

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»**
Высшая школа технологии и энергетики
Кафедра физической и коллоидной химии

ПЕРЕРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Выполнение лабораторных работ

Методические указания для студентов очной формы обучения
по направлению подготовки
18.03.01 –Химическая технология

Составители:
Е. Ю. Демьянцева
Е. А. Петрова
Д. А. Мельникова

Санкт-Петербург
2022

Утверждено
на заседании кафедры ФиКХ
18.04.2022 г., протокол № 8

Рецензент А. Н. Евдокимов

Методические указания соответствуют программам и учебным планам дисциплины «Переработка и применение полимеров» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

Методические указания содержат описание лабораторных работ, а также примеры оформления полученных результатов.

Методические указания предназначены для бакалавров очной формы обучения.

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве
методических указаний

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 31.05.2022 г. Изд. № 5016/22

Высшая школа технологии и энергетики СПб ГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ.....	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. Определение коллоидно-химических свойств растворов органических веществ древесины	8
Определение поверхностных свойств растворов полимеров.....	8
Определение вязкости растворов сульфатного лигнина	9
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. Определение размеров частиц органических веществ в производственных растворах методом спектров мутности	11
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. Коагуляция электролитами органических веществ в производственных щелоках.....	14
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. Адсорбция поверхностно-активных веществ целлюлозой.....	18
Определение адсорбции-десорбции ПАВ целлюлозой	30
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. Определение основных характеристик производственных щелоков при производстве целлюлозы.....	31
Определение массовой доли общей щелочи.....	31
Определение массовой доли сухих веществ.....	32
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. Определение основных характеристик побочных продуктов производства целлюлозы.....	33
Определение общей щелочи в сульфатном мыле	33
Определение массовой доли суммы жирных, смоляных кислот и нейтральных веществ.....	34
Определение неомыляемых веществ	35
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	37

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Переработка и применение полимеров» является дисциплиной блока Б1 вариативной части учебного плана основной профессиональной образовательной программы высшего образования уровня бакалавриата.

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО по данному направлению: профессиональных (ПК):

ПК-1: учащийся способен анализировать соответствие качества выпускаемых полимерных материалов требованиям стандартов;

ПК-2: учащийся способен анализировать причины возникновения и способы уменьшения отходов производства полимерных материалов и подготавливать предложения по улучшению качества продукции.

Цель дисциплины: сформировать компетенции обучающегося в области переработки и применения полимеров

Задача: сформировать знания современных способов переработки полимеров.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

1. Во время работы в лаборатории необходимо надевать халат из хлопчатобумажной ткани.
2. При выполнении работ, связанных с выделением ядовитых газов и пыли, для защиты органов дыхания применяют респираторы, противогазы или другие средства защиты.
3. Для защиты рук от действия кислот, щелочей, солей, растворителей применяют резиновые перчатки.
4. Работы с едкими и ядовитыми веществами, а также с органическими растворителями проводятся только в вытяжных шкафах.
5. Запрещается эксплуатировать неисправные лабораторные и нагревательные приборы. О неисправностях следует сообщить лаборанту или преподавателю.
6. Запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения и одному работать в лаборатории.
7. НЕ разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя.
8. Избегайте лишних движений и разговоров в лаборатории.
9. Избегайте непосредственных контактов кожи, глаз и дыхательных путей с химикатами. На занятиях постоянно носите лабораторный халат. Кроме того, если у вас длинные волосы, их следует аккуратно прибрать, чтобы они не могли соприкоснуться с нагревательными приборами, реактивами и т. д.
10. Все работы с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, с концентрированными растворами кислот, щелочей, а также упаривание их растворов следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18 – 20 см от его рабочей поверхности.
11. Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (щелочей, извести, йода и др.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т. п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками. Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно вливают кислоту в воду.
12. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся жидкости, вещества (эфир, бензины, спирты, ацетон и т. д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.
13. Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно направить рукой струю воздуха от отверстия сосуда к себе и сделать носом легкий вдох.
14. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или трубки любые вещества. Для этого следует пользоваться сифоном или резиновой грушей.
15. Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. При этом нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без

соответствующей мягкой прокладки. Особенно осторожно обращайтесь с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

16. Нельзя нагревать закупоренные любые аппараты и сосуды, кроме тех, которые специально для этого предназначены. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде (она может лопнуть).

17. При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду. При использовании пробиркодержателя необходимо зажимать пробирку ближе к открытому концу. Нельзя также наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить. Никогда не направляйте открытый конец пробирки к себе или в сторону вашего соседа.

18. Запрещается производить в лаборатории действия, не связанные непосредственно с выполнением задания.

19. Приступайте к каждой работе только с разрешения руководителя и после полного уяснения всех ее операций.

20. Перед началом работы с прибором его необходимо осмотреть и убедиться в исправности. При наличии мешалки проверить ее работу. Внутреннее пространство любого прибора, не предназначенного для работы под давлением или под вакуумом, во избежание взрыва всегда должно иметь сообщение с атмосферой.

21. Всегда содержать рабочее место в чистоте и порядке. Взятую посуду, приборы и реактивы следует вернуть на свои места.

22. Запрещается пить, принимать пищу и курить в лаборатории.

23. Студенту, заметившему пожар, необходимо сообщить о возгорании преподавателю или лаборанту.

24. Во всех лабораториях должны быть противопожарные асбестовые одеяла, ящики с песком, совок, углекислотные огнетушители вместимостью 2,5 и 8 л (ОУ-2, ОУ-5, ОУ-8). В случае возникновения пожара надо прежде всего погасить горелки, выключить газ и плитки, унести находящиеся поблизости горючие вещества, а затем тушить пламя углекислотным огнетушителем, песком или использовать противопожарное асбестовое одеяло. Песок применяют при загорании небольших количеств веществ.

25. Углекислотные огнетушители используются при больших очагах пожара, а также для тушения электропроводки и электроустановок. Воду нельзя применять для тушения горящих жидкостей, не смешивающихся с водой. Будучи легче воды, они образуют на ее поверхности тонкую пленку, что приводит к распространению и усилению пожара. Водой нельзя тушить электропроводку и электроустановки, находящиеся под напряжением.

26. Если загорелась одежда, то на пострадавшего следует набросить противопожарное асбестовое одеяло. Пострадавший должен броситься на пол и, перекатываясь по полу, гасить горящую одежду. Пострадавшему нельзя давать бежать.

27. Прежде чем приступать к работе в лаборатории, студент должен сдать экзамен по технике безопасности и противопожарным мероприятиям.

28. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли газ, вода и электричество на вашем рабочем месте.

Общие правила проведения работ

1. Каждому студенту, работающему в лаборатории, предоставляется место, которое он должен содержать в порядке и чистоте. При выполнении работы не загромождайте рабочее место лишними предметами.

2. При выполнении лабораторных работ необходимо строго соблюдать следующие правила:

3. Перед занятиями студенту необходимо заранее ознакомиться с ходом проведения опытов по учебному пособию, отчетливо уяснить цели и задачи работы, обдумывая каждое действие. Приступать к выполнению опытов можно только после того, как студент сдаст предварительный отчет (название, краткое описание хода опыта, реакции) и пройдет собеседование. Допуск к работе в виде росписи ведущего преподавателя отмечается в рабочем журнале студента.

4. Работающий должен знать основные свойства используемых и получаемых веществ, их действие на организм, правила работы с ними и на основе этого принять все меры для безопасности проведения работ.

5. Запрещено проводить опыты в грязной посуде, а также пользоваться для проведения опытов веществами из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.

6. Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку. Сухие соли набирают чистым шпателем или ложечкой.

7. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.

8. Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.

9. После опытов остатки металлов в раковину не выбрасывают, а собирают в банку. Дорогостоящие реактивы (например, остатки солей серебра) собирают в специально отведенную посуду. Нельзя выливать в раковину остатки растворителей, горючих веществ, реакционные смеси, растворы кислот, щелочей и других вредных веществ. Они должны собираться в специальную посуду («слив органики»).

10. Запрещено засорять раковины и сливы в шкафах песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, что приводит к выходу канализации из строя. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.

11. При выполнении работ бережно расходуйте реактивы, электричество и воду. Нельзя оставлять без надобности включенные электроприборы. По окончании работ нужно немедленно отключить электроприборы и погасить спиртовки.

12. Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного опыта требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Опыт должен исполняться тщательно, аккуратно и без спешки.

13. Студентам категорически запрещается без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, или изменять порядок проведения опыта. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся внешне простым опыт может оказаться при необдуманном выполнении опасным.

