

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# **ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

**Лабораторный практикум по одноименной дисциплине  
для студентов специальности 1-48 01 05  
«Химическая технология переработка древесины»**

Минск 2005

УДК 630\*86(076.5) + 678(076.5)

ББК 35.76-1

X 46

Рассмотрен и рекомендован к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

*А. И. Ламоткин, Ж. В. Бондаренко*

Рецензенты:

зав. лабораторией структурно-химического модифицирования полимеров Учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», зав. кафедрой ВМС БГУ проф.

*д-р техн. наук, Л. П. Круль;*

эксперт Беларуси по ценным бумагам и документам,

*канд. техн. наук Е. Г. Шлык*

**Химия древесины и синтетических полимеров** : лаб. практикум для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» / сост. А. И. Ламоткин, Ж. В. Бондаренко. – Мн. : БГТУ, 2005. – 82 с.

ISBN 985-434-519-X

В лабораторном практикуме рассмотрены основные вопросы теории получения синтетических полимеров, химического и физико-химического анализа древесины и технических целлюлоз. Приведены основные методы получения и анализа синтетических полимеров и целлюлозы, способы получения производных целлюлозы, а также методы количественного определения важнейших компонентов древесины.

Лабораторный практикум предназначен для студентов, обучающихся по специальности «Химическая технология переработки древесины».

УДК 630\*86(076.5) + 678(076.5)

ББК 35.76-1

ISBN 985-434-519-X

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2005

## **ВВЕДЕНИЕ**

В подготовке специалистов по химической переработке древесины важная роль принадлежит базовой дисциплине – химии древесины и синтетических полимеров, включающей в качестве основных разделов основы физики и химии высокомолекулярных соединений, химию древесины и ее основных компонентов. Курс построен таким образом, что теоретические положения, изучаемые студентами во время лекций, применяются и закрепляются в лабораторном практикуме.

Древесина представляет собой уникальный постоянно возобновляемый источник химического сырья, состоящий из ряда компонентов, основные из которых являются высокомолекулярными соединениями. Химия древесины – наука, изучающая структуру, состав и свойства древесной ткани, строение и взаимодействие компонентов древесного комплекса, а также превращения, происходящие с этими веществами при переработке древесного сырья.

В пособии приведены основные методы получения, химического и физико-химического анализа синтетических полимеров и целлюлозы, лабораторные способы получения производных целлюлозы и методики их анализа, а также методы количественного определения важнейших компонентов древесины. Конкретным методикам анализа в практикуме предшествует изложение теоретических вопросов, относящихся к сущности и химизму методов анализа.

При выполнении работ студенты ведут записи в лабораторном журнале, где указывают дату и название работы, прописывают методику анализа, химизм процессов, лежащих в основе анализа, выполняют схематический чертеж и описание установки, отражают экспериментальную часть с результатами анализа, временными и температурными режимами, замечаниями, возникающими по ходу работы, краткими выводами.

## **1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

### **1.1. Получение высокомолекулярных соединений**

Основными способами получения высокомолекулярных соединений (ВМС) являются полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация – это реакция соединения большого числа молекул низкомолекулярных веществ (мономеров), имеющих в своей структуре кратные связи или гетероциклы, способные к размыканию; протекает без

изменения элементарного состава реагирующих веществ. Полимеризация может проходить по цепному и ступенчатому механизму. Большинство химических реакций протекает по цепному механизму. В этом случае молекулы ВМС растут очень быстро, и конечная степень полимеризации достигается почти мгновенно. По цепному механизму протекают реакции радикальной и ионной полимеризации. В первом случае активными центрами, возбуждающими реакцию, являются радикалы, а во втором – ионы (катионы и анионы).

Ступенчатая полимеризация сопровождается обязательным перемещением атома водорода или групп атомов от одной молекулы к другой, причем растущая молекула на каждой стадии является устойчивым соединением.

Если в процессе полимеризации участвуют одинаковые мономерные звенья, то процесс называют гомополимеризацией, а образующиеся соединения – гомополимерами. Когда в процессе полимеризации участвуют два и более различных мономера, то процесс называют сополимеризацией (гетерополимеризацией), а получаемые ВМС – сополимерами (гетерополимерами).

Элементарные звенья в макромолекулярных цепях полимеров могут располагаться в определенном порядке (регулярные полимеры) или беспорядочно (статистические). Применяя специальные методы полимеризации, можно получить сополимеры, состоящие из отдельных чередующихся участков разных звеньев. Такие сополимеры называют блоксополимерами. Соплимеры могут иметь также разветвленные макромолекулы, имеющие основную цепь из одних, а боковую – из других мономерных звеньев. Их называют привитыми полимерами.

В последние годы большое значение приобретает модификация целлюлозы, осуществляемая путем прививки к ней других полимеров.

Основными способами проведения реакции полимеризации являются блочная и эмульсионная полимеризации, полимеризация в растворе и газовой фазе.

Поликонденсация – реакция получения ВМС из большого количества молекул мономерных веществ, которая сопровождается отщеплением простейших веществ (воды, спирта, аммиака и др.). В отличие от полимеров, получаемых полимеризацией, поликонденсационные имеют иной элементный состав, чем исходный мономер. В реакции могут участвовать только вещества с функ-

циональными группами (-ОН, -СООН, -NH<sub>2</sub>) или подвижным атомом водорода. В процессе поликонденсации функциональные группы исходных мономеров реагируют друг с другом, отщепляя молекулу простейшего вещества.

При поликонденсации может протекать целый ряд реакций: этерификация, алкилирование, сульфирование и др. В зависимости от количества функциональных групп исходных мономеров образуются линейные, разветвленные и трехмерные структуры полимеров. Основные способы проведения реакции поликонденсации – в расплаве, на поверхности двух фаз, в растворе.

## Лабораторная работа № 1 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

*Цель работы* – освоить методику получения ВМС методом полимеризации.

*Аппаратура и реактивы*: пробирка, водяная баня, стакан вместимостью 25 см<sup>3</sup>, часовое стекло, стеклянная палочка; стирол (3 см<sup>3</sup>), перекись бензоила, бензол, спирт.

*Методика выполнения работы*. В пробирку помещают стирол и несколько крупинок перекиси бензоила, встряхивают до растворения перекиси. Пробирку с жидкостью нагревают на водяной бане при температуре 60–80°C до загустения, при охлаждении прозрачный полимер полностью затвердевает. Затем его растворяют в бензоле, часть раствора выливают на часовое стекло, где после испарения бензола образуется прозрачная пленка, хорошо отделяемая от стекла, если ее залить водой на 1–2 мин.

Из оставшейся части бензольного раствора полимер высаживают спиртом в виде белой смолы, которую скатывают в комочек и вынимают из пробирки стеклянной палочкой. Смола эластична, но при хранении становится хрупкой и при надавливании рассыпается в белый порошок.

Перекись бензоила можно заменить 25–30%-ным раствором пероксида водорода, вводя примерно 2–3 капли на каждый см<sup>3</sup> мономера. Полимеризация в этом случае протекает несколько медленнее и со вспениванием. Во избежание выброса содержимого пробирку необходимо часто встряхивать. При последующем прогревании пробирки на пламени горелки из загустевшей смеси удаляется не только остаток мономера, но и вода, введенная с пероксидом водорода.

## Лабораторная работа № 2 ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

*Цель работы* – освоение методики получения ВМС методом поликонденсации.

*Аппаратура и реактивы:* пробирка, часовое стекло, кипяtilьный камешек; фенол (2,5 г), формалин 35–40%-ный (5 см<sup>3</sup>), соляная кислота плотностью 1,18 г/см<sup>3</sup> (0,3 см<sup>3</sup>).

*Методика выполнения работы.* В пробирку помещают фенол и формалин, вносят кипяtilьный камешек и нагревают смесь на пламени горелки до образования однородной массы, после чего осторожно кипятят в течение 1–2 мин. Затем добавляют концентрированную соляную кислоту и встряхивают, при этом смесь начинает кипеть без подогревания. Через 1–2 мин жидкость мутнеет, и отстаивается тяжелое непрозрачное постепенно густеющее масло. Если кипение прекращается, смесь снова подогревают на пламени горелки в течение 1–2 мин. Заменяют верхний водный слой на новый примерно такого же объема и кипятят еще 1–2 мин, затем воду сливают, а смолу с остатками воды выливают на часовое стекло. Остывшую светло-сиреневую смолу снимают со стекла и высушивают.

Опыт можно проводить, используя вместо соляной кислоты 1,5 см<sup>3</sup> концентрированного раствора аммиака. В этих условиях получается прозрачная коричнево-желтая смола, образуется она несколько медленнее.

## Лабораторная работа № 3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ ИЗ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*Цель работы* – освоение методики получения смолы методом поликонденсации и определение степени превращения мономеров в полимер.

*Аппаратура и реактивы:* трехгорлая колба, обратный холодильник, ловушка Дина и Старка, термометр на 250°С, воздушная баня, жестяная форма для готовой смолы, стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>, водяная баня, аналитические весы; адипиновая кислота, этиленгликоль, ацетон, 0,5 н. спиртовой раствор КОН, фенолфталеин, этиловый спирт.

*Методика выполнения работы.* Взвешивают 29,2 г адипиновой кислоты и 12,4 г (или 11,2 см<sup>3</sup>) этиленгликоля и помещают в трехгорлую колбу, снабженную термометром, ловушкой Дина и Старка (для улавливания образующейся воды) и обратным холодильником. Реакцию проводят на воздушной бане при температуре реакционной смеси 175–185°С.

Тотчас после образования расплава и спустя 1, 2, 3 и 4 ч отбирают пробы реакционной смеси и определяют кислотные числа. По окончании работы в жестяную форму выливают в горячем виде образовавшуюся вязкую жидкость, которая при остывании превращается в воскоподобную массу.

Для определения кислотного числа в стаканчик или коническую колбу помещают 0,5 г реакционной смеси и растворяют в нейтральном растворителе (10 см<sup>3</sup> ацетона). Если процесс идет медленно, то колбу присоединяют к обратному холодильнику и выдерживают на водяной бане при температуре кипения растворителя до растворения смеси; затем титруют 0,5 н. раствором КОН в этиловом спирте в присутствии индикатора (фенолфталеина) до появления розовой окраски.

Кислотное число (КЧ, мг КОН/г) рассчитывают по формуле

$$\text{КЧ} = K a T 1000 / g,$$

где  $K$  – поправочный коэффициент к титру 0,5 н. раствора КОН;  $a$  – количество КОН, израсходованного на титрование, мл;  $T$  – количество КОН в 1 мл 0,5 н. раствора КОН ( $T = 0,0281$  г/мл);  $g$  – навеска полимера, г.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Понятие о ВМС и их основные свойства. 2. Способы получения ВМС. 3. Примеры реакций полимеризации и поликонденсации. 4. Пространственная структура полимеров. 5. Регулярность и нерегулярность полимеров. Блоксополимеры и привитые сополимеры. 6. Способы проведения реакций полимеризации и реакций поликонденсации. 7. Влияние функциональности исходных мономеров на структуру получаемых ВМС. 8. Что показывает и как определяется кислотное число?

### **1.2. Определение молекулярной массы и степени полимеризации (СП) полимеров**

Молекулярная масса является одной из важнейших характеристик и в значительной степени определяет свойства полимеров и области их использования. Полимеры характеризуются также степенью полимеризации (то есть числом звеньев в макромолекуле), которая определяет длину линейной макромолекулы и, в значительной мере, механические свойства полимеров и получаемых из них изделий. От длины макромолекулы зависит растворимость и свойства растворов полимеров, в частности их вязкость.

Любой образец полимера состоит из макромолекул различной длины, поэтому молекулярная масса и степень полимеризации, определяемые различными методами, являются средними величинами. Разли-

чают среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы. Среднечисловая молекулярная масса представляет собой среднеарифметическую величину, определяемую числовыми долями молекул каждого размера. Среднемассовая молекулярная масса – среднестатистическая величина, вычисляемая с помощью массовых долей макромолекул каждого размера. На практике чаще всего определяют средневязкостную молекулярную массу.

Все методы определения молекулярной массы и степени полимеризации можно разделить на химические и физико-химические. Химические основаны на определении концевых функциональных групп, а физико-химические – на измерении свойств макромолекул полимеров в растворах. Для определения молекулярной массы полимеров используют следующие физико-химические методы: осмометрический, седиментационный, вискозиметрический, светорассеяния.

Наиболее простым и доступным методом определения молекулярной массы полимеров является вискозиметрический. Он прост в аппаратном оформлении, различия в полидисперности образцов не влияют на точность измерения, но как косвенный метод не очень точен.

Вязкость растворов полимеров, в том числе и целлюлозы, зависит от их молекулярной массы. При ее определении вискозиметрическим методом количественными характеристиками являются относительная  $\eta_{\text{отн}}$ , удельная  $\eta_{\text{уд}}$ , приведенная  $\eta_{\text{уд}}/c$  вязкости и предельное число вязкости, или характеристическая вязкость  $[\eta]$ . Относительная вязкость представляет собой величину, равную отношению вязкостей раствора полимера (целлюлозы)  $\eta$  и растворителя  $\eta_0$ , измеренных в одинаковых условиях

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0 \cong t / t_0,$$

где  $t$  – время истечения раствора полимера (целлюлозы), с;  $t_0$  – время истечения растворителя, с.

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

$$\eta_{\text{уд}} = \eta - \eta_0 / \eta_0 \cong t / t_0 - 1.$$

Приведенной вязкостью называют отношение удельной вязкости к концентрации. На рис. 1 представлена зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора  $C$ .

С уменьшением концентрации приведенная вязкость понижается. При экстраполировании на нулевую концентрацию прямая приведенной вязкости отсекает на оси ординат отрезок, который соответствует харак-



теристической вязкости.

Характеристическая вязкость – это приведенная вязкость при бесконечном разбавлении раствора, в котором предполагается полное отсутствие взаимодействия макромолекул друг с другом. Характеристическая вязкость имеет размерность обратную размерности концентрации рас-

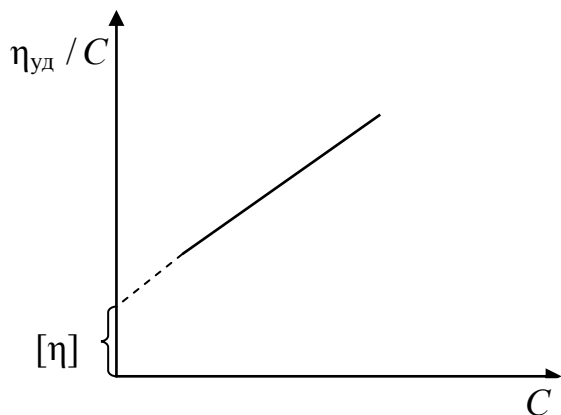


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора

твора, а относительная и удельная вязкости – безразмерные величины.

Экспериментальные методы определения характеристической вязкости сводятся к измерению вязкости растворителя и ряда значений вязкости раствора. На графике получают зависимость приведенной вязкости от концентрации. Через точки проводят прямую линию, которую затем экстраполируют на нулевую концентрацию.

Определение молекулярной массы (степени полимеризации) целлюлозы по вязкости основано на том, что с ростом степени полимеризации характеристическая вязкость увеличивается. Наиболее точно эта зависимость описывается с помощью уравнения Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = K M^{-\alpha} \text{ или } [\eta] = K' P^{-\alpha},$$

где  $K$ ,  $K'$  – вязкостно-молекулярные константы;  $\alpha$  – показатель формы макромолекул целлюлозы в данном растворителе (для целлюлозы он составляет 0,6–0,95). Значения констант находят путем определения молекулярной массы абсолютными методами. Для медно-аммиачных растворов целлюлозы  $K' = 5 \cdot 10^{-4}$ , а  $\alpha=1$ . Для растворов целлюлозы в кадоксене  $K' = 0,7$ , а  $\alpha = 0,9$ ; в железовиннонатриевом комплексе – 2,74 и 0,775 соответственно при степени полимеризации целлюлозы более 1000, а при степени полимеризации менее 1000 константы составляют 0,51 и 1,0 соответственно.

#### Лабораторная работа № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАДМИЙЭТИЛЕНДИАМИНЕ

*Цель работы* – освоение методики определения степени полимеризации целлюлозы вискозиметрическим методом.

*Аппаратура и реактивы:* коническая колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>,

секундомер, термостат, капиллярный вискозиметр ВПЖ-3 с постоянной  $0,03 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ , пипетка, стеклянный фильтр, холодильник; образец целлюлозы, раствор кадмийэтилендиамина (кадоксена).

*Методика выполнения работы.* Для определения степени полимеризации целлюлозы применяют раствор кадоксена, содержащий  $5,5 \pm 0,5\%$  кадмия и  $28,0 \pm 0,2\%$  этилендиамина. Для растворения используют мелкоизмельченную целлюлозу, в отдельной пробе которой определяют влажность. Готовят следующие концентрации растворов образцов целлюлозы с точностью до  $0,001 \text{ г}/100 \text{ мл}$ : хлопковый линтер –  $0,1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ , сульфитная целлюлоза  $0,3 \text{ г}/100 \text{ мл}$  и сульфатная целлюлоза –  $0,2 \text{ г}/100 \text{ мл}$ .

В сухую колбу помещают взвешенную на аналитических весах тонкоизмельченную целлюлозу в количестве, например, для сульфатной целлюлозы  $0,0200 \text{ г}$  и добавляют  $10 \text{ мл}$  кадоксена. Раствор взвешивают, при этом его объем будет равен произведению массы раствора на плотность кадоксена ( $1,09 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Концентрацию раствора целлюлозы  $C$ ,  $\text{г}/100 \text{ мл}$ , рассчитывают по формуле

$$C = a d (100 - w) / b,$$

где  $a$  – масса влажной целлюлозы,  $\text{г}$ ;  $d$  – плотность,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $w$  – влажность целлюлозы, %;  $b$  – масса раствора,  $\text{г}$ .

Колбу со смесью целлюлозы и кадоксена встряхивают при комнатной температуре в течение  $15 \text{ мин}$ , а затем выдерживают  $1 \text{ ч}$  при  $0^\circ\text{C}$ . Для растворения хлопкового линтера при  $0^\circ\text{C}$  время увеличивается до  $3 \text{ ч}$ . Раствор фильтруют через стеклянный фильтр.

Сначала измеряют время истечения растворителя. Для этого кадоксен с помощью пипетки заливают в вискозиметр, который термостатируют в водяном прозрачном термостате при температуре  $20^\circ\text{C}$  в течение  $15\text{--}20 \text{ мин}$ . Затем с помощью секундомера измеряют время истечения растворителя и из  $3\text{--}4$  определений берут среднее значение. Вискозиметр моют, сушат и определяют время истечения раствора целлюлозы аналогичным образом.

Из раствора целлюлозы путем разбавления готовят растворы еще трех концентраций. Например, для сульфитной целлюлозы  $0,4$ ,  $0,2$  и  $0,1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ .

Рассчитывают относительную, удельную и приведенную вязкость. Строят графическую зависимость приведенной вязкости от концентрации и экстраполированием находят характеристическую вязкость. Затем рассчитывают степень полимеризации целлюлозы.

### ***Вопросы для самопроверки***

1. Растворы полимеров и их свойства. 2. Растворители, применяемые для растворения полимеров (целлюлозы). 3. Методы определения молекулярной массы ВМС. 4. Факторы, влияющие на вязкость растворов ВМС. 5. Вискозиметрический метод определения СП полимеров.

## **2. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ НА ПРОВЕДЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ**

При химическом анализе древесины и ее компонентов используют только воздушно-сухие образцы исследуемого сырья, которые содержат определенное количество гигроскопической влаги, зависящее от влажности окружающего воздуха. Подвергать анализу высушенные в сушильном шкафу образцы не рекомендуется, так как в древесине могли произойти химические превращения. Кроме того, навески сухих образцов быстро поглощают влагу, поэтому точное определение их массы затрудняется. Для получения сравнимых данных массовую долю любого компонента в процентах рассчитывают по отношению к абсолютно сухой древесине. С этой целью в отдельных пробах определяют влажность.

Во всех анализах для взвешивания навесок древесины (в виде опилок), а также выделенных из нее компонентов или их производных при гравиметрических (весовых) анализах пользуются аналитическими весами. Взвешивание проводят с точностью до 0,0002 г в стеклянных или алюминиевых бюксах, которые предварительно должны быть высушены до постоянной массы.

Влажные образцы не следует помещать в шкаф с частично высушенными. Рекомендуется сначала подсушить влажные образцы на воздухе, а затем – в сушильном шкафу. Воздушно-сухие вещества сначала помещают в сушильный шкаф «для влажных веществ» на 1 ч, затем высушиваемое вещество (опилки в бюксе или компоненты древесины на фильтрах) переносят в шкаф «для сухих веществ» и продолжают сушку в течение 2 ч, после чего охлаждают в эксикаторе (20–30 мин) и взвешивают. Далее сушку продолжают в сушильном шкафу для сухих веществ по 1 ч до достижения постоянной массы. При сушке не воздушно-сухих, а влажных веществ первоначальная сушка должна продолжаться в течение 2–3 ч.

Во избежание возможных ошибок из-за поглощения влаги гигроскопическими высушенными веществами стеклянные пористые или бумажные фильтры с компонентами древесины для охлаждения в эк-

сикаторе и последующего взвешивания желательно помещать в закрытый бюкс.

