

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию

ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**к лабораторному практикуму по курсу**

**"Химия и технология производства искусственных волокон"**

**Составители: З.Н. Жукова  
Т.Г. Шикова**

Иваново 2007

Составители: З. Н. Жукова, Т.Г.Шикова.

УДК 677.4(075.8)

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу "Химия и технология производства искусственных волокон". / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол.ун-т; Сост. З.Н.Жукова, Т.Г. Шикова.- Иваново, 2007.- 40 с.

Методические указания включают 4 работы, касающиеся вопросов технологии получения искусственных волокон, выполнение которых способствует закреплению знаний, полученных при освоении лекционного курса, и приобретению практических навыков работ.

Предназначены для студентов специальности 240201 "Технология и оборудование производства химических волокон и композиционных материалов на их основе".

Рецензент

кандидат химических наук В.И. Шкробышева

(ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет).

## **ВВЕДЕНИЕ**

В курсе "Химия и технология искусственных волокон" рассматриваются теория химических и физико-химических процессов получения искусственных волокон, технологические основы их промышленного производства и вопросы контроля качества сырья, полупродуктов и готовых материалов.

Лабораторный практикум является составной частью курса и необходим для углубления и закрепления знаний студентов по дисциплине. Кроме того, выполнение практикума будет способствовать приобретению практических навыков экспериментальной работы у будущих специалистов в области химии и технологии искусственных волокон.

Методические указания содержат 4 лабораторные работы, рассматривающие химию и технологию получения искусственных волокон.

Все работы начинаются с небольшого теоретического введения, необходимого для осмысленного их выполнения. Однако знакомство с этими сведениями не заменяет изучения специальной литературы, перечень которой приведен в конце практикума.

## **ПРАВИЛА**

### **техники безопасности при выполнении лабораторных работ по курсу "Химия и технология производства искусственных волокон"**

К лабораторным работам допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и получившие допуск. При выполнении работ обязательно соблюдение следующих правил.

1. Содержать рабочее место в чистоте, не загромождать его посторонними вещами (портфели, головные уборы и т.д.).
2. Следить за тем, чтобы реактивы, используемые в работе, не попадали на открытые места кожи рук и лица. Работать в спец. халате.
3. Запрещается использовать в работе неисправные приборы и оборудование, неизвестные реактивы.
4. Использовать только химически чистую посуду в соответствии с описанием работы.
5. Не выливать огне-, взрывоопасные и едкие жидкости в раковины. Использовать для этих целей емкости с надписью "для сливов".
6. При всех работах, где может иметь место разбрызгивание или разбрасывание едких веществ, необходимо одевать предохранительные очки или защитную маску.

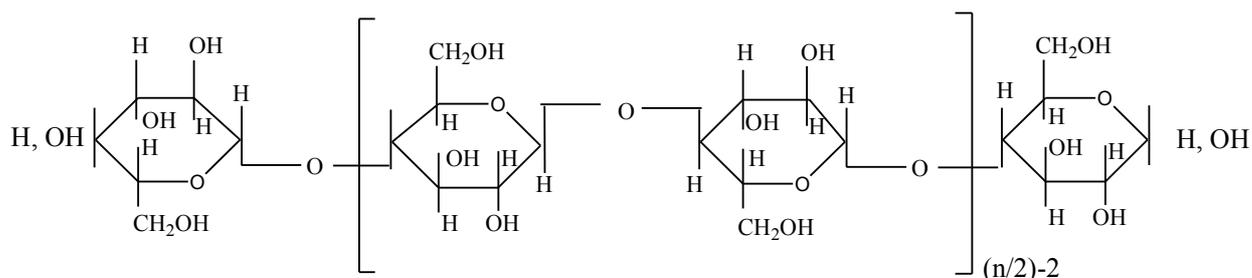
**Студенты, нарушившие правила по технике безопасности, подвергаются в обязательном порядке внеочередному инструктажу.**

### **Порядок проведения работ и занятий**

1. Перед работой студент, получивший задание от преподавателя, получает все необходимое для его выполнения у лаборанта и занимает отведенное ему рабочее место.
2. Во время работы студент обязан:
  - строго соблюдать правила безопасности по работе с полученными приборами и реактивами;
  - химические реакции осуществлять только в таких количествах и концентрациях, в такой посуде и приборах, как это указано в методических руководствах;
  - строго соблюдать ту последовательность в выполнении работы, которая указана в руководстве;
  - без разрешения преподавателя не оставлять рабочее место.
3. После работы студент должен сдать лаборанту рабочее место.

# РАБОТА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза - природный, линейный, стереорегулярный полисахарид, элементарным звеном которого является глюкозный остаток  $C_6H_{10}O_5$ . Строение целлюлозы может быть представлено формулой:



Глюкозные остатки в макромолекуле целлюлозы соединены в линейную цепь  $\beta$ -гликозидными связями 1, 4. Гликозидная связь между звеньями обуславливает стойкость макромолекулы к воздействию химических реагентов.

Целлюлоза относится к группе полужестких полимеров. Основной причиной повышенной жесткости является циклическое строение элементарных звеньев и наличие большого числа полярных гидроксильных групп.

Целлюлоза имеет высокую степень кристалличности; это обусловлено образованием водородных связей между макромолекулами полимера. Высокая стереорегулярность целлюлозы также способствует ее высокой кристалличности.

В каждом элементарном звене макромолекулы имеется три гидроксильные группы. Несмотря на некоторые отличия, все гидроксильные группы способны вступать в реакции, характерные для спиртов.

Для производства вискозных волокон и пленок используют целлюлозу, выделенную из древесины. Цель операций, применяемых при облагораживании целлюлозы, заключается в максимально возможном отделении целлюлозы от примесей, в повышении реакционной способности целлюлозы.

Качество целлюлозы и возможность ее использования в производстве искусственных волокон определяются химическим составом, физико-химическими и технологическими показателями.

В зависимости от способа выделения и исходного сырья целлюлоза, предназначенная для химической переработки, подразделяется на сульфитную и сульфатную древесную целлюлозу и хлопковую целлюлозу.

## Технические характеристики целлюлоз различных марок

Показатели	Марка целлюлозы		
	сульфитная целлюлоза	сульфатная целлюлоза	хлопковая целлюлоза
Состав, %			
- α-целлюлоза	92 – 95	96 – 98	98,5 – 98,6
- β, γ-целлюлоза	3 – 5	0,5 – 0,3	1,2 – 1,4
Жиры и смолы	0,2 – 0,3	0,03 – 0,05	-
Зольность	0,06 – 0,08	0,02 – 0,06	0,05
Степень полимеризации	700 – 1200	800 – 1200	700 – 900
Белизна, %	89 – 90	90	-
Реакционная способность к вискозо-образованию, % CS <sub>2</sub> /NaOH	90/11	-	-

## Работа 1.1. Определение содержания $\alpha$ - целлюлозы

Как любое высокомолекулярное соединение, целлюлоза полидисперсна, т. е. состоит из фракций с различной молекулярной массой. Высокомолекулярная фракция целлюлозы, нерастворимая в 17,5 % растворе едкого натрия, называется  $\alpha$ -целлюлозой. Содержание  $\alpha$ -целлюлозы - один из важнейших показателей целлюлозы, так как он предопределяет механические и другие свойства материалов, получаемых химической переработкой целлюлозы.

*Реактивы, приборы:* целлюлоза, 17,5 % раствор NaOH, 9,5 % раствор NaOH, аналитические весы, стакан 200 мл, стеклянная палочка, воронка Бюхнера, бюкс, сушильный шкаф, мерная колба 1 л.

### *Ход анализа.*

3 г воздушно-сухой и измельченной целлюлозы (точность взвешивания 0,0002 г) помещают в стакан емкостью 200 мл. Навеску целлюлозы заливают 15-ти кратным количеством 17,5 % раствора едкого натрия с температурой 20 °С в два приема. Вначале вливают 15 мл раствора, осторожно перемешивая целлюлозу палочкой, через 2-3 минуты при перемешивании добавляют 30 мл раствора NaOH.

По истечении 45 минут в стакан приливают 45 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивают (1-2 минуты) стеклянной палочкой и фильтруют на воронке Бюхнера. Целлюлозу промывают сначала 9,5 % раствором едкого натрия (3 раза по 25 мл), а затем дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на щелочь (индикатор - фенолфталеин, до бесцветной окраски).

Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу (1 л) и используют в последующих работах. Осадок на фильтре ( $\alpha$ -целлюлоза) переносят в бюкс и сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при 100-105 °С в течение 6-7 ч.

Содержание  $\alpha$ -целлюлозы ( $A$ , %) вычисляют по уравнению:

$$A = \frac{(g_1 - g) 100}{g_2 (100 - W)} 100 ,$$

где  $g_1$  – масса бюкса с высушенной  $\alpha$ - целлюлозой, г;

$g$  – масса бюкса, г;

$g_2$  – навеска воздушно-сухой целлюлозы, г;

$W$  – влажность исходной целлюлозы, %.