14. Если работа не может быть закончена в течение одного занятия, то необходимо заранее обсудить с преподавателем, на каком этапе она должна быть прервана и когда можно будет ее закончить.

15. Перед уходом из лаборатории рекомендуется тщательно мыть руки.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСИНЫ

Определение поверхностных свойств растворов полимеров

Цель данной работы установить критическую концентрацию мицеллообразования путем измерения поверхностного натяжения методом отрыва кольца, а также рассчитать поверхностную активность и адсорбцию Гиббса.

Приборы и материалы:

- прибор дю Нуи;
- ПАВ;
- мерные колбы на 100 мл;
- весы электронные;
- платиновое кольцо;
- кювета с двойным стеклом.

Ход работы

Готовят растворы полимеров (полиакриламид, карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, лигносульфонаты и др.) разной концентрации от 0,001 до 1 % в мерных колбах на 100 мл. Затем методом дю Нуи измеряют поверхностное натяжение водно-щелочных растворов. Основная часть прибора – металлическая упругая нить, натянутая горизонтально. К ней прикреплено коромысло с крючком, на который подвешивается кольцо. Отрывающее усилие создается закручиванием упругой нити с помощью винта. При вращении винта указатель, соединенный с закручиваемым концом нити, перемещается по отсчетному лимбу. Он имеет нониус, позволяющий определять десятые доли делений шкалы, нанесенный на лимбе.

Перед началом работы с помощью винта для закручивания нити указатель с нониусом устанавливают на нулевое деление отсчетного лимба и вращают винт, соединенный с упругой нитью до тех пор, пока коромысло с повешенным на нем кольцом не примет горизонтального положения. Исследуемый раствор наливают в кювету с двойными стенками. Кювету помещают на подвижный столик, снабженный винтом для перемещения его в вертикальном направлении. Столик поднимают до тех пор, пока кольцо не коснется поверхности раствора. Затем с помощью винта начинают закручивать нить. Это надо делать медленно и осторожно, особенно перед отрывом кольца. Отмечают положение указателя на лимбе в момент отрыва кольца от поверхности жидкости.

Кювету перед работой хорошо промывают водой и, прежде всего, измеряют показания шкалы при отрыве кольца от дистиллированной воды.

Обработка результатов анализа

Поверхностное натяжение исследуемого раствора σ_p рассчитывают по формуле:

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_0} = \frac{n_p}{n_0}, \quad (1)$$

где σ_p – поверхностное натяжение воды на границе с воздухом; n_0 – показание шкалы лимба при отрыве кольца от поверхности дистиллированной воды; n_p – показание шкалы лимба при отрыве кольца от поверхности исследуемого раствора (среднее из 3 – 5 определений).

По полученным результатам строится изотерма поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$, C – концентрация раствора ПАВ.

ККМ изучаемого вещества (C_p) – это та наименьшая концентрация, при которой образуется насыщенный адсорбционный слой его на поверхности воды, т. е. когда Γ и σ становятся постоянными.

Поверхностная активность рассчитывается по формуле:

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (2)$$

где G – поверхностная активность (мДж·м/кг).

Рассчитать относительную погрешность измерений.

Определение вязкости растворов сульфатного лигнина

Устройство и принцип работы

Вискозиметр капиллярный ВПЖ-2 (см. рис. 1) – прибор в виде U-образной трубки. Измерение вязкости основано на определении времени, за которое определенный объем жидкости истечет через капилляр.

Вязкость растворов целлюлозы характеризует длину макромолекул. Это важный показатель, который определяет поведение целлюлозы при ее химической переработке. Для целлюлоз, используемых в производстве бумаги, вязкость также является одной из важнейших характеристик. Между прочностными показателями целлюлозы и вязкостью имеется несомненная связь. Как правило, снижение вязкости целлюлозы в процессе варки и отбелики сопровождается ухудшением ее прочностных характеристик.

Ход работы

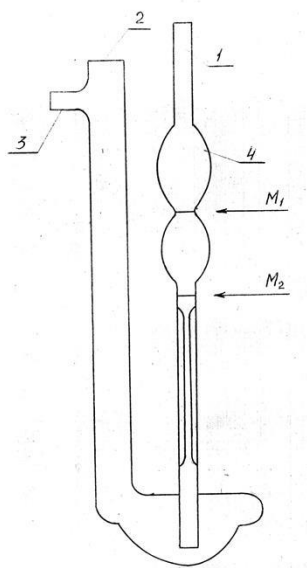


Рис. 1. Вискозиметр капиллярный ВПЖ-2

Для определения времени течения на отводную трубку (3) одевают резиновую трубку. Потом, зажав колено (2), вискозиметр переворачивают и погружают колено (1) в резервуар с жидкостью. Жидкость засасывают (при помощи груши либо насоса) до метки M_2 , при этом в жидкости не должны образовываться пузырьки воздуха. В момент, когда жидкость достигает отметки M_2 , прибор вынимают из сосуда и сразу же переворачивают в исходное положение. Снимают с колена (1) лишнюю жидкость и надевают на него резиновую трубку. Затем вискозиметр помещают в термостат таким образом, чтобы расширение (4) находилось ниже, чем уровень жидкости в термостате. Выдерживают в термостате больше 15 мин. при заданной температуре, а затем засасывают жидкость в колено до уровня одной трети расширения (4). Сообщают колено (1) с атмосферой и устанавливают время снижения уровня мениска от метки M_1 до метки M_2 .

Определение вязкости

Вязкость определяют по формуле, по среднему времени истечения жидкости.

$$\text{Кинематическая: } V = \frac{9.8}{9.807} \cdot t \cdot K$$

$$\text{Абсолютная: } A = \frac{V}{V_{H_2O}}$$

$$\text{Удельная: } U = A - 1$$

$$\text{Приведенная: } \Pi = \frac{U}{C},$$

где t – время истечения жидкости, сек; V_{H_2O} – равно вязкости воды; C – концентрация; K – коэффициент, учитывающий изменение гидростатического напора жидкости в результате расширения ее при нагревании.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОВ МУТНОСТИ

Приборы и материалы:

- турбидиметр М-101;
- раствор латекса;
- мерные стаканы емкостью 100 мл.

Ход работы

1. Прежде чем производить измерения, требуется откалибровать турбидиметр. Для этого нужно установить определенную длину волны (**500, 540, 560, 620 нм**), в кювету налить дистиллированную воду и установить стрелку прибора в положение **100** делений на шкале прибора, что соответствует 100 % светопропускания. Кювету всегда следует ставить водно и то же положение.

2. Готовят разбавленный раствор латекса и измеряют его светопропускание при установленной длине волны. Полученные значения записывают в табл. 1 (N).

3. Затем меняют длину волны и повторно калибруют прибор. Измеряют светопропускание приготовленного раствора латекса при этой длине волны. И так далее с каждой длиной волны проводят не менее трех измерений (высчитывают среднее значение).

Обработка результатов

1. По найденным значениям шкалы прибора по градуировочному графику (рис. 2) определяют светопропускание τ' (в долях) и результаты наблюдений записывают в табл. 1.

2. По найденным значениям τ' рассчитывают оптическую плотность растворов D:

$$D = -\lg \tau' \quad (3)$$

3. Вычисляют мутность исследуемых растворов:

$$\tau = 2,3 \cdot D/l, \quad (4)$$

где l – длина кюветы, см.