Постоянной массой в анализе древесины условно считают такое значение, которое отличается от предыдущего не более чем на 0,0009 г. При этом сравнивают два последовательных значения, полученных в течение одного рабочего дня. При прерывании сушки (с хранением частично высушенного образца в эксикаторе) в следующий рабочий день необходимо произвести не менее двух операций сушки по 1 ч с последующим охлаждением и взвешиванием. При увеличении массы в результате окисления кислородом воздуха за постоянную массу принимают последнее наименьшее значение.

Массовую долю определяемого компонента в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают с точностью до 0,01%. Результаты параллельных определений усредняют с точностью до 0,1%. Если расхождение превышает допустимое значение, анализ повторяют.

В анализе древесины и ее компонентов важное значение имеет фильтрация – вспомогательная операция перед дальнейшей обработкой осадка или фильтрата. Оборудование для простого фильтрования состоит из стеклянной конусообразной воронки (широкой или узкой), фильтра и приемника фильтрата. В качестве фильтрующего материала используют фильтровальную бумагу. Фильтровать можно через гладкие конусообразные фильтры или же для ускорения – через складчатые. Размер воронки зависит от объема фильтруемой смеси.

Для быстрого фильтрования удобны большие воронки и фильтры, но при этом увеличиваются потери вещества. Размер фильтра должен соответствовать размеру воронки; края фильтра должны находиться чуть ниже краев воронки и ни в коем случае не выступать за ее края. В процессе фильтрования рекомендуется непрерывным доливанием поддерживать примерно постоянный уровень жидкости на фильтре для увеличения гидростатического давления.

Сорт фильтровальной бумаги выбирается в зависимости от цели работы. Чем плотнее бумага, тем более тонкие суспензии можно через нее фильтровать, но сам процесс замедляется.

Фильтровальная бумага должна быть механически прочной и устойчивой к действию кислот и щелочей. Такими качествами обладают беззольные фильтры. Наименее плотную быстрофильтрующую бумагу («красная лента») используют для фильтрования аморфных осадков, состоящих из крупных частиц, среднефильтрующую («белая

лента») – в большинстве случаев и медленнофильтрующую («синяя лента») – для тонкодисперсных осадков. В отдельных случаях (анализ жиров и восков) применяют обезжиренную бумагу («желтая лента»). Особая высококачественная бумага служит для бумажной хроматографии.

Ускорить фильтрацию можно повышением или понижением давления (отсасыванием). Аппаратура для фильтрации при пониженном давлении состоит из устройства для фильтрации и приемника, приспособленного для пониженного давления (вакуума). В качестве приемников применяют специальные толстостенные колбы с тубусом для фильтрации в вакууме (отсосные колбы, или колбы Бунзена), а в качестве устройства для фильтрации – воронку Бюхнера (фарфоровая воронка с дырчатой перегородкой). На перегородку помещают достаточно прочный бумажный или полотняный фильтр (при необходимости можно положить друг на друга два фильтра), диаметр которого должен быть немного меньше диаметра перегородки. Чтобы обеспечить плотное прилегание к воронке, его смачивают водой и прижимают к перегородке.

Для фильтрации небольшого количества осадков, например выделенных компонентов древесины (с последующей их сушкой до постоянной массы), вместо воронок Бюхнера используют стеклянные пористые фильтры с размерами пор 40–100 и 100–160 мкм.

При фильтрации тонкодисперсных и гелеобразных осадков прибегают к вспомогательным фильтровальным материалам. Например, при фильтрации тонкодисперсного лигнина можно использовать «нафталиновую подушку».

## **2.1. Определение влажности древесины и ее компонентов**

Древесина и выделенные из нее компоненты гигроскопичны и в воздушно-сухом состоянии содержат определенное количество гигроскопической воды в равновесии с влажностью воздуха. При анализе древесины и ее компонентов определяют влажность (относительную влажность) образца в отдельных параллельных пробах (не менее двух) и рассчитывают по ней коэффициент сухости  $K_{\text{сух}}$ , показывающий относительное содержание в пробе древесины абсолютно сухого материала. От правильного определения влажности зависит точность всех химических анализов.

Для определения влажности древесины и ее компонентов ис-

пользуют различные методы: высушивание в различных условиях, отгонку воды с неполярными растворителями, титрование воды реактивом Фишера и др.

Метод определения влажности отгонкой воды с неполярным растворителем основан на отгонке воды в виде азеотропной смеси с несмешивающимся с водой органическим неполярным растворителем, в качестве которого чаще всего используют толуол или ксилол. Предпочтительнее применять толуол из-за низкой точки кипения (110°C) по сравнению с ксилолом (139°C), так как при более высокой температуре может наблюдаться разложение полисахаридов с выделением воды. Количество отогнанной воды определяют либо измерением ее объема (в градуированном приемнике), либо взвешиванием (после слива из приемника).

Этот метод предпочтительнее для определения влажности древесины с высоким содержанием растворимых в воде летучих компонентов. Они вносят в результаты анализа ошибку, поэтому для получения достаточно точных данных необходимо применять большие навески.

Определение влажности высушиванием является наиболее простым, хорошо воспроизводимым и достаточно точным для большинства случаев, однако, в известной степени условным методом. При высушивании могут удаляться летучие вещества, что приводит к завышению значения влажности. Сушка может сопровождаться окислением компонентов древесины, в результате чего увеличивается ее масса вследствие присоединения кислорода.

Анализ заключается в высушивании навески древесины и ее компонентов (около 1 г или более) в бюксе (стеклянном или алюминиевом) до постоянной массы при температуре 100–105°C. При температуре ниже 100°C удаление воды может быть неполным, а при температуре выше 105°C может наблюдаться деградация компонентов древесины, приводящая к потере массы.

## Лабораторная работа № 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ (ЦЕЛЛЮЛОЗЫ) ВЫСУШИВАНИЕМ

*Цель работы* – освоение методики определения влажности древесины (целлюлозы).

*Приборы и реактивы:* сушильный шкаф, бюкс, аналитические весы; древесина (целлюлоза).

*Методика выполнения работы.* Чистый пустой бюкс (вместе с крышкой в открытом виде) высушивают в сушильном шкафу при  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Затем в бюкс помещают навеску опилок (целлюлозы) массой около 1 г и сушат с навеской в течение 3 ч. Перед извлечением из сушильного шкафа бюкс закрывают крышкой, помещают в эксикатор и после охлаждения взвешивают. Время охлаждения должно быть постоянным. Перед взвешиванием крышку бюкса на короткое время приоткрывают, чтобы уравнять давление воздуха. Повторяют сушку по 1 ч (с последующим охлаждением и взвешиванием) до постоянной массы.

Относительную влажность древесины  $W$ , %, рассчитывают по формуле

$$W = (m_1 - m_2) 100 / (m_1 - m),$$

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

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

Коэффициент сухости древесины вычисляют по формуле

$$K_{\text{сух}} = (100 - W) / 100 = (m_2 - m) / (m_1 - m).$$

В последующих химических анализах для расчета абсолютно сухой навески древесины значение воздушно-сухой навески умножают на коэффициент сухости.

### ***Вопросы для самопроверки***

1. Понятия об относительной, абсолютной влажности и коэффициенте сухости. 2. Методы определения влажности. Достоинства и недостатки. 3. Чем определяется указанный диапазон  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  температур для сушки? 4. Какие свойства древесины вынуждают использовать для сушки только бюксы с крышками? 5. Что понимают под термином «постоянная масса»? Как она достигается и определяется?

## **2.2. Определение зольности древесины и ее компонентов**

Массовая доля минеральных веществ в древесине низкая (для пород умеренной климатической зоны она составляет 0,1–1,0%, а для пород субтропической и тропической зон может достигать 5–8%). Минеральные вещества при сжигании древесины образуют золу. Содержание минеральных веществ в древесине характеризуется количеством золя, но не равно ему точно. При сжигании и последующем прокаливании золы многие минеральные вещества переходят в оксиды или карбонаты, возможны также потери золы, обусловливаемые

летучестью некоторых хлоридов и солей аммония. Состав золы определяют химическим анализом с использованием гравиметрических, титриметрических, фотокolorиметрических и комплексонометрических методов, а также методами спектроскопии пламени, эмиссионной спектроскопии, атомной абсорбционной спектроскопии, нейтронного активационного анализа и др.

Определение зольности методом сжигания основано на сжигании древесины в фарфоровом тигле с последующим прокаливанием остатка в муфельной печи. Для нахождения зольности можно использовать высушенные при установлении влажности опилки. В соответствии с большинством методик прокалывание проводят при температуре 550–600°C ( $575 \pm 25$ )°C, что соответствует температуре слабого красного каления муфельной печи. Для получения точных результатов температуру необходимо контролировать. Иногда при анализе древесины определяют так называемую нелетучую золу при температуре ( $800 \pm 20$ )°C для характеристики зольности и общую золу при температуре ( $425 \pm 10$ )°C для определения состава золы. Тигель с золой перед взвешиванием рекомендуется охлаждать всегда до одной и той же температуры.

#### Лабораторная работа № 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ

*Цель работы* – освоение методики определения минеральных веществ в древесине (целлюлозе).

*Аппаратура и реактивы:* муфельная печь, эксикатор, аналитические весы, тигель; древесина (целлюлоза).

*Методика выполнения работы.* Пустой фарфоровый тигель с крышкой прокалывают в муфельной печи при температуре ( $575 \pm 25$ )°C или другой заданной до постоянной массы. В тигель помещают навеску опилок (целлюлозы) массой 2–3 г. Она должна занимать не более половины объема тигля. Сначала осторожно озоляют пробу на плитке или на краю муфельной печи, при этом нельзя допускать воспламенения древесины (целлюлозы) во избежание потерь золы. Затем тигель прокалывают в муфельной печи в течение 3–4 ч до полного удаления углерода, о чем свидетельствует отсутствие черных точек. Если зола имеет темный цвет, ее осторожно смачивают несколькими каплями 3%-ного раствора  $H_2O_2$ , выпаривают жидкость, помещая тигель на плитку, и вновь прокалывают около 1 ч. Тигель извлекают из муфель-



ной печи, закрывают крышкой и дают немного остыть, поместив на несгораемую подставку (1–2 мин), после чего переносят в эксикатор. После охлаждения тигель с золой взвешивают и продолжают прокаливание по 1 ч до достижения постоянной массы (разница двух последних взвешиваний не более 0,0002 г).

Массовую долю золы  $A$ , % к абсолютно сухой древесине (целлюлозе), рассчитывают по формуле

$$A = (m_1 - m) \cdot 100 / g,$$

где  $m_1$  – масса тигля с золой, г;  $m$  – масса пустого тигля, г;  $g$  – масса абсолютно сухой навески древесины (целлюлозы), г.

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,05%.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Что такое зольность древесины (целлюлозы)? 2. Каким образом минеральные вещества попадают в древесину (целлюлозу)? 3. Содержание минеральных веществ в древесине (целлюлозе). 4. Для чего необходимо определять содержание минеральных веществ? 5. Что делать, если зола после прокаливания имеет темный цвет? 6. Методы, используемые для определения зольности древесины? 7. Какие меры предосторожности и почему следует применять при озолении навески древесины?

### **3. АНАЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

#### **3.1. Определение устойчивости целлюлозы к действию щелочей**

При действии на целлюлозу растворов щелочей происходят как структурные и химические изменения, так и физико-химические процессы. Последние приводят к интенсивному набуханию (увеличивается диаметр целлюлозного волокна и уменьшается диаметр целлюлозы) и частичному растворению (неограниченное набухание) целлюлозы.

Способность целлюлозы набухать и растворяться в гидроксиде натрия имеет важное техническое значение, особенно в вискозном производстве и при получении эфиров целлюлозы. В воде целлюлоза набухает значительно меньше, чем в щелочных растворах, но все равно имеет важное значение в производстве бумаги и картона. Набухшие волокна более пластичны, гибки, легко фибриллируются, меньше повреждаются при размоле, что способствует улучшению свойств бумаги и картона.

Для характеристики устойчивости целлюлозы к растворяющему

действию щелочей в производстве мерсеризованных хлопчатобумажных тканей в конце XIX века были введены понятия  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -целлюлоза. С появлением производства искусственных вискозных волокон и пленок эти понятия стали использоваться для оценки качества исходного целлюлозного сырья.

$\alpha$ -целлюлоза – фракция технической целлюлозы, которая не растворяется в 17,5%-ном растворе NaOH при 20°C.  $\beta$ -целлюлоза – фракция технической целлюлозы, которая растворяется при обработке 17,5%-ным раствором NaOH, но высаживается из раствора при последующем подкислении. Фракция целлюлозы, оставшаяся в растворе после подкисления, называется  $\gamma$ -целлюлозой.

Химический состав  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -целлюлозы не постоянен и зависит от состава исходной целлюлозы и метода ее получения.  $\alpha$ -целлюлоза представляет собой фракцию высокомолекулярной целлюлозы со степенью полимеризации выше 200, однако она не является индивидуальным химическим соединением. В ее составе содержатся нецеллюлозные полисахариды (гемицеллюлозы), совместно ориентированные с целлюлозой, и их фракции со сравнительно высокой степенью полимеризации, а также некоторая часть остаточного лигнина.

$\beta$ -целлюлоза – это низкомолекулярная разрушенная целлюлоза с примесями нецеллюлозных полисахаридов. Она образуется во время варки и отбеливания целлюлозы.

$\gamma$ -целлюлоза представляет собой низкомолекулярную фракцию, состоящую в основном из гемицеллюлоз. В ней также содержится небольшое количество продуктов гидролитического и окислительного распада целлюлозы.

Подразделяя целлюлозу на фракции, следует помнить, что это подразделение условно и понятия  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -целлюлоза являются техническими. Они характеризуют степень деструкции технической целлюлозы и позволяют косвенно судить о пригодности целлюлозы для тех или иных промышленных целей.

#### Лабораторная работа № 7

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $\alpha$ -ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Цель работы* – освоение методики определения содержания  $\alpha$ -целлюлозы.

*Аппаратура и реактивы*: фарфоровый стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup>, стаканчик для взвешивания, стеклянный фильтр, фарфоровая

воронка, стеклянная палочка; целлюлоза, 17,5%-ный раствор гидроксида натрия, 9,5%-ный раствор гидроксида натрия, фенолфталеин, дистиллированная вода.

*Методика выполнения работы.* Образец целлюлозы нарезают на кусочки размером 10×10 мм, берут навеску около 3 г (с точностью до 0,0002 г), помещают ее в фарфоровый стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup> и порциями добавляют 45 см<sup>3</sup> 17,5%-ного раствора гидроксида натрия, температура которого равна (20±0,2)°С. Вначале приливают 15 см<sup>3</sup> и осторожно перемешивают стеклянной палочкой в течение 2–3 мин. Затем добавляют остальные 30 см<sup>3</sup> раствора и перемешивают в течение 1 мин. Стакан со смесью помещают в термостат с температурой (20±0,2)°С на 45 мин, считая с начала обработки целлюлозы щелочью.

По истечении этого времени к массе приливают 45 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (температура (20±0,2)°С), осторожно перемешивают в течение 1–2 мин и переносят на стеклянный фильтр или воронку Бюхнера. Фильтрование проводят с небольшим отсосом, дважды пропуская фильтрат через слой волокна.

Остаток на фильтре промывают в три приема по 25 см<sup>3</sup> 9,5%-ным раствором гидроксида натрия с температурой (20±0,2)°С. Каждую новую порцию промывной щелочи прибавляют после полного отсоса предыдущей. Продолжительность промывки должна составлять 2–3 мин. После отсоса щелочи волокно промывают отдельными порциями дистиллированной воды при температуре 18–20°С с промежуточным отсосом. Промывку ведут до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Остаток α-целлюлозы хорошо отсасывают, переносят в бюкс и сушат в сушильном шкафу при 103±2°С до постоянной массы.

Массовую долю α-целлюлозы  $X_a$ , % к абсолютно сухой целлюлозе, вычисляют по формуле

$$X_a = (m_1 - m) 100 / g,$$

где  $m_1$  – масса бюкса с высушенной целлюлозой, г;  $m$  – масса пустого бюкса, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,3%.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Химическое строение целлюлозы. 2. Надмолекулярная структура целлюлозы. 3. Полидисперсность целлюлозы. 4. Отличия в химическом строении технических и природной целлюлоз. 5. Природа растворимых и нерастворимых фракций целлюлозы. 6. Влияние концентрации и вида щелочи на растворимость целлюлозы. 7. Определение α-, β- и γ-целлюлозы.

### 3.2. Определение остаточного лигнина

Технические целлюлозы содержат некоторое количество остаточного лигнина, который представляет собой смесь лигнина и продуктов его реакций, остающихся в технической целлюлозе после делигнификации древесного сырья при варке и после отбеливания. Остаточный лигнин в целлюлозах (особенно беленых) является сильно видоизмененным продуктом и количественное определение его достаточно затруднено.

Все методы, используемые для определения остаточного лигнина в целлюлозе, можно разделить на прямые и косвенные.

Прямые методы основаны на гидролизе углеводной части технической целлюлозы концентрированными кислотами. Эти методы подобны прямым методам определения лигнина в древесине. Однако остаточный лигнин в технических целлюлозах отличается от природного лигнина древесины. Он подвергается изменению при варке целлюлозы и при его количественном определении. Кроме того, целлюлоза легче, чем древесина, набухает и гидролизует. Прямые методы имеют ряд недостатков: длительность и трудоемкость анализа; растворимость в кислоте значительной части лигнина (большая по сравнению с лигнином древесины). На точность результатов определения лигнина в целлюлозе влияют условия гидролиза, природа самой целлюлозы и подготовка ее к анализу, а также порода древесины, из которой получена целлюлоза.

Косвенные методы определения лигнина основаны на его способности легко окисляться под воздействием различных окислителей и на устойчивости целлюлозы к действию реагентов, окисляющих лигнин. Результаты определения выражают, в зависимости от используемого окислителя, в виде хлорных, бромных и перманганатных чисел, характеризующих жесткость целлюлозы (жесткие целлюлозы содержат большое количество остаточного лигнина). В косвенных методах определяется не массовая доля остаточного лигнина, а степень делигнификации целлюлозы, косвенно указывающая на содержание лигнина. Эти методы используют только для волокнистых полуфабрикатов с выходом не более 70%. Они малоточны для беленых целлюлоз с низким содержанием остаточного лигнина и не применимы к древесным и термомеханическим массам.

В последние годы содержание лигнина в целлюлозе определяется спектроскопическим методом, который позволяет определить ма-

лые количества лигнина по ультрафиолетовым спектрам поглощения.

В настоящее время наибольшее распространение получил метод определения жесткости целлюлозы по перманганатному числу. При действии на целлюлозу перманганата калия в кислой среде одновременно происходят два типа реакций: быстрая реакция – окисление лигнина и медленные побочные реакции – разложение перманганата калия и окисление самой целлюлозы.

Основными факторами, оказывающими влияние на процесс окисления лигнина, являются продолжительность реакции, температура, концентрация перманганата калия и степень доступности отдельных целлюлозных волокон. Даже небольшие колебания времени обработки могут привести к значительному изменению расхода окислителя. Повышение температуры обработки приводит к заметному увеличению расхода перманганата калия. Чем выше концентрация раствора перманганата, тем больше его расходуется в определенный промежуток времени. На результаты влияет и объем добавляемой серной кислоты, что требует точного ее дозирования. Наиболее точные данные получаются при анализе целлюлозы в хорошо измельченном состоянии. Присутствие же отдельных узелков, комков в целлюлозной массе затрудняет проникновение раствора перманганата калия к отдельным волокнам.

В последние годы широко развивается производство целлюлозы высокого выхода и полуцеллюлозы. Из-за относительно высокого содержания лигнина перманганатные и хлорные методы оказались непригодными для их характеристики. Поэтому разработан метод определения жесткости целлюлозы через «число Каппа».

«Число Каппа» – это количество миллилитров 0,1 н. раствора перманганата калия, расходуемого на обработку 1 г абсолютно сухой целлюлозы в условиях стандартного определения, предусматривающего 50%-ное поглощение перманганата.

Перманганатное «число Каппа» можно рассчитать из уравнения

$$\text{«число Каппа»} = P \operatorname{antilog} [0,00093 (P - 50)] / g,$$

где  $P$  – расход перманганата, мл.

При анализе необходимо поддерживать избыток перманганата в конце реакции в определенных пределах, изменяя массу образца или объем перманганата, поэтому вводится коэффициент пересчета на перманганатное число при постоянном избытке. Навеску целлюлозы (с точностью до 0,0002 г) берут с таким расчетом, чтобы она поглощала приблизительно 50% взятого на реакцию перманганата. Необходи-

ую навеску можно найти по табл. 1, зная приблизительное содержание лигнина. Величина поглощения перманганата образцом должна находиться в пределах 30–70%. Если она выходит за эти пределы, то массу образца рассчитывают по уравнению

$$S_{50} = S_x G,$$

где  $S_{50}$  – масса образца для 50%-ного поглощения перманганата, г;  $S_x$  – масса образца при  $x$ %-ном поглощении перманганата, г;  $G$  – фактор пересчета (табл. 2).

Таблица 1

**Навеска целлюлозы г, при известном содержании лигнина**

Поглощение перманганата, %	Содержание лигнина по Классону, %	При увеличении содержания лигнина на 1, 2, 3 ... 9%									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0	-	4,70	2,35	1,55	1,15	0,92	0,76	0,65	0,57	0,50
50		-	8,10	4,10	2,67	2,00	1,60	1,34	1,14	0,99	0,86
70		-	12,50	6,20	4,10	3,05	2,45	2,00	1,73	1,50	1,34
30	10	0,45	0,41	0,37	0,35	0,32	0,30	0,28	0,26	0,25	0,24
50		0,79	0,71	0,65	0,60	0,56	0,52	0,49	0,46	0,43	0,41
70		1,20	1,09	0,99	0,92	0,85	0,79	0,74	0,70	0,66	0,62

Таблица 2

**Фактор пересчета G**

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

В случае, когда содержание лигнина в образце технической целлюлозы неизвестно, проводят его предварительное определение.