## Работа 1.2. Определение содержания $\beta$ и $\gamma$ целлюлоз

$\beta$  и  $\gamma$  целлюлозы (гемицеллюлоза) - низкомолекулярные фракции целлюлозы, растворимые в 17,5 % растворе едкого натрия. К  $\beta$  - целлюлозе относится часть гемицеллюлоз, выпадающих в осадок при нейтрализации щелочного раствора уксусной кислотой. Та же часть гемицеллюлоз, которая остается в растворе, называется  $\gamma$  - целлюлозой. Эти фракции отличаются по молекулярной массе и несколько по составу.  $\beta$ -целлюлоза имеет более высокую молекулярную массу по сравнению с  $\gamma$ -целлюлозой. В состав гемицеллюлоз входят растворимые в щелочи полисахариды и другие вещества. Гемицеллюлозы относятся к нежелательным примесям. При мерсеризации они переходят в раствор и загрязняют щелочь, что влечет за собой необходимость ее очистки и усложнение технологического процесса. Кроме того, с повышением содержания гемицеллюлоз ухудшаются механические свойства получаемого волокна, особенно усталостная прочность.

**Метод 1.** Основан на осаждении гемицеллюлоз, растворенных в щелочном фильтрате, после определения  $\alpha$  - целлюлозы.

*Реактивы, приборы:* щелочной фильтрат после определений  $\alpha$  - целлюлозы,  $H_2SO_4$  конц., воронка Бюхнера, химический стакан 200 мл, аналитические весы, сушильный шкаф, бюкс.

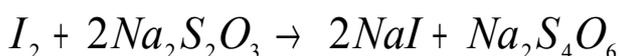
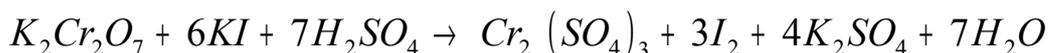
### *Ход анализа.*

Щелочной фильтрат нейтрализуют серной кислотой (до pH = 6 - 7). Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат в сушильном шкафу до постоянной массы. Содержание гемицеллюлоз (B, %) вычисляют по уравнению:

$$B = \frac{(g_1 - g)100}{g_2 (100 - W)} 100 ,$$

где  $g_1$  – масса бюкса с высушенной гемицеллюлозой, г;  
 $g$  – масса бюкса, г;  
 $g_2$  – навеска воздушно-сухой целлюлозы, г;  
 $W$  – влажность исходной целлюлозы, %.

**Метод 2.** Основан на окислении гемицеллюлоз, растворенных в щелочном фильтрате после определения  $\alpha$  - целлюлоз, бихроматом калия и определении избытка  $K_2Cr_2O_7$  иодометрическим способом.



*Реактивы и приборы:* 0,1 н. раствор  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$  конц., 10 % раствор  $KI$ , 0,1 н. раствор  $Na_2S_2O_3$ , 0,5 н. раствор крахмала, мерная колба 1 л, пипетка 25 мл, коническая колба 250 мл, мерный цилиндр, коническая колба (750 мл) с притертой пробкой, бюретка.

*Ход анализа.*

Фильтрат и промывные воды после определения  $\alpha$ - целлюлозы собирают в мерную колбу и объем доводят дистиллированной водой до 1 л. Затем берут пипеткой 25 мл раствора и переносят его в коническую колбу (емк. 250 мл), добавляют 50 мл 0,1 н. раствора бихромата калия и, осторожно помешивая, приливают цилиндром 35 мл концентрированной серной кислоты.

Смесь кипятят 3 минуты, охлаждают, переносят в коническую колбу с притертой пробкой (емк. 750 мл), добавляют 300-400 мл дистиллированной воды и 10-20 мл 10 % раствора йодида калия. Колбу оставляют в темном месте на 5 минут, а затем выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, в конце титрования приливают 2-3 мл раствора крахмала и титруют до перехода синей окраски раствора в бирюзово-зеленую. Параллельно проводят "холостой опыт", вводя все реактивы, кроме щелочного раствора гемицеллюлоз, который заменяют 25 мл дистиллированной воды.

Общее содержание  $\beta$  и  $\gamma$  целлюлоз (А, %) вычисляют по уравнению:

$$A = \frac{(b - a) 0,000685 \cdot 1000 \cdot 100 \cdot 100}{25 (100 - W) g},$$

где  $b$  – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование "холостой" пробы, мл;  
 $a$  – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование щелочного раствора гемицеллюлоз, мл;  
 $g$  – навеска воздушно-сухой целлюлозы, г;  
 $W$  – влажность исходной целлюлозы, %;  
 0,000685 – количество гемицеллюлоз, окисляемых 1 мл 0,1 н. раствора бихромата калия, г.

### Работа 1.3. Определение содержания минеральных примесей (зольность целлюлозы)

На качество целлюлозы, ее способность к переработке оказывают влияние минеральные примеси. Высокая зольность целлюлозы затрудняет перевод целлюлозы в раствор, повышает вязкость формовочных растворов и ухудшает фильтруемость. Наиболее отрицательное влияние оказывает кальций и его соли, способствующие образованию мостичных, поперечных связей между макромолекулами целлюлозы, резко повышающих вязкость ее растворов. Ионы металлов переменной валентности (железо, марганец) оказывают сильное влияние на окислительную деструкцию целлюлозы.

Определение зольности производится путем сжигания навески целлюлозы.

*Реактивы и приборы:* целлюлоза, тигель, аналитические весы, муфельная печь, эксикатор.

#### *Ход анализа.*

В тигель, прокаленный до постоянной массы, помещают 2 г воздушно-сухой целлюлозы. Навеска сжигается и прокаливается в муфельной печи (600 °С) до постоянной массы. Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание золы в целлюлозе (В, %) вычисляют по уравнению:

$$B = \frac{100 g}{g_1 (100 - W)} 100 ,$$

где  $g$  – масса остатка после сжигания целлюлозы, г;

$g_1$  – навеска воздушно-сухой целлюлозы, г;

$W$  – влажность исходной целлюлозы, %.

### Работа 1.4. Определение средней степени полимеризации целлюлозы

Для получения вязкозных волокон применяется целлюлоза со степенью полимеризации 800-1200, а в процессе производства она снижается до требуемой величины, зависящей от свойств волокон.

Метод основан на определении содержания концевых альдегидных групп по йодному числу.

Йодное число - количество мл 0,1 н. раствора йода, которое расходуется на взаимодействие с 1 г целлюлозы.



*Реактивы и приборы:* целлюлоза; 4 н.раствор NaOH, 0,1 н. раствор йода, 25 % раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия, 0,5 % раствор крахмала, коническая колба 250 мл с притертой пробкой, пипетка, бюретка.

*Ход анализа.*

В коническую колбу на 250 мл с притертой пробкой помещают 0,5 г тщательно измельченной целлюлозы, взвешенной с точностью до 0,0002 г, прибавляют 2,5 мл 4 н. раствора едкого натрия и 100 мл дистиллированной воды. Затем добавляют 5 мл 0,1 н. раствора йода, закрывают пробкой и ставят в темное место (25 °С) на 4 часа, время от времени перемешивая содержимое.

Через 4 часа содержимое колбы нейтрализуют 25 % раствором серной кислоты, а затем добавляют еще 5 мл (избыток) этой же кислоты. Избыток непрореагировавшего йода оттитровывают 0,1 н раствором тиосульфата натрия, приливая в конце титрования, после появления желтой окраски, 2- 3мл 0,5 % раствора крахмала. Параллельно проводят "холостой опыт".

$$И.Ч. = \frac{(a - b) K \cdot 0,1 \cdot 100}{g \cdot (100 - W)},$$

где *a* – расход в мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия в "холостом опыте";

*b* – расход в мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия на данную навеску целлюлозы;

*K* – поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

*g* – навеска целлюлозы, г;

*W* – влажность исходной целлюлозы, %.

Молекулярную массу *M* и степень полимеризации *P* целлюлозы определяют по формулам:

$$M = \frac{20000}{И.Ч.} \quad \text{и} \quad \bar{P} = \frac{M}{162},$$

где 20 000 – число мл 0,1 н. раствора йода, в котором содержится 1 г-моль йода;

162 – молекулярная масса элементарного звена целлюлозы.

## Работа 1.5. Определение набухания целлюлозы

Способность целлюлозы к набуханию в растворе едкого натрия имеет большое значение в производстве вискозного волокна. В результате набухания целлюлозы в процессе мерсеризации (взаимодействия целлюлозы с раствором едкого натрия) облегчается удаление из нее гемицеллюлоз. Степень набухания в щелочи зависит от температуры, концентрации щелочи, степени полимеризации целлюлозы, модуля ванны и вводимых добавок. Количественно степень набухания характеризуется весовым и объемным числами набухания. Метод определения набухания основан на определении увеличения массы (или объема) целлюлозы при набухании в растворе едкого натрия.

*Реактивы и приборы:* целлюлоза, 17,5 % раствор NaOH, прибор для набухания целлюлозы, термометр, аналитические (или технические) весы.

### *Ход анализа.*

Вырезанные кружочки целлюлозы (10 шт.) определенного диаметра взвешивают на технических весах, а затем помещают в специальный прибор для испытания на набухание, предварительно заполненный 17,5 % раствором едкого натрия с заданной температурой. Продолжительность набухания составляет 5 минут. По истечении указанного времени стержень с целлюлозой поднимают и в этом положении дают щелочи стечь в течение 5 минут. Затем фильтровальной бумагой удаляют раствор щелочи со стержня. После этого стержень с целлюлозой взвешивают. Набухание (Н, %) вычисляют по уравнению:

$$H = \frac{g \cdot 100}{g_1},$$

где  $g$  – приращение массы 10 кружков целлюлозы после набухания, г;  
 $g_1$  – масса 10 кружков целлюлозы до набухания, г.