Таблица 1 – Результаты измерений

Длина волны	Показание прибора (ср.)	Светопропускание	Оптическая плотность	Мутность раствора	$\lg \lambda_{\text{вак}}$	$\lg \tau$
$\lambda_{\text{вак}}$ нм	N, дел.	τ'	D	τ		
500						
540						
560						
620						

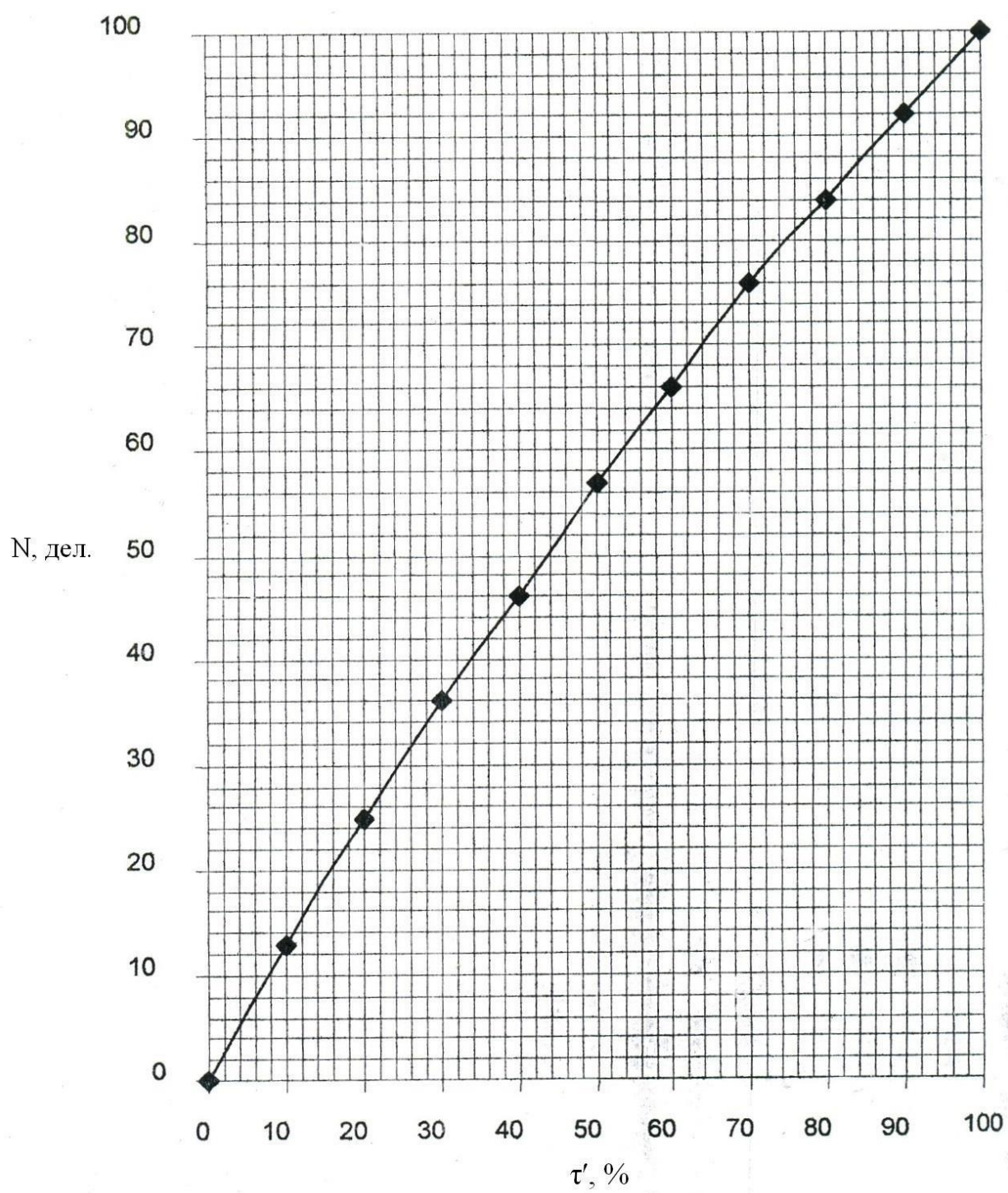


Рис. 2. Градуировочный график

4. Далее находят значения $\lg \lambda_{\text{вак}}$ и $\lg \tau$ и строят график $\lg \tau = f(\lg \lambda_{\text{вак}})$.
5. Показатель n определяют по тангенсу угла наклона полученной прямой (рис. 3).
6. По значению n находят соответствующее значение параметра Z из табл. 2.
7. По формуле $Z = 8\pi r / \lambda_{\text{ср}}$ рассчитывают средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы.
8. Относительная погрешность измерений рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{x} \cdot 100 \% \quad (5)$$

где x – среднее арифметическое значение результатов измерений; Δx – абсолютная погрешность измерений. Определяется по формуле:

$$\Delta x = |x_i - x|. \quad (6)$$

Таблица 2 – Значения параметра Z

n	Z	n	Z
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,0	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
3,060	5,0	0,622	16,0

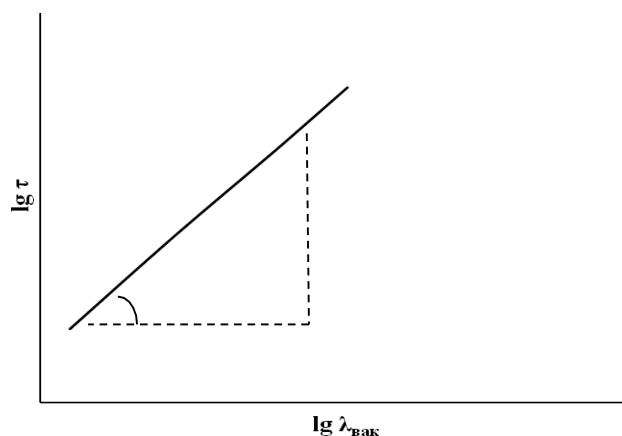


Рис. 3. Зависимость логарифма мутности раствора от логарифма длины волны

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

КОАГУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ЩЕЛОКАХ

Синтез лиофобных дисперсных систем (суспензий, зольей, эмульсий) осуществляют методами диспергирования и конденсации. Диспергирование твердых и жидких веществ в выбранных средах проводят в шаровых и коллоидных мельницах, мельницах вибропомола, ультразвуковых установках и др. Эффект диспергирования усиливается при введении в среду ПАВ (эффект Ребиндера). Конденсационные методы основаны на физической или химической конденсации атомов или молекул с последующим образованием новой фазы в виде дисперсных частиц, распределенных в объеме среды (газообразной, жидкой или твердой). При конденсации необходимо пересыщение, так как возникающие зародыши имеют большее равновесное давление пара (для жидкости) или большую растворимость (для твердых частиц) благодаря большой кривизне поверхности (малому радиусу частиц).

Методом физической конденсации получают золи, дымы, дисперсные металлы. При химической конденсации частицы новой фазы образуются в результате протекания в системе химической реакции с образованием малорастворимых соединений.

Леофобные дисперсные системы термодинамически неустойчивы, так как частицы дисперсной фазы склонны к агрегации. Их термодинамическая агрегативная неустойчивость обусловлена избытком поверхностной энергии. Они не могут быть получены самопроизвольным диспергированием как лиофильные системы; для их образования должна быть затрачена внешняя энергия.

Укрупнение частиц дисперсной фазы при потере агрегативной устойчивости достигается в результате изотермической перегонки (растворение мелких и рост крупных частиц в соответствии с уравнением Кельвина) или за счет слипания (слияния) частиц – коагуляции. Наиболее распространен процесс коагуляции. В зависимости от природы системы или концентрации дисперсной фазы этот процесс может заканчиваться или осаждением частиц, или структурообразованием.

Агрегативная устойчивость коллоидных систем обуславливается термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические факторы, действие которых направлено на снижение поверхностного натяжения и увеличение энтропии, уменьшают вероятность эффективных соударений между частицами, создают потенциальные барьеры. Кинетические факторы снижают скорость столкновения частиц и связаны в основном с гидродинамическими свойствами системы.

Различают следующие факторы устойчивости (стабилизации) дисперсных систем.

1. Электростатический фактор (термодинамический) заключается в уменьшении поверхностного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности частиц.

2. Адсорбционно-сольватный фактор (термодинамический) состоит в уменьшении поверхностного натяжения в результате взаимодействия частиц с дисперсионной средой или благодаря адсорбции стабилизаторов.

3. Энтропийный фактор (термодинамический) проявляется в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы под действием теплового движения.

4. Структурно-механический фактор (кинетический) связан с тем, что на разрушение пленок, образующихся на поверхности частиц и обладающих упругостью и механической прочностью, требуется энергия и время.

5. Гидродинамический фактор (кинетический) заключается в снижении скорости движения частиц при изменении вязкости и плотности дисперсионной среды.

6. Смешанные факторы наиболее характерны для реальных систем; агрегативная устойчивость обеспечивается действием нескольких факторов одновременно.

Каждому фактору устойчивости соответствует специфический метод его нейтрализации. Например, электростатический фактор очень чувствителен к введению электролитов. Действие структурно-механического фактора можно предотвратить с помощью веществ, разжижающих упругие структурированные слои на поверхности частиц, а также механическим, термическим способами и др.

Коагуляция лиофобных дисперсных систем может происходить в результате различных внешних воздействий, например, при механическом воздействии (ультразвука), действии электрического поля, при нагревании или замораживании системы. Коагуляция лиофобных золь может быть вызвана также их сильным разбавлением или концентрированием. Наиболее часто коагуляция дисперсных систем происходит при добавлении электролитов. Различают два типа электролитной коагуляции коллоидных систем: 1) нейтрализационную, происходящую в результате снижения поверхностного потенциала частиц; 2) концентрационную, протекающую вследствие сжатия диффузной части двойного электрического слоя (потенциал поверхности в этом случае не изменяется).

Нейтрализационная электролитная коагуляция характерна для коллоидных систем, содержащих слабо заряженные частицы. Концентрационная коагуляция обычно наблюдается в сильно заряженных дисперсных системах.

Агрегация наступает при введении определенного для данной системы количества электролита, соответствующего порогу коагуляции. Порог быстрой коагуляции S_k определяет количество электролита, необходимое для коагуляции единицы объема коллоидной системы.

В лабораторной работе в качестве объекта исследования выбран черный щелок, полученный после сульфатной варки листовенной древесины. В отработанном черном щелоке содержится сложный комплекс веществ,

переходящих в раствор при разрушении древесины под воздействием варочного щелока. Основным компонентом черного щелока является сульфатный лигнин. Кроме того, в щелоке содержатся продукты разрушения полисахаридов, экстрактивные вещества и продукты их превращения.

Данные дисперсные системы являются лиофобными, гетерогенными с преобладающей долей наночастиц, агрегативно неустойчивых при различных воздействиях (понижение температуры, введение электролитов и др.).

Исследование процесса коагуляции дисперсных частиц органических веществ в щелоке проводится с помощью турбидиметрического метода. Применимость этого метода основывается на сильной зависимости интенсивности светорассеяния от размеров частиц. При коагуляции она повышается, соответственно увеличивается оптическая плотность дисперсной системы. Поскольку при прохождении светового потока через окрашенные системы часть света рассеивается, а часть поглощается, то при изучении коагуляции в таких системах методом турбидиметрии необходимо исключить поглощение света.

Порог быстрой коагуляции находят по пороговому объему электролита V_k (мл), при котором оптическая плотность дисперсии достигает максимального значения, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется. Значение S_k рассчитывают по формуле:

$$S_k = C_{эл} \frac{V_{эл}}{V} \quad (7)$$

где $C_{эл}$ – концентрация введенного электролита, моль/л; V – объем дисперсной системы, мл.

Порядок проведения работы

Приборы и материалы:

- фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М; КФК-3;
- коническая колба 100 мл;
- пробирки емкостью 20 мл;
- бюретки емкостью 25 мл и градуированные пипетки;
- исследуемая дисперсная система.

Ход работы

Для исследования коагуляции дисперсных частиц под воздействием электролитов в 10 пробирок наливают по 10 мл дисперсной системы и электролит (CaCl_2 , AlCl_3) в следующих объемах:

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем электролита, $V_{эл}$, мл	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5

Электролит вводят в каждую пробу за 2 – 4 мин. непосредственно перед измерением оптической плотности.

Измеряют оптическую плотность дисперсной системы в каждой колбе с помощью фотоэлектроколориметра с применением выбранного светофильтра. Полученные данные записывают в табл. 3.

Обработка результатов

Строят график зависимости $D = f(V_{эл})$ (рис. 4) для $CaCl_2$ и $AlCl_3$, по нему находят пороговые объемы электролита V_k , вызывающие быструю коагуляцию и по формуле рассчитывают значения $С_k$.

Таблица 3 – Результаты исследования коагуляции дисперсной системы оптическим методом

Объем электролита $V_{эл}$, мл	Оптическая плотность D	
	Электролит $CaCl_2$	Электролит $AlCl_3$

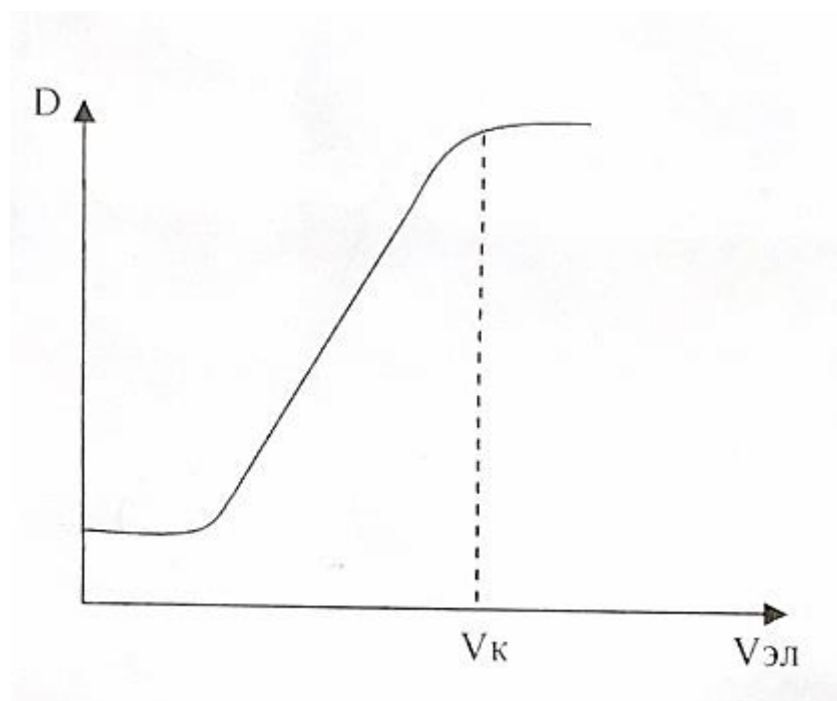


Рис. 4. Зависимость оптической плотности D дисперсной системы от объема электролита-коагулятора $V_{эл}$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Закономерности адсорбции ПАВ целлюлозой

Изотермы адсорбции очищенных катионо-активных ПАВ имеют ступенчатый вид (рис. 5).

Начало образования второго слоя происходит при $C_{кр}$ – критической концентрации мицеллообразования в растворе ПАВ, т. е. при той концентрации, начиная с которой меняется природа раствора: он из гомогенного (ионного или молекулярного) превращается в коллоидный мицеллярный.

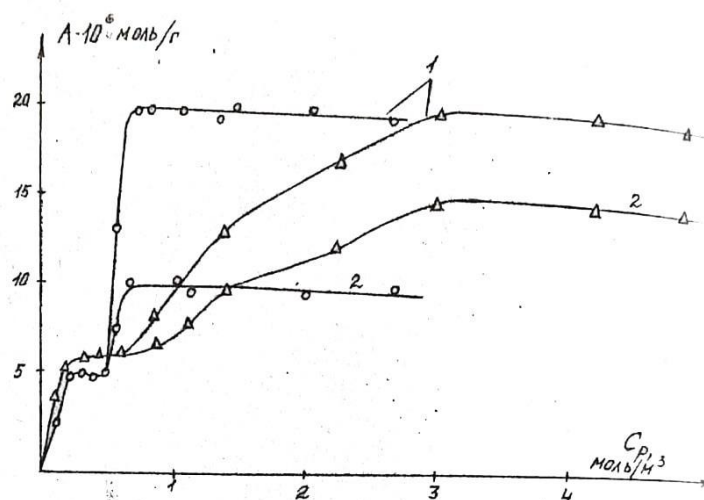


Рис. 5. Изотермы сорбции-десорбции катионактивных ПАВ целлюлозой:
1 – сорбция; 2 – десорбция; 0 – ЦПБ; Δ – ТМОДХ

Ионы ПАВ, сорбированные из гомогенных растворов, прочно удерживаются целлюлозой (I-я ступень десорбции отсутствует). При концентрациях, меньших $C_{кр}$, происходит обменная реакция (табл. 4), подобно обнаруженной при адсорбции ЦПБ на аэросиле. Адсорбированные ионы первого насыщенного слоя являются центрами для последующей адсорбции из мицеллярных растворов. Второй слой ПАВ не столь прочно удерживается целлюлозой. После десорбции в целлюлозе остается 56 % ЦПБ и 80 % ТМОДХ от сорбированного количества ПАВ.

Измерения удельной электропроводности растворов до и после сорбции ПАВ представлены в табл. 4.

Несмотря на адсорбцию ЦПБ целлюлозой и, следовательно, уменьшение его концентрации в растворе, удельная электропроводность последнего растет, что связано с обменом ионов цетилпиридиния на более подвижные ионы H^+ из

двойного электрического слоя целлюлозы, что вполне соответствует данным, полученным ранее.

Таблица 4 – Зависимость удельной электропроводности (κ) раствора от концентрации ЦПБ

Концентрация исходного раствора $\cdot 10^3$ моль/л	$\kappa \cdot 10^7$, Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$	
	Исходного раствора	После адсорбции
0,00	1,2	
0,05	1,3	2,0
0,13	1,9	3,4
0,26	2,3	4,3
0,39	3,9	4,7
0,52	4,8	6,2

Необходимо отметить высокую адсорбционную способность целлюлозы по отношению к катионо-активным ПАВ, что объясняется электростатической природой сил, действующих между положительно заряженными ионами КАВ и отрицательно заряженной в воде (при pH 6 – 7) поверхностью целлюлозы.

В отличие от катионо-активных адсорбция анионо-активных ПАВ очень мала, адсорбируются только ионы; из мицеллярных растворов ПАВ адсорбируются лишь ионы, находящиеся в равновесии с мицеллами. АПАВ полностью десорбируется из целлюлозы (табл. 5).

Таблица 5 – Зависимость адсорбции АПАВ целлюлозой от концентрации ПАВ в растворе

Концентрация ПАВ в исходном растворе, моль/м 3	Удельная адсорбция, $\cdot 10^8$ моль ПАВ/г ц-зы	
	ДДСН	Сульфолон НП-I
0,7	5	2
1,2	5	2
1,8	5	2
2,4	5	-
3,0	4	2
6,0	5	2
9,0	5	-

Различная способность анионо- и катионо-активных ПАВ адсорбироваться целлюлозой указывает на то, что это, прежде всего, зависит от электростатического взаимодействия между сорбентом и ПАВ.

Изотермы адсорбции-десорбции неионогенных ПАВ представлены на рис. 6, имеет место адсорбция как из молекулярных, так и из мицеллярных растворов.

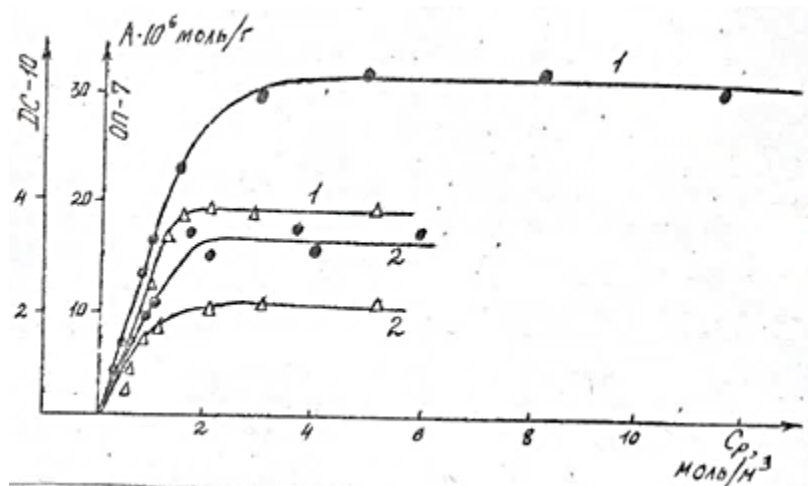


Рис. 6. Изотермы сорбции-десорбции неионогенных ПАВ целлюлозой:
1 – сорбция; 2 – десорбция; ● – препарат ОП-7; Δ – синтанол ДС-10

Последнюю можно объяснить образованием на поверхности «полумицелл» за счет адсорбции молекул на уже сорбированных молекулах мономолекулярного слоя, или, как выявлено в результате ассоциативных взаимодействий, образуется «конденсированный ансамбль» адсорбированных молекул.

Кривые десорбции показывают, что 50 – 60 % адсорбированного ПАВ удерживается целлюлозой, по-видимому, водородными связями.

Влияние адсорбции ПАВ на поверхностную проводимость целлюлозы. Механизм адсорбции ПАВ. Ориентацию молекул ПАВ разных типов к поверхности целлюлозы при адсорбции можно представить, анализируя данные адсорбции-десорбции в совокупности с влиянием ПАВ на поверхностную проводимость волокна.

При соприкосновении с водой при рН 6 – 7 поверхность целлюлозы приобретает отрицательный заряд. Основную роль в образовании двойного электрического слоя (ДЭС) и отрицательного заряда поверхности целлюлозы играют карбоксильные группы, определенный вклад вносят и гидроксильные. Количественной характеристикой диффузной части ДЭС является величина удельной поверхностной проводимости (α_s) – проводимости объема дисперсионной среды, прилежащей к единице поверхности дисперсной фазы и полностью включающей в себя диффузную часть ДЭС. α_s определялась по методу, предложенному С. С. Духиным. Вклад α_s в общую величину дипольного момента дисперсной частицы оценивается безразмерной величиной Rel .

$$Rel = \frac{\alpha_s}{k \cdot a}, \quad (8)$$

где, k – удельная электропроводность дисперсионной среды, См/М; a – средневесовой радиус целлюлозных волокон (определен на основании частотной характеристики распределения волокон по диаметру и составил $15 \text{ мкм} \pm 4 \text{ мкм}$).

Rel характеризует величину подвижного заряда, отнесенного к единице площади поверхности, включающей в себя объем дисперсной частицы. Было

показано, что объемная проводимость целлюлозных волокон пренебрежимо мала, и суспензию целлюлозы можно рассматривать как взвесь иглообразных диэлектрических частиц, электропроводность которых определяется поверхностной проводимостью. Согласно С. С. Духину, для таких систем зависимость электропроводности ($\bar{k}$) разбавленной суспензии от объемной доли дисперсной фазы (p) описывается выражением:

$$\frac{\bar{k}}{k} = 1 + p \left[-\frac{5}{3} + \frac{2}{3} Rel \left(1 + \left(\frac{2}{1+2Rel} \right) \right) \right] \quad (9)$$

Величина Rel определяется тангенсом угла наклона « ϕ » прямой зависимости относительной проводимости суспензии целлюлозы ($\frac{\bar{k}}{k}$) от объемной доли (p) дисперсной фазы (рис. 7).

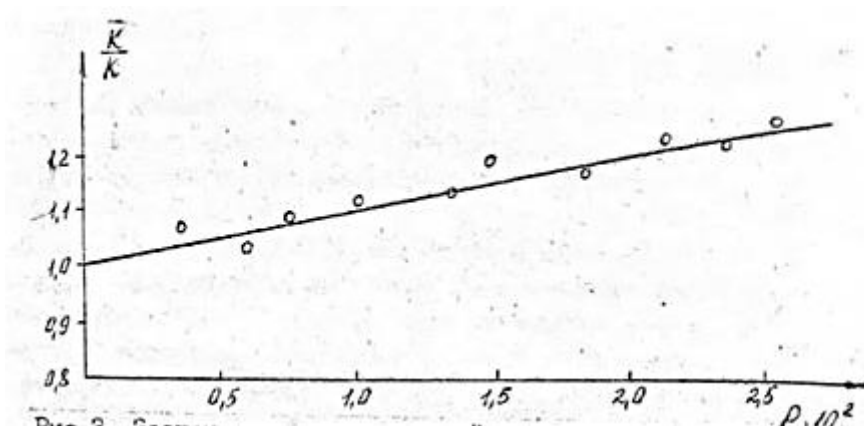


Рис. 7. Зависимость относительной проводимости суспензии целлюлозы ($\frac{\bar{k}}{k}$) от объемной доли (p) дисперсной фазы

Сопротивление суспензии с различной концентрацией волокна (от 2 до 20 г/л) и сопротивление отфильтрованной через стеклянный фильтр № 2 дисперсионной среды измеряли с помощью моста универсального Е 7-4.

В табл. 6 представлены результаты измерения поверхностной проводимости целлюлозы, обработанной различными ПАВ. Приведенные данные в совокупности с результатами изучения адсорбции-десорбции позволяют представить следующую ориентацию молекул ПАВ на сорбенте. После сорбции ПАВ происходят изменения целлюлозы. При адсорбции ЦПВ α_s сначала резко падает со 130 для исходной целлюлозы до $8 \text{ Ом}^{-1} \cdot 10^4$ при концентрации $0,13 \cdot 10^{-3}$ моль/л, когда адсорбируется монослой путем обмена катионов ПАВ с ионами H^+ из ДЭС целлюлозы.

Таблица 6 – Изменение поверхностной проводимости целлюлозы в результате адсорбции ПАВ

Наименование ПАВ	Концентрация исходного раствора ПАВ, $\cdot 10^3$ моль/л	κ	Rel	$\kappa_s \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}$
Исходная целлюлоза	-	8,22	6,67	130
	0,10	9,04	7,28	119
Препарат ОП-7	0,19	4,60	3,95	53
	0,58	5,52	4,64	70
	0,97	3,73	3,34	55
ЦПБ	0,03	1,19	1,39	47
	0,13	-0,49	0,13	8
	0,26	-0,40	0,20	19
	0,39	-0,29	0,28	36
	0,52	-0,10	0,42	64
	0,78	-0,13	0,40	75
Сульфонол НП-I	0,28	0,92	1,19	172
	0,70	1,74	1,80	425
ДДСН	0,69	0,014	0,51	152
	1,74	0,019	0,51	228
	3,41	0,006	0,50	531

При этом положительно заряженные катионы цетилпиридиния ориентированы своими полярными группами к противоположно заряженной поверхности адсорбента, а углеводородные радикалы первого слоя обращены к каждой фазе. Как указывалось, первый слой адсорбируется необратимо; с дальнейшим ростом концентрации ПАВ происходит адсорбция второго слоя, что сопровождается увеличением κ_s целлюлозы. Последнее связано с перезарядкой поверхности и дальнейшим накоплением катионов цетилпиридиния, обращенных во втором слое катионом в сторону раствора. Это вполне подтверждается работой, в которой отмечается изменение знака электрокинетического потенциала при обработке целлюлозы катионо-активными ПАВ, связанного с перезарядкой поверхности волокна. Таким образом, во втором адсорбционном слое углеводородный радикал катиона ЦПБ обращен к подобному первого слоя, а полярная группа – к раствору.

При адсорбции анионо-активных веществ κ_s целлюлозы значительно повышается по сравнению с исходным необработанным ПАВ образцом, что возможно в случае обогащения поверхности волокна отрицательно заряженными ионами этих ПАВ, т. е. они ориентируются полярными отрицательно заряженными группами в основном к раствору. Их ориентация, естественно, противоположна направленности ионов катионо-активного вещества к волокну в первом адсорбционном слое. Сравнение с κ_s при адсорбции

других типов ПАВ показывает также, что именно при накоплении анионо-активных веществ на поверхности особенно значительно увеличение поверхностной проводимости целлюлозы (в 3 – 4 раза), что приводит к большой гидрофилизации поверхности. Это в свою очередь способствует облегчению диффузии всех реагентов и смолы. Таким образом, наиболее активно гидрофилизуют поверхность волокна анионо-активные ПАВ.

Молекулы неионогенного ПАВ ОП-7, сорбируясь, экранируют отрицательный заряд целлюлозы, κ с уменьшается более чем в 2 раза при концентрации $0,19 \cdot 10^{-3}$ моль/л – концентрации мицеллообразования. Далее при адсорбции из мицеллярных растворов κ с изменяется незначительно. Гидрофобная часть молекул ОП-7 экранирует заряд целлюлозы.

Предполагаемое строение адсорбционных слоев различных ПАВ согласуется с представлениями об ориентации этих веществ на гидрофильной поверхности.

Оценка поверхности, занимаемой адсорбированными ПАВ

Оценка поверхности целлюлозы, занятой различными ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, позволяет судить о способности их проникнуть в капиллярную структуру целлюлозного волокна.

Принимая ориентацию ПАВ относительно поверхности адсорбента, изложенную выше, и допуская вертикальное к волокну расположение молекул в насыщенном адсорбционном слое, а также модели молекул ПАВ Стюарта-Бриггса (рис. 8), построенных с учетом межатомных расстояний и валентных углов, можно оценить минимальную площадь (S_0), занимаемую одной молекулой вещества. Зная S_0 , можно оценить удельную поверхность целлюлозы S м²/г, занятую ПАВ (табл. 7):

$$S = S_0 A_{\infty} N, \quad (10)$$

где A_{∞} – предельное значение адсорбции ПАВ в насыщенном слое, моль ПАВ/г целлюлозы; N – число Авогадро.

Минимальная площадь, занятая сорбированными ПАВ, колеблется в пределах 0,3 – 3,4 м²/г.

Удельная поверхность, занятая ПАВ, составит лишь незначительную часть удельной поверхности целлюлозы в набухшем в воде состоянии, которая равна 100 – 200 м²/г. При этом надо иметь в виду, что внешняя поверхность целлюлозы в сухом состоянии, определенная по сорбции паров азота, колеблется от 0,2 до 1,7 м²/г. То есть все исследованные ПАВ не проникают в субмикроскопическую структуру целлюлозы с развитой поверхностью, а занимают лишь сотую ее часть и меньше, что соответствует внешней доступной для них поверхности.

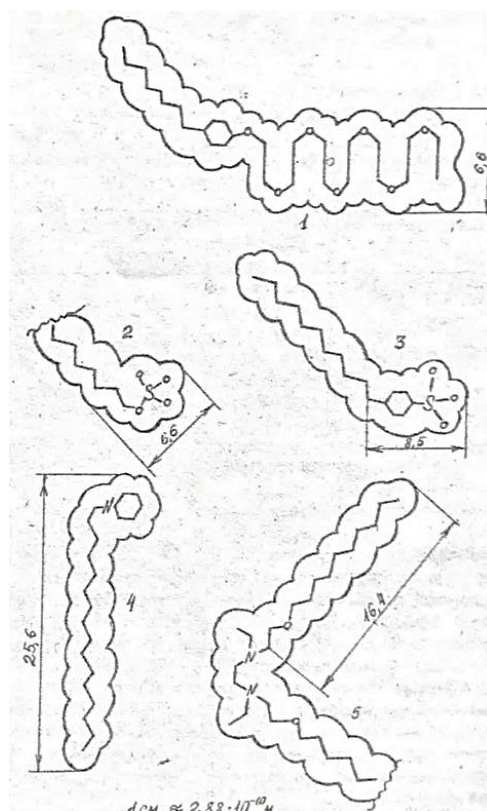


Рис. 8. Модели ПАВ: 1 – препарат ОП-7; 2 – додецилсульфат натрия; 3 – сульфенол НП-I; 4 – цитилпиридиний бромид; 5 – ТМДОхлорид

Таблица 7 – Удельная поверхность целлюлозы, занятая различными ПАВ в насыщенном адсорбционном слое

Наименование ПАВ	$A \cdot 10^6$, моль/г	$S_0 \cdot 10^{20}$, м ² /моль	S , м ² /г
Препарат ОП-7	10,1**	54,4	3,4
Синтанол ДС-10	2,2**	55,3	0,3
ЦПБ	5,2	33,4	1,0
ТМОДХ	6,0	61,3	2,7
Сульфенол НП-I	0,02	33,6	0,3
ДДСН	0,05	33,6	1,1

** Предельные значения адсорбции НПАВ из молекулярных растворов (при ККМ).

Если сопоставить размер капилляров набухшей древесины $(40 - 60) \cdot 10^{-10}$ м и целлюлозы $(82 - 125) \cdot 10^{-10}$ м с размером молекул $(8,8 - 25,6) \cdot 10^{-10}$ м и мицелл ПАВ $(210 - 270) \cdot 10^{-10}$ м и более, то очевидно, что мицеллы в силу стерических препятствий не могут проникнуть в капилляры, для молекул и ионов ПАВ таковые препятствия гораздо меньше, однако, даже самые компактные молекулы сульфенола НП-I не проникают в субмикроскопическую структуру и адсорбируются лишь на внешней поверхности целлюлозы. Это связано с электростатическим отталкиванием анионов ПАВ от отрицательно заряженной поверхности волокон, причем с накоплением анионов на поверхности раздела целлюлоза-раствор увеличивается ее отрицательный заряд за счет ориентации

полярных групп вглубь водной фазы, что делает невозможным дальнейшую адсорбцию мицелл.

Катионо-активные ПАВ, наоборот, интенсивно взаимодействуют с доступной внешней поверхностью, вступая в обмен с ионами H^+ ДЭС целлюлозы, они как бы «схватываются» уже внешней поверхностью.

Интересно, что при различном специфическом характере адсорбции катионо- и анионо-активных ПАВ, поверхность, занятая ими при этом, практически одинакова. Это возможно только в случае адсорбции их на внешней поверхности целлюлозы.

Адсорбция ПАВ целлюлозой может быть использована как метод оценки ее внешней удельной поверхности в набухшем состоянии. Она составила $0,3 - 10,9 \text{ м}^2$ на грамм целлюлозы.

Трудность проникновения с поверхности целлюлозы во внутреннюю структуру молекул красителей, близких по природе и размеру молекулам ПАВ, отмечал еще Бартунек. Ионы и молекулы ПАВ образуют мономолекулярный насыщенный слой, на котором возможна последующая полимолекулярная адсорбция из мицеллярных растворов только катионо-активных и неионогенных веществ.

Адсорбированные ионы анионо-активных ПАВ полностью способны к десорбции, что связано со слабым дисперсионным взаимодействием гидрофобных радикалов этих ПАВ с молекулами поверхностного слоя адсорбента. Катионо-активные ПАВ десорбируются лишь частично – это ионы второго слоя, также связанные дисперсионными силами с молекулами первого адсорбционного слоя. Первый слой ионов КАВ необратимо удерживается целлюлозой из-за ионообменной адсорбции. Неионогенные ПАВ по способности к десорбции занимают промежуточное положение – часть молекул удерживается целлюлозой при десорбции, по-видимому, за счет возникновения водородных связей между оксиэтилированными группами ПАВ и гидроксильными группами целлюлозы.

Все указанные различия в адсорбции и десорбции различных типов ПАВ не могут не сказываться при выборе их для обессмоливания. Чем больше адсорбируется ПАВ целлюлозой и менее способен к десорбции (а это КАВ), тем больше потребуется его расход; кроме того, необратимая адсорбция первого слоя может привести к закупорке капилляров. Последнее опасно, так как может создать стерические препятствия для «транспорта» всех реагентов и для обессмоливания. Идеально было бы, если ПАВ лиофилизировало поверхность волокна, тем самым обеспечив диффузию реагентов и выход смолы, а затем десорбировалось, удалилось, выполняя важнейшие функции – растворение и стабилизацию смолы в жидкой фазе. При этом меньше была бы и опасность пенообразования при химической переработке целлюлозы. Этим свойствам более всего соответствует анионо-активные вещества.

Очевидно, что при использовании ПАВ для повышения реакционной способности целлюлозы надо ориентироваться наоборот на вещества, лучше удерживаемые поверхностью волокна, а это катионо-активные ПАВ.

Адсорбция неочищенных ПАВ технической целлюлозой

В табл. 8 представлены данные адсорбции неочищенных ПАВ целлюлозой, где первые два вещества – катионо-активные, вторые – неионогенные.

Таблица 8 – Зависимость адсорбции ПАВ от концентрации растворов

Наименование ПАВ	Концентрация исходного раствора, %	Адсорбция·10 ³ , г/г	Количество ПАВ, оставшееся в целлюлозе после десорбции, г/г
Алкамон ДС	0,01	1,0	1,0
	0,05	11,0	
	0,10	12,0	
	0,15	13,0	
	0,20	14,0	
Выравниватель А	0,01	1,0	13,0
	0,03	2,7	14,0
	0,05	4,3	0,8
	0,10	2,8	2,5
	0,15	2,4	4,0
			2,6
Превоцелл ОГ-100	0,001	0,1	2,4
	0,005	1,3	
	0,010	1,8	0,1
	0,050	1,3	1,1
	0,100	1,5	1,3
			1,1
Синтамид-5	0,01	0,5	1,1
	0,05	2,3	
	0,10	4,0	0,3
	0,20	5,0	1,8
	0,30	5,0	3,2
			4,0
Сульфол НП-I	0,015	0,4	4,0
	0,025	0,5	
	0,05	0,5	Не обнаружено
	0,10	0,0	
ДДСН	0,015	1,4	Не обнаружено
	0,025	1,6	
	0,050		
	0,100	0,0	
	0,150	0,0	

Так же как и в случае адсорбции на очищенных объектах, больше других адсорбируются катионо-активные ПАВ, десорбция их практически отсутствует; наоборот, анионо-активные ПАВ менее всего адсорбируются и хорошо десорбируются, практически полностью, т. е. характер взаимодействия ионогенных ПАВ с целлюлозой сохраняется тот же и описан в предыдущем

разделе. Неионогенные ПАВ по величине адсорбции занимают промежуточное положение, десорбция составляет 10 – 30 % от адсорбированного ПАВ.

В отличие от адсорбции очищенных образцов здесь имеет место для всех типов ПАВ только адсорбция ионов или молекул, с появлением мицелл она уменьшается. Максимум на изотерме адсорбции объясняется появлением развитой мицеллярной поверхности после $C_{кр}$ и, следовательно, преобладанием уменьшения молярной свободной энергии за счет мицеллообразования над уменьшением молярной свободной энергии за счет адсорбции. Это приводит к десорбции, ПАВ «покидает» целлюлозу и адсорбируется мицеллами в растворе.

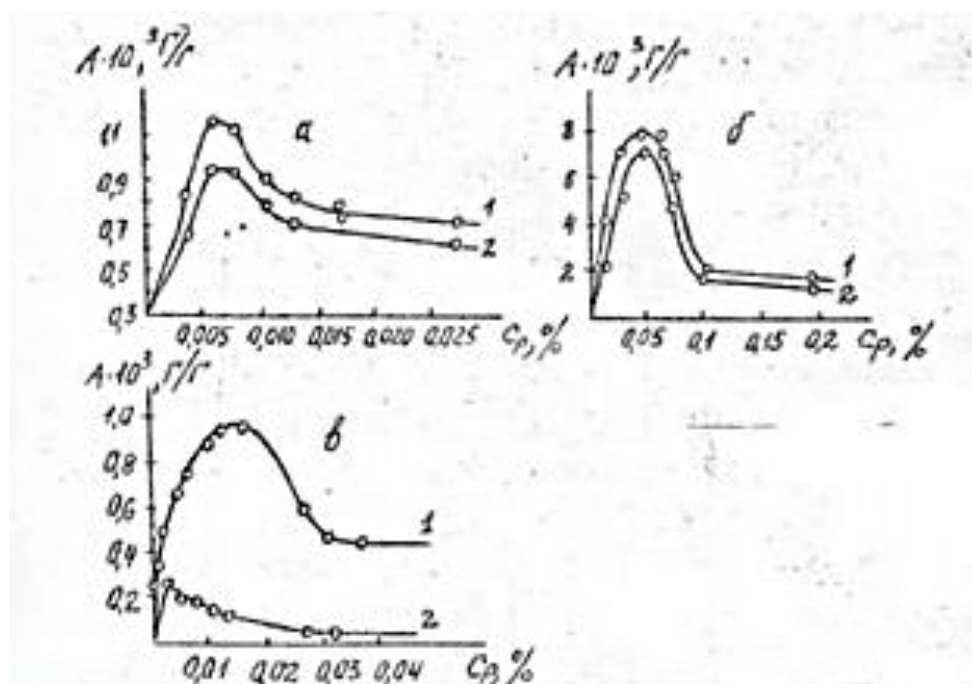


Рис. 9. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) ПАВ целлюлозой:
а – бероцелл; б – выравниватель А; в – сульфонат

Поскольку для растворения смолы, как выяснено, эффективнее использовать концентрированные мицеллярные растворы, в которых доля гомогенно растворенных ПАВ незначительна, то и адсорбция их будет невелика.

Влияние добавок ПАВ на повышение реакционной способности целлюлозы к вискозообразованию

Влияние ПАВ на реакционную способность сульфатной целлюлозы к вискозообразованию было опробовано непосредственно при переработке целлюлозы на опытной вискозной установке Красногородского экспериментального целлюлозно-бумажного завода. Расход ПАВ соответствовал количеству добавляемого вещества на Байкальском целлюлозном заводе и составил 2 кг ПАВ на тонну целлюлозы. Режим работы установки был приближен к промышленным условиям получения вискозы. Сульфидирование проводилось при расходе сероуглерода 40 %. Характеристика полученной щелочной целлюлозы и вискозных растворов представлены в табл. 9.

Таблица 9 – Характеристика щелочной целлюлозы и вискозных растворов

Целлюлоза, обработан- ная ПАВ	Насыпной вес щелочной целлюлозы, г/л	Показатели вискозы			
		Интервал времени от начала реакции сульфидирова- ния до появления вторичного вакуума, мин	Продолжительность фильтрации через фильтры опытной установки, мин		Продолжитель- ность истечения 50 мл вискозного раствора из фильтрационного прибора, мин
			I фильтр	II фильтр	
Исходная целлюлоза	154	130	15	31	5,7
Препарат ОС-20	133	110	11	19	2,9
Проксанол ЦЛ-3	131	95	10	15	2,5
Плюроник - 64	127	90	8	15	2,2
Бюроль- виско-32	125	80	5	10	3,2
Алкамон ДС	121	105	10	15	2,7
Сульфонат	132	130	12	34	8,5
Сульфонат + 0,002 моль/с CaCl ₂	120	105	10	18	2,6

Под воздействием всех изученных ПАВ уменьшается насыпная масса щелочной целлюлозы. Чем меньше насыпная масса, то есть лучше измельчена щелочная целлюлоза, тем больше ее реакционная поверхность. Наибольшая эффективность достигнута при использовании импортных ПАВ и отечественных алкамона ДС и сульфоната с добавкой электролита. Показатели вискозы,

представленные в табл. 9, характеризуют скорость процесса сульфидирования и скорость фильтрации вискозы через фильтрационную установку. По всем рассмотренным показателям интенсивнее всего взаимодействуют неионогенные импортные ПАВ, почти не уступают им отечественные неионогенные проксанол ЦЛ-3 и катионный алкамон ДС. Сульфонат не способствует повышению реакционной способности целлюлозы к вискозообразованию. Однако при введении хлористого кальция значительно улучшаются все показатели, что полностью согласуется с данными по растворимости целлюлозы, обработанной ПАВ в кадоксене (табл. 10).

Таблица 10 – Реакционная способность целлюлозы, обработанной различными ПАВ

Название ПАВ	Концентрация ПАВ	Количество растворенной в кадоксене целлюлозы (%) за 2 ч	Время полного растворения целлюлозы в кадоксене, ч
Исходная целлюлоза	0	46	17
Препарат ОП-7	0,004	67	17
	0,010	100	2
	0,060	87	4
Синтамид 5	0,005	43	5
	0,010	100	2
	0,050	100	2
Препарат ОС-20	0,002	70	5
Проксанол ПЛ-3	0,020	54	17
	0,050	78	5
	0,20	100	2
Плюроник-64	0,004	46	17
	0,10	86	3
	0,030	86	3
	0,10	100	1
	0,50	100	2
Бероль-виско-32	0,001	43	17
	0,007	100	1,5
	0,010	100	1,5
	0,020	100	2
	0,040	86	3
Алкамон ДС	0,01	62	6
	0,10	80	5

Название ПАВ	Концентрация ПАВ	Количество растворенной в кадоксене целлюлозы (%) за 2 ч	Время полного растворения целлюлозы в кадоксене, ч
Выравниватель А	0,005	90	3
	0,01	100	2
	0,10	60	6
Сульфонол НП-I	0,08	66	17
	0,10	76	17
Сульфонат	0,01	46	17
+0,04 моль/л Na ₂ SO ₄	0,01	48	6
+0,002 моль/л CaCl ₂	0,01	66	6
+0,003 моль/л CaCl ₂	0,01	70	6

Рациональный подбор ПАВ для повышения реакционной способности целлюлозы к вискозообразованию можно осуществлять в лабораторных условиях без проведения трудоемкой и длительной опытно-промышленной переработки. Этот выход сделан на основании тщательного анализа влияния коллоидно-химических свойств различных типов ПАВ на растворимость и скорость растворения целлюлозы в кадоксене, которые характеризуют реакционную способность целлюлозы. Наиболее важными физико-химическими характеристиками ПАВ для получения растворимости целлюлозы в кадоксене являются ККМ и адсорбция ПАВ целлюлозой; ККМ соответствует оптимальной концентрации ПАВ, а чем выше величина адсорбции, тем эффективнее действие ПАВ на повышение реакционной способности целлюлозы к вискозообразованию. Данные по растворимости целлюлозы в кадоксене коррелируют с фильтруемостью вязких растворов, поэтому ККМ, адсорбируемость ПАВ и время растворения обработанного им образца в кадоксене являются критериями, обуславливающими выбор ПАВ для указанной цели.

Определение адсорбции-десорбции ПАВ целлюлозой

Адсорбция ПАВ изучается рефрактометрическим методом (с использованием интерферометра ИТР-2 по изменению концентрации растворов до и после адсорбции), позволившим определить адсорбцию всех ПАВ (при 293 К). Навеска целлюлозы (2 г) предварительно набухает в 50 мл воды в течение суток. Набухшая целлюлоза обрабатывается 50 мл раствора ПАВ в течение времени, необходимого для достижения адсорбционного равновесия. (Прим.: предварительное набухание необходимо для раскрытия всех пор и капилляров целлюлозы. Время достижения адсорбционного равновесия для всех исследуемых ПАВ составило 24 часа).

Затем целлюлоза отделяется от раствора на фильтре Шотта № 2, избыток воды удаляется до массы целлюлозы 6 г, затем она высушивается на воздухе для последующих опытов по десорбции. Фильтрат используется для определения равновесной концентрации ПАВ по калибровочным кривым. Величина удельной адсорбции A рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{(C_n - C_p)V}{m}, \text{ моль ПАВ/г целлюлозы,} \quad (11)$$

где C_n и C_p – начальная и равновесная концентрация ПАВ в растворе, моль/м³; V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, м³; m – навеска адсорбента, г.

Для изучения десорбции воздушно-сухие образцы целлюлозы заливаются 100 мл воды. Количество ПАВ в воде, оставшееся в волокне после десорбции D определяется по формуле:

$$D = A - D^1 \quad (12)$$

где D^1 – количество десорбированного ПАВ в воде, отнесенное к массе образца целлюлозы.

$$D^1 = \frac{C^1V^1 - C^2V^2}{m}, \text{ моль ПАВ/г целлюлозы,} \quad (13)$$

где C_1 и C_2 – равновесные концентрации ПАВ в растворе после десорбции и адсорбции, моль/м³; V_1 – объем раствора, в который происходит десорбция, м³; V_2 – объем раствора, оставшийся в образце целлюлозы после его отжима ($4 \cdot 10^{-6}$ м³).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ЩЕЛОКОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Определение массовой доли общей щелочи

Приборы и материалы:

- дистиллированная вода;
- 0,1 н соляная кислота;
- рН-метр;
- мерная колба 100 см³;
- стакан 250 см³;
- бюретка.

Ход работы

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ щелока и доводят объем до метки. 20 см³ разбавленного щелока пипеткой переносят в стакан вместимостью 250 см³, содержащий 150 см³ воды, погружают в стакан электроды и титруют кондуктометрически. Полученные данные наносят на график, по

которому определяют количество 0,1 н соляной кислоты, соответствующее конечной точке титрования. Проводят не менее двух параллельных определений.

Обработка результатов анализа

Массовую долю общей щелочи в % Na_2O рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 0,0031 \cdot b \cdot 100}{V \cdot p \cdot b_1}, \quad (14)$$

где X – массовая доля общей щелочи, %; a – количество 0,1 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см^3 ; 0,0031 – количество оксида натрия, соответствующее 1 см^3 0,1 н раствора соляной кислоты, г; b – объем исходного раствора, см^3 ; b_1 – объем исходного раствора, взятого для анализа, см^3 ; V – объем исходного щелока, взятого на анализ, см^3 ; p – плотность исходного щелока, г/см^3 .

Определение массовой доли сухих веществ

Приборы и материалы:

- фильтровальная бумага;
- черный сульфатный щелок;
- вакуумный насос;
- сушильный шкаф;
- аналитические весы;
- эксикатор;
- ножницы;
- пипетка;
- бюкс.

Ход работы

Из фильтровальной бумаги вырезают прямоугольный лист размером 50×100 мм, помещают его в бюкс и подсушивают в сушильном шкафу до постоянной массы, затем охлаждают и взвешивают. На лист медленно из пипетки наносят 1 см^3 черного сульфатного щелока, равномерно распределяя его по всей поверхности. Лист фильтровальной бумаги со щелоком сушат в бюксе в сушильном шкафу до постоянной массы, затем охлаждают и взвешивают.

Обработка результатов анализа

Массовую долю сухих веществ черного щелока рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(A-B) \cdot 1000}{p \cdot V}, \quad (15)$$

где X – массовая доля сухих веществ, %; A – масса бумаги с остатком сухих веществ щелока в бюксе, г; B – масса бумаги в бюксе, г; p – плотность черного щелока, взятого на анализ, г/см^3 ; V – объем черного щелока, взятого на анализ, см^3 .

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Определение общей щелочи в сульфатном мыле

Приборы и материалы:

- навеска мыла;
- дистиллированная вода;
- раствор серной кислоты;
- раствор щелочи;
- индикатор фенолфталеