щелочной целлюлозы, но увеличивает скорость набухания целлюлозы. Эта корреляция наблюдалась и для других щелочей.

Из-за природы образования щелочной целлюлозы во многих литературных источниках предлагается размещение щелочей в следующем порядке:



Изменение любого параметра щелочной обработки - температуры - концентрации щелочи, типа препарата целлюлозы, продолжительности, модуля упругости, степени отжима - приводит к изменению состава получаемой щелочной целлюлозы.

Когда целлюлоза разлагается под действием щелочи, в ее структуре происходят глубокие изменения. При щелочной обработке значительно снижается межмолекулярное взаимодействие, в результате чего увеличивается активная поверхность материала, повышается реакционная способность целлюлозы. В то же время гемицеллюлоза вымывается из целлюлозы.

После щелочной обработки щелочную целлюлозу прессуют и измельчают для увеличения реакционной поверхности (например, когда алкилирующий агент подвергается воздействию регента). В этом случае изменяется физическая форма материала и происходит кислотное разрушение. Степень разрушения зависит от условий процесса дробления, таких как продолжительность и температура, а также от конструкции аппарата.

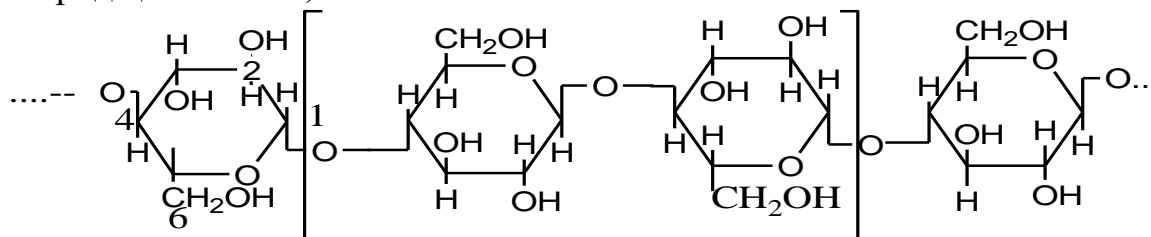
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА - 9

ТЕМА: СИНТЕЗ Na- КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

ЦЕЛЬ: изучить и освоить процесс получения карбоксиметилцеллюлозы на основе целлюлозосодержащего сырья

Клетчатка, главный строительный материал растительного мира, образующий клеточные стенки деревьев и других высших растений. Самая чистая природная форма целлюлозы – волоски семян хлопчатника.

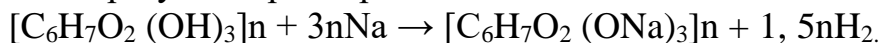
Целлюлоза или **клетчатки** (от лат. cellula — «клетка») - это вещества также имеющие непосредственное отношение к сахарам. Их молекулы связаны между собой водородными связями (слабое взаимодействие) и образованы из множества (от 2000 до 3000) остатков D-глюкозы. Целлюлоза — является основным составляющим компонентом любой растительной клетки. Она содержится в древесине, в оболочках некоторых плодов (например, семечек подсолнечника). В чистом виде целлюлоза - это порошок белого цвета, в воде не растворимый и не образующий клейстер. Чтобы оценить "на ощупь" чистую целлюлозу можно взять, например, хлопковую вату или белый пух тополей. Это практически тоже самое. Если сравнивать целлюлозу и крахмал, то крахмал лучше подвергается гидролизу. Гидролиз целлюлозы проводят в кислотной среде, при этом сначала образуется дисахарид целлобиоза, а затем глюкоза.