### Лабораторная работа № 8 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ КОСВЕННЫМ МЕТОДОМ

*Цель работы* – освоение методики определения жесткости целлюлозы по перманганатному числу.

*Аппаратура и реактивы*: мешалка, стаканы вместимостью 250 и 1000 см<sup>3</sup>, секундомер, мерный цилиндр на 50 мл, бюретка, термостат или водяная баня; 0,1 н. раствор перманганата калия, 4 н. раствор серной кислоты, 1 н. раствор йодида калия, 0,2 н. раствор тиосульфата натрия, крахмал, целлюлоза, дистиллированная вода.

*Методика выполнения работы*. Образец целлюлозы измельчают, помещают в стакан вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, добавляют 370 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают в мешалке до исчезновения комков. Затем, не прерывая перемешивания массы, приливают к ней смесь, состоящую из 50 см<sup>3</sup> перманганата калия и 50 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, предварительно отмеренных пипетками в отдельный стакан. Одновременно с добавлением смеси включают секундомер. Стакан из-под смеси ополаскивают 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, которую также выливают в реакционный стакан, после чего объем жидкости в последнем должен составить 500 см<sup>3</sup>. Через 5 мин после приливания смеси измеряют температуру содержимого стакана. Точно через 10 мин от начала реакции туда добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора йодида калия для прекращения реакции окисления лигнина. Не прерывая перемешивания, выделившийся свободный йод титруют раствором тиосульфата натрия до соломенного цвета, а затем добавляют несколько капель 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания смеси.

Параллельно определяют расход тиосульфата натрия на титрование контрольной пробы, которую проводят без целлюлозы, не выдерживая 10 мин после добавления в реакционный стакан смеси перманганата калия и серной кислоты.

Жесткость целлюлозы  $J$  по перманганатному числу вычисляют по формуле

$$J = v d (1 + 0,013(25 - t)) / g,$$

где  $v$  – расход раствора перманганата калия, см<sup>3</sup>;  $d$  – коэффициент пе-

решета на 50%-ный расход перманганата калия, определяемый по табл. 3 в зависимости от значения  $v$ ;  $(1 + 0,013(25 - t))$  – температурная поправка;  $t$  – средняя температура реакционной смеси, измеряемая через 5 мин после начала реакции, °С.

Расход раствора перманганата калия  $v$  определяется по формуле

$$v = (v_1 - v_2) c / 0.1,$$

где  $v_1$  – расход раствора тиосульфата натрия на титрование контрольной пробы, см<sup>3</sup>;  $v_2$  – расход раствора тиосульфата натрия на титрование анализируемой пробы с навеской целлюлозы, см<sup>3</sup>;  $c$  – концентрация раствора тиосульфата натрия, н.

Расход раствора тиосульфата натрия рассчитывается по формуле

$$(v_1 = a - (0,5a - v)),$$

где  $a$  – теоретический расход тиосульфата натрия на титрование 50 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия, равен 25 см<sup>3</sup>,  $v$  – расход 0,2 н. раствора тиосульфата натрия на титрование 25 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора перманганата калия, см<sup>3</sup>.

Таблица 3

**Коэффициент пересчета  $d$  в зависимости от  $v$**

$v$	$d$	$v$	$d$	$v$	$d$	$v$	$d$	$v$	$d$
15,0	0,958	19,0	0,975	23,0	0,991	27,0	1,009	31,0	1,026
15,5	0,960	19,5	0,977	23,5	0,994	27,5	1,011	31,5	1,028
16,0	0,962	20,0	0,979	24,0	0,996	28,0	1,013	32,0	1,030
16,5	0,964	20,5	0,981	24,5	0,998	28,5	1,015	32,5	1,033
17,0	0,966	21,0	0,983	25,0	1,000	29,0	1,017	33,0	1,035
17,5	0,968	21,5	0,985	25,5	1,002	29,5	1,090	33,5	1,037
18,0	0,970	22,0	0,987	26,0	1,004	30,0	1,022	34,0	1,039
18,5	0,973	22,5	0,989	26,5	1,006	30,5	1,024	34,5	1,042

### Лабораторная работа № 9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА ПРЯМЫМ МЕТОДОМ

*Цель работы* – освоение методики определения лигнина в целлюлозе прямым методом.

*Аппаратура и реактивы*: колба с притертой пробкой вместимостью 500 см<sup>3</sup>, термостат или водяная баня, мерный цилиндр, стеклянная палочка, электроплитка, сушильный шкаф, воронка Бюхнера, стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup>; целлюлоза, концентрированная соляная кислота, 72%-ная серная кислота, 86%-ная серная кислота, дистиллированная вода.



*Методика выполнения работы для небеленой целлюлозы.* Метод основан на гидролизе небеленой целлюлозы смесью концентрированной соляной (плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>) и 72%-ной серной кислотами, в беленых целлюлозах остаточный лигнин определяют с применением 86%-ной серной кислоты.

Анализируемую целлюлозу измельчают на кусочки 1×1,5 мм и экстрагируют органическим растворителем в аппарате Сокслета в соответствии с методикой определения смол и жиров. Из обессмоленной воздушно-сухой целлюлозы берут навеску массой около 1 г и помещают в колбу с притертой пробкой вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Отдельно определяют влажность обессмоленной целлюлозы. В колбу с навеской заливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и ставят на 30 мин в термостат или на водяную баню (30±0,5)°С, периодически встряхивая во избежание образования комков. Затем содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и приливают 90 см<sup>3</sup> 72%-ной серной кислоты. Смесью выдерживают в течение 1,5 ч при температуре (20±2)°С, встряхивая через 12–15 мин. Затем добавляют 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, полученную смесь доводят до кипения и кипятят в течение 1,5–2 мин. Затем содержимое колбы охлаждают и титруют (желательно на следующий день для укрупнения частиц и облегчения фильтрования). Осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой до полного удаления кислоты (реакция на метиловый оранжевый). Фильтры с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю кислотонерастворимого лигнина  $L$ , % к абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$L = 100 K_3 m / g,$$

где  $K_3$  – коэффициент экстрагирования;  $m$  – масса лигнина после высушивания, г.

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

*Методика выполнения работы для беленой целлюлозы.* Из предварительно измельченной и обессмоленной воздушно-сухой целлюлозы берут навеску массой около 1 г (влажность определяют в отдельной пробе), помещают в стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Целлюлозу смачивают 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и через 10 мин охлаждают в бане с проточной холодной водопроводной водой. К содержимому стакана приливают мерным цилиндром 25 см<sup>3</sup> 86%-ной серной кислоты. Во избежание деструкции целлюлозы кислоту добавляют неболь-

шими порциями, тщательно перемешивая стеклянной палочкой и не допуская разогрева. Затем стакан выдерживают в термостате (или на водяной бане) в течение 4 ч при температуре 18–22°C, периодически перемешивая его содержимое.

По истечении этого времени в стакан вливают при помешивании 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, смесь доводят до кипения на электроплитке с асбестовой сеткой и кипятят в течение 5 мин. После этого стакан помещают в кипящую водяную баню на 1 ч, а затем – в баню с холодной водой на 15 мин. Раствор с осадком фильтруют через предварительно высушенный до постоянной массы стеклянный фильтр. Осадок промывают дистиллированной водой до исчезновения следов кислоты (по метилоранжу).

Фильтр с осадком сушат до постоянной массы и взвешивают. Массовую долю кислотонерастворимого лигнина  $L$ , % к абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$L = K_3 \cdot 100 (m_1 - m) / g,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с лигнином после сушки, г;  $m$  – масса стеклянного фильтра, г;  $g$  – масса навески воздушно-сухой обессмоленной целлюлозы, г.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Влияние содержания лигнина на качество целлюлозы и процессы, протекающие при ее дальнейшей переработке. 2. Методы определения остаточного лигнина в целлюлозе. Достоинства и недостатки. 3. Степень делигнификации. 4. Число Каппа. 5. Влияние факторов на определение лигнина в целлюлозе. 6. Прямые и косвенные методы определения лигнина.

### **3.3. Получение гидратцеллюлозы**

Гидратцеллюлоза – это структурная модификация целлюлозы. Химическая идентичность ее с природной доказывается тем, что раствор гидратцеллюлозы в медно-щелочном комплексе обладает такой же вращательной способностью, как и раствор природной. Отличается гидратцеллюлоза от природной строением кристаллографической решетки. Кристаллическую модификацию гидратцеллюлозы называют целлюлозой II, а кристаллическую модификацию природной целлюлозы – целлюлозой I.

При образовании гидратцеллюлозы происходит разрыхление структуры и увеличение межмицеллярных пространств. Набухшее состояние целлюлозы объясняет большую, по сравнению с природной целлюлозой, химическую активность. Гидратцеллюлоза обладает по-

вышенной гигроскопичностью и способностью к окраске, легче растворяется в типичных для целлюлозы растворителях, легче подвергается гидролизу, реакциям этерификации и др.

Большая реакционная способность гидратцеллюлозы, по сравнению с природной, объясняется ее значительно развитой внутренней поверхностью и зависит от режима сушки. Сушка при повышенной температуре приводит к уплотнению гидратцеллюлозы, что снижает ее реакционную способность. Для сохранения значительной внутренней поверхности гидратцеллюлозы рекомендуется вместо сушки применять инклюдирование, то есть вытеснение воды спиртом, а последнего – неполярным растворителем. Сушку гидратцеллюлозы следует проводить при температуре не выше 60°C или в вакууме при более низкой температуре.

Гидратцеллюлозу получают путем регенерации целлюлозы из ее производных, растворением целлюлозы в растворителе с последующим осаждением, набуханием в полярных жидкостях и путем механического размола.

## Лабораторная работа № 10 ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Цель работы* – освоение методики получения гидратцеллюлозы.

*Аппаратура и реактивы*: стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup>, 3%-ный раствор уксусной кислоты, 17–18%-ный раствор гидроксида натрия, спирт, эфир, фенолфталеин, целлюлоза.

*Методика выполнения работы*. Навеску измельченной целлюлозы массой 3,0 г обрабатывают 45 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия при комнатной температуре в течение 1–1,5 ч, в результате чего образуется щелочная целлюлоза. Затем щелочь отмывают водой до нейтральной реакции, после чего – уксусной кислотой и снова водой до нейтральной реакции (проба с фенолфталеином). Влажную волокнистую целлюлозу промывают 10 см<sup>3</sup> спирта и эфира и осторожно сушат. После этого определяют медное число гидратцеллюлозы (лаб. раб. № 11).

### **Вопросы для самопроверки**

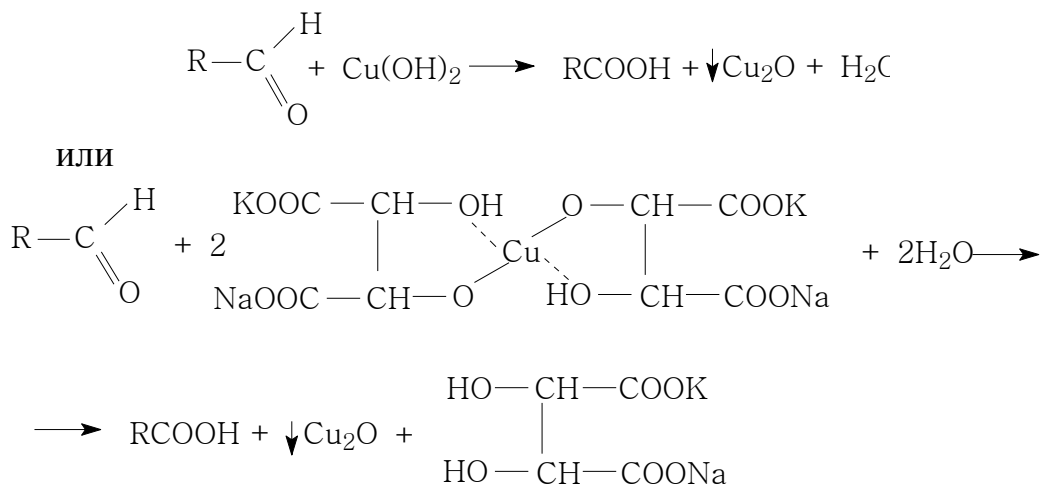
1. Структурные модификации целлюлозы. 2. Способы получения гидратцеллюлозы. 3. Отличия гидратцеллюлозы от природной. 4. Влияние температуры на набухание целлюлозы в щелочи. 5. Химические свойства, реакционная способность гидратцеллюлозы.

### 3.4. Определение редуцирующей способности целлюлозы

Концевые звенья молекулы целлюлозы отличаются от остальных звеньев. Один концевой остаток содержит вторичный свободный гидроксил, то есть полуацетальную группу, которая является редуцирующей (восстанавливающей), так как может существовать в открытой альдегидной форме. Целлюлоза и целлюлозные материалы, обладая редуцирующей способностью, восстанавливают соли железа, свинца, серебра, олова, меди и других металлов.

Для определения восстанавливающих альдегидных групп в целлюлозе широкое применение получил метод определения медного числа. Медное число – это количество меди (в граммах), восстанавливаемое из двухвалентного состояния в одновалентное ста граммами абсолютно сухой технической целлюлозы в определенных стандартных условиях. Этот метод используют также для качественной характеристики длины цепей целлюлозы и ее изменения в результате деструкции. Очищенная хлопковая целлюлоза имеет медное число не более 0,17 г, а древесные беленые целлюлозы – 2,0–3,0 г и выше.

Метод определения медного числа целлюлозы впервые был введен в 1907 г. Швальбе Г. Для восстановления меди применялся медно-щелочной раствор (реактив Фелинга), получаемый смешиванием раствора сульфата меди и щелочного раствора сегнетовой соли. При действии реактива Фелинга происходит окисление концевой альдегидной группы целлюлозы до карбоксильной с образованием оксида меди. Упрощенно процесс Фелинга можно представить схемой



В дальнейшем метод Швальбе неоднократно модифицировали. При этом изменяли состав медно-щелочного раствора, использовали

разные окислители для перехода  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Cu}^{2+}$ , изменяли метод определения массы образующегося  $\text{Cu}^{2+}$ .

Несмотря на совершенствование методов определения медного числа целлюлозы, до настоящего времени этот показатель остается приблизительной мерой содержания в целлюлозе альдегидных групп. Это связано с рядом причин: при определении медного числа в щелочной среде происходят побочные реакции окисления спиртовых групп, что приводит к увеличению восстанавливающей способности целлюлозы; реагенты, применяемые для нахождения медного числа, не являются достаточно устойчивыми и могут выделять некоторое количество оксида меди (I) в результате реакции самовосстановления; реакция восстановления меди не является стехиометрической, так как надмолекулярная структура и физическое состояние целлюлозы влияют на доступ реагентов к макромолекулам; определение альдегидных групп по значению медного числа не совпадает с результатами других методов, поэтому нельзя утверждать, что медное число пропорционально содержанию альдегидных групп.

### Лабораторная работа № 11 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДУЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Цель работы* – освоение методики определения редуцирующей способности целлюлозы по медному числу.

*Аппаратура и реактивы:* конические колбы вместимостью 250 и 50 см<sup>3</sup> (2 шт), электроплитка, бюретка, часовое стекло, стеклянный фильтр, стеклянная палочка; растворы Фелинга I и II, раствор сернокислого железа, фенолфталеин, роданистый аммоний, дистиллированная вода, целлюлоза.

*Методика выполнения работы.* Навеску массой 1 г (с точностью до 0,0002 г) воздушно-сухой целлюлозы (влажность определяют в отдельной пробе) помещают в сухую коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и доводят смесь до кипения. Одновременно в две сухие конические колбы вместимостью по 50 см<sup>3</sup> из бюреток наливают по 20 см<sup>3</sup> растворов Фелинга I и II, нагревают до кипения и сливают вместе в одну из колб. Образовавшийся раствор темно-синего цвета осторожно вливают в колбу с навеской целлюлозы и кипятят в течение 3 мин, считая с момента закипания (появления первого пузырька на поверхности раствора). Колбу во время кипячения прикрывают часовым стеклом.

После кипячения часовое стекло обмывают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, сливая ее в колбу (операция не должна занимать более 0,5 мин). Затем колбу с содержимым охлаждают под струей холодной воды и фильтруют через стеклянный пористый фильтр. Целлюлозу с остатком оксида меди (I) промывают горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину (не должен давать розового окрашивания). При фильтровании и отмывке необходимо следить, чтобы целлюлоза с осадком оксида меди (I) всегда находилась под водой во избежание окисления оксида меди (I) кислородом воздуха.

Затем фильтр с промытой целлюлозой и осадком переносят на другую чистую отсосную колбу и растворяют осадок меди в 15 см<sup>3</sup> сернокислого железа без отсоса, перемешивая содержимое фильтра стеклянной палочкой, после чего жидкость отфильтровывают, применяя отсос. Целлюлозу на фильтре промывают еще раз 15 см<sup>3</sup> сернокислого железа, затем в два приема по 30 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрацией 4 моль/дм<sup>3</sup> и дистиллированной водой до отрицательной реакции на железо (проба с роданистым аммонием не должна давать красного окрашивания). Фильтрат в отсосной колбе титруют раствором перманганата калия концентрацией 0,04 моль/дм<sup>3</sup> до появления первой устойчивой (не менее 1 мин) розовой окраски.

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

$$\text{МЧ} = 100 \cdot 0,00254 \cdot v / g,$$

где 0,00254 – масса меди, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия, г;  $v$  – объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>;  $g$  – масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Расхождение между параллельными определениями – не более 0,03 г при медном числе до 1,0 г и 0,2 – при медном числе свыше 1,0 г.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Полная химическая структурная формула целлюлозы. 2. Медное число: понятие, определение, факторы, которые влияют на его значение. 3. Как определяется редуцирующая способность целлюлозы. 4. Реакция окисления редуцирующей группы целлюлозы при определении медного числа. 5. Побочные реакции при определении редуцирующей способности целлюлозы и их влияние на величину медного числа.

### **3.5. Окисление целлюлозы**

Окисление целлюлозы встречается на всех стадиях ее получения и химической переработки. Оно имеет решающее значение в процес-

сах отбелки, предсозревании щелочной целлюлозы и др. Целлюлоза очень чувствительна к действию окислителей, поэтому практически любой образец выделенной из природных материалов целлюлозы содержит некоторое количество карбонильных и карбоксильных групп.

Важнейшими направлениями окислительных реакций целлюлозы являются: окисление первичного гидроксила у шестого углеродного атома с образованием карбонильной и далее – карбоксильной группы; окисление вторичных гидроксильных групп у второго и третьего углеродных атомов с образованием одной-двух кетонных групп или с образованием двух альдегидных и затем двух карбоксильных групп; окисление альдегидной группы у первого углеродного атома и др. Частично окисленная целлюлоза, представляющая собой смесь продуктов различной степени окисления, называется оксицеллюлозой.

Характер окисления целлюлозы зависит от pH-среды и природы окислителя. В кислой и нейтральной средах образуются, как правило, оксицеллюлозы с преобладающим содержанием карбонильных групп. Эти продукты называются целлюлозами восстанавливающего типа. Для них характерны повышенные медные числа. При окислении в щелочной среде получают оксицеллюлозы, содержащие большее число карбоксильных групп (оксицеллюлозы кислотного типа).

Подавляющее число окислителей действует на целлюлозу избирательно, то есть реакция идет одновременно по нескольким направлениям. Специфическим действием обладают немногие окислители. Двоокись азота окисляет преимущественно первичные гидроксильные группы, йодная кислота и периодаты металлов действуют главным образом на вторичные гидроксилы у второго и третьего атомов углерода, а хлористая кислота, хлориты, двоокись хлора окисляют только альдегидные группы, не затрагивая гидроксильные.

Важнейшими окислителями, не обладающими избирательным действием, являются реагенты, применяемые для отбелки целлюлозы (хлор, гипохлориты, перекисные соединения), и кислород воздуха. Одними из основных реагентов, используемых для отбелки целлюлозы, являются соли хлорноватистой кислоты. Характер и скорость реакции окисления определяются в первую очередь pH-средой. В среде, близкой к нейтральной (pH 6–8), в растворе находятся как хлорноватистая кислота, так и ионы гипохлорита. Скорость окисления целлюлозы в этих условиях небольшая, полученная оксицеллюлоза обладает как кислотными, так и восстанавливающими свойствами. Окисление гипохлоритом в нейтральной среде часто применяют для получения оксицеллюлозы.

## Лабораторная работа № 12 ОКИСЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГИПОХЛОРИТОМ

*Цель работы* – освоение методики окисления целлюлозы и определение кислотного числа.

*Аппаратура и реактивы*: стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup> (2 шт), круглодонная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>, бюретка, обратный холодильник, стеклянный фильтр; забуференный 0,04 н. раствор гипохлорита натрия, 0,1 н. раствор соляной кислоты, 10%-ный раствор йодистого калия, 2 н. раствор серной кислоты, 0,04 н. раствор тиосульфата натрия, 0,01 н. раствор натрия, 10%-ный раствор гидроксида натрия, крахмал, фенолфталеин, дистиллированная вода, целлюлоза.

*Методика выполнения работы*. Для окисления целлюлозы используют забуференный раствор гипохлорита натрия с рН 7,4. (Состав раствора: 1,49 г/л гипохлорита натрия, 1,18 г/л гидроксида натрия, 6,8 г/л однозамещенного фосфата калия. При приготовлении учитывать щелочность исходного раствора гипохлорита.) На каждые 20 г целлюлозы требуется 1 л раствора.

Раствор гипохлорита наливают в колбу, помещают в термостат при температуре 20°С и вносят в раствор навеску целлюлозы (3–5 г) с известной влажностью. Смесь сразу взбалтывают и во время окисления периодически перемешивают. Продолжительность окисления определяется требуемой степенью окисления и составляет 3–30 ч.

По окончании реакции целлюлозу извлекают из раствора, промывают дистиллированной водой и погружают на 1–2 ч в соляную кислоту. Затем оксид целлюлозу промывают дистиллированной водой и высушивают на воздухе, после чего можно рассчитывать выход оксид целлюлозы, количество кислорода, поглощенное целлюлозой, кислотное число и растворимость целлюлозы.

Для определения количества кислорода, поглощенного целлюлозой, необходимо учесть самопроизвольное разложение гипохлорита во время реакции. Для этого параллельно проводят холостой опыт с таким же количеством гипохлорита. По окончании обоих опытов сразу определяют концентрацию гипохлорита в каждом растворе. Для этого отбирают 20 см<sup>3</sup> раствора, добавляют к нему 20 см<sup>3</sup> йодистого калия, 25 см<sup>3</sup> серной кислоты и титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Поглощение кислорода рассчитывают по формуле

$$X = 0,342 V (d - a) / (v g),$$



где  $X$  – поглощение кислорода, атомов на 100 глюкозных единиц;  $V$  – объем раствора гипохлорита, взятый для окисления целлюлозы, мл;  $d$  – расход 0,04 н. раствора тиосульфата на титрование холостой пробы, мл;  $a$  – расход 0,04 н. раствора тиосульфата на титрование рабочей пробы, мл;  $v$  – объем раствора гипохлорита, взятый для титрования, мл.

Определение кислотного числа оксицеллюлозы. Кислотным числом оксицеллюлозы называют количество 0,01 н. раствора щелочи (мл), необходимой для нейтрализации 1 г оксицеллюлозы при титровании.

Навеску 1 г оксицеллюлозы, а также исходной целлюлозы (отдельно для сравнения) помещают в 50 мл дистиллированной воды, нагретой до 80°C и титруют 0,01 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

Определение растворимости оксицеллюлозы. Растворимость оксицеллюлозы определяют по поведению в 8–10%-ном растворе гидроксида натрия. Навеску массой около 0,5 г кипятят с 50 мл гидроксида натрия в колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> с обратным холодильником в течение 1,5–2 ч. После охлаждения содержимое колбы фильтруют через взвешенный стеклянный фильтр, промывают до нейтральной реакции горячей водой и высушивают до постоянной массы при температуре 80–100°C. По разности между навеской исходной и ее нерастворенной частью находят количество перешедшей в раствор оксицеллюлозы, относя ее в процентах к исходной навеске.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Понятие об оксицеллюлозе, окислители целлюлозы. 2. Направления окислительных реакций целлюлозы. 3. Избирательное окисление целлюлозы. 4. Факторы, влияющие на степень окисления целлюлозы. 5. Кислотное число целлюлозы. 6. От чего зависит растворимость оксицеллюлозы? 7. Значение окисления целлюлозы.

### **3.6. Ацетаты целлюлозы**

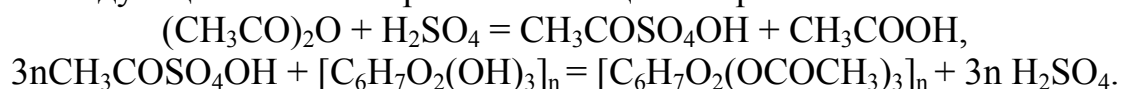
Ацетаты целлюлозы получают действием на нее уксусным ангидридом. Реакция эта необратима, поэтому при ацетилировании целлюлозы всегда получается полностью замещенный эфир – триацетат целлюлозы:



Целлюлозу можно ацетилировать также хлористым ацетилом в присутствии пиридина. Однако этот процесс идет очень медленно, и целлюлоза подвергается сильной деструкции.

Ацетилирующая смесь содержит активирующий компонент, вызывающий набухание целлюлозы, и катализатор, ускоряющий реакцию. Если она ведется в присутствии ледяной уксусной кислоты как растворителя для образующегося ацетата целлюлозы (гомогенное ацетилирование), то после высаживания его из растворителя получается аморфный продукт. Если же реакция идет в присутствии инертного вещества (разбавителя), например бензола, пиридина (гетерогенное ацетилирование), то получаемая ацетилцеллюлоза сохраняет волокнистую структуру.

Катализаторы, входящие в состав ацетилирующей смеси, образуют с уксусным ангидридом промежуточное соединение. Например, с серной кислотой реакция образования ацетилцеллюлозы протекает по следующей схеме с образованием ацетилсерной кислоты:



Освобождающаяся серная кислота вновь образует ацетилсерную с уксусным ангидридом. Полученный ацетат переходит в раствор уксусной кислоты, из которой может быть высажен водой.

### Лабораторная работа № 13 ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Цель работы* – освоение методики получения ацетатов целлюлозы.

*Аппаратура и реактивы:* баночка с притертой пробкой вместимостью 20 см<sup>3</sup>, стаканы вместимостью 100 и 500 см<sup>3</sup>, колба вместимостью 500 см<sup>3</sup>, пипетки, бюретка, кристаллизатор; ледяная уксусная кислота, уксусный ангидрид, концентрированная серная кислота, хлороформ, ацетон, этиловый спирт, 1 н. раствор гидроксида натрия, 0,1 н. раствор серной кислоты, фенолфталеин, дистиллированная вода, волокнистая целлюлоза.

*Методика выполнения работы.* Получение первичного ацетата. В баночку вместимостью 20 см<sup>3</sup> с притертой пробкой помещают 0,1 г концентрированной серной и 5 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивают, охлаждают, вносят в нее 1 г волокнистой целлюлозы и тщательно перемешивают (волокно должно быть равномерно смочено жидкостью). Затем баночку охлаждают до температуры 5–6°С и по каплям прибавляют 4 см<sup>3</sup> уксусного ангидрида, все время перемешивая и не допуская разогревания смеси. По окончании прибавления ба-

ночку закрывают и продолжают охлаждать в течение 30 мин, а затем оставляют ее на 1–2 ч при комнатной температуре. После этого переносят на водяную баню при температуре 30–35°C. Реакционная масса постепенно приобретает вязкую консистенцию и становится прозрачной. Когда же она примет вид прозрачного сиропа и в пробе не будет обрывков волокна (под микроскопом), реакцию считают законченной.

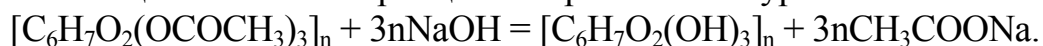
Далее из раствора высаживают ацетат целлюлозы. Для этого густую массу разбавляют 20–25 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, тщательно перемешивают и добавляют к ней раствор уксусного натрия (0,5 г соли в 5 см<sup>3</sup> воды) для связывания серной кислоты. Далее смесь струей выливают в стакан с 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Высаженный ацетат оставляют на несколько часов, после чего декантируют жидкость. Ацетат растирают в ступке, промывают до нейтральной реакции, сушат сначала на воздухе, а затем при температуре 50–60°C, взвешивают и определяют выход первичного ацетата в процентах от взятой целлюлозы.

Получение вторичного ацетата. Вторичный ацетат получают путем омыления первичного до высаживания его из уксусно-кислого раствора. К полученному первичному ацетату, находящемуся в растворе ледяной уксусной кислоты, добавляют при перемешивании и охлаждении по каплям 0,65 г смеси, состоящей из 1 г концентрированной серной кислоты и 7 г воды. Смесь оставляют при комнатной температуре на 3 суток, после чего высаживают вторичный ацетат так же как и первичный. Выход сухого ацетата определяют в процентах от исходной целлюлозы.

Для образования пленки 0,2 г вторичного ацетата растворяют в 10 см<sup>3</sup> ацетона, раствор выливают в кристаллизатор и, оставляя его на воздухе для улетучивания ацетона, получают пленку.

Анализ ацетатов на содержание связанной уксусной кислоты. 0,5 г тщательно измельченного в тонкий порошок безводного ацетата смачивают 2 см<sup>3</sup> спирта, ацетат при этом набухает. Затем добавляют 10 см<sup>3</sup> 1 н. раствора гидроксида натрия и оставляют на 75 мин, периодически легко встряхивая. Затем смесь разбавляют 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и оттитровывают избыток щелочи сначала 1 н., а затем 0,1 н. серной кислотой (в присутствии фенолфталеина).

Реакция омыления триацетата протекает по уравнению



Определив количество гидроксида натрия, пошедшего на омыление взятой навески, пересчитывают его на количество уксусной

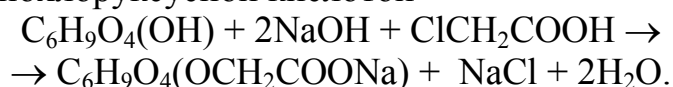
кислоты (или ацетильных групп), связанной с ацетатом. Количество уксусной кислоты рассчитывают в процентах от взятой навески ацетата целлюлозы.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Получение ацетатов целлюлозы. Состав ацетилирующей смеси и назначение компонентов. 2. Первичные и вторичные ацетаты. Структурные формулы. 3. Определение связанной уксусной кислоты в ацетатах. 4. Применение ацетатов целлюлозы.

### **3.7. Получение карбоксиметилцеллюлозы**

Карбоксиметилцеллюлозу получают действием на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислотой



Карбоксиметилцеллюлоза представляет собой кислый простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Этот эфир получается в виде натриевой соли – натрийкарбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ).

Na-КМЦ представляет собой белый порошкообразный или волокнистый продукт. В промышленности Na-КМЦ получают со степенью замещения 0,4–1,4 и степенью полимеризации от 300 до 2000. Na-КМЦ растворяется в воде с образованием вязких растворов, которые обладают хорошей клеящей способностью, пленкообразующими свойствами и свойствами защитных коллоидов. Из водорастворимых производных целлюлозы Na-КМЦ имеет наиболее широкое применение. Она используется в составе синтетических моющих средств, для придания прочности и несминаемости тканям, в качестве загустителя печатных красок, в приготовлении бурильных растворов в нефтяной промышленности, в парфюмерии и др.

#### Лабораторная работа №14 ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОЙ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Цель работы* – освоение методики получения натрийкарбоксиметилцеллюлозы.

*Аппаратура и реактивы*: коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>, термостат, сушильный шкаф, алюминиевая фольга; целлюлоза, этиловый спирт, монохлоруксусная кислота, изопропиловый спирт,

30%-ный раствор гидроксида натрия, 90%-ная уксусная кислота, этиловый спирт.

*Методика выполнения работы.* На аналитических весах взвешивают 2–3 г воздушно-сухой целлюлозы, измельчают и помещают при энергичном перемешивании в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, куда предварительно было налито 50 см<sup>3</sup> изопропилового спирта. Затем, не прерывая перемешивания, в колбу медленно небольшими порциями добавляют 15 см<sup>3</sup> 30%-ного водного раствора гидроксида натрия при комнатной температуре. Смесь перемешивают в течение 1 ч, затем постепенно (в течение 20–30 мин) добавляют 3,5 г монохлоруксусной кислоты и снова тщательно перемешивают. Колбу закрывают алюминиевой фольгой и оставляют на 2–3,5 ч в термостате при температуре 55°C.

По истечении времени сливают жидкость с полученного продукта, промывают его трижды 20 см<sup>3</sup> этилового спирта, добавляя при первой промывке для нейтрализации щелочи 90%-ную уксусную кислоту. После каждой промывки жидкость декантируют. Полученный продукт сушат при температуре 60°C, после чего определяют выход в процентах по отношению к абсолютно сухому исходному материалу.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Как получают карбоксиметилцеллюлозу? 2. Опишите свойства карбоксиметилцеллюлозы и области ее использования. 3. Для чего при получении карбоксиметилцеллюлозы используются уксусная кислота и этиловый спирт? 4. Как получить и рассчитать выход натрийкарбоксиметилцеллюлозы?

### **3.8. Микроскопическое и гистохимическое исследование целлюлозных волокон**

Микроскопические исследования целлюлозных волокон позволяют достаточно глубоко изучить вид волокнистых полуфабрикатов, особенности их структуры, изменение размеров волокон и содержание отдельных химических веществ в клеточных стенках при определенных химических воздействиях в процессах как получения, так и переработки технических целлюлоз и других полуфабрикатов в различные продукты.

При микроскопическом анализе волокнистых полуфабрикатов используют гистохимический метод, основанный на получении специфических окрасок древесных и целлюлозных волокон. Для окраски применяют некоторые неорганические и органические красители –

малахитовый зеленый, Конго красный, сафранин, фуксин и др., а также перманганат калия и специальные реактивы – хлор-цинк-йод, смесь нитрата кальция и йода и др.

Одним из наиболее распространенных реактивов для качественной идентификации целлюлозных волокон является хлор-цинк-йод. Он образует с целлюлозой окрашенные соединения, цвет которых зависит не от цвета реактива, а от свойств волокна. По окраске можно различить волокна хлопковой и древесной целлюлозы разного выхода, а также волокна древесной массы. К недостаткам раствора хлор-цинк-йода можно отнести получение различной окраски (синяя или фиолетовая) в зависимости от рецепта его приготовления, а также неустойчивость раствора на волокнах вследствие быстрого улетучивания йода. Поэтому препараты следует готовить и рассматривать под микроскопом за сравнительно короткое время.

Гистохимические реакции позволяют также идентифицировать волокнистые полуфабрикаты, изготовленные из древесины хвойных и лиственных пород сульфатными или сульфитными методами. Это обусловлено тем, что в процессе варки химический состав волокон в результате частичной делигнификации, некоторого удаления гемицеллюлоз и экстрактивных веществ изменяется неодинаково. Подбирая соответствующие реактивы, окрашивающие тот или иной компонент волокна, становится возможным различать волокнистые полуфабрикаты под микроскопом по внешнему виду, окраске и морфологическим признакам.

## Лабораторная работа № 15 ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

*Цель работы* – освоение методики идентификации целлюлозных волокон, полученных из различных растительных тканей.

*Аппаратура и реактивы*: микроскоп, предметное стекло, покровное стекло, препаративная игла, ситечко, фильтровальная бумага; раствор хлор-цинк-йода, раствор малахитового зеленого, раствор основного фуксина, соляная кислота, дистиллированная вода, целлюлоза.

*Методика выполнения работы*. Идентификация целлюлозных волокон из различных растительных тканей. Небольшой образец увлажненной целлюлозы помещают на предметное стекло, тщательно разделяют на отдельные волокна препаративной иглой и осушают фильтровальной бумагой. На слегка влажные волокна наносят две-три

капли хлор-цинк-йода, хорошо перемешивают и покрывают покровным стеклом. Его прикладывают к предметному под острым углом так, чтобы оно касалось края капли жидкости, и после этого осторожно опускают. Для получения насыщенной окраски хлор-цинк-йод дают в избытке, который затем удаляют слегка увлажненной фильтровальной бумагой, подводя ее к одному краю покровного стекла. Приготовленный препарат непосредственно после приготовления закрепляют на предметном столике микроскопа и рассматривают в хорошо освещенном поле зрения, получая достаточно четкое изображение волокон.

При окраске хлор-цинк-йодом волокна принимают следующие цвета: хлопковые – винно-красный, волокна технической древесной целлюлозы – сине-фиолетовый, волокна древесной массы – золотисто-зеленый. По истечении некоторого времени волокна изменяют цвет. Древесная целлюлоза принимает темно-синюю окраску, хлопковые волокна синеют, а древесная масса становится почти бесцветной.

Идентификация небеленых целлюлоз из древесины хвойных и лиственных пород. Для идентификации небеленых целлюлозных волокон из древесины хвойных и лиственных пород пользуются различными методиками. В основе ряда из них лежит окрашивание волокон растворами малахитового зеленого и основного фуксина, приготовленными по разным рецептам. Оба красителя взаимодействуют с остаточным лигнином, который в зависимости от метода варки имеет различные строение и состав.

Анализ небеленых целлюлоз из древесины хвойных пород. На предметное стекло помещают небольшой образец целлюлозы и обрабатывают двумя-тремя каплями смеси растворов малахитового зеленого, основного фуксина и соляной кислоты. Волокна тщательно разделяют препаративной иглой и перемешивают. Обработку производят в течение 1 мин. Окрашенные волокна переносят на ситечко и промывают водой, пока она не станет бесцветной.

На предметное стекло из капельницы наносят одну-две капли дистиллированной воды и помещают небольшое количество подготовленных окрашенных волокон. Их хорошо перемешивают и покрывают покровным стеклом. Избытки воды удаляют с помощью слегка увлажненной фильтровальной бумаги. Приготовленный препарат закрепляют на предметном столике микроскопа и приступают к изучению.

Волокна небеленой сульфитной целлюлозы окрашиваются в темно-малиновый или фиолетовый цвет, хорошо выделяются ярко

окрашенные «глазки» – мембраны окаймленных пор. Волокна небеленой сульфатной целлюлозы окрашиваются в сине-зеленый цвет, «глазки» отсутствуют.

Анализ небеленых целлюлоз из древесины лиственных пород. На предметное стекло помещают небольшой образец целлюлозы, смачивают водой, разделяют препаративной иглой на отдельные волокна, затем осушают их фильтровальной бумагой. На волокна последовательно наносят равные объемы (по две-три капли) растворов основного фуксина и малахитового зеленого. После этого их тщательно перемешивают. Окрашивание производят в течение 2 мин. Затем волокна переносят на ситечко и промывают водой до ее обесцвечивания. На чистом предметном стекле готовят препарат, как указано выше, и изучают его под микроскопом.

Волокна небеленой сульфитной целлюлозы окрашиваются в красновато-фиолетовый цвет, а волокна небеленой сульфатной целлюлозы – в голубой.

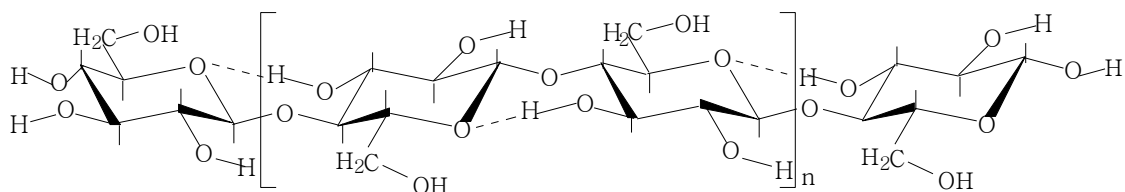
#### **Вопросы для самопроверки**

1. На чем основан гистохимический метод анализа целлюлозных волокон?
2. Какие красители используются при гистохимическом анализе целлюлозных волокон?
3. Как приготовить препарат окрашенных волокон?
4. Какую окраску принимают целлюлозные волокна из различного растительного сырья при воздействии хлор-цинк-йодом?
5. Почему препараты, окрашенные с использованием хлор-цинк-йода, необходимо изучать непосредственно после их приготовления?
6. Как идентифицировать небеленые целлюлозы из древесины хвойных и лиственных пород?

## **4. АНАЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ**

### **4.1. Определение целлюлозы**

Целлюлоза – это линейный гетероцепной стереорегулярный гомополисахарид, элементарными звеньями которого являются остатки  $\beta$ -D-глюкопиранозы, соединенные между собой гликозидными связями. Целлюлоза является гликозидом глюкозы, или полуацеталем





Целлюлоза, в отличие от простых эфиров, гидролизуется в кислой среде, но устойчива к гидролизу в щелочной. Отношение целлюлозы к различным реагентам определяется не только строением самой макромолекулы, но и ее надмолекулярной структурой. Единицей надмолекулярной структуры является целлюлозная фибрилла. Фибриллы состоят, в свою очередь, из микрофибрилл, а микрофибриллы – из чередующихся кристаллических и аморфных участков.

В клеточной стенке древесины между микрофибриллами целлюлозы располагаются лигнин и гемицеллюлозы. Часть гемицеллюлоз проникает в кристаллические области целлюлозы и не может быть удалена из древесины без деструкции самой целлюлозы.

В настоящее время используют три способа определения содержания целлюлозы: прямой, основанный на количественном выделении непосредственно из растительных тканей; определение целлюлозы через холоцеллюлозу; косвенный, основанный на расчете содержания целлюлозы по выходу D-глюкозы при полном гидролизе.

При прямом способе из древесины удаляют экстрактивные вещества, лигнин и часть гемицеллюлоз, а сама целлюлоза при выделении несколько разрушается. Прямые методы просты и находят широкое применение. Наиболее распространенными из них являются хлорный и азотно-спиртовой.

Хлорный, или метод Кросса и Бивена, основан на чередующихся обработках древесины влажным хлором и горячим водным раствором сульфита натрия, растворяющим продукты замещения и окисления лигнина. Полученную целлюлозу называют целлюлозой Кросса и Бивена.

Азотно-спиртовой метод, или метод Кюршнера, основан на обработке древесины спиртовым раствором азотной кислоты. Лигнин нитруется и частично окисляется. Продукты нитрования и окисления растворяются в спирте. Окислительная деструкция целлюлозы под действием азотной кислоты в спиртовой среде по сравнению с водной уменьшается. Однако степень полимеризации целлюлозы несколько снижается в результате этанолиза и целлюлоза частично аморфизируется. Предварительного экстрагирования органическими растворителями не требуется, так как экстрактивные вещества растворяются в спирте в процессе обработки.

Азотно-спиртовой метод по сравнению с хлорным получил более широкое распространение. Он прост, лишен неудобств работы с токсичным хлором, менее продолжителен.

При определении целлюлозы через холоцеллюлозу из древесины сначала удаляют экстрактивные вещества, а затем проводят делигнификацию. Из полученной холоцеллюлозы удаляются гемицеллюлозы водным раствором щелочи, в результате чего выделяется целлюлоза. В холоцеллюлозе можно также определить нецеллюлозные компоненты (пентозаны, маннан, уроновые кислоты, остаточный лигнин) и вычистить их из состава холоцеллюлозы.

При косвенном способе, основанном на определении содержания целлюлозы по D-глюкозе, количество D-глюкозы определяют хроматографическими методами. Для расчета массовой доли целлюлозы выход глюкозы, вычисленный в процентах к абсолютно сухой древесине, умножают на 0,9.

### Лабораторная работа № 16 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АЗОТНО-СПИРТОВЫМ МЕТОДОМ

*Цель работы* – освоение методики определения целлюлозы в древесине азотно-спиртовым методом (по Кюршнеру и Хофферу).

*Аппаратура и реактивы*: коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>, мерный цилиндр, обратный холодильник, электроплитка, водяная баня, стеклянный фильтр, сушильный шкаф, воронка Бюхнера; дистиллированная вода, азотно-спиртовая смесь (один объем концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>) и четыре объема 95%-ного этанола), соляно-кислый раствор флороглюцина, индикатор метиловый оранжевый.

*Методика выполнения работы*. Навеску воздушно-сухих опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и добавляют 25 см<sup>3</sup> азотно-спиртовой смеси. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят опилки со смесью на водяной бане в течение 1 ч. Нельзя допускать бурного кипения, чтобы избежать выбрасывания целлюлозной массы в холодильник и разбрасывания ее по стенкам колбы. После кипячения опилкам дают осесть и осторожно сливают жидкость через стеклянный пористый фильтр. Попавшие на фильтр опилки смывают обратно в колбу, используя 25 см<sup>3</sup> свежей азотно-спиртовой смеси, и снова кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Такую обработку проводят 3–4 раза. Проверку окончания процесса делигнификации проводят соляно-кислым раствором флороглюцина (отсутствие красного окра-

шивания при действии реактива на целлюлозу).

После окончательной обработки целлюлозу отфильтровывают на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре, применяя отсос, промывают 10 см<sup>3</sup> свежей азотно-спиртовой смеси, а затем горячей водой до нейтральной реакции на кислоту (индикатор метиловый оранжевый в присутствии кислоты принимает красноватый оттенок). После промывки целлюлозу тщательно отсасывают и сушат в сушильном шкафу при температуре 103±2°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю целлюлозы  $C$ , %, по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле

$$C = (m_1 - m) \cdot 100 / g,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с целлюлозой, г;  $m$  – масса пустого фильтра, г.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Химическое строение целлюлозы. 2. Распределение целлюлозы по слоям клеточной стенки. Компоненты, сопутствующие целлюлозе. 3. Способы определения содержания целлюлозы в древесине. 4. Химизм процессов, лежащих в основе азотно-спиртового способа определения содержания целлюлозы в древесине. 5. Влияние варочных реагентов на компоненты древесины. 6. Как определить окончание экстракции древесины азотно-спиртовой смесью? Какие меры необходимо предпринимать во избежание потери опилок и неполной делигнификации образца?

## **4.2. Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов**

Древесина содержит до 70% полисахаридов, которые при действии на них водных растворов кислот образуют в качестве конечных продуктов гидролиза глюкозу, маннозу, галактозу, фруктозу, ксилозу, арабинозу и др. Кислота катализирует реакцию гидролиза ацетальных связей полисахаридов, значительно ускоряя ее. По скорости гидролитического распада в кислой среде все полисахариды древесины делятся на легко- и трудногидролизуемые.

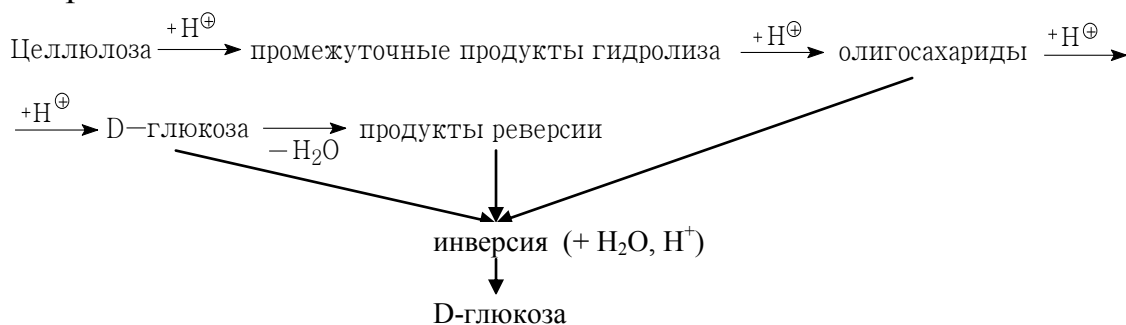
Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в древесине основано на реакциях гидролиза с последующим нахождением общего количества образовавшихся моносахаридов по редуцирующей (восстанавливающей) способности. Для определения содержания отдельных моносахаридов в гидролизатах используют хроматографический анализ.

Легко- и трудногидролизуемые полисахариды определяют, используя различные условия гидролиза. Для гидролиза легкогидроли-

зующих полисахаридов применяют обработку древесины разбавленными минеральными кислотами (обычно 2–5%-ной соляной или 5–10%-ной серной кислотами при температуре около 100°C), а для трудногидролизующих – обработку концентрированной кислотой (72–80%-ной серной при температуре 20–25°C).

Гидролиз полисахаридов разбавленной кислотой идет в гетерогенной среде, а концентрированной – в гомогенной. В концентрированной кислоте полисахариды вначале набухают и растворяются, а затем происходит их гидролитическая деструкция. Однако в связи с недостатком воды в реакционной смеси продуктами гидролиза являются не моно-, а олигосахариды, которые образуются при частичном гидролизе полисахаридов и в результате реверсии моносахаридов (реакция, обратная гидролизу).

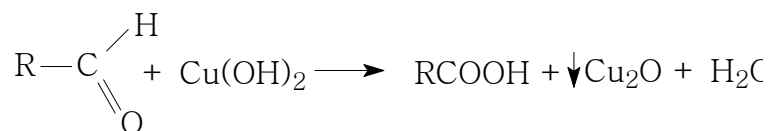
В данном случае для получения моносахаридов проводят дополнительный гидролиз (инверсию). При этом раствор олигосахаридов в концентрированной кислоте разбавляют и кипятят в течение 3–5 ч. Поэтому гидролиз целлюлозы концентрированной кислотой можно представить схемой



Для определения общего количества легко- и трудногидролизующих полисахаридов находят концентрацию редуцирующих веществ (РВ) в гидролизатах. Для определения общего выхода РВ пользуются методом Бертрана или эбуллиостатическим методом, основанными на окислении сахаров медно-щелочным раствором, в результате чего двухвалентная медь переходит в одновалентную и выпадает в осадок в виде оксида меди (I).

В качестве медно-щелочного раствора используют реактив Фелинга, который получают смешиванием раствора сульфата меди (II) и щелочного раствора сегнетовой соли (тартрата калия-натрия), в результате чего образуется растворимый комплекс, содержащий Cu<sup>2+</sup>.

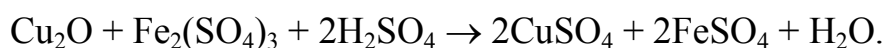
Окисление альдоз реактивом Фелинга можно представить схемой



В действительности окисление редуцирующих сахаров представляет собой множество реакций, протекающих одновременно. При этом носителями редуцирующих свойств являются не только сахара, но и продукты их дальнейших превращений. Поэтому для пересчета восстановленной меди в массу сахаров пользуются эмпирическими таблицами.

Первоначально для определения РВ методом Бертрана осадок взвешивали, впоследствии стали использовать титриметрические методы (прямое и обратное титрование).

В прямом методе осадок  $\text{Cu}_2\text{O}$  растворяют в растворе железоаммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в присутствии серной кислоты. При этом  $\text{Cu}^+$  окисляется в  $\text{Cu}^{2+}$ , а  $\text{Fe}^{3+}$  восстанавливается в  $\text{Fe}^{2+}$  по уравнению

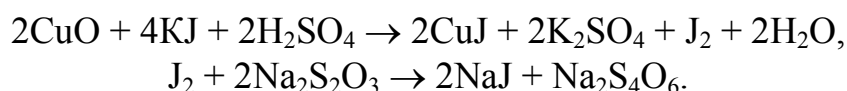


Раствор  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  титруют раствором перманганата калия



По количеству израсходованного перманганата калия вычисляют массу меди в  $\text{Cu}_2\text{O}$  и по эмпирической таблице находят массу сахаров в пересчете на глюкозу.

Более точный и простой метод, основанный на йодометрическом титровании избытка реактива Фелинга, был разработан Макэном и Шоорлем.



В обоих методах взаимодействие РВ с реактивом Фелинга происходит при свободном доступе кислорода воздуха и необходимо пользоваться эмпирическими таблицами.

Этих недостатков лишен эбуллиостатический метод, основанный на прямом титровании горячего медно-щелочного раствора исследуемым раствором сахара в специальном приборе – эбуллиостате, который позволяет проводить анализ в токе водяного пара, то есть без доступа воздуха. Обогрев осуществляется через паровую рубашку и пропусканием пара через реакционную смесь.

Окончание титрования, момент когда вся медь из двухвалентного состояния перейдет в одновалентное, обнаруживают по изменению

окраски индикатора метиленовой сини, который присутствует в растворе (в окислительной среде индикатор имеет синий цвет, а в восстановительной он бесцветен).

Титр медно-щелочного раствора устанавливают по раствору глюкозы известной концентрации, что не требует наличия эмпирических таблиц.

## Лабораторная работа № 17 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

*Цель работы* – освоение методики определения легкогидролизующих полисахаридов в древесине.

*Аппаратура и реактивы*: коническая колба вместимостью 500 см<sup>3</sup>, обратный холодильник, электроплитка, бумажный фильтр, воронка Бюхнера, мерная колба вместимостью 500 см<sup>3</sup>; 2%-ная соляная кислота, дистиллированная вода, индикатор метиловый оранжевый, древесина.

*Методика выполнения работы*. Навеску воздушно-сухих опилок массой около 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, добавляют 200 см<sup>3</sup> соляной кислоты и кипятят с обратным холодильником на электрической плитке в течение 3 ч. Для регулирования кипения под колбу подкладывают асбестовую сетку или приподнимают колбу над плиткой. Все опилки должны находиться в кислоте. По окончании гидролиза опилки отфильтровывают на воронке Бюхнера с бумажным фильтром. Остаток на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту (индикатор метиловый оранжевый) и оставляют для определения трудногидролизующих полисахаридов. Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят дистиллированной водой до метки. В полученном растворе определяют содержание РВ в процентах эбуллиостатическим методом или по методу Макэна и Шоорля.

Массовую долю легкогидролизующих полисахаридов  $X_{л}$ , % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$X_{л} = 100 C_{л} V k_{л} / 100 g,$$

где  $C_{л}$  – массовая доля РВ в гидролизате, %;  $V$  – объем гидролизата (500 см<sup>3</sup>);  $k_{л}$  – коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды (для древесины хвойных пород – 0,89, для лиственных – 0,88).

### **Вопросы для самопроверки**

1. Назовите химическую реакцию, лежащую в основе определения легкогидролизуемых полисахаридов древесины. Механизм реакции и условия ее проведения. 2. Назовите полисахариды, относящиеся к легкогидролизуемым. 3. Опишите процесс гидролиза древесины разбавленной кислотой. 4. Назовите продукты полного гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов. 5. Какие методы используют для количественного анализа легкогидролизуемых полисахаридов? 6. Чем определяются условия, выбранные для гидролиза гемицеллюлоз?

### **Лабораторная работа № 18**

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРУДНОГИДРОЛИЗУЕМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ**

*Цель работы* – освоение методики определения трудногидролизуемых полисахаридов в древесине.

*Аппаратура и реактивы:* стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, коническая колба вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, обратный холодильник, электроплитка, бумажный фильтр, воронка Бюхнера, мерная колба вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 72%-ная серная кислота, дистиллированная вода, 20%-ный раствор гидроксида натрия, индикатор метиловый оранжевый, остаток древесины после определения легкогидролизуемых полисахаридов.

*Методика выполнения работы.* Воздушно-сухой остаток древесины после анализа легкогидролизуемых полисахаридов переносят с фильтра в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 40 см<sup>3</sup> серной кислоты и оставляют при комнатной температуре на 3 ч, периодически перемешивая. После этого смесь из стакана переносят в коническую колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, смывая 600 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Колбу присоединяют к обратному холодильнику и кипятят в течение 3 ч. Затем фильтруют раствор через воронку Бюхнера с бумажным фильтром и отсосом. Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу на 1000 см<sup>3</sup> и после охлаждения объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, а затем тщательно перемешивают.

Из полученного раствора отбирают 50 см<sup>3</sup> в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> и осторожно (по каплям) при постоянном перемешивании нейтрализуют раствором гидроксида натрия (по метиловому оранжевому). Объем нейтрализованного раствора доводят до метки дистиллированной водой и определяют концентрацию РВ.

Массовую долю трудногидролизуемых полисахаридов  $X_T$ , % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$X_T = 100 C_T n V k_T / 100 g,$$

где  $C_T$  – массовая доля РВ в гидролизате, %;  $n$  – разбавление гидролизата при нейтрализации ( $100 / 50 = 2$ );  $V$  – общий объем гидролизата ( $1000 \text{ см}^3$ );  $k_T$  – коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды (равен 0,9).

#### **Вопросы для самопроверки**

1. Назовите химическую реакцию, лежащую в основе определения трудногидролизующих полисахаридов древесины. Приведите механизм.
2. Условия проведения реакции при определении трудногидролизующих полисахаридов.
3. Методы количественного анализа трудногидролизующих полисахаридов.
4. Опишите процесс гидролиза древесины концентрированными кислотами.
5. Что понимают под реверсией и инверсией сахаров?

### **Лабораторная работа № 19 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ГИДРОЛИЗАТАХ**

*Цель работы* – освоение методики определения РВ в гидролизатах по методу Макэна и Шоорля и эбулиостатическим методом.

#### **1. Определение массовой доли РВ в гидролизатах по методу Макэна и Шоорля**

*Аппаратура и реактивы:* коническая колба вместимостью  $250 \text{ см}^3$ , пипетка, электроплитка, стеклянная конусообразная воронка; реактивы Фелинга А и Б, раствор йодида калия (3 г в  $10 \text{ см}^3$  воды), 25%-ная серная кислота, тиосульфат натрия концентрацией  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ , 0,5–1,0%-ный раствор крахмала, дистиллированная вода.

*Методика выполнения работы.* В коническую колбу вместимостью  $250 \text{ см}^3$  вливают пипеткой  $10 \text{ см}^3$  раствора Фелинга А, затем  $10 \text{ см}^3$  раствора Б и  $20 \text{ см}^3$  гидролизата легкогидролизующих полисахаридов (если гидролизат не разбавлен –  $10 \text{ см}^3$ ) или нейтрализованного гидролизата трудногидролизующих полисахаридов. Смесь разбавляют водой до объема  $50 \text{ см}^3$  и перемешивают. Колбу ставят на горячую плитку, нагревают смесь до кипения и кипятят точно 2 мин, считая с момента появления первого пузырька на поверхности раствора. Кипение должно быть умеренным, чтобы уровень жидкости в колбе оставался примерно постоянным (для уменьшения испарения в горло колбы вставляют стеклянную конусообразную воронку). При недостатке реактива Фелинга (исчезновение синей окраски раствора после кипячения) объем пробы гидролизата уменьшают, добавив при разбавлении соответствующий объем воды.



По окончании кипячения колбу быстро охлаждают холодной водой до температуры 25°C, добавляют раствор йодида калия и 10 см<sup>3</sup> 25%-ной серной кислоты и сразу же при непрерывном перемешивании титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до перехода коричневой окраски в светло-желтую. Затем добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора крахмала и медленно дотитровывают до исчезновения синей окраски. В аналогичных условиях, но без добавления раствора сахара, проводят контрольный опыт. По разности расхода тиосульфата натрия в контрольном и рабочем опытах  $a$ , см<sup>3</sup>, с помощью эмпирической таблицы находят количество сахара в пробе гидролизата, взятой на анализ  $b$ , мг.

При анализе трудногидролизуемых полисахаридов расчет ведут на глюкозу, легкогидролизуемых – на ксилозу и маннозу. Массовую долю РВ в гидролизате  $C$ , %, рассчитывают по формуле

$$C = 100 b / 1000 v,$$

где  $b$  – количество сахара в пробе объемом  $v$ , см<sup>3</sup> (20 или 10 см<sup>3</sup>), найденное по табл. 4, мг.

Таблица 4

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

Разность расхода раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , см <sup>3</sup>	Медь	Глюкоза	Манноза, ксилоза
1	2	3	4
1	6,4	3,2	3,1
2	12,7	6,3	6,3
3	19,1	9,4	9,5
4	25,4	12,6	12,8
5	31,8	15,9	16,1
6	38,1	19,2	19,4
7	44,5	22,4	22,8
8	50,9	25,6	26,2
9	57,3	28,9	29,6
10	63,6	32,3	33,0
11	70,0	35,7	36,5
12	76,3	39,0	40,0
13	82,7	42,4	43,5
14	89,1	45,8	47,0
15	95,4	49,3	50,6

1	2	3	4
16	101,8	52,8	54,2
17	108,1	56,3	57,9
18	114,4	59,8	62,6
19	120,8	63,3	65,3
20	127,2	66,9	69,2
21	133,5	70,7	73,1
22	139,8	74,5	77,0
23	146,2	78,5	81,0
24	152,6	82,6	85,0
25	159,0	86,6	89,0

Примечание. 1. Если на титрование израсходовано дробное число  $\text{см}^3$  раствора, то при расчете производят интерполяцию с использованием приведенных разностей. 2. При недостатке реактива Фелинга, о чем свидетельствует исчезновение синего цвета после кипячения, объем пробы гидролизата необходимо уменьшить вдвое, а воды – до  $20 \text{ см}^3$ .

## 2. Определение массовой доли РВ в гидролизатах эбуллиостатическим методом

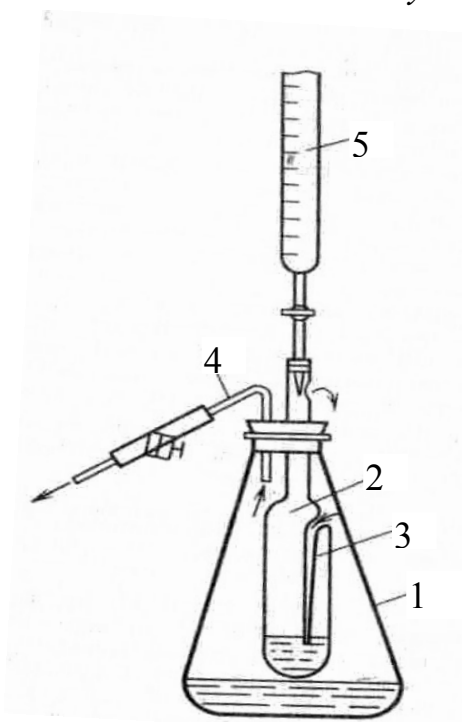


Рис. 2. Прибор для определения РВ  
эбуллиостатическим методом

*Аппаратура и реактивы:* прибор для титрования (рис. 2), пористое стекло или шамот, пипетки, электроплитка; растворы Фелинга А и Б, гидролизат.

*Методика выполнения работы.* В колбу (1) прибора для титрования наливают воду, чтобы она почти касалась дна эбуллиостата (2), и ставят на электроплитку. Для равномерного образования пара на дно колбы помещают кусочки пористого стекла или шамота. Когда вода закипит, эбуллиостат вынимают из колбы и наливают в него сначала  $5 \text{ см}^3$  раствора А, а затем  $5 \text{ см}^3$  раствора Б. Растворы осторожно перемешивают и медленно вставляют эбуллиостат на место (при быстром погружении

возможен переброс раствора из эбуллиостата в колбу через трубку (3), тогда анализ необходимо начать сначала). Верхнее отверстие эбуллиостата закрывают пробкой с бюреткой (5), в которую заливают исследуемый раствор сахара (гидролизат). Выход пара регулируют через отводную трубку (4).

Как только пар начнет проходить через медно-щелочной раствор, начинают титрование раствором сахара.

Сначала проводят ориентировочное титрование. Раствор сахара из бюретки добавляют по каплям со скоростью одна капля в 1–2 с до перехода окраски раствора из синей в желтую и замечают объем раствора сахара, пошедшего на титрование.

Затем проводят окончательное определение. В эбуллиостат заливают новую порцию растворов Фелинга А и Б, подготавливают эбуллиостат к титрованию, как указано выше, и начинают титрование. Вначале сразу прибавляют 80–90% объема раствора сахара, пошедшего на титрование при ориентировочном определении, и через 2 мин дотитровывают, прибавляя раствор сахара со скоростью одна капля в 6–7 с, до перехода синей окраски в желтую от одной капли раствора сахара.

По бюретке определяют объем раствора сахара, израсходованного на титрование. Массовую долю РВ  $C$ , %, в гидролизате рассчитывают по формуле

$$C = 100 T_1 / 1000 v,$$

где  $T_1$  – титр медно-щелочного раствора по глюкозе, мг;  $v$  – объем гидролизата, израсходованный на титрование медно-щелочного раствора, мл.

#### ***Вопросы для самопроверки***

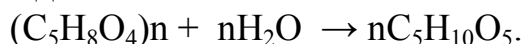
1. Какие органические соединения относят к редуцирующим веществам? На чем основан их анализ? Приведите уравнения соответствующих реакций. 2. Приведите уравнения реакций, на которых основывается метод Макэна и Шоорля. Роль сегнетовой соли в реактиве Фелинга. 3. Назовите признак, свидетельствующий об избытке гидролизата, взятого для анализа. Какой цвет должен иметь раствор после полного связывания йода в методе Макэна и Шоорля? 4. Назовите преимущества и недостатки эбуллиостатического метода определения РВ. Какие условия необходимо соблюдать при анализе РВ эбуллиостатическим методом?. 5. Что такое титр раствора? Почему необходимо определять титр медно-щелочного раствора при анализе РВ? 6. Приведите формулы расчета РВ в гидролизатах.

### 4.3. Определение пентозанов

Пентозанами называют смешанные полисахариды, главная цепь которых построена в основном из остатков пентоз. Большая часть пентозанов входит в группу легкогидролизуемых полисахаридов и гидролизуется при действии разбавленных кислот с образованием ксилозы, арабинозы, глюкуроновой кислоты и других сахаров. Содержание пентозанов в лиственной древесине составляет 19–25% (80% от всех гемицеллюлоз), а в хвойной древесине их содержится меньше – 7–10% (30–40% от всех гемицеллюлоз).

Содержание пентозанов в древесине и другом растительном сырье находят косвенными способами. Индивидуальные пентозаны (в пересчете на ксиланы и арабинаны) определяют их гидролизом до пентоз с последующим хроматографическим анализом моносахаридов. Суммарное содержание пентозанов устанавливают превращением их в фурфурол и количественным определением последнего различными методами.

При обработке древесины 12–20%-ной соляной кислотой пентозаны гидролизуются до пентоз



Пентозы в результате реакции дегидратации превращаются в фурфурол, который отгоняется с паром.

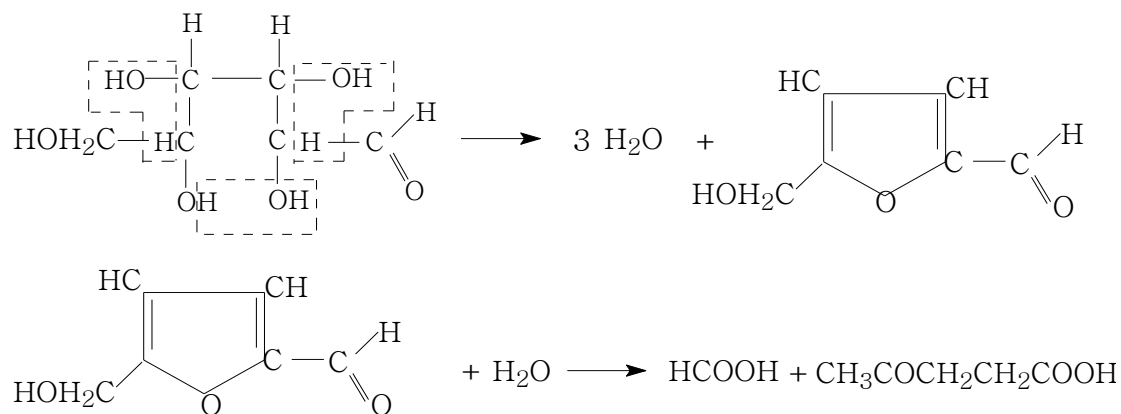
Условия перегонки (концентрация кислоты, жидкостный модуль, скорость перегонки и др.) различны. Лучшие результаты получены при использовании 12–13%-ной соляной кислоты, скорости отгонки дистиллята 25–30 см<sup>3</sup> за 10 мин при использовании для нагрева глицириновой или масляной бани с температурой 164–166°C. Увеличение или уменьшение концентрации кислоты приводит к снижению выхода фурфурола. Уменьшение скорости отгонки – к увеличению его разложения, а слишком большая скорость – к недостаточно полному удалению фурфурола из реакционной смеси. Для навески 1–2 г обычно рекомендуется отгонять 300–360 см<sup>3</sup> дистиллята, но лучше проверять окончание отгонки фурфурола по исчезновению цветной реакции с анилинацетатом. Выход фурфурола уменьшается и в результате «осмоления» (образования гуминовых веществ), конденсации с лигнином и таннинами, содержащимися в исходном материале.

Определение пентозанов по фурфуролу нельзя считать абсолютно точным, так как при вычислении массовой доли пентозанов в растительном сырье пользуются коэффициентом пересчета фурфуро-

ла на пентозаны. Теоретический выход фурфурола из пентоз равен 64%, практический же ниже теоретического и зависит от вида сахара и исследуемой древесины.

Теоретический коэффициент пересчета (отношение молекулярной массы пентоз к молекулярной массе фурфурола) составляет 1,375. На практике для древесины хвойных он составляет 1,56, а для древесины лиственных пород – 1,52.

При выявлении пентозанов через фурфурол протекают побочные реакции, которые также приводят к ошибкам, так как образующиеся при этом соединения определяются вместе с фурфуролом. Гексозаны в условиях анализа гидролизуются до гексоз, которые, отщепляя воду, превращаются в гидроксиметилфурфурол. Реакция его образования идет значительно медленнее, чем фурфурола, и начинается практически к концу отгонки фурфурола. Гидроксиметилфурфурол неустоек и разлагается с образованием муравьиной и левоулиновой кислот



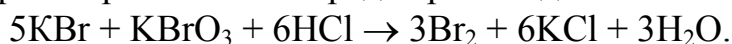
Поправки на гидроксиметилфурфурол обычно не вводят. Звенья метилпентоз, входящих в состав макромолекул пентозанов, превращаются в метилфурфурол, который определяется вместе с фурфуролом.

Фурфурол образуется также из звеньев уроновых кислот. Однако выход из них намного меньше теоретического (33–45%), и при небольшом содержании полиуронидов в анализируемом материале поправку не вносят. При большом содержании полиуронидов из фурфурола получившегося необходимо вычитать фурфурол, образующийся из уроновых кислот (массовую долю уроновых кислот умножают на коэффициент, равный 0,151–0,197).

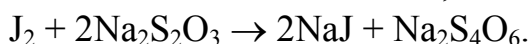
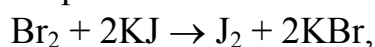
Дистиллят, получаемый при определении пентозанов, содержит также формальдегид, образующийся из лигнина, и другие карбониль-

ные соединения, которые могут вносить ошибки в результат определения фурфурола.

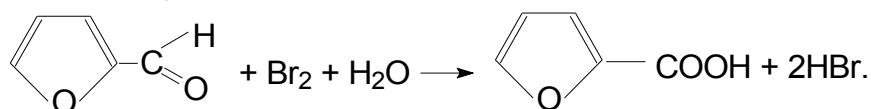
Содержание фурфурола в дистилляте при определении пентозанов в растительном сырье можно определять гравиметрическим (весовым), титриметрическим (объемным), фотоколориметрическим, спектрофотометрическим и хроматографическим методами. Из титриметрических наиболее распространен бромид-броматный метод. Он основан на определении расхода брома на реакцию с фурфуролом при обработке дистиллята, содержащего фурфурол, избытком бромид-броматного раствора. В кислой среде бром выделяется по реакции



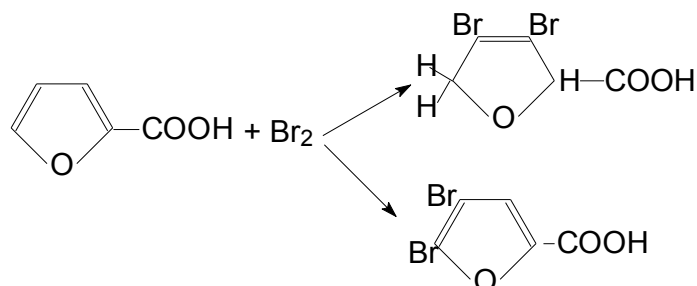
Бром взаимодействует с фурфуролом, а избыток брома определяют йодометрическим титрованием



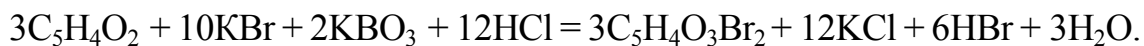
Взаимодействие фурфурола с бромом зависит от продолжительности обработки. Экспериментально установлено, что в течение 1 ч при комнатной температуре одна молекула фурфурола реагирует с четырьмя атомами брома, тогда как в течение 5 мин расходуется только два атома брома. Таким образом, реакция идет в две стадии с разной скоростью. В первой быстрой стадии (5 мин) происходит преимущественно окисление фурфурола бромом в 2-фуранкарбоновую (пиррослизевую) кислоту



На второй более медленной стадии происходит бромирование этой кислоты, причем образуются продукты замещения и присоединения брома.

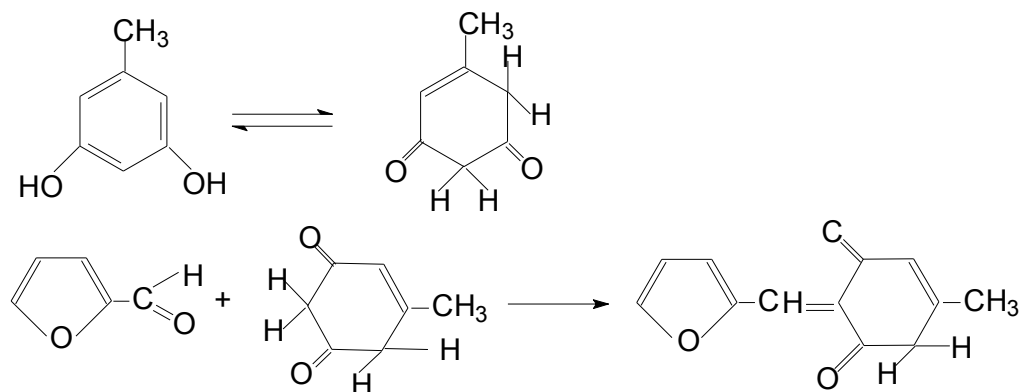


При этом на 1 моль фурфурола расходуется 2 моля брома. Суммарное уравнение реакции можно записать в следующем виде



При анализе к определенному объему дистиллята добавляют определенный объем бромид-броматной смеси, содержащей избыточную по отношению к фурфуролу массу брома. Происходят вышеприведенные реакции, после чего количество избыточного брома определяют йодометрически. По расходу тиосульфата натрия можно вычислить, сколько брома не прореагировало с фурфуролом, если известна масса брома, образующегося при разложении определенного объема бромид-броматного раствора (последнее определяют в холостом опыте). По расходу брома находят массу фурфурола в дистилляте и с помощью коэффициента пересчета – содержание пентозанов в анализируемом сырье.

Фотоколориметрические методы основаны на цветных реакциях фурфурола. Из множества соединений, дающих цветные реакции с фурфуролом, нашли применение анилинацетат и орсин (5-метилрезорцин). Однако анилинацетат недостаточно стоек, поэтому образующийся окрашенный продукт чувствителен к действию света, а интенсивность окраски зависит от продолжительности стояния раствора и температуры. Поэтому его используют, главным образом, для качественной реакции на фурфурол. Орсиновый метод более точный и воспроизводимый. Окрашенный (голубой) продукт образуется при взаимодействии фурфурола с таутомерной кетонной формой 5-метилрезорцина по реакции



Интенсивность окраски раствора (оптическую плотность) определяют на фотоэлектрическом колориметре с красным светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 630 нм и по градуировочному графику находят содержание пентозанов. Градуировочный график строят по данным для чистого фурфурола или чистой ксилозы.

Спектрофотометрические методы основаны на способности фурфурола поглощать ультрафиолетовые лучи ( $\lambda_{\max} = 278$  нм). На УФ-

спектрофотометре определяют оптическую плотность дистиллята, содержащего фурфурол, при этой длине волны. Расчет производят по градуировочному графику, построенному по данным для чистого фурфурола или чистой ксилозы (после перегонки с 12–13%-ной соляной кислотой). Применение этих методов наиболее целесообразно при анализе технических целлюлоз.

Хроматографические методы считаются наиболее точными. При хроматографическом анализе фурфурола используют методы колоночной, газовой и жидкостной хроматографии, хроматографии на бумаге и в тонких слоях. Эти методы применяют, в основном, при анализе продуктов гидролизных производств и в научно-исследовательских целях.

## Лабораторная работа № 20 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕНТОЗАНОВ БРОМИД-БРОМАТНЫМ МЕТОДОМ

*Цель работы* – освоение методики количественного гидролиза пентозанов; изучение бромид-броматного метода анализа фурфурола.

### *1. Гидролиз пентозанов и дегидратация пентоз*

*Аппаратура и реактивы:* установка для определения пентозанов (рис. 3), колба Вюрца вместимостью 500 см<sup>3</sup>, капельная воронка, колба-нагреватель, шариковый холодильник, градуированный приемник (мерный цилиндр), колба вместимостью 500 см<sup>3</sup> для сбора дистиллята; анализируемая древесина, 12–13%-ная соляная кислота, уксуснокислый анилин (2 см<sup>3</sup> анилина и 20 см<sup>3</sup> уксусной кислоты), хлорид натрия, парафин, пористое стекло или пемза.

*Методика выполнения работы.* Навеску воздушно-сухих опилок массой около 1 г, взвешенных на аналитических весах, помещают в колбу (1) для перегонки, добавляют 10 г хлорида натрия (для поддержания постоянной концентрации ионов хлора в реакционной среде во время отгонки) и 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты. Кислоту приливают по стенке так, чтобы все опилки смочились и при последующем нагревании не оказались на стенках колбы. Для предотвращения пенообразования добавляют небольшой кусочек парафина, а для равномерного кипения – 1–2 кусочка пористого стекла или пемзы. Перегонную колбу соединяют с капельной воронкой (2) и холодильником (3) и нагревают электрическим колбонагревателем.



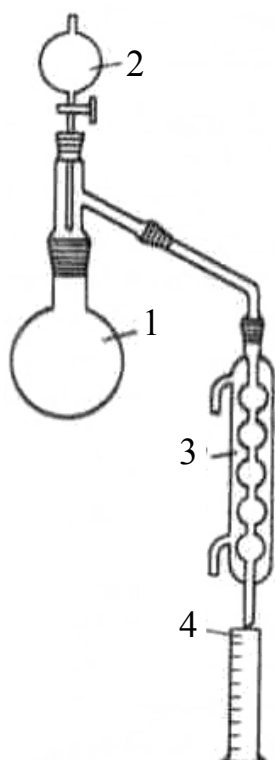


Рис. 3. Установка для определения пентозанов

При кипячении колбы в ней протекают реакции гидролиза пентозанов и дегидратации пентоз с образованием фурфурола, который отгоняется из колбы вместе с соляной кислотой. Нагрев регулируют так, чтобы каждые 10 мин отгонялись 25–30 см<sup>3</sup> дистиллята. После отгонки каждые 30 см<sup>3</sup> в колбу из капельной воронки вливают 30 см<sup>3</sup> соляной кислоты, а конденсат выливают в колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Собирают 300–350 см<sup>3</sup> дистиллята. Окончание реакции проверяют по цветной реакции с уксусным анилином (при наличии фурфурола появляется малиновое окрашивание).

После отгонки фурфурола конденсат в мерной колбе (500 см<sup>3</sup>) доводят соляной кислотой до метки и тщательно перемешивают. Затем проводят количественное определение фурфурола. Рекомендуется анализировать дистиллят сразу после перегонки, так как растворы фурфурола нельзя долго хранить.

### 2. Бромид-броматный метод определения фурфурола

*Аппаратура и реактивы:* пипетки на 10, 25 и 100 см<sup>3</sup>, бюретки, коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>; 0,1 н. раствор бромид-бромата (2,5 г бромата калия и 13,9 г бромида калия в 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды), 0,1 н. раствор тиосульфата натрия, 10%-ный раствор йодида калия, 0,5%-ный раствор крахмала, 12%-ный раствор соляной кислоты.

*Методика выполнения работы.* Из мерной колбы вместимостью 500 см<sup>3</sup> отбирают пипеткой 100 см<sup>3</sup> фурфуролсодержащего конденсата и помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Затем туда добавляют 25 см<sup>3</sup> раствора бромид-бромата калия. Колбу закрывают пробкой, перемешивают содержимое и выдерживают в темноте в течение 1 ч, после чего прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора йодистого калия. Колбу плотно закрывают, содержимое осторожно перемешивают и выдерживают в темноте 10 мин. После этого оттитровывают выделившийся йод раствором тиосульфата натрия. Титруют сначала быст-

ро до слабо-желтой окраски, затем прибавляют 8–10 капель раствора крахмала и титруют по каплям до исчезновения синей окраски.

Параллельно таким же образом проводят контрольное титрование, используя вместо дистиллята раствор соляной кислоты.

Массовую долю пентозанов  $P$ , % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$P = (100 \cdot 0,0075(a - b) / g) - 1,$$

где фактор  $0,0075 = 0,0048 \cdot 1,375 / 0,88$  ( $0,0048$  – масса фурфурола, г, соответствующая  $1 \text{ см}^3$  раствора тиосульфата натрия концентрацией  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ;  $1,375$  – теоретический коэффициент пересчета фурфурола на пентозаны,  $0,88$  – поправка на неполный выход фурфурола из пентозанов);  $a$  – расход раствора тиосульфата натрия при контрольном титровании,  $\text{см}^3$ ;  $b$  – расход тиосульфата натрия при титровании дистиллята,  $\text{см}^3$ ;  $1$  – поправка на образующийся гидроксиметилфурфуrol.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Приведите формулы Хеурса моносахаридов, входящих в состав пентозанов. 2. Содержание пентозанов в древесине. 3. Уравнения химических реакций, лежащих в основе превращения пентозанов в фурфурол. В каких условиях их можно осуществить? 4. Какие продукты гидролиза древесины мешают количественному анализу фурфурола? Как учесть их влияние? 5. Охарактеризуйте методы количественного анализа фурфурола в дистилляте. 6. Приведите уравнения химических реакций, лежащих в основе бромид-броматного метода определения фурфурола. 7. Запишите формулу для расчета пентозанов в древесине.

#### **4.4. Определение холоцеллюлозы**

Холоцеллюлоза включает в свой состав целлюлозу и гемицеллюлозы, первоначально присутствующие в древесине. Холоцеллюлозу выделяют для характеристики содержания в древесине углеводной части, последующего определения целлюлозы в виде  $\alpha$ -целлюлозы и получения препаратов гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы извлекаются из холоцеллюлозы легче, чем из древесины, и в менее измененном состоянии. Целлюлоза при выделении ее в виде  $\alpha$ -целлюлозы также изменяется меньше, чем при выделении непосредственно из древесины.

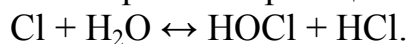
Для выделения холоцеллюлозы необходимо удалить из древесины экстрактивные вещества и провести делигнификацию, не допуская при этом потерь и химических изменений полисахаридов. Теоретически сумма холоцеллюлозы, лигнина, экстрактивных веществ и золы должна составлять 100%. В практике препараты холоцеллюлозы

всегда содержат остаточный лигнин, гемицеллюлозы в процессе делигнификации частично теряются, химически несколько изменяются, как и целлюлоза.

Выход холоцеллюлозы, содержание в ней гемицеллюлоз и примесь остаточного лигнина зависят от древесной породы, используемого для делигнификации реагента и условий обработки.

При выделении препаратов холоцеллюлозы или ее количественном определении вначале проводят обессмоливание древесины органическими растворителями, а затем делигнификацию. В настоящее время для делигнификации при выделении холоцеллюлозы используют хлорный и хлоритный методы и обработку надуксусной кислотой.

Хлорный метод основан на чередующихся обработках обессмоленной древесины хлором в присутствии воды и раствором органического основания в органическом растворителе. При этом образуются продукты замещения и окисления лигнина, растворимые в щелочных растворах. Окисление происходит под действием хлорноватистой кислоты, образующейся по обратимой реакции



Чтобы избежать деструкции полисахаридов вследствие излишнего хлорирования, реакцию проводят при охлаждении.

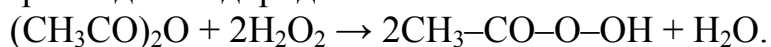
Хлоритный метод основан на делигнификации обессмоленной древесины хлоритом натрия в кислой среде. Получаемую холоцеллюлозу называют хлоритной. Хлорит натрия  $\text{NaClO}_2$  реагирует с кислотой с образованием хлористой кислоты  $\text{HClO}_2$ , которая разлагается с выделением диоксида хлора  $\text{ClO}_2$  и получением побочных продуктов – ионов хлората  $\text{ClO}_3^-$  и хлорида  $\text{Cl}^-$ . Состав продуктов зависит от условий проведения реакции. При  $60^\circ\text{C}$  происходит



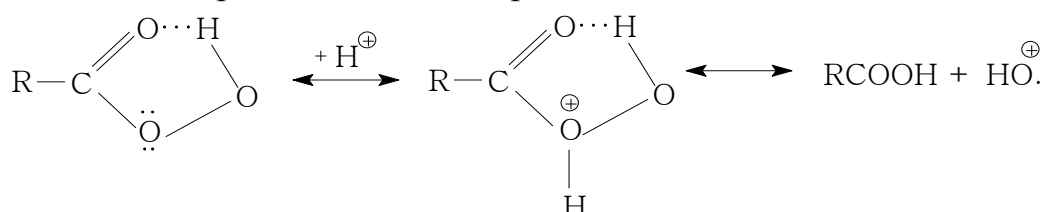
С увеличением температуры доля диоксида хлора увеличивается, а хлората уменьшается. Лигнин окисляется диоксидом хлора и превращается в водорастворимые продукты, но скорость делигнификации при этом невысокая. Обработку древесины рекомендуют проводить при температуре  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  и  $\text{pH}$   $3,2\text{--}3,8$ . Для предотвращения повышения  $\text{pH}$  обработку проводят в буферном растворе (уксусная кислота и ацетат натрия). Древесина хвойных пород требует большей продолжительности обработки, чем лиственных.

Хлорит натрия в присутствии органических веществ может взрываться, поэтому его следует хранить, исключив контакт с данными веществами.

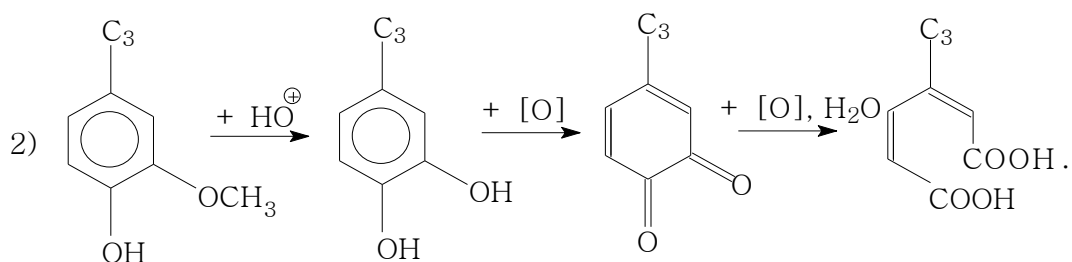
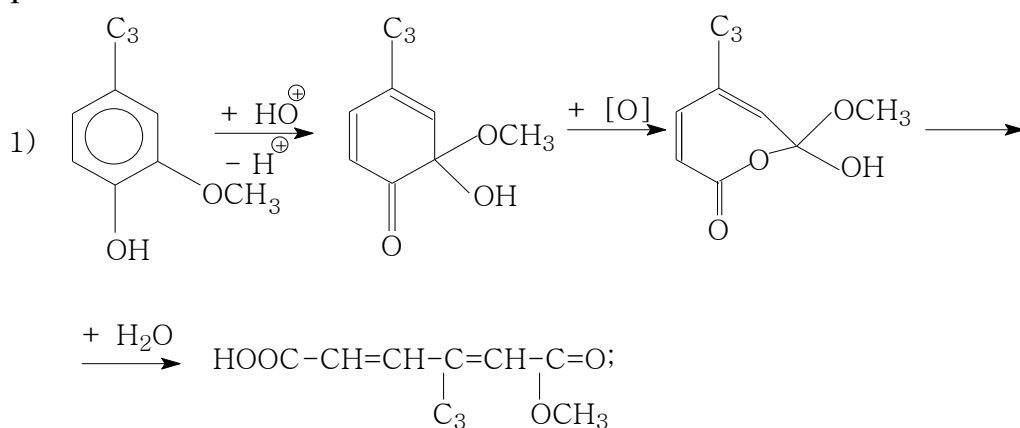
Делигнификация надуксусной кислотой основана на окислении обессмоленной древесины надуксусной (перуксусной) кислотой  $\text{CH}_3\text{-CO-O-OH}$ , которую получают взаимодействием уксусного ангидрида с пероксидом водорода



Лигнин окисляется надуксусной кислотой в кислой среде по электрофильному механизму вследствие способности слабых перекисных связей расщепляться гетеролитически:

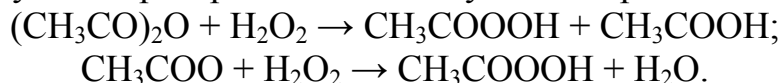


Окисление надуксусной кислотой обычно начинается с реакции гидроксирования орто- и пара-положений ароматических ядер к фенольному гидроксилу. Пирокатехины, образующиеся при гидроксировании, превращаются в о-хиноны, которые затем окисляются до муконовых кислот или их метиловых эфиров, которые хорошо растворяются в воде:



Обработка древесины надуксусной кислотой является более удобным методом удаления лигнина, поэтому ниже приведена мето-

дика определения холоцеллюлозы надуксусной кислотой. Надуксусную кислоту в лаборатории обычно получают по реакциям



По первой реакции получают растворы надуксусной кислоты в уксусной, по второй – водные растворы надуксусной кислоты. Первая реакция протекает с достаточно большим тепловым эффектом, и ее проведение требует соблюдения мер предосторожности. Тепловой эффект второй реакции мал, и в присутствии катализатора (серная кислота, катионит) равновесие устанавливается за 10–48 ч при комнатной температуре и за 20–30 мин при температуре 60°C.

Для приготовления водных растворов надуксусной кислоты пользуются диаграммой состав-свойство. На рис. 4 изображена диаграмма, которая позволяет получать надуксусную кислоту с концентрацией от 3 до 12%.

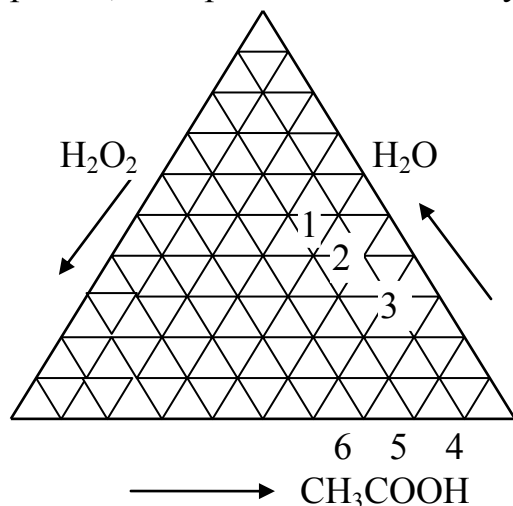


Рис. 4. Диаграмма состав-свойство для получения надуксусной кислоты концентрацией 1–3%, 2–4%, 3–6%, 4–8%, 5–10%, 6–12%

концентрацией от 3 до 12%.

На осях диаграммы нанесены значения объемных долей ледяной уксусной кислоты, 30%-ного пероксида водорода и воды, выраженные в процентах. Точкой и стрелками изображен состав смеси, которая после установления равновесия содержит 10% надуксусной кислоты. После установления равновесия присутствующую в качестве катализатора серную кислоту нейтрализуют эквимолярным количеством ацетата натрия.

## Лабораторная работа № 21 ВЫДЕЛЕНИЕ ХОЛОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ АНАЛИЗ

*Цель работы* – освоение методики определения содержания холоцеллюлозы в древесине.

*Аппаратура и реактивы:* коническая колба вместимостью 500 см<sup>3</sup>, часовое стекло, водяная баня, воронка Бюхнера, термометр, сушильный шкаф; 10%-ный раствор надуксусной кислоты, образец древе-

сины, этиловый спирт, спирто-толуольная смесь, дистиллированная вода, индикатор метиловый оранжевый.

*Методика выполнения работы.* Навеску воздушно-сухих обессмоленных спирто-толуольной смесью опилок массой около 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и добавляют 250 см<sup>3</sup> раствора надуксусной кислоты при комнатной температуре. Колбу накрывают часовым стеклом и помещают в водяную баню с температурой 90°C.

С момента достижения реакционной смесью температуры 75°C (время от времени контролировать термометром) колбу выдерживают в бане при периодическом перемешивании 30–60 мин, используя для анализа древесины хвойных пород, и 15–20 мин – для древесины лиственных пород. Затем содержимое колбы разбавляют 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (температура воды 50°C) и отмывают до исчезновения желтой окраски раствора. Затем холоцеллюлозу из колбы переносят на фильтр воронки Бюхнера и промывают теплой (50°C) водой до отрицательной реакции на кислоту по метилоранжу. После этого холоцеллюлозу на фильтре отжимают при отсасывании под вакуумом от раствора и промывают два раза этанолом (или смесью ацетона с этанолом в соотношении 1:1) по 15 см<sup>3</sup> и снова отжимают. Фильтр с холоцеллюлозой сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре 45°C до постоянной массы. Сушку можно выполнять и на воздухе с последующим определением влажности воздушно-сухой холоцеллюлозы.

Массовую долю холоцеллюлозы  $H$ , % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле

$$H = (m_1 - m) K_3 \cdot 100 / g,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с холоцеллюлозой, г;  $m$  – масса пустого фильтра, г;  $K_3$  – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Определите понятие «холоцеллюлоза». Из каких компонентов клеточной стенки она состоит? 2. Охарактеризуйте методы селективной делигнификации древесины. Какие превращения при этом претерпевает макромолекула лигнина? 3. Запишите реакции получения надуксусной кислоты. Какие реагенты необходимы для ее получения? Приведите их объемные доли для 10%-ной надуксусной кислоты. 4. Какова роль серной кислоты при получении надуксусной кислоты? Почему перед использованием надуксусной кислоты необходимо нейтрализовать содержащуюся в ней серную кислоту? Какой реагент для этого применяют? 5. Чем определяется продолжительность получения надуксусной кислоты и время делигнификации древесины при выделении холоцеллюлозы?

#### 4.5. Определение содержания лигнина

Содержание лигнина в древесине и другом растительном сырье определяют преимущественно прямыми способами. Они основаны на количественном выделении лигнина удалением экстрактивных веществ и последующим гидролизом полисахаридов концентрированными кислотами. Под лигнином понимают ту часть обессмоленного растительного материала, которая остается в виде нерастворимого остатка после гидролиза полисахаридов. Известно, что концентрированные минеральные кислоты изменяют лигнин химически, но выделенный препарат кислотного лигнина по количеству более или менее соответствует его содержанию в древесине. Поэтому кислотные методы определения лигнина широко используются до сих пор.

Основное требование к методам кислотного гидролиза – полное удаление полисахаридов при минимальном воздействии на лигнин. Точность результатов зависит от вида кислоты, ее концентрации, температуры и продолжительности обработки. Для удаления экстрактивных веществ всегда необходимо предварительное экстрагирование.

Выделенный лигнин содержит примеси трех типов: примесь экстрактивных веществ, дающих в условиях кислотного гидролиза нерастворимые осадки, примесь продуктов гумификации сахаров, примесь трудногидролизующихся полисахаридов и продуктов неполного гидролиза.

Наибольшее распространение получил серно-кислотный метод определения лигнина. Соляно-кислый метод приводит к меньшей гумификации сахаров, но работа с 41–42%-ной соляной кислотой менее удобна. Метод с концентрированной фтористо-водородной кислотой дает очень мало нерастворимых продуктов из углеводов, но требует специального оборудования, устойчивого к воздействию фтористо-водородной кислоты.

Поэтому для определения лигнина используют 72%-ную серную кислоту. Получаемый препарат называют серно-кислым лигнином или лигнином Классона.

Образующиеся при гидролизе полисахаридов концентрированной кислотой олигосахариды необходимо подвергнуть дополнительному гидролизу до моносахаридов, поскольку олигосахариды могут удерживаться лигнином и не удаляться при промывке водой.

Лабораторная работа № 22  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА С ПОМОЩЬЮ 72%-НОЙ  
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

*Цель работы* – освоение методики определения лигнина в древесине прямым методом.

*Аппаратура и реактивы*: коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>, термостат, обратный холодильник, аналитические весы, фильтры, электроплитка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, сушильный шкаф; образец древесины, 72%-ная серная кислота, индикатор метиловый оранжевый, дистиллированная вода.

*Методика выполнения работы*. Навеску воздушно-сухих обессмоленных опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> с притертой пробкой. Влажность обессмоленной древесины определяют в отдельной пробе. В колбу добавляют 15 см<sup>3</sup> серной кислоты и выдерживают в термостате при 24–25°С в течение 2,5 ч, периодически перемешивая содержимое во избежание образования комков. Затем к смеси в колбе добавляют 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, колбу присоединяют к обратному холодильнику и кипятят на плитке в течение 2 ч.

Фильтрацию лигнина проводят на следующий день, чтобы его частицы укрупнились. Раствор с осадком фильтруют через два сложенных вместе и уравновешенных на аналитических весах фильтра («синяя лента» диаметром 150 мм). Осадок лигнина на фильтрах тщательно промывают горячей водой до полного удаления кислоты (проба с метиловым оранжевым).

Фильтры с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре 103±2°С до постоянной массы и взвешивают верхний фильтр с лигнином, помещая нижний фильтр на чашку аналитических весов с разновесами.

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

$$L = 100 m K_3 / g,$$

где  $m$  – масса лигнина, г;  $K_3$  – коэффициент экстрагирования древесины органическим растворителем.

**Вопросы для самопроверки**

1. Понятие о лигнине и способах выделения. Содержание лигнина в древесине лиственных и хвойных пород. 2. Приведите кривую распределения лигнина в клеточной стенке древесины. 3. Опишите процессы превращения углеводов дре-



весины, протекающие при действии на нее концентрированных кислот. 4. Какие компоненты и почему мешают количественному определению лигнина в древесине? Как учесть или устранить их влияние на результат анализа? 5. Чем определяется общее количество воды ( $200 \text{ см}^3$ ), используемой для разбавления концентрированной серной кислоты на второй стадии анализа? 6. Почему не рекомендуется фильтровать лигнин сразу после окончания кипячения? С какой целью для фильтрования применяют двойной фильтр? 7. Приведите формулу для расчета массовой доли лигнина в древесине. Какие анализы следует сделать для того, чтобы правильно вычислить содержание лигнина?

#### 4.6. Определение экстрактивных веществ

Состав экстрактивных веществ весьма разнообразен. К веществам, летучим с паром, относятся летучие (эфирные) масла, в состав которых входят терпены, их производные (терпеноиды), летучие кислоты, сложные и простые эфиры и др.

Вещества, экстрагируемые из древесины органическими растворителями, условно называют смолами. В анализе технических целлюлоз эту группу веществ обозначают как смолы и жиры. Они подразделяются на омыляемые соединения (смоляные и высшие жирные кислоты, жиры, воски) и неомыляемые вещества – фитостерины и др. Состав смол лиственных и хвойных пород древесины различен. В смоле лиственных пород отсутствуют смоляные кислоты.

К веществам, растворимым в воде, относят фенольные соединения (танины, красители и др.), моносахариды, некоторые полисахариды, полиурониды, белки, растворимые соли и др.

Поскольку состав экстрактивных веществ очень разнообразен и количественное выделение отдельных компонентов затруднено, в анализе древесины чаще всего определяют указанные группы веществ – летучие с паром, экстрагируемые органическими растворителями и растворимые в воде.

##### 4.6.1. Экстрагирование органическими растворителями

При определении веществ, растворимых в органических растворителях, используют один растворитель, или последовательно ряд, или смеси растворителей. По растворяющей способности наиболее часто применяемые органические растворители можно расположить в следующий ряд: петролейный эфир > диэтиловый эфир > толуол > дихлорметан, дихлорэтан > ацетон > этанол. Ни один из растворителей в отдельности не извлекает все экстрактивные вещества. Смеси

более эффективны, чем индивидуальные растворители. До недавнего времени наилучшей из них считали спиртобензольную смесь. Однако из-за большой токсичности бензола вместо нее рекомендуют использовать спиртотолуольную смесь (1:2). Она удаляет все смолы, но не удаляет некоторые жиры. По сравнению с этиловым эфиром смесь устраняет больше фенольных (в том числе некоторые танины и красители) и окисленных соединений. По составу извлекаемых веществ к спиртотолуольной смеси близок ацетон, но смесь лучше удаляет смоляные кислоты, а ацетон – жирные кислоты и неомыляемые вещества.

При определении веществ, растворимых в органических растворителях, для экстрагирования используют специальные стеклянные аппараты – аппараты Сокслета (рис. 5), которые позволяют работать со сравнительно небольшими количествами растворителя. Высокая эффективность экстрагирования достигается многократным чередованием сливов растворителя через сифон и наполнений насадки для экстрагирования свежим растворителем.

### Лабораторная работа № 23 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, РАСТВОРИМЫХ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Цель работы* – освоение методики определения содержания экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях.

*Аппаратура и реактивы*: аппарат Сокслета, обратный холодильник, прямой холодильник, электрическая плитка, сушильный шкаф, аналитические весы, водяная или песчаная баня, мерный цилиндр, колба вместимостью 500 см<sup>3</sup>, колба Вюрца, аллонж, приемник дистилята, фильтровальная бумага, вата, опилки древесные, спирто-толуольная смесь (соотношение 1:1).

*Методика выполнения работы*. Навеску воздушно-сухих опилок около 10 г помещают в гильзу. Гильзу делают из фильтровальной бумаги, дважды оборачивая ее вокруг цилиндра несколько меньшего размера, чем насадка для экстрагирования. На дно гильзы укладывают кусочек ваты, чтобы опилки из гильзы не попали в экстракционную камеру, и все это помещают в аппарат Сокслета, состоящий из колбы для растворителя (1), насадки Сокслета (2) с сифонной трубкой (3) и обратного холодильника (4).

Уровень опилок в гильзе должен быть на 1–1,5 см ниже уровня

сифонной трубки. Собирают аппарат и ставят его на водяную или песчаную баню. Через обратный холодильник в аппарат заливают полтора объема экстракционной камеры растворителя (спиртотолуольной смеси).

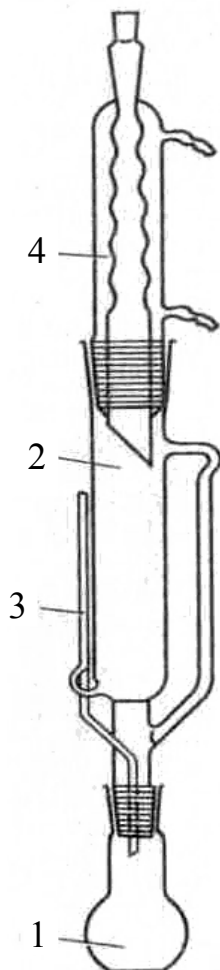


Рис. 4. Аппарат Сокслета

Экстрагирование продолжают в течение 4–6 ч. Пары растворителя поднимаются по широкой трубке экстрактора, конденсируются в холодильнике и спиртотолуольная смесь стекает в насадку Сокслета на опилки.

По достижении верхнего уровня сифона насадки Сокслета жидкость снова перетекает в колбу. Интенсивность нагрева во время экстрагирования регулируют таким образом, чтобы сливы через сифонную трубку происходили примерно через каждые 10–15 мин.

Затем аппарат снимают с бани, отсоединяют насадку от колбы и холодильника. Экстракт переливают в высушенную до постоянной массы колбу Вюрца и отгоняют растворитель на водяной (или песчаной) бане через прямой холодильник. Колбу с остатком смолы после отгонки растворителя сушат в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю экстрактивных веществ  $E$ , % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$E = 100 (m_1 - m) / g,$$

где  $m_1$  – масса колбы со смолой, г;  $m$  – масса пустой колбы, г.

По полученному результату рассчитывают коэффициент экстрагирования

$$K_3 = (100 - E) / 100.$$

Массовую долю экстрактивных веществ можно рассчитать также и по потере массы навески древесины после экстрагирования по отношению к исходному образцу.

#### **Вопросы для самопроверки**

1. Какие компоненты древесины относят к экстрактивным веществам? Как их классифицируют? Что такое эфирные масла, смолы, таннины? 2. Назовите органические растворители, применяемые для извлечения экстрактивных веществ

из древесины. Предложите схему экстрагирования древесины, богатой жирами и восками. 3. Почему при определении веществ, растворимых в органических растворителях, применяют аппарат Сокслета, а не обычную колбу? Как работает этот аппарат? 4. С какой целью растительный материал помещают в гильзу из фильтровальной бумаги? Какие размеры она должна иметь? 5. Какими методами можно количественно оценить содержание экстрактивных веществ в древесине? Какой метод более точен и почему? 6. Что такое коэффициент экстрагирования? Рассчитайте содержание абсолютно сухой обессмоленной древесины в 10 г опилок, если коэффициент сухости составляет 0,92, а коэффициент экстрагирования – 0,97.

#### 4.6.2. Экстрагирование водой

Вещества, растворимые в воде, можно подразделить на высокомолекулярные и низкомолекулярные соединения. К высокомолекулярным соединениям относятся полисахариды (крахмал, арабиногалактан), пектиновые вещества, камеди, белки и др. К низкомолекулярным принадлежат таннины, красители, циклические спирты, моносахариды, водорастворимые соли и др. Некоторые водорастворимые вещества могут частично растворяться в ряде органических растворителей.

Обычно определяют суммарное количество веществ, растворимых в холодной или горячей (около 100°C) воде. Иногда обработку холодной и горячей водой проводят последовательно. Количество водорастворимых веществ находят или по уменьшению массы абсолютно сухой древесины, или по массе сухого остатка после выпаривания водного экстракта.

Экстрагирование водой, как правило, проводят после экстрагирования древесины органическими растворителями, когда из нее может извлекаться часть водорастворимых веществ (таннины, красители).

Иногда растворимость древесины в воде определяют и без предварительного экстрагирования органическими растворителями. Тогда, если количество растворенных веществ определяют по уменьшению массы исходной древесины, в это уменьшение будут включены и содержащиеся в ней летучие вещества.

### Лабораторная работа № 24 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, РАСТВОРИМЫХ В ХОЛОДНОЙ ВОДЕ

*Цель работы* – освоение методики определения экстрактивных веществ древесины, растворимых в холодной воде.

*Аппаратура и реактивы:* стеклянный стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, термостат, сушильный шкаф, стеклянный пористый фильтр, воронка Бюхнера; древесные опилки, дистиллированная вода.

*Методика выполнения работы.* Холодная вода извлекает главным образом таннины, красители, камеди, моносахариды, гликозиды.

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 2 г помещают в стеклянный стакан и заливают 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды с температурой 23±2°С. Смесь выдерживают при этой температуре в течение 48 ч при периодическом перемешивании. Затем опилки отфильтровывают на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре с отсосом, смывая опилки из стакана на фильтр дистиллированной водой. Фильтр с опилками сушат в сушильном шкафу при температуре 103±2°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю веществ  $E$ , растворимых в холодной воде, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по уменьшению массы древесины

$$E = 100 (g - (m_1 - m)) / g,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с остатком древесины, г;  $m$  – масса пустого фильтра, г.

## Лабораторная работа № 25 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, РАСТВОРИМЫХ В ГОРЯЧЕЙ ВОДЕ

*Цель работы* – освоение методики определения компонентов древесины, растворимых в горячей воде.

*Аппаратура и реактивы:* коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>, мерный цилиндр, фильтр, обратный холодильник, водяная баня, электрическая плитка, сушильный шкаф, воронка Бюхнера; дистиллированная вода, древесные опилки.

*Методика выполнения работы.* Горячая вода в дополнение к веществам, экстрагируемым холодной водой, извлекает растворимые в воде пектиновые вещества и некоторые полисахариды.

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 2 г помещают в коническую колбу и заливают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. К колбе присоединяют обратный холодильник и помещают ее в кипящую баню, причем уровень воды в бане должен быть несколько выше уровня воды в колбе и поддерживаться постоянным.

Экстрагирование проводят в течение 3 ч. Затем опилки отфильтровывают на высушенном до постоянной массы фильтре с отсосом,

смывая опилки из колбы на фильтр горячей дистиллированной водой. Фильтр с опилками сушат в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в горячей воде, % по отношению к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по уменьшению массы исходной древесины.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Какие компоненты древесины растворяются в горячей воде? 2. Можно ли для экстракции водорастворимых веществ использовать аппарат Сокслета?
3. Опишите методы количественной оценки водорастворимых веществ в древесине.
4. Чем отличаются по составу горячий и холодный экстракты древесины?
5. Приведите формулу для расчета водорастворимых экстрактивных веществ древесины. Какие операции при анализе следует выполнять с аналитической точностью?

#### **4.6.3. Определение танинов**

К танинам (дубильным веществам) относят природные полифенольные соединения с молекулярной массой от 500 до 3000, способные образовывать прочные связи с белками и, вследствие этого, превращать сырую кожу в дубленую. Танины присутствуют в коре многих древесных пород и могут находиться в древесине некоторых из них.

Танины подразделяют на гидролизуемые и конденсированные. Гидролизуемые танины – сложные эфиры моносахаридов, главным образом глюкозы, и фенолкарбоновых кислот (галловой, дигалловой, эллаговой и др.). Гидролизуемые танины включают галлотанины и эллаготанины. Последние при кислотном гидролизе кроме моносахаридов дают эллаговую или родственные ей кислоты.

К конденсированным танинам относят разнообразные по строению полигидроксифенольные соединения – производные флаванолов, флавандиолов и гидроксистильбенов.

Танины можно экстрагировать из древесины или коры водой при температуре  $80\text{--}120^\circ\text{C}$  (оптимальной считают температуру  $90^\circ\text{C}$ ). Они могут извлекаться также водными растворами ацетона или этанола (1:1) при комнатной температуре.

Полученные экстракты, кроме танинов, содержат также вещества, не способные связываться белками кожи (сахара, полисахариды, некоторые фенольные соединения, минеральные соли), – нетанины. Отношение танинов к нетанинам в дубильном экстракте называют доброкачественностью дубителя.

Из-за сложной природы танинов, выделяемых из растительных

источников, достаточно совершенные методы их количественного определения отсутствуют. В исследовательской практике для выявления танинов используют гравиметрические, титриметрические, фотокolorиметрические, спектрофотометрические и хроматографические методы.

## Лабораторная работа № 26 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНИНОВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Цель работы* – освоение методики определения танинов в древесине титриметрическим методом.

*Аппаратура и реактивы*: коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>, мерный цилиндр, обратный холодильник, бумажный фильтр, водяная баня, электрическая плитка, стеклянная воронка; древесные опилки, дистиллированная вода, индигосульфокислота, перманганат калия, железоаммонийные квасцы.

*Методика выполнения работы*. Навеску древесных опилок или измельченной коры массой около 2 г помещают в коническую колбу и заливают 50 см<sup>3</sup> кипящей дистиллированной воды. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на кипящей бане в течение 30 мин. По истечении этого времени содержимое колбы отстаивается в течение 1–2 мин, после чего экстракт фильтруют через конусообразную воронку с бумажным фильтром. Фильтрат собирают в колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Попавшие на фильтр частицы исследуемого сырья смывают новой порцией (50 см<sup>3</sup>) горячей воды обратно в коническую колбу и снова нагревают. Экстрагирование водой по 30 мин повторяют еще 2–3 раза до отрицательной реакции раствора на танины с железоаммонийными квасцами.

Экстракт в мерной колбе охлаждают, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Отбирают 5 см<sup>3</sup> экстракта в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 5 см<sup>3</sup> раствора индигосульфокислоты и титруют при постоянном перемешивании раствором перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до перехода окраски из темно-синей в золотисто-желтую.

Параллельно проводят контрольное титрование, используя для анализа вместо экстракта дистиллированную воду.

Массовую долю танинов  $T$ , % к абсолютно сухому образцу, рас-

считывают по формуле

$$T = (a - b) 250 \cdot 0,004157 \cdot 100 / v \text{ g},$$

где  $a$  – расход раствора перманганата калия на титрование рабочей пробы,  $\text{см}^3$ ;  $b$  – расход перманганата калия при контрольном титровании,  $\text{см}^3$ ; 0,004157 – масса танинов, соответствующая  $1 \text{ см}^3$  раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/ $\text{дм}^3$ ;  $v$  – объем пробы разбавленного экстракта, взятый на титрование,  $5 \text{ см}^3$ .

При малой массовой доле танинов в растворе объем пробы  $v$  увеличивают.

#### ***Вопросы для самопроверки***

1. Какие вещества относят к танинам? Классификация танинов.
2. Способы извлечения танинов из древесины.
3. Методы количественного определения танинов в древесине. Титриметрический метод.
4. Запишите формулу для расчета массовой доли танинов в анализируемом образце древесины.

#### **4.6.4. Определение веществ, растворимых в разбавленных растворах щелочей**

Компоненты древесины, растворимые в водных растворах щелочей, являются в большей степени компонентами клеточной стенки, а не экстрактивными веществами. Обработкой щелочами обычно пользуются для специальных целей. Для извлечения гемицеллюлоз применяют растворы гидроксида натрия концентрацией 4–5% и выше. Растворимость древесины в 1%-ном растворе гидроксида натрия используют для характеристики степени микробиологической деградации (гниения) древесины. При такой обработке частично удаляются экстрактивные вещества, гемицеллюлозы и лигнин.

Все вещества, растворимые в горячей воде, растворяются и в горячем 1%-ном растворе гидроксида натрия. Если на одном и том же образце опилок, обессмоленных спирто-толуольной смесью, параллельно провести экстрагирование горячей водой и 1%-ным гидроксидом натрия, то вычитанием из второго результата первого можно найти содержание веществ, растворимых только в растворе гидроксида натрия.

Определение растворимости древесины в 1%-ном растворе гидроксида натрия, обусловленной ее гниением, используется при характеристике возможного выхода целлюлозы при варке гнилой древесины. С увеличением растворимости в 1%-ном растворе гидроксида натрия выход целлюлозы из древесного сырья понижается.



Лабораторная работа № 27  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, РАСТВОРИМЫХ  
В 1%-НОМ РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ

*Цель работы* – освоение методики определения веществ древесины, растворимых в 1%-ном растворе щелочи.

*Аппаратура и реактивы*: коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>, мерный цилиндр, водяная баня, электроплитка, сушильный шкаф, аналитические весы, воронка Бюхнера с бумажным фильтром; 1%-ный раствор гидроксида натрия, дистиллированная вода, 10%-ный раствор уксусной кислоты, древесные опилки, индикатор метиловый оранжевый.

*Методика выполнения работы*. Навеску воздушно-сухих опилок массой около 2 г помещают в коническую колбу и заливают 100 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Содержимое колбы тщательно перемешивают и устанавливают в кипящую баню с крышкой из коллец, чтобы отверстие крышки прилегало к стенкам колбы. Уровень воды в бане должен поддерживаться выше уровня жидкости в колбе. Обработку проводят в течение 1 ч, за это время содержимое колбы перемешивают 3 раза (через каждые 15 мин).

Затем опилки отфильтровывают. Их смывают из колбы на фильтр 100 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды, промывают раствором уксусной кислоты (50 см<sup>3</sup>) и снова горячей водой (примерно 200 см<sup>3</sup>) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому (промывка закончена, если индикатор не изменяет цвет, при покраснении промывку продолжают).

Фильтр с опилками сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 103±2°C и взвешивают. Массовую долю веществ, растворимых в 1%-ном растворе гидроксида натрия  $E_{щ}$ , % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$E_{щ} = (g - (m_1 - m)) 100 / g,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с остатком древесины, г;  $m$  – масса пустого фильтра, г.

**Вопросы для самопроверки**

1. Для чего проводят анализ растворимости древесины в 1%-ном растворе гидроксида натрия? 2. Какие компоненты древесины переходят при этом в раствор? 3. Как влияет на выход целлюлозы растворимость древесины в 1%-ном растворе гидроксида натрия? 4. Как рассчитать количество веществ, растворимых в 1%-ном растворе гидроксида натрия?

Лабораторная работа №28  
АНАЛИЗ КАНИФОЛИ И ПОЛУЧЕНИЕ КАНИФОЛЬНОГО КЛЕЯ

*Цель работы* – освоение методики анализа канифоли и приготовления из нее клеевой канифольной эмульсии.

*1. Анализ канифоли*

*Аппаратура и реактивы:* аналитические весы, коническая колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>, водяная баня, электрическая плитка, обратный холодильник, бюретка; этиловый спирт, 0,5 н. спиртовой раствор гидроксида калия, 0,5 н. спиртовой раствор гидроксида натрия, 0,5 н. раствор соляной кислоты, раствор фенолфталеина, канифоль.

*Методика выполнения работы.* Определение кислотного числа канифоли. На аналитических весах взвешивают 2 г предварительно измельченной канифоли и помещают ее в коническую колбу, куда затем приливают 50 см<sup>3</sup> этилового спирта. Колбу соединяют с обратным холодильником, помещают в кипящую водяную баню и кипятят в течение 5 мин. После растворения канифоли установку разбирают, колбу с содержимым охлаждают и титруют спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии раствора фенолфталеина до появления розовой окраски.

Кислотное число КЧ, мг КОН/г канифоли, рассчитывают по формуле

$$\text{КЧ} = V Н Т / p,$$

где  $V$  – количество спиртового раствора гидроксида калия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;  $Н$  – нормальность спиртового раствора гидроксида калия;  $Т$  – титр спиртового раствора гидроксида калия, ( $Т = 28,5$ );  $p$  – навеска канифоли, г.

Определение числа омыления канифоли. К оттитрованному после определения кислотного числа раствору канифоли приливают из бюретки 10 см<sup>3</sup> спиртового раствора гидроксида калия.

Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане в течение 45 мин. Затем колбу охлаждают и оттитровывают раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. При этом нейтрализуется избыток гидроксида калия, который не вступил в реакцию с эфирами смоляных кислот.

Число омыления (ЧО, мг КОН/г канифоли) рассчитывают по формуле

$$\text{ЧО} = ((V + 10)Н_1 - V_2Н_2) / (Т 1000 / p),$$

где  $V$  – количество раствора гидроксида калия, пошедшего на титрование при определении кислотного числа канифоли, см<sup>3</sup>; 10 – количество гидроксида калия, добавленное для реакции с эфирами смоляных кислот, см<sup>3</sup>;  $N_1$  и  $N_2$  – нормальность растворов гидроксида калия и соляной кислоты соответственно;  $V_2$  – количество раствора соляной кислоты, затраченное на нейтрализацию излишка гидроксида калия, см<sup>3</sup>;  $T$  – титр 1 н. раствора гидроксида калия ( $T=0,561$ ).

Определение эфирного числа канифоли. Эфирное число ЭЧ, мг КОН/г канифоли, показывает количество гидроксида калия, которое необходимо для нейтрализации связанных смоляных кислот в канифоли, и рассчитывается по формуле

$$\text{ЭЧ} = \text{ЧО} - \text{КЧ}.$$

## 2. Получение клеевой эмульсии из канифоли

*Аппаратура и реактивы:* аналитические весы, фарфоровая чашка вместимостью 100 см<sup>3</sup>, перемешивающее устройство, электрическая плитка, водяная баня, стеклянная палочка, химический стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup>, мерная колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>, термометр, мерная пипетка; 1 н. и 30%-ный растворы гидроксида натрия, казеин, канифоль, дистиллированная вода.

*Методика выполнения работы.* Вид получаемого клея зависит от расхода щелочи, которая вступила во взаимодействие с канифолью. Расход гидроксида натрия  $A$ , %, рассчитывают по формуле

$$A = (0,1 \text{ КЧ } M_2 / M_1) (1 - C / 100),$$

где  $M_2$  – эквивалентное количество щелочи, взятой для варки канифоли, г;  $M_1$  – эквивалентное количество гидроксида калия ( $M_1 = 56,1$  г);  $C$  – количество свободной смолы в канифольном клее, %.

В табл. 5 приведены условия получения эмульсии нейтрального, белого и высокосмоляного клея из 5 г канифоли, которая имеет кислотное число 170 мг КОН / г.

Варку белого и нейтрального клея проводят следующим образом. На аналитических весах взвешивают 5 г измельченной канифоли, помещают в фарфоровую чашку и ставят на горячую водяную баню. После нагревания и плавления канифоли при 70–80°С при тщательном перемешивании в чашку добавляют расчетное количество гидроксида натрия. Варят в течение 20–30 мин, после чего добавляют 25 см<sup>3</sup> горячей (70–80°С) дистиллированной воды. После перемешивания в течение 10 мин содержимое чашки переносят в мерную колбу и доводят объем системы водой до 250 см<sup>3</sup>. Концентрация канифольного клея составляет 2%.

Таблица 5

**Условия получения различных видов канифольного клея**

Клей	Количество свободных смоляных кислот, %	Гидроксид натрия			Казеинат натрия	
		концентрация раствора	необходимый расход А, % от массы канифоли	добавляемое количество	расход казеина, г	расход щелочи, см <sup>3</sup>
Нейтральный	5	1 н	11,5	14,4	–	–
Белый	25	1 н	9,1	11,2	–	–
Высокосмоляной	70	30%-ный	3,6	12,1	5	16,7

Варку высокосмоляного клея осуществляют в две стадии. На первой готовят казеинат натрия, а на второй – вводят расчетное его количество для стабилизации системы в предварительной, частично нейтрализованной канифоли. Для подготовки казеината натрия в стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают 5 г казеина и 100 см<sup>3</sup> воды. Процесс набухания казеина при комнатной температуре продолжается на протяжении 2 ч. После этого содержимое стакана нагревают на водяной бане до 30–45°С и добавляют 16,7 см<sup>3</sup> 30%-ного раствора гидроксида натрия. Используя перемешивающее устройство в течение 20 мин, получают казеинат натрия. На второй стадии вводят расчетное количество казеината натрия в канифоль, которая содержит 70% свободных смоляных кислот. Дальнейшее разбавление полученного клея до концентрации 2–5% осуществляют подогретой до 30–35°С дистиллированной водой при включенной мешалке.

**Вопросы для самопроверки**

1. Какими основными показателями характеризуется качество канифоли?
2. Что такое кислотное число, число омыления и эфирное число? Как они определяются?
3. От чего зависит вид получаемого канифольного клея? Назовите содержание свободных смоляных кислот в нейтральном, белом и высокосмоляном клее.
4. Как рассчитать количество гидроксида натрия, необходимое для получения канифольного клея?
5. Какую роль выполняет казеинат натрия при приготовлении высокосмоляного клея?
6. Где используются канифольные клеи?

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров В. И. Химия древесины и синтетических полимеров. – М.: 1999. – 638 с.
2. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. – М.: Лесная пром-сть, 1978. – 368 с.
3. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 512 с.
4. Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и полимеров. – М.: Лесная пром-сть, 1980. – 168 с.
5. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз. – М.: Лесная пром-сть, 1972. – 440 с.
6. Роговин З. А. Химия целлюлозы. – М.: Лесная пром-сть, 1972. – 520 с.
7. Богомоллов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Лесная пром-сть, 1973. – 400 с.
8. Оболенская А. В. Химия целлюлозы и лигнина. – М.: Лесная пром-сть, 1982. – 368 с.
9. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	3
1.1. Получение высокомолекулярных соединений.....	3
Лабораторная работа № 1. Получение полистирола.....	5
Лабораторная работа № 2. Получение фенолформаль- дегидной смолы.....	6
Лабораторная работа № 3. Получение полиэфирной смолы из адипиновой кислоты и этиленгликоля.....	6
1.2. Определение молекулярной массы и степени полимеризации полимеров.....	7
Лабораторная работа № 4. Определение степени поли- меризации целлюлозы в кадмийэтилендиамина.....	9
2. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ НА ПРОВЕДЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ.....	11
2.1. Определение влажности древесины и ее компонентов.....	13
Лабораторная работа № 5. Определение влажности древесины (целлюлозы) высушиванием.....	14
2.2. Определение зольности древесины и ее компонентов .....	15
Лабораторная работа № 6. Определение зольности методом сжигания.....	16
3. АНАЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....	17
3.1. Определение устойчивости целлюлозы к действию щелочей.....	17
Лабораторная работа № 7. Определение содержания А-целлюлозы.....	18
3.2. Определение остаточного лигнина.....	20
Лабораторная работа № 8. Определение лигнина в цел- люлозе косвенным методом.....	23
Лабораторная работа № 9. Определение лигнина прямым методом.....	24
3.3. Получение гидратцеллюлозы.....	26
Лабораторная работа № 10. Получение гидратцеллюлозы.....	27
3.4. Определение редуцирующей способности целлюлозы.....	28
Лабораторная работа № 11. Определение редуцирующей способности целлюлозы.....	29
3.5. Окисление целлюлозы.....	30

Лабораторная работа № 12. Окисление целлюлозы гипохлоритом.....	32
3.6. Ацетаты целлюлозы.....	33
Лабораторная работа № 13. Получение ацетатов целлюлозы...	34
3.7. Получение карбоксиметилцеллюлозы.....	36
Лабораторная работа № 14. Получение водорастворимой натрийкарбоксиметилцеллюлозы.....	36
3.8. Микроскопическое и гистохимическое исследование целлюлозных волокон.....	37
Лабораторная работа № 15. Идентификация целлюлозных волокон .....	38
4. АНАЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ.....	40
4.1. Определение целлюлозы.....	40
Лабораторная работа № 16. Определение содержания целлюлозы азотно-спиртовым методом.....	42
4.2. Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов.....	43
Лабораторная работа № 17. Определение легкогидролизуемых полисахаридов.....	46
Лабораторная работа № 18. Определение трудногидролизуемых полисахаридов.....	47
Лабораторная работа № 19. Определение массовой доли редуцирующих веществ в гидролизатах .....	48
4.3. Определение пентозанов.....	52
Лабораторная работа №20. Определение содержания пентозанов бромид-броматным методом.....	56
4.4. Определение холоцеллюлозы.....	58
Лабораторная работа №. 21. Выделение холоцеллюлозы и ее анализ.....	61
4.5. Определение содержания лигнина.....	63
Лабораторная работа № 22. Определение лигнина с помощью 72%-ной серной кислоты.....	64
4.6. Определение экстрактивных веществ.....	65
4.6.1. Экстрагирование органическими растворителями.....	65
Лабораторная работа № 23. Определение веществ, растворимых в органических растворителях.....	66
4.6.2. Экстрагирование водой.....	68
Лабораторная работа № 24. Определение экстрактивных веществ, растворимых в холодной воде.....	68

Лабораторная работа № 25. Определение веществ, растворимых в горячей воде.....	69
4.6.3. Определение таннинов.....	70
Лабораторная работа № 26. Определение таннинов титриметрическим методом.....	71
4.6.4. Определение веществ, растворимых в разбавленных растворах щелочей.....	72
Лабораторная работа № 27. Определение веществ, растворимых в 1%-ном растворе щелочи.....	73
Лабораторная работа № 28. Анализ канифоли и получение канифольного клея.....	74
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	77



Учебное издание

## **ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Лабораторный практикум

Составители: **Ламоткин** Александр Иванович  
**Бондаренко** Жанна Владимировна

Редактор Ю. А. Ирхина

Подписано в печать 29.09.2005. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 4,6. Уч.-изд. л. 4,8.  
Тираж 80 экз. Заказ 584.

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004