Наряду со взвешиванием можно измерить высоту 10 кружков целлюлозы до и после набухания, и таким образом определить объемное число набухания, равное отношению высот кружков после набухания и до него.

## Работа 1.6. Определение влажности целлюлозы

Величину влажности целлюлозы необходимо знать для проведения технологических расчетов по переработке целлюлозы, а также для того, чтобы установить другие показатели качества целлюлозы.

*Реактивы и приборы:* целлюлоза, аналитические весы, бюкс, сушильный шкаф.

*Ход анализа.*

В два предварительно взвешенных бюкса берутся навески целлюлозы (1-2 г), взвешенные с точностью до 0,0002 г. Затем их помещают открытыми в сушильный шкаф при  $T=100-105$  °С или под инфракрасную лампу. Сушку целлюлозы ведут до постоянной массы навески. Содержание влаги ( $W$ , %) вычисляют по формуле:

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

где  $g_1$  – масса бюкса с целлюлозой до высушивания, г;  
 $g_2$  – масса бюкса с целлюлозой после высушивания, г;  
 $g$  – масса бюкса, г.

## Работа 1.7. Определение содержания смол и жиров

Наличие жиров и смол в целлюлозе приводит к снижению прозрачности вискозы и ухудшению ее фильтруемости. Эти примеси вызывают увеличение содержания воздуха в вискозе, а также повышают стабильность пузырьков воздуха в вискозе и тем самым затрудняют процесс их удаления из вискозы. Кроме того, жиры и смолы засоряют отверстия фильера, а при сушке волокна они разлагаются, и на нем остаются пятна.

Содержание жиров и смол определяют, применяя многократное экстрагирование целлюлозы растворителями.

*Реактивы и приборы:* целлюлоза, растворитель (спирт или смесь спирт-бензол 1:2), обессмоленная фильтровальная бумага, аппарат Сокслетт, фарфоровая чашка.

*Ход анализа.*

3 г целлюлозы, взвешенной с точностью 0,0002 г, заворачивают в обессмоленную фильтровальную бумагу, помещают в аппарат Сокслетт и экстрагируют на водяной бане в течение 2 часов. По истечении этого времени, когда в нижней колбе аппарата останется 5-7 мл растворителя, ее отсоединяют, содержимое выливают в фарфоровую чашку, предварительно

взвешенную, и высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при 100-105 °С.

Содержание смол и жиров в целлюлозе (С, %) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{(g_1 - g)100}{g_2 (100 - W)} 100 ,$$

где  $g_1$  – масса чашки после опыта, г;  
 $g$  – масса чашки, г;  
 $g_2$  – навеска воздушно-сухой целлюлозы, г;  
 $W$  – влажность исходной целлюлозы, %.

### **Работа 1.8. Определение массы 1 м<sup>2</sup> листа целлюлозы**

*Ход анализа.*

Вырезают квадрат целлюлозы размером 25х25 см и взвешивают. При этих размерах листов массу 1 м<sup>2</sup> в граммах определяют по уравнению:

$$g = \frac{g_1 \cdot 16}{n} ,$$

где  $g_1$  – масса всех взвешенных листов, г;  
 $n$  – число взвешенных листов.

Если в момент определения массы 1 м<sup>2</sup> влажность целлюлозы отличается от установленной ГОСТом, то массу 1 м<sup>2</sup> уточняют по уравнению:

$$g_2 = \frac{g (100 - W)}{100 - W_1} ,$$

где  $g$  – масса 1 м<sup>2</sup>, полученная при испытании, г;  
 $W$  – влажность целлюлозы в момент испытания, %;  
 $W_1$  – стандартная влажность целлюлозы, %.

## РАБОТА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ АНАЛИЗ

Процесс получения щелочной целлюлозы включает мерсеризацию целлюлозы, отжим и измельчение щелочной целлюлозы с последующим ее предсозреванием .

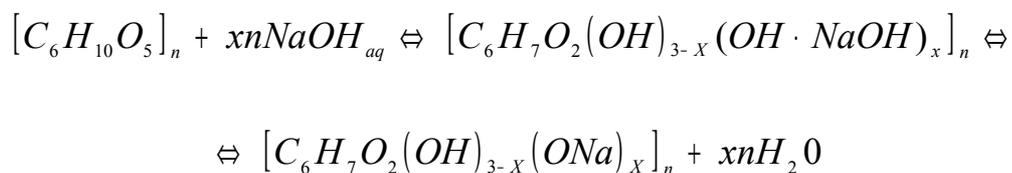
При взаимодействии целлюлозы со щелочами (мерсеризации) происходят следующие физико-химические процессы:

- набухание и частичное растворение низкомолекулярных фракций целлюлозы;
- образование по крайней мере аддитивного соединения целлюлозы со щелочью, сопровождающееся изменением характера упаковки полимерных цепей;
- частичная окислительная деструкция полимерных цепей, если реакция проводится в присутствии кислорода.

Соотношение скоростей и степени завершенности этих процессов определяется химическим строением щелочи, ее концентрацией, температурой, а также плотностью упаковки структурных элементов целлюлозы.

При взаимодействии целлюлозы с растворами едкого натра образуется алкалицеллюлоза или щелочная целлюлоза. Эта реакция экзотермична. Поглощение NaOH целлюлозой сопровождается сорбцией воды. При обработке целлюлозы растворами едкого натра получается продукт следующего состава  $[C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH]_n$ . Взаимодействие целлюлозы с концентрированными водными растворами щелочей приводит преимущественно к образованию молекулярного соединения со щелочью; однако возможно и образование некоторого количества алкоголятов целлюлозы.

Процесс получения алкалицеллюлозы может быть описан следующей схемой:



Образование алкалицеллюлозы происходит при действии щелочи любой концентрации. Однако при обработке целлюлозы разбавленной щелочью реакция смещается влево. Понижение концентрации щелочи при заданной температуре мерсеризации приводит вначале к увеличению степени набухания целлюлозы, а затем к снижению. Понижение температуры замедляет процесс образования алкалицеллюлозы, но при этом происходит увеличение степени набухания.

Аналогичная зависимость наблюдается при использовании других щелочей. По способности образовывать алкалицеллюлозу щелочи могут быть расположены в следующий ряд:



Изменение любого из параметров мерсеризации – температуры, концентрации щелочи, типа целлюлозного препарата, продолжительности, модуля ванны, степени отжима - приводит к изменению состава щелочной целлюлозы.

Наряду с набуханием при действии щелочи в целлюлозе происходят необратимые глубокие структурные изменения. При мерсеризации значительно снижается межмолекулярное взаимодействие, вследствие чего увеличивается активная поверхность материала, доступная действию химических реагентов, повышается реакционная способность целлюлозы. Одновременно из целлюлозы вымываются гемицеллюлозы.

После мерсеризации и отжима щелочная целлюлоза подвергается измельчению для увеличения ее реакционной поверхности и облегчения проникновения молекул сероуглерода при ксантогенировании. Наряду с изменением формы материала происходит окислительная деструкция щелочной целлюлозы кислородом воздуха. Степень деструкции зависит от условий проведения процесса измельчения (продолжительности и температуры) и конструкции аппарата.

## **Работа 2.1. Получение щелочной целлюлозы**

*Реактивы и приборы:* целлюлоза, 17,5 % раствор NaOH, стакан 500 мл, стеклянная палочка, пресс, измельчитель, технические весы, эксикатор.

### *Ход работы.*

Навеску воздушно-сухой целлюлозы в количестве 20-30 г обрабатывают 17,5 % раствором едкого натрия в течение 0,5 - 1 часа. Модуль ванны (отношение объема раствора щелочи к массе целлюлозы) и время обработки задаются преподавателем, температура обработки 20 °С. Через указанное время полученная щелочная целлюлоза отжимается на ручном прессе до степени отжима равной 3- 5, а затем подвергается измельчению. После измельчения щелочную целлюлозу переносят в эксикатор и анализируют.

## Работа 2.2. Анализ щелочной целлюлозы

Состав щелочной целлюлозы характеризуется содержанием  $\alpha$ -целлюлозы и щелочи. Щелочная целлюлоза должна быть следующего состава:  $\alpha$ -целлюлозы 31–33%; NaOH 16–17%. При таком составе щелочной целлюлозы около 7–8% едкого натра (от массы целлюлозы) связано с целлюлозой в виде химического соединения и около 9% сорбировано волокном. При одной и той же степени отжима количество  $\alpha$ -целлюлозы в щелочной целлюлозе может быть различно в зависимости от содержания гемицеллюлоз в исходном материале. Чем меньше содержание гемицеллюлоз в исходной целлюлозе, тем выше содержание  $\alpha$ -целлюлозы в щелочной целлюлозе.

### Работа 2.2.1. Определение содержания едкого натрия и соды

*Реактивы и приборы:* щелочная целлюлоза, стакан 500 мл, часовое стекло, 1н. раствор  $H_2SO_4$ , индикаторы, стеклянная палочка, аналитические весы.

#### *Ход анализа.*

1 г измельченной щелочной целлюлозы (точность взвешивания 0,0002 г) помещают в стакан емкостью 500 мл и добавляют 300 мл дистиллированной воды. Стакан закрывают стеклом, оставляют стоять 30 минут, после чего титруют 1н. раствором серной кислоты сначала с фенолфталеином, затем с метиловым оранжевым.

Содержание общей щелочи NaOH и  $Na_2CO_3$  в пересчете на едкий натрий (A, %) и содержание соды (B, %) вычисляют по уравнениям:

$$A = \frac{(a + b) 0,04 \cdot 100}{g} \quad \text{и} \quad B = \frac{2 \cdot b \cdot 0,053 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – объем 1н. раствора  $H_2SO_4$ , израсходованного на титрование по фенолфталеину, мл;  
 $b$  – объем 1н. раствора  $H_2SO_4$ , израсходованного на титрование по метиловому оранжевому, мл;  
 $g$  – навеска измельченной щелочной целлюлозы, г.

### Работа 2.2.2. Определение содержания $\alpha$ - целлюлоз

*Реактивы и приборы:* нейтрализованная щелочная целлюлоза, оставшаяся после определения содержания щелочи, воронка Бюхнера, аналитические весы, сушильный шкаф.

*Ход анализа.*

Нейтрализованную целлюлозу отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой до отрицательной реакции на сульфат-ион по  $\text{BaCl}_2$ . Промытую целлюлозу сушат в сушильном шкафу при 100-105 °С до постоянной массы.

Содержание  $\alpha$  - целлюлозы (А, %) вычисляют по уравнению:

$$A = \frac{a \cdot 100}{g} ,$$

где  $a$  – масса высушенной целлюлозы, г;  
 $g$  – навеска щелочной целлюлозы, г.

### Работа 2.2.3. Определение содержания гемицеллюлоз

*Реактивы и приборы:* измельченная щелочная целлюлоза, фарфоровый стакан 1000 мл, стеклянная палочка, воронка Бюхнера, коническая колба 250 мл, серная кислота, сушильный шкаф, аналитические весы.

*Ход анализа.*

6 г щелочной целлюлозы (точность взвешивания 0,0002 г) обрабатывают в фарфоровом стакане при 20 °С 100 мл 17,5 % раствором едкого натрия.

Реакционную массу перемешивают в течение 1 часа, отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции на щелочь. Фильтрат и промывные воды собирают в колбу (емк. 1л), нейтрализуют серной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в сушильном шкафу при 100-105 °С до постоянной массы.

Содержание гемицеллюлоз (В, %) вычисляют по уравнению:

$$B = \frac{a \cdot 100}{g} ,$$

где  $a$  – масса высушенного осадка, г;  
 $g$  - навеска щелочной целлюлозы, г.

#### **Работа 2.2.4. Определение степени измельчения**

Важными показателями щелочной целлюлозы являются насыпная плотность и равномерность измельчения (активная поверхность). Насыпной плотностью называют массу 1 л измельченной щелочной целлюлозы, выраженную в граммах. Чем больше степень измельчения, тем больше поверхность материала и тем меньше его насыпная плотность. Но насыпная плотность не характеризует равномерности измельчения.

##### **Работа 2.2.4.1. Определение насыпной плотности**

*Реактивы и приборы:* измельченная щелочная целлюлоза, мерный цилиндр для определения насыпной плотности, технические весы.

*Ход анализа.*

Измельченную щелочную целлюлозу насыпают в мерный цилиндр до определенной отметки без уплотнения. Затем мерный цилиндр с щелочной целлюлозой взвешивают на технических весах (точность взвешивания 0,01г).

Насыпную плотность ( $Y$ , г/см<sup>3</sup>) вычисляют по уравнению:

$$Y = \frac{g_1 - g}{V} ,$$

где  $g$  – масса мерного цилиндра, г;

$g_1$  – масса мерного цилиндра с щелочной целлюлозой, г;

$V$  - объем мерного цилиндра, занимаемый щелочной целлюлозой, см<sup>3</sup>.

##### **Работа 2.2.4.2. Определение активной поверхности**

Метод основан на определении скорости взаимодействия щелочи в щелочной целлюлозе с серной кислотой в присутствии фенолфталеина.

*Реактивы и приборы:* измельченная щелочная целлюлоза, стакан 500 мл, 1 % спиртовой раствор фенолфталеина, 1н. раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, стеклянная палочка, секундомер, технические весы.

*Ход анализа.*

10 г измельченной щелочной целлюлозы (точность взвешивания 0,02 г) помещают в стакан (емк. 500 мл), приливают 100 мл теплой дистиллированной воды и несколько капель 1% спиртового раствора фенолфталеина. Затем при непрерывном перемешивании добавляют 50 мл 1н. раствора серной кислоты и по секундомеру отмечают время с момента добавления серной кислоты до исчезновения красного окрашивания. При хорошем равномерном измельчении в пробе щелочной целлюлозы через 150 секунд остается незначительное количество красных точек, которые через 300 секунд должны совершенно исчезнуть.

### Работа 2.2.5. Определение средней степени полимеризации

Метод основан на определении содержания концевых альдегидных групп по йодному числу.

Йодное число – количество мл 0,1н. раствора йода, которое расходуется на взаимодействие с 1 г целлюлозы.



*Реактивы и приборы:* измельченная щелочная целлюлоза, 4 н. раствор NaOH, 0,1н. раствор йода, 25 % раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1н. раствор тиосульфата натрия, 0,5 % раствор крахмала, коническая колба 250 мл с притертой пробкой, пипетка, бюретка.

#### *Ход анализа.*

В коническую колбу на 250 мл с притертой пробкой помещают 1,5-2 г измельченной щелочной целлюлозы, взвешенной с точностью до 0,0002 г, прибавляют 2 мл 4 н. раствора едкого натрия и 100 мл дистиллированной воды. Затем добавляют 5 мл 0,1н. раствора йода, закрывают пробкой и ставят в темное место (25°C) на 4 часа, время от времени перемешивая содержимое.

Через 4 часа содержимое колбы нейтрализуют 25 % раствором серной кислоты, а затем добавляют еще 5 мл (избыток) этой же кислоты. Избыток непрореагированного йода оттитровывают 0,1н. раствором тиосульфата натрия, приливая в конце титрования, после появления желтой окраски, 2-3 мл 0,5 % раствора крахмала. Параллельно проводят «холостой опыт».

$$И.Ч. = \frac{(a - в) K \cdot 0,1}{g} ,$$

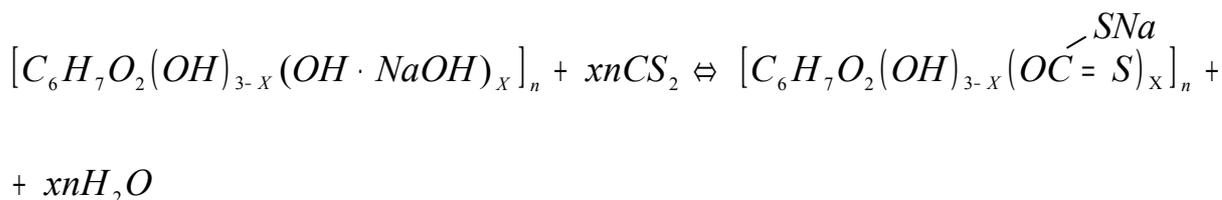
где  $a$  – расход в мл 0,1н. раствора тиосульфата натрия в холостом опыте;  
 $в$  – расход в мл 0,1н. раствора тиосульфата натрия на данную навеску щелочной целлюлозы;  
 $K$  – поправочный коэффициент для 0,1н. раствора тиосульфата натрия;  
 $g$  – содержание  $\alpha$  - целлюлозы в навеске щелочной целлюлозы.

Молекулярную массу  $M$  и степень полимеризации  $\bar{P}$  целлюлозы определяют по формулам:

$$M = \frac{20000}{И.Ч.} \quad \text{и} \quad \bar{P} = \frac{M}{162} .$$

### РАБОТА 3. ВИСКОЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ

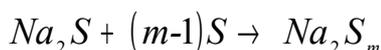
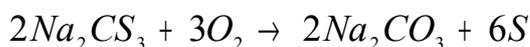
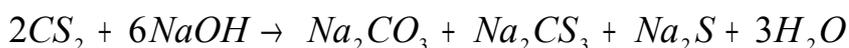
Вискоза – раствор ксантогената целлюлозы в едком натре. Получение ксантогенатов происходит в результате действия  $CS_2$  (ангидрида дитиоугольной кислоты) на целлюлозу в щелочной среде по реакции этерификации с образованием ксантогеновых эфиров целлюлозы. Процесс этерификации протекает в гетерогенных условиях с сохранением волокнистой структуры.



При уменьшении количества  $CS_2$  и щелочи (уменьшение ее содержания в щелочной целлюлозе) степень этерификации образующегося ксантогената целлюлозы понижается. Обычно для получения ксантогената целлюлозы при производстве вискозных волокон берут 35-40 % сероуглерода от массы целлюлозы.

Равновесная степень этерификации ксантогената целлюлозы в пределах от 5 до 35 °С не зависит от температуры; однако скорость реакции ксантогенирования возрастает с повышением температуры.

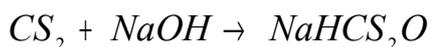
Основной реакции этерификации целлюлозы сопутствует большое число побочных реакций между едким натром и сероуглеродом:



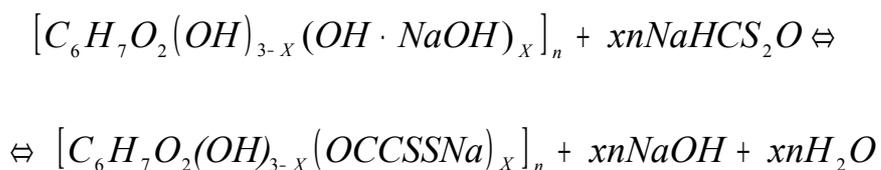
В реакционной среде, помимо ксантогената целлюлозы, накапливаются тиокарбонаты, сульфиды и полисульфиды натрия.

Температурный коэффициент скоростей побочных реакций выше, чем основной. В результате этого при увеличении температуры реакции ксантогенирования накапливается большое количество побочных продуктов. Весьма достоверный механизм реакции ксантогенирования щелочной целлюлозы следующий:

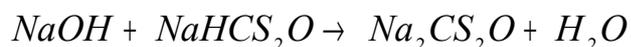
а) образование очень активных кислых дитиокарбонатов:



б) образование сложного эфира целлюлозы



Кроме того, дитиокарбонат натрия может реагировать с образованием тритиокарбонатов.



Как и другие эфиры целлюлозы, ксантогенаты целлюлозы химически неоднородны.

Основными факторами, определяющими свойства образующихся сложных эфиров целлюлозы, являются следующие: продолжительность процесса ксантогенирования, температура и расход сероуглерода.

Процесс ксантогенирования протекает в гетерогенной среде, поэтому время процесса зависит от скорости диффузии сероуглерода вглубь щелочной целлюлозы. С увеличением продолжительности ксантогенирования (до определенного предела) возрастает количество сероуглерода, вступившего в основную реакцию, и следовательно, увеличивается степень этерификации целлюлозы. При дальнейшем увеличении времени степень этерификации начинает уменьшаться в результате протекания побочных реакций. Одновременно повышается количество образующихся тиокарбонатов, снижается содержание свободной щелочи и уменьшается степень полимеризации целлюлозы.

Температура ксантогенирования оказывает существенное влияние на состав и свойства вискозы. При повышении температуры ускоряются реакции образования побочных продуктов, и следовательно, увеличивается расход сероуглерода, возрастает интенсивность окислительной деструкции целлюлозы.

Распределение сероуглерода между основной и побочными реакциями зависит от условий ксантогенирования и аппаратного оформления процесса. Увеличение расхода сероуглерода является нежелательным, так как при этом повышается вредность производства и снижается его экономическая эффективность. Необходимо стремиться к уменьшению расхода сероуглерода, но при этом учитывать, что это связано с однородностью ксантогената, от которой зависит качество вискозы и свойства получаемого волокна.

Ксантогенат целлюлозы при растворении в растворе щелочи образует вязкий концентрированный раствор – вискозу. Растворимость ксантогената и качество получаемой вискозы зависят от ряда факторов, основными из которых являются степень этерификации, химическая гетерогенность ксантогената, температура растворения и состав вискозы.

С увеличением степени этерификации уменьшается интенсивность межмолекулярного взаимодействия, соответственно снижается вязкость вискозы и повышается ее устойчивость.

С увеличением химической гетерогенности ксантогената (неоднородности по химическому составу) повышается вязкость растворов и снижается их устойчивость. Кроме того, фракции ксантогената с низкой степенью этерификации не полностью растворяются в щелочи, что приводит к образованию большого числа набухших частиц ксантогената.

Температура растворения оказывает существенное влияние не только на продолжительность процесса растворения, но и на качество вискозы. С понижением температуры увеличивается набухание ксантогената в щелочи и сокращается продолжительность растворения.

Условия растворения ксантогената зависят от заданного состава вискозы, который характеризуется содержанием целлюлозы и щелочи, а не ксантогената. Это объясняется тем, что ксантогенат целлюлозы нестабилен, и степень этерификации его в течение времени постепенно понижается. В результате концентрация ксантогената в растворе не постоянна и непрерывно изменяется.

Под созреванием вискозы понимается комплекс химических и физико-химических процессов, протекающих в вискозе при продолжительном ее выдерживании. Основной химической реакцией при созревании является частичное омыление ксантогената целлюлозы водой. Сероуглерод, выделившийся при омылении ксантогената, может вступать во взаимодействие с едким натром и со свободными гидроксильными группами целлюлозы. В результате увеличивается содержание побочных продуктов, а второй процесс приводит к перераспределению тиокарбонатных групп в макромолекулах целлюлозы и некоторому выравниванию химической гетерогенности ксантогената.

В результате частичного омыления ксантогената целлюлозы изменяются физико-химические свойства вискозы.

В начале процесса созревания вязкость вискозы понижается, а затем, достигнув минимума, снова начинает расти. Чем дольше созревает вискоза, тем меньше ее стойкость к действию электролитов, т.е. тем выше ее зрелость.

### Пример расчета добавок для получения вискозы

Предположим, проведенный анализ показал, что щелочная целлюлоза имеет следующий состав:

$\alpha$ -целлюлозы - 32 %

NaOH - 15 %

Масса щелочной целлюлозы 70 г.

Расход сероуглерода составляет  $0,4 \times (70 \times 0,32) = 8,96$  г.

Масса вискозы с содержанием NaOH –6,5 % и  $\alpha$ -целлюлозы - 7,5 % составит  $(70 \times 0,32 \times 100) : 7,5 = 298,7$  г.

Содержание едкого натра в этом количестве вискозы составит  $(298,7 \times 6,5) : 100 = 19,4$  г.

С щелочной целлюлозой вносится  $(70 \times 0,15) = 10,5$  г едкого натра

Дополнительно в вискозу необходимо ввести  $19,4 - 10,5 = 8,9$  г NaOH, что соответствует раствору растворительной щелочи:

$8,9 : 0,07 = 127,1$  мл или  $127,1 \times 1,083 = 137,65$  г

Следовательно при растворении требуется добавить дистиллированной воды:

$$298,7 - 70 - 8,96 - 137,65 = 82,09 \text{ г.}$$

Состав вискозы характеризуется содержанием  $\alpha$  - целлюлозы и щелочи. От содержания целлюлозы в вискозе зависит вязкость вискозы, содержание общей щелочи влияет на стойкость и скорость созревания вискозы. Отклонения в концентрации целлюлозы вызывают колебания в величине номера нити. Значительное снижение концентрации щелочи в вискозе отрицательно сказывается на ее устойчивости и фильтруемости.

### Работа 3.1. Определение содержания $\alpha$ - целлюлозы

Метод основан на количественном определении  $\alpha$  - целлюлозы в вискозе путем коагуляции в кислых растворах в виде тонкой пленки.

*Реактивы и приборы:* вискоза, 30 % раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 10 % раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , стеклянные пластинки, кристаллизатор, бюкс, аналитические весы.

*Ход анализа.*

Навеску вискозы массой 1,5-2,0 г, взвешенную с точностью 0,0002 г, раздавливают между двумя стеклянными пластинками размером 9 x 12 см.

Пластинки разнимают и погружают сначала в кристаллизатор с 30 % раствором сульфата аммония на 10-15 минут, а затем в 10 % раствор серной кислоты до просветления пленок. Отделившиеся от пластинок пленки промывают до нейтральной реакции и сушат в бюксе ( температура 100-105 °С ) до постоянной массы.

Содержание  $\alpha$  - целлюлозы (А, %) вычисляют по уравнению:

$$A = \frac{a \cdot 100}{g} ,$$

где  $a$  – масса абсолютно-сухой пленки, г ;  
 $g$  – навеска вискозы, г.

### Работа 3.2. Определение содержания общей щелочи

*Реактивы и приборы:* вискоза, 0,5н. раствор  $H_2SO_4$ , 0,5н. раствор NaOH, мерный цилиндр, пипетка, бюретка.

*Ход анализа.*

Навеску вискозы 4 г, взвешенную с точностью 0,0002 г, растворяют в 150 мл дистиллированной воды, затем прибавляют под тягой в течение 30 минут 30 мл 0,5 н. раствора серной кислоты и кипятят в течение 10 минут для удаления сероводорода. Затем после охлаждения избыток кислоты оттитровывают 0,5 н. раствором едкого натрия по метиловому оранжевому.

Содержание общей щелочи (В, %) вычисляют по уравнению:

$$B = \frac{(a - в) 0,02 \cdot 100}{g} ,$$

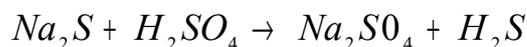
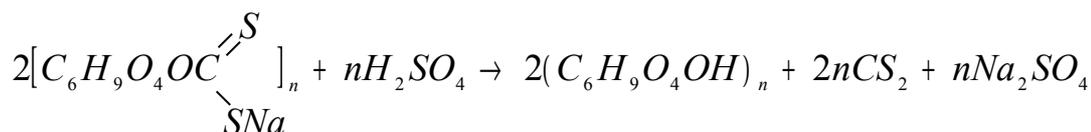
где  $a$  – объем 0,5 н. раствора серной кислоты, добавленный к пробе, мл;  
 $в$  – объем 0,5 н. раствора едкого натрия , израсходованного на титрование, мл;  
 $g$  – навеска вискозы, г;  
0,02 – титр 0,5 н. раствора едкого натра, г/мл.

### Работа 3.3. Определение степени этерификации ксантогената целлюлозы ( $\gamma$ )

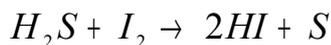
#### Работа 3.3.1. По содержанию натрия в ксантогенате целлюлозы

Определение основано на различном действии сильных и слабых кислот на ксантогенат целлюлозы:

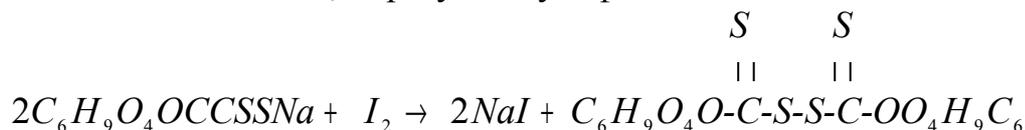
- при действии на вискозу соляной кислоты ксантогенат целлюлозы и примеси разлагаются:



Выделившийся сероводород определяется титрованием йодом:



- при действии на вискозу уксусной кислоты в определенных условиях примеси разлагаются с выделением сероводорода, ксантогенат целлюлозы не разлагается. Следовательно, при действии йода в уксуснокислой среде реагирует сероводород, выделившийся при разложении тритиокарбоната, и, кроме того, с йодом реагирует и ксантогенат целлюлозы, образуя дисульфид по схеме:



В этом случае расход йода будет больше, по разнице расхода йода в первом и втором случаях определяется расход йода непосредственно с натрием ксантогената целлюлозы.

*Реактивы и приборы:* вискоза, 0,1н. раствор уксусной кислоты, 15 % раствор серной кислоты, 0,1н. раствор йода, 0,1н. раствор тиосульфата натрия, раствор крахмала, мерная колба на 250 мл, пипетка, стеклянные банки (емк. 500 мл), капельные воронки.

*Ход анализ.*

В мерную колбу на 200 мл помещают навеску вискозы массой 20 г, взвешенную с точностью 0,0002 г, разбавляют водой и доводят раствор до метки. Затем пипеткой берут 10 мл раствора и титруют 0,1н. раствором

уксусной кислоты в присутствии фенолфталеина до исчезновения окраски. Таким образом определяют количество уксусной кислоты, необходимое для разложения тиокарбонатов.

Затем в две банки емкостью по 0,5 л, снабженные капельными воронками и отводными трубками, заливают по 25 мл полученного раствора вискозы, отобранного пипеткой. При помощи водоструйного насоса в банках создают разрежение и через капельные воронки прибавляют:

- в первую 50 мл 15 % раствора серной кислоты;
- во вторую – 0,1н. раствор уксусной кислоты на 0,5 мл больше, чем потребовалось для разложения тиокарбонатов.

Добавки производятся по каплям при энергичном встряхивании банок.

После выдерживания в течение 5 минут в каждую банку через капельные воронки добавляют по 30 мл 0,1н. раствора йода, промывают воронки 3-4 раза небольшими порциями воды ( 50 мл), содержимое встряхивают и выдерживают в течение 5 минут. Затем непрореагировавший йод оттитровывают 0,1н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Степень этерификации  $\gamma$  – число дитиокарбонатных групп на 100 звеньев целлюлозы равно:

$$\gamma = \frac{100}{n} .$$

Отношение молекулярного веса элементарного звена макромолекулы целлюлозы  $C_6H_{10}O_5$  к молекулярному весу натрия составляет:

$162 : 23 = 7$ , для  $n$  звеньев это соотношение составит  $7n$ . Следовательно

$$n = A / 7B,$$

где  $A$  – содержание  $\alpha$  - целлюлозы в вискозе, %;

$B$ - содержание натрия в вискозе, %.

$$B = \frac{(a - b) 0.0023 \cdot 100 \cdot 200}{25 \cdot q} ,$$

где  $a$  – объем 0,1н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы с серной кислотой, мл;

$b$  – объем 0,1н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы с уксусной кислотой, мл;

$q$  – навеска вискозы, г;

200- объем мерной колбы, мл;

25 – объем пипетки, мл;

0,0023 – количество натрия, соответствующее 1 мл 0,1н. раствора  $I_2$ , г.

$$\gamma = \frac{100 \cdot B \cdot 7}{A} .$$

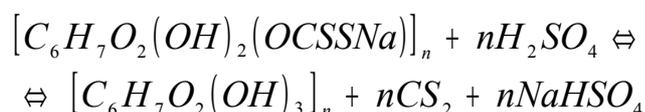
По этим данным можно рассчитать содержание примесей в перерасчете на сероводород (С, %):

$$C = \frac{a \cdot 0,0017 \cdot 200 \cdot 100}{25 \cdot q} ,$$

0,0017 – количество H<sub>2</sub>S, соответствующее 1 мл 0,1н. раствора I<sub>2</sub>, г.

### Работа 3.3.2. Кислотный метод

Определение степени этерификации ксантогената целлюлозы основано на разложении ксантогената целлюлозы кислотой:



*Реактивы и приборы:* раствор хлористого аммония, 0,1н. раствор серной кислоты, 0,1н. раствор едкого натра, индикатор, вискоза, насыщенный раствор сульфата аммония, стеклянные пластинки, кристаллизатор, химический стакан (емк. 100 мл), коническая колба ( емк. 250 мл ), пипетка.

#### *Ход анализа.*

На стеклянную пластинку помещают 1,5 г вискозы, взвешенной с точностью 0,0002 г. Затем пластинку с навеской вискозы опускают в кристаллизатор с насыщенным раствором сульфата аммония, в котором происходит осаждение пленки. Через 10-15 минут пленку осторожно снимают с пластинки и промывают 3-4 раза в химическом стаканчике чистым раствором хлорида аммония методом декантации. Затем отмытые от примесей пленки переносят в коническую колбу (емк.250 мл), добавляют 150 мл дистиллированной воды и пипеткой добавляют 10-15 мл 0,1н. раствора серной кислоты, нагревают раствор до кипения и кипятят в течение 5 минут, затем охлаждают и избыток кислоты оттитровывают 0,1н. раствором едкого натра с метиловым красным.

Содержание в вискозе сероуглерода (А, %), связанного ксантогенатом целлюлозы, вычисляют по уравнению:

$$A = \frac{(a - b) 0,0076 \cdot 100 \cdot 100}{q \cdot p},$$

где  $a$  – объем добавленного 0,1н. раствора серной кислоты, мл;  
 $b$  – объем 0,1н. раствора едкого натрия, израсходованного на титрование, мл;  
 $q$  – навеска вискозы, г;  
 $p$  – содержание  $\alpha$  -целлюлозы в вискозе, %;  
0,0076 – количество CS<sub>2</sub>, соответствующее 1 мл 0,1н.раствора I<sub>2</sub>, г.

Степень этерификации  $\gamma$  вычисляют по уравнению:

$$\gamma = \frac{162 \cdot A}{76},$$

где  $162/76 = 2,13$  – отношение содержания целлюлозы к сероуглероду в моноксантогенате целлюлозы.

#### Работа 3.4. Определение вязкости вискозы

Вязкость вискозы влияет на процесс формирования волокна. Низковязкие растворы (вязкость ниже 20с) обладают плохой прядомостью.

Вязкость вискозы определяется в цилиндрическом вискозиметре с внутренним диаметром 20 мм и характеризуется временем падения стального шарика 0,12-0,13 г (диаметром 0,3 мм) через слой вискозы высотой 200 мм.

*Реактивы и приборы:* вискоза, цилиндрический вискозиметр, стеклянный шарик, секундомер.

*Ход анализа.*

Вискозу заливают в вертикально установленный вискозиметр так, чтобы в объеме вискозы отсутствовали пузырьки воздуха. Затем стальной шарик опускают точно по центру на поверхность вискозы. Секундомер включают при прохождении шариком верхней отметки и выключают при прохождении нижней. Определение вязкости проводят при температуре 20 °С.

Значение вязкости вискозы в секундах можно перевести в Па·с, пользуясь уравнением Стокса, скорректированным Ладенбугом:

$$\eta = t \cdot 138,2 \cdot 10^{-3},$$

где  $\eta$  – вязкость, Па·с;  
 $t$  – продолжительность падения шарика, с.

### Работа 3.5. Определение зрелости вискозы

Зрелость вискозы – это изменение стойкости вискозы к действию коагулирующих реагентов или способность ее к коагуляции (застудневанию) под действием электролитов. Вискозы с низкой зрелостью называются "старыми", а с высокой – "молодыми". Чем меньше устойчивость вискозы к действию электролитов, тем больше зрелость вискозы. Зрелость вискоз, поступающих на формование, должна быть всегда одинаковой. Даже небольшие колебания зрелости ( $\pm 0,5$ мл по  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) обуславливают разницу в свойствах волокна ( в частности в крашиваемости). При использовании более зрелых вискоз механические свойства волокон ухудшаются, в частности прочность в сухом, и особенно, в мокром состоянии. Одновременно понижается и разрывное удлинение волокна. При повышении зрелости вискозы скорость диффузии реагентов внутрь волокна не изменяется, а время, необходимое для омыления ксантогената, уменьшается. Соответственно увеличивается структурная неоднородность волокна, что проявляется в неравномерности окрашивания. Волокно, получаемое из зрелых вискоз, окрашивается более интенсивно (вследствие меньшей ориентации агрегатов макромолекул в волокне) и сильнее набухает в воде.

#### Работа 3.5.1. Определение зрелости по соляному индексу

Метод основан на определении количества граммов хлорида натрия, необходимого для коагуляции 100 мл вискозы. Этот метод используется для анализа молодых вискоз. При определении зрелости по соляному индексу небольшое количество вискозы добавляют к растворам  $\text{NaCl}$  различной концентрации. Отмечается та концентрация хлорида натрия, при которой начинается застудневание вискозы.

*Реактивы и приборы:* вискоза, бюретка , химический стакан (емк.200 мл), 20 % раствор хлорида натрия, стеклянная палочка.

#### *Ход анализа.*

В стакан из бюретки вносят определенное количество 20 % раствора хлорида натрия, затем добавляют дистиллированной воды, доводя объем раствора до 40 мл, и хорошо перемешивают. Стеклянной палочкой вносят в приготовленный раствор каплю вискозы ( $\approx 1$ мл) и энергично размешивают раствор. Если концентрация раствора хлорида натрия выбрана правильно, вискоза коагулирует, образуя хлопья, собирающиеся при перемешивании в облачко на дне стакана. Если же концентрация раствора хлорида натрия мала, то вискоза растворяется. Концентрацию хлорида натрия меняют до тех пор, пока не удастся установить начальную концентрацию хлорида натрия, при которой коагулирует вискоза.

Соляной индекс С.И. вычисляют по формуле:

$$С.И. = \frac{V_1 \cdot C \cdot 100}{V_2},$$

где  $V_1$  – объем раствора хлорида натрия, израсходованного на коагуляцию вискозы, мл;  
 $C$  – концентрация раствора хлорида натрия, г/мл;  
 $V_2$  – общий объем пробы (40 мл).

### **Работа 3.5.2. Определение зрелости вискозы методом титрования растворами хлористого аммония**

Метод основан на определении количества миллилитров 1н. раствора хлористого аммония, вызывающего коагуляцию 20 г вискозы.

*Реактивы и приборы:* вискоза, 1н. раствор хлористого аммония, химический стакан, стеклянная палочка, бюретка.

#### *Ход анализа.*

В химический стакан (емк. 200 мл) отвешивают 20 г вискозы и титруют 1н. раствором хлористого аммония при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Концом титрования считается момент застудневания вискозы, капля которой устойчиво держится на конце палочки при ее горизонтальном положении.

При помощи 1н. раствора хлорида аммония определяют зрелость вискозы, на титрование которой идет не более 22 мл раствора. Более молодые вискозы титруют 7 и 10 % растворами хлористого аммония.

Для получения сравнительных данных о зрелости вискоз при титровании их растворами хлористого аммония различной концентрации результаты титрования пересчитывают на количество миллилитров 1н. раствора хлорида аммония. Коэффициент пересчета по отношению концентраций растворов хлорида аммония:

- для 7 % раствора равен  $70 / 53,6 = 1,3$ ;
- для 10 % раствора равен  $100 / 53,6 = 1,87$ .

53,6 – концентрация 1н. раствора хлорида аммония, г/л.

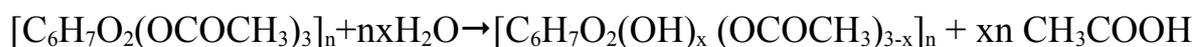
Величину зрелости выражают в мл 1,0 н. раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , при использовании 7 %-го или 10 %-го растворов результат пересчитывают на 1н. раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

## РАБОТА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ УКСУСНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

Уксуснокислые эфиры целлюлозы являются исходным сырьем для получения ацетатных волокон. Триацетат целлюлозы (первичный ацетат) получают по реакции:



Для получения растворимого в ацетоне ацетата целлюлозы, содержащего некоторое число свободных гидроксильных групп, необходимо частично омылить триацетат целлюлозы. Такой продукт называют вторичным ацетатом или диацетатом.



Качество волокна в значительной степени зависит от условий синтеза и свойств ацетатов целлюлоз.

Основными показателями, характеризующими пригодность ацетатов целлюлозы для производства волокон, являются: степень полимеризации, содержание низкомолекулярных фракций, степень этерификации, термостойкость, кислотность, зольность и свойства концентрированных растворов.

Технические требования, предъявляемые к ацетатам целлюлозы для ацетатной нити, в соответствии с качественными показателями:

Внешний вид	Аморфные или гранулированные частицы белого цвета
Степень этерификации / массовая доля связанной уксусной кислоты, %	Триацетат целлюлозы: не ниже 290/ 61,3-61,8 Диацетат целлюлозы: 235-240/ 54-54,8
Степень полимеризации	300-400
Содержание НМС	7
Термостойкость, не ниже, °С	210
Массовая доля воды, %, не более	4
Массовая доля после прокаливания, %, не более	0,1

#### Работа 4.1. Определение влаги ацетатов целлюлозы.

Метод основан на определении количества влаги, удаляемой из целлюлозы при высушивании ее до постоянной массы в сушильном шкафу.

*Реактивы и приборы:* диацетат или триацетат целлюлозы; бюкс; сушильный шкаф; аналитические весы.

##### *Ход анализа.*

В два предварительно взвешенных бюкса берутся навески ацетата целлюлозы (около 10 г), взвешенные с точностью до 0,0002 г. Затем их помещают открытыми в сушильный шкаф при  $T=105-110$  °С. Сушку ведут до постоянной массы навески. По окончании сушки бюкс с навеской, не вынимая из шкафа, закрывают крышкой, переносят в эксикатор, охлаждают и взвешивают.

Содержание влаги ( $W$ , %) вычисляют по формуле:

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

где  $g_1$  – масса бюкса с навеской до высушивания, г;  
 $g_2$  – масса бюкса с навеской после высушивания, г;  
 $g$  – масса бюкса, г.

#### Работа 4.2. Определение степени полимеризации ацетата целлюлозы.

Метод основан на определении вязкости разбавленных растворов (0,1 ÷ 0,3%) триацетата целлюлозы в хлороформе и диацетата целлюлозы в ацетоне вискозиметрическим способом. Удельную вязкость рассчитывают по формуле:

$$\eta_{уд.} = \frac{\tau_1 - \tau}{\tau}$$

где  $\tau_1$  – продолжительность истечения рабочего раствора, с;  
 $\tau$  – продолжительность истечения хлороформа, с.

Затем определяют значение приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  для каждой концентрации:

$$\eta_{пр.} = \frac{\eta_{уд.}}{C}$$

где  $C$  - концентрация ацетата целлюлозы в растворе, г/л.

Строят график в координатах  $\eta_{пр.} = f(C)$  и экстраполяцией на нулевую концентрацию находят характеристическую вязкость  $[\eta]$ . По уравнению Марка-Хаувинка  $[\eta] = K \cdot M^a$  рассчитывают молекулярную массу, а затем среднюю степень полимеризации полимера.

Константы данного уравнения для системы триацетат целлюлозы-хлороформ при 30 °С равны:  $K = 4 \cdot 10^{-3}$  мл/г,  $a = 0,9$ .

Для системы диацетат целлюлозы-ацетон при 20 °С степень полимеризации вычисляют по формуле Штаудингера:

$$СП = \frac{\eta_{уд.}}{K_m \cdot C}$$

где  $K_m$  – константа Штаудингера, равная  $9,9 \cdot 10^{-4}$  для СП=300 и  $7,4 \cdot 10^{-4}$  для СП <100;

$C$  - концентрация ацетонового раствора диацетата целлюлозы, г/л.

*Реактивы и приборы:* полимер; капиллярный вискозиметр ВПЖ-2, термостат, секундомер, резиновая груша, колба 100 мл.

#### Ход анализа

Навеску предварительно высушенного до постоянной массы полимера в количестве 0,1-0,5 г, взвешенную с точностью 0,0002 г, помещают в колбу на 100 мл и заливают 50 мл хлороформа. После полного растворения 25 мл раствора термостатируют в течение 15 минут в вискозиметре при температуре  $30 \pm 0,1$  °С.

После этого с помощью резиновой груши раствор передавливает из нижнего шарика в верхний выше метки на 1 см и с помощью секундомера измеряют время истечения раствора от верхней до нижней метки. Выполняют 3-5 измерений и находят средний результат.

### **Работа 4.3. Определение содержания ацетатных групп (степени этерификации целлюлозы)**

Метод основан на омылении уксуснокислого эфира целлюлозы титрованным раствором щелочи в присутствии спирта и последующем титровании избытка щелочи, не вступившей в реакцию.

*Реактивы и приборы:* этанол, 0,5 н раствор щелочи, 0,5 н раствор НС1, 0,1 н раствор щелочи; коническая колба 250 мл, бюретка, водяная баня.

#### ***1. Ход определения связанной уксусной кислоты в триацетате целлюлозы.***

Навеску 0,7 г высушенного триацетата целлюлозы (точность взвешивания 0,0002 г) помещают в колбу, добавляют 20 мл этилового спирта и закрывают колбу пробкой с хлоркальцевой трубкой. Затем для лучшего набухания триацетата целлюлозы колбу ставят на 30 мин в водяную баню (55-60 °С). Содержимое колбы изредка взбалтывают. По истечении 30 мин в колбу наливают из бюретки 20 мл 0,5 н раствора едкого натрия и нагревают еще 5 мин, периодически взбалтывая. После этого для полноты омыления колбу оставляют при комнатной температуре на 24 ч, затем содержимое оттитровывают 0,5 н раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания раствора. После этого добавляют 4 мл 0,5 н раствора соляной кислоты и взбалтывают содержимое колбы 5 мин. Далее оттитровывают избыток кислоты 0,1 н раствором щелочи до исчезающей розовой окраски.

Параллельно в тех же условиях проводят "холостой опыт".

#### ***2. Ход определения связанной уксусной кислоты в диацетате целлюлозы.***

Навеску 0,7 г высушенного диацетата целлюлозы, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу, наливают 5 мл этилового спирта так, чтобы смочилась вся навеска, и выдерживают содержимое колбы 5 мин. Затем в колбу приливают из бюретки 20 мл 0,5 н раствора едкого натрия, закрывают колбу пробкой с хлоркальцевой трубкой и выдерживают 2,5 ч при 60 °С в воздушном термостате.

По истечении указанного времени содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и титруют 0,5 н раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания раствора. После этого добавляют еще 4 мл 0,5 н раствора соляной кислоты, содержимое колбы взбалтывают в течение 5 мин и затем титруют 0,1 н раствором едкого натрия до появления устойчивой розовой окраски.

Параллельно в тех же условиях проводят "холостой опыт".

Содержание связанной уксусной кислоты (А, %) вычисляют по уравнению:

$$A = \frac{[(V-V_1) K_1 - ((V_2 - V_3)/5) K_2] \cdot 0,03 \cdot 100}{g},$$

где V - объем 0,5 н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование "холостой пробы", мл;

V<sub>1</sub> - объем 0,5 н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

V<sub>2</sub> - объем 0,1 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование "холостой пробы", мл;

V<sub>3</sub> - объем 0,1 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

K<sub>1</sub> - поправочный коэффициент к титру 0,5 н раствора соляной кислоты;

K<sub>2</sub> - поправочный коэффициент к титру 0,1 н раствора едкого натра;

g - навеска ацетата целлюлозы, г ;

0,03 - количество уксусной кислоты (г), соответствующее 1 мл 0,5 н раствора едкого натра.

По содержанию связанной уксусной кислоты можно определить степень этерификации целлюлозы - число гидроксильных групп в 100 звеньях макромолекулы целлюлозы, взаимодействующих с уксусным ангидридом при этерификации целлюлозы.

Степень этерификации (γ) рассчитывают по формуле:

$$\gamma = \frac{162 \cdot 100 A}{6000 - 43A}$$

где 43, 60 и 162 – молекулярные массы ацетильного радикала, уксусной кислоты и мономерного звена целлюлозы соответственно.

#### **Работа 4.4. Определение несвязанной уксусной кислоты.**

Метод основан на экстрагировании из ацетатов целлюлозы остатков уксусной кислоты и оттитровывании ее щелочью.

*Реактивы и приборы:* едкий натр, 0,01 н раствор; фенолфталеин, 1 % спиртовой раствор; колба на 250 мл, бюретка.

##### *Ход определения*

Навеску 10г (точность взвешивания 0,0002г) измельченного и просеянного через сито ацетата целлюлозы помещают в коническую колбу и приливают 150 мл дистиллированной воды с температурой 20±5°С,

закрывают колбу пробкой и выдерживают 3 ч, периодически встряхивая ее содержимое.

Затем свободную экстрагированную кислоту титруют в присутствии фенолфталеина 0,01 н раствором едкого натра до появления розовой окраски.

Параллельно проводят «холостой» опыт.

Содержание несвязанной уксусной кислоты (А, %) в пересчете на уксусную кислоту вычисляют по уравнению:

$$A = \frac{(a-a_1) 0,0006 K \cdot 100}{g},$$

где а – объем 0,01 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

а<sub>1</sub> – объем 0,01 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование «холостой» пробы, мл;

К – поправочный коэффициент к титру 0,01 н раствора едкого натра;

g – навеска ацетата целлюлозы в пересчете на абсолютно сухой ацетат целлюлозы, г;

0,0006 – количество уксусной кислоты в граммах, соответствующее 1 мл 0,01 н раствора едкого натра.

#### Работа 4.5. Определение зольности

Определение зольности производится путем сжигания навески ацетата целлюлозы.

*Реактивы и приборы:* целлюлоза, тигель, аналитические весы, муфельная печь, эксикатор.

##### *Ход анализа.*

В тигель, прокаленный до постоянной массы, помещают 5 г абсолютно сухого ацетата целлюлозы (точность взвешивания 0,0002г). Навеска сжигается на электрической плитке и прокаливается в муфельной печи (600 ± 25 °С) до постоянной массы. Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание золы в целлюлозе (В, %) вычисляют по уравнению:

$$B = \frac{(a - b)}{g} 100 ,$$

где g – навеска абсолютно сухого ацетата целлюлозы, г;

a – масса тигля с остатком после прокаливания, г;

b – масса пустого тигля, г.

#### Работа.4.6. Определение низкомолекулярных фракций.

Метод основан на выделении фракций диацетата целлюлозы, растворимых в смеси ацетона и воды.

*Реактивы и приборы:* ацетат целлюлозы; растворитель: смесь 55 % ацетона и 45 воды (вес %) для диацетата и смесь метиленхлорид; воронка Бюхнера; чашка Петри; коническая колба на 250 мл; сушильный шкаф.

##### *Ход анализа.*

Навеску 10г ацетата целлюлозы (точность взвешивания 0,001г) помещают в коническую колбу и заливают 70 мл растворителя. Колбу с суспензией периодически взбалтывают в течение 1 ч при  $20 \pm 1$  °С.

После этого массу фильтруют на воронке Бюхнера через слой батиста (сверху) и фильтровальной бумаги (снизу), предварительно высушенные и взвешенные в чашке Петри. Отфильтрованный осадок промывают 100 мл растворителя в два приема (по 50 мл) и сушат с фильтрами в чашке Петри до постоянной массы 100-105 °С.

Содержание низкомолекулярных фракций (А, %) вычисляют по уравнению:

$$A = 100 \frac{(g - g_1) 100 \cdot 100}{10(100 - w)},$$

где  $g_1$  – масса чашки Петри с фильтром, г;

$g_2$  – масса чашки Петри с фильтром и осадком, г;

w – влажность ацетата целлюлозы, %;

10 – навеска ацетата целлюлозы, г.

#### Работа 4.7. Определение вязкости формовочных растворов

Вязкость раствора находят по продолжительности падения шарика в слое раствора определенной толщины.

*Реактивы и приборы:* ацетаты целлюлозы, ацетон, метиленхлорид, этиловый спирт, вискозиметр, две колбы.

Вискозиметр представляет собой пробирку диаметром 30 мм, длиной 300 мм с двумя метками, расположенными на расстоянии 200 мм друг от друга. Нижняя метка находится на расстоянии 40 мм от дна пробирки.

Приготовление 23%-ного раствора диацетата целлюлозы. Две навески диацетата целлюлозы растворяют в смеси ацетона с водой (95:5) в двух колбах с пришлифованными крышками. Растворы перемешивают до однородного состояния.

Приготовление 20%-ного раствора триацетата целлюлозы. Навески триацетата целлюлозы растворяют в смеси метиленхлорид с этиловым спиртом (9:1).

*Ход анализа.*

Растворы ацетата целлюлозы переливают в вискозиметр, который закрывают пробкой и помещают в термостат при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . После обезвоздушивания раствора вискозиметр закрывают пробкой со стеклянной трубкой (направляющей) для опускания шариков.

Вязкость определяют по продолжительности падения между метками вискозиметра стального шарика диаметром 3 мм, массой 0,11 г и выражают в секундах.

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 50 сек.

#### **Работа 4.8 Определение насыпной плотности.**

*Реактивы и приборы:* ацетат целлюлоза, мерный цилиндр для определения насыпной плотности, технические весы.

*Ход анализа.*

Измельченный ацетат целлюлозы насыпают в мерный цилиндр до определенной отметки без уплотнения. Затем мерный цилиндр с щелочной целлюлозой взвешивают на технических весах (точность взвешивания 0,01г).

Насыпную плотность ( $Y$ , г/см<sup>3</sup>) вычисляют по уравнению:

$$Y = \frac{g_1 - g}{V} ,$$

где  $g$  – масса мерного цилиндра, г;

$g_1$  – масса мерного цилиндра ацетатом целлюлозы, г;

$V$  - объем мерного цилиндра, занимаемый щелочной целлюлозой, см<sup>3</sup>.

## Список литературы

1. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон: Т.1.- М.: Химия, 1974, - 518 с.
2. Серков А.Т. Вискозные волокна.- М.: Химия, 1980.-296 с.
3. Серков А.Т. Производство вискозных штапельных волокон.- М.: Химия, 1986.- 256 с.
4. Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А. Основы технологии химических волокон.- М.: Химия, 1985.- 303 с.
5. Гетце К. Производство вискозного волокна.- М.: Гизлегпром, 1958.-610 с.
6. Контроль производства химических волокон : Справочное пособие. /Под ред. А.Б.Пакшвера, А.А.Конкина.- М.: Химия, 1967.- 607 с.

Составители:

Жукова Зоя Николаевна,  
Шикова Татьяна Геннадьевна.

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Химия и технология производства искусственных волокон» для студентов специальности 240201 «Технология и оборудование производства химических волокон и композиционных материалов на их основе»

Технический редактор Г.В. Куликова

Подписано в печать 28.02.2007. Формат 60x84 1/16. Бумага газетная.

Усл. печат. л.2.33. Уч.-изд.л. 2.58. Тираж 75 экз. Заказ

ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр.Ф. Энгельса, 7.