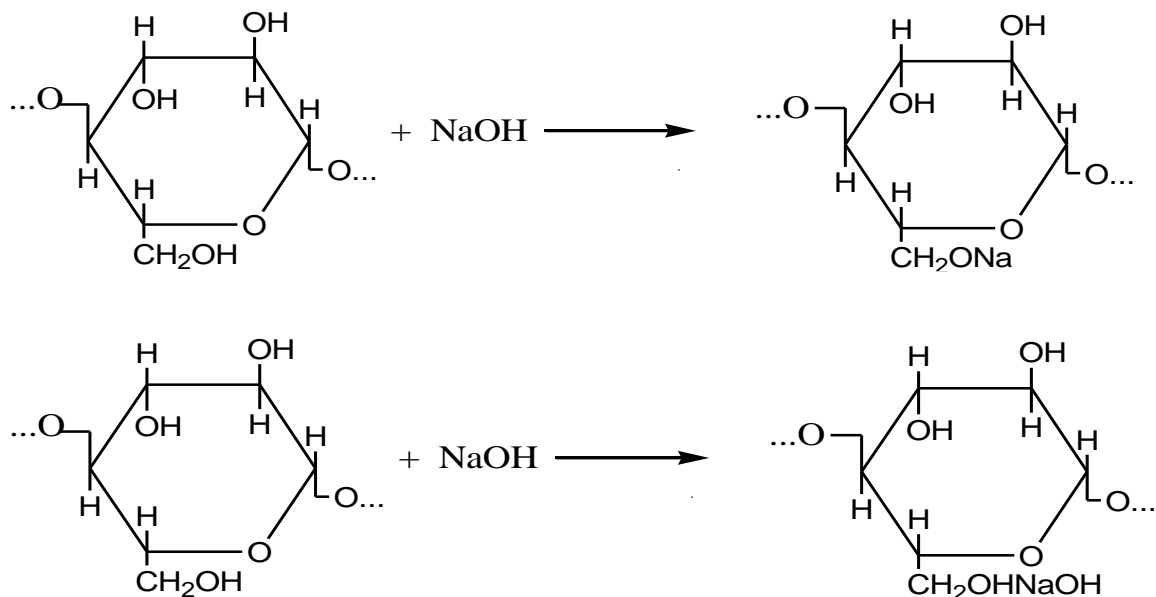
Целлюлоза — главная составная часть клеточных стенок высших растений. Вместе с сопровождающими её веществами она играет роль каркаса, несущего основную механическую нагрузку. Целлюлоза содержится в основном в волосках семян некоторых растений, например, хлопчатника (97-98% целлюлозы), древесины (40-50% в расчёте на сухое вещество), лубяных волокон, внутренних слоёв коры растений (лён и рами — 80-90%, джут — 75% и другие), стеблях однолетних растений (30-40%), например, камыша, кукурузы, злаковых растений, подсолнечника.

Выделение целлюлозы из природных материалов основано на действии реагентов, разрушающих или растворяющих не целлюлозные компоненты. Характер обработки зависит от состава и структуры растительного материала. Для хлопкового волокна (не целлюлозные примеси — 2, 0-2, 5% азотсодержащих веществ; около 1% пентозанов и пектиновых веществ; 0, 3-1, 0% жиров и восков; 0, 1-0, 2% минеральных солей) используют сравнительно мягкие методы выделения.

По химической природе целлюлоза представляет собой полиатомный спирт. Благодаря наличию в элементарном звене макромолекулы гидроксильных групп целлюлоза вступает в реакцию с щелочными металлами и основаниями. При обработке высушенной целлюлозы раствором металлического натрия в жидком аммиаке при минус 25-50° в течение 24 часов образуется тринатрийалкоголят целлюлозы:



При действии на целлюлозу концентрированных растворов щелочей наряду с химической реакцией протекают и физико-химические процессы — набухание целлюлозы и частичное растворение её низкомолекулярных фракций, структурные превращения. Взаимодействие гидроокиси щелочного металла с целлюлозой может протекать по двум схемам:



Реакционная способность первичных и вторичных гидроксильных групп целлюлозы в щелочной среде различна. Наиболее ярко выражены кислотные свойства у гидроксильных групп, расположенных у второго углеродного атома элементарного звена целлюлозы, входящих в состав гликолевой

группировки и находящихся в α -положении к ацетальной связи. Образование алкоголята целлюлозы, по-видимому, происходит как раз за счёт этих гидроксильных групп, в то время как при взаимодействии с остальными ОН-группами образуется молекулярное соединение.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) - представляет собой твердое белое или желтоватое вещество, без запаха, имеет остатки волокнистой структуры или порошок. В обычных условиях содержит 11-12 % влаги. Она является простым эфиром целлюлозы в форме свободной кислоты или солевой форме.

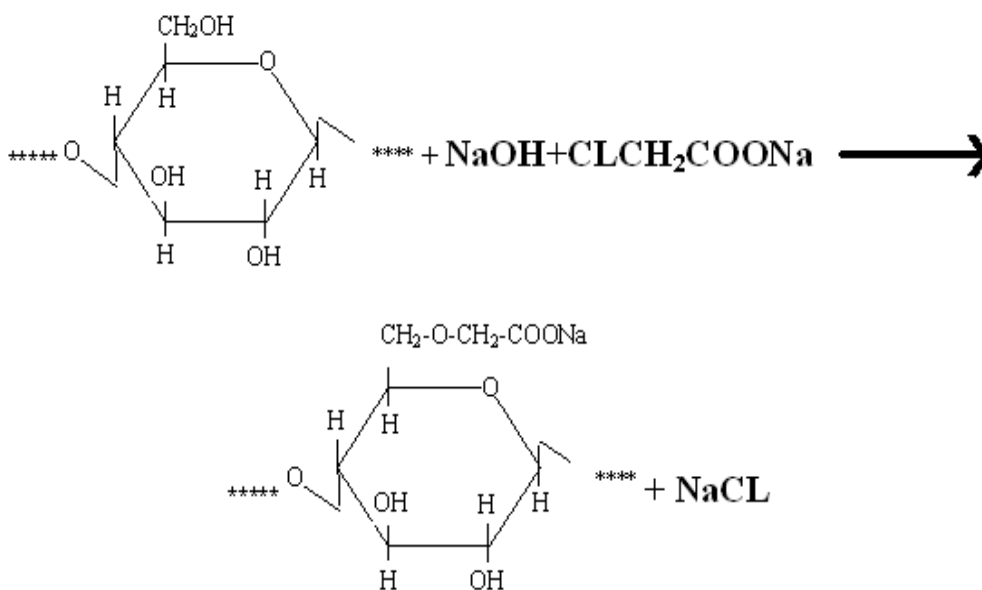
Благодаря комплексу ценных физико-химических свойств представитель простых эфиров целлюлозы – Na - карбоксиметилцеллюлоза (Na - КМЦ) широко применяется в нефтегазодобывающей, горно-металлургической, текстильной, целлюлозно-бумажной отраслях промышленности, в производстве синтетических моющих средств, а также клеев для строительной индустрии.

Очищенные марки Na - КМЦ высокой степени чистоты находят широкое применение в медицинской, парфюмерно-косметической и пищевой промышленности.

В настоящее время во всем мире известно более 35 торговых марок Na - КМЦ отличающихся химическим составом, структурой, физико-химическими показателями и способами их получения.

Несмотря на это возможности разработки новых способов производства Na - КМЦ из различных видов целлюлозосодержащего сырья с использованием экологически безопасных, менее энергоемких и ресурсосберегающих технологий до конца не исчерпаны.

Производство Na - КМЦ в нашей Республике было налажено в 1965г. и основано на твердофазном карбоксиметилировании древесной целлюлозы монохлорацетатом натрия. Однако, отсутствие древесной целлюлозы в последние годы привело к практическому свертыванию производства Na - КМЦ на ОАО “Карбонам”, проектная мощность которого 26,0 тыс.т в год.

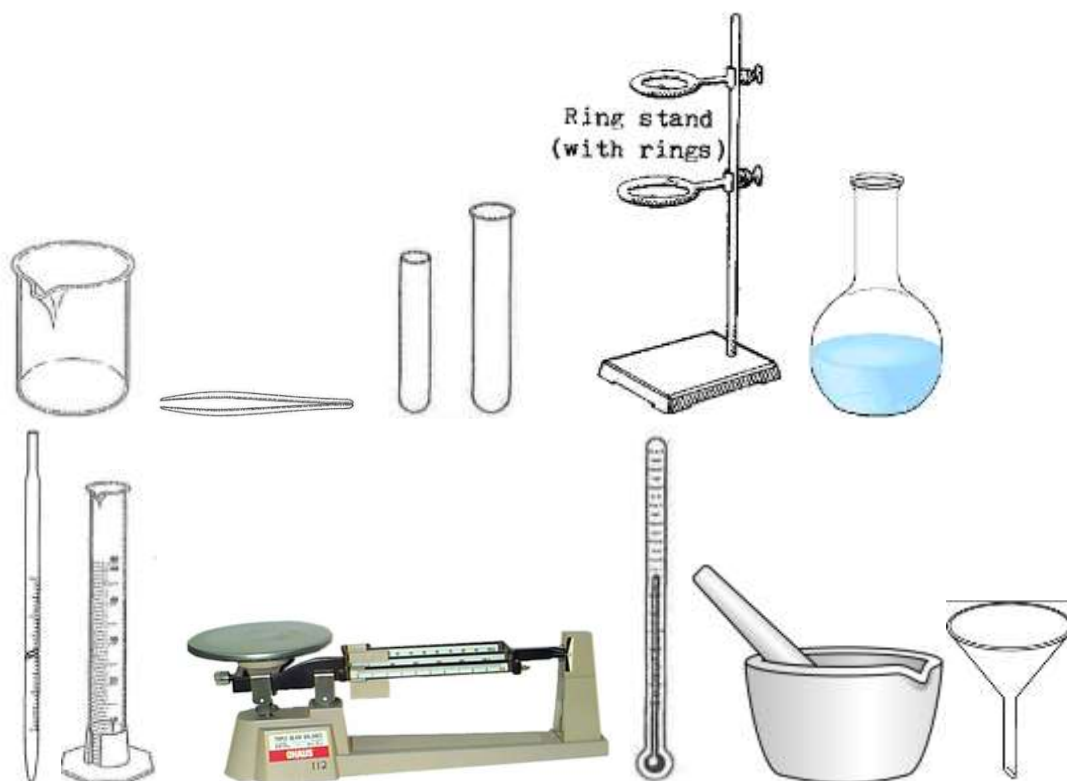


КМЦ - представляет собой твердое белое или желтоватое вещество, без запаха, имеет остатки волокнистой структуры или порошок. В обычных условиях содержит 11-12 % влаги. Она является простым эфиром целлюлозы в форме свободной кислоты или солевой форме.

Одновременно с основной реакцией этерификации протекают конкурирующие побочные реакции с образованием хлористого натрия, гликолята натрия и карбоната натрия

НУЖНЫЕ РЕАКТИВЫ: Водный раствор NaOH (17,5-20 %), образец хлопковой целлюлозы, (или очищенный хлопковый линт) с длиной волокна 7-10 мм (или другое целлюлозосодержащее сырьё).

НУЖНЫЕ ПРИБОРЫ и посуды: химический стакан вместимостью 200 мл, пипетки, стеклянная палочка, пинцет, резиновые перчатки, механический пресс, х/б-материал (фильтр материал), индикаторная бумага, цилиндры стеклянные, электроплитка, набор штативов, pH-metr, термометр (до 100 °С), весы технические, воронка стеклянная, фарфоровая ступка.



ХОД РАБОТЫ.: взвешивают около 3 грамм предварительно рыхленной целлюлозы с длиной волокна 7-10 мм и помещают на химический стакан вместимостью 200 мл. Туда наливают водный раствор NaOH в количестве 60 мл. Щелочную обработку проводят при комнатной температуре в течении 30 минут при периодическом перемешивании. Затем, отфильтровывают содержимое в стакане с помощью фильтровального материала. При этом требуется надеть резиновые перчатки.

Отжим доводят до 3 кратного увеличения веса исходного целлюлозного образца. (3*3= до 9гр). При необходимости используется механический пресс. После этого полученная щелочная целлюлоза помещается в фарфоровую ступку и с помощью пинцета разрыхляется.

В разрыхленную массу по порциям добавляют монохлорацетат натрия (на 1 моль целлюлозы от 1,5 ÷ до 2,0 моль $\text{ClCH}_2\text{COONa}$) и тщательно перемешивают, все это проводят при комнатной температуре в течении 30 минут. Полученную массу уплотняют и термостатируют при 70-80 градусах. После этого массу сушат при 90-100 °С. Полученная КМЦ измельчается в ступке.

Берут около 0,5 грамм КМЦ и растворяют в воде около 50 мл и после полного растворения визуально определяют состояние раствора и измеряют рН среды.

Задание: проведите практическую работу в строгой вышеуказанной последовательности соблюдая технику безопасности и предъявите соответствующие результаты: выводы или заключения.

Заполните таблицу

№	Показатели	Результат
1.	Внешний вид	
2.	Цвет	
3.	Растворимость в воде	
4.	рН-среды	
5.	Насыпная плотность g/sm^3	

Вопросы.

1. Что означает слово мерсеризация?
2. Внешний вид щелочной целлюлозы.
3. Внешние факторы, влияющие на взаимосвязь целлюлозы с монохлорацетатом натрия.
4. Правила безопасности при проведении карбоксиметилирование целлюлозы.
5. Как определяется насыпная плотность?
6. рН-раствора КМЦ?
7. Значение природных полимеров в различных отраслях?
8. Местные источники сырья?
9. Методы получения КМЦ?
10. Современное практические применение КМЦ?

ЗАДАНИЕ: ПРОВОДИТЕ ЛАБОРАТОРНУЮ РАБОТУ ПО УКАЗАННОЙ МЕТОДИКЕ И ПОДГОТОВЬТЕ СОСОТВЕТСТВУЮЩИЕ ВЫВОДЫ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКИМ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ И ОТВЕТЬТЕ НА ВОПРОСЫ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА - 10

ТЕМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НАТРИЙ – КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

ЦЕЛЬ: изучить метод определения растворимости карбоксиметилцеллюлозы в воде.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ) обычно называют натриевую соль целлюлозогликолевой кислоты. Это порошкообразный или волокнистый продукт белого или кремового цвета с насыпной плотностью 400 – 800 кг/м³. Применяемая в промышленности карбоксиметилцеллюлоза имеет степень замещения 0,4 – 1,4 и степень полимеризации 200 – 3000.

Карбоксиметилцеллюлоза растворяется в воде, 50%-ном водном этаноле, 40%-ном водном ацетоне; в других органических растворителях не растворяется. Продукт со степенью замещения ниже 0,4 растворяется в водных растворах щелочей. Карбоксиметилцеллюлоза совмещается с водорастворимыми смолами, например с гуммиарабиком, казеином, крахмалом, желатином, пектином, а также с глицерином, некоторыми гликолями и их производными.

Важным свойством карбоксиметилцеллюлозы является способность образовывать высоковязкие водные растворы при перемешивании сухого порошка в воде; вязкость растворов можно изменять в широких пределах.

В водных растворах карбоксиметилцеллюлоза является полиэлектролитом и проявляет свойства защитных коллоидов; она имеет также высокую биологическую устойчивость.

Карбоксиметилцеллюлоза является широко применяющимся водорастворимым производным целлюлозы. К наиболее важным областям применения относятся нефтедобывающая и горнообогатительная промышленность, в которых она используется как защитный коллоид в глинистых растворах при бурении скважин и как флотационный агент. Крупными потребителями карбоксиметилцеллюлозы являются химическая (производство моющих синтетических средств) и текстильная (шлихтование и аппретирование, загуститель печатных паст) промышленность. В бумажной промышленности карбоксиметилцеллюлоза используется как клеящая основа паст для обоев, в керамической – как суспендирующий агент и связующее. Показатель растворимости является один из основных показателей. Нормативных документах указан что, по требованию растворимость КМЦ должен быть не менее 97%.

Определение растворимости.

Растворимость образцов КМЦ в воде и в водных растворах щелочей определяют по методике [на основе раздаточного материала] со следующими изменениями:

1 г КМЦ помещают в сухую колбу емкостью 200-250 мл, добавляют 100 мл дистиллированной воды (или 6 % водного раствора едкого натрия). С помощью магнитной мешалки интенсивно перемешивают.

Затем содержимое колбы переливают в стаканы центрифуги, колбу 2-3 раза ополаскивают по 5,0 мл дистиллированной воды или 6 % водными растворами едкого натрия, промывную жидкость тоже добавляют в раствор.

Верхнюю часть раствора сливают, а в остаток добавляют 2-3 раза по 5.0 мл дистиллированной воды или 6 % водного раствора едкого натрия, перемешивают стеклянной палочкой и еще раз центрифугируют.

Осадок в стакане промывают ацетоном и осторожно переносят на часовое стекло, разрыхляют в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянного веса. Осадок взвешивают. По количеству не растворившейся части КМЦ рассчитывают ее растворимость:

$$P = \frac{a_1 - a_2}{a_1} \cdot 100\%$$

где P- растворимость КМЦ в %,

a₁-навеска исходной КМЦ с часовым стеклом до сушки.

a₂- навеска КМЦ с часовым стеклом после сушки.

Определение влажности целлюлозосодержащего сырья и КМЦ.

Метод основан на определении количества влаги, выделяемой из КМЦ и целлюлозы при высушивании ее до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105 °С .

Влажность целлюлозы или КМЦ вычисляют по формуле:

$$A_{(влаж)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100\%$$

где: m₁-масса влажной целлюлозы или КМЦ.

m₂-масса высушенной до постоянного веса целлюлозы или КМЦ с бюксом, г

m-масса пустого высушенного до постоянного веса бюкса, г

Содержание абсолютно сухой целлюлозы или КМЦ (%) определяют по разности (100-A), где A-влажность в %.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.Asqarov, V.Ouxo'jaev, A.Aloviddinov Polimerlar ximiyasi. T. O'qituvchi, 1981 y. 463 b.
2. I.N.Nakimov. "Paxta sellulozasining ximiyasi". Toshkent-"O'qituvchi"-1981. 253 b.
3. Миркамилов Т. М. Технология хлопковой целлюлозы. Ташкент. Фан. 1996. 272 с.
4. В.Я. Бытенский. Е.П. Кузнецова. Производство эфиров целлюлозы. Л. Изд. «Химия». Ленинградское отделение. 1974 г. С. 197.

5. Петропавловский Г.А Гидрофилные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания – Л. Наука,1988, 296 с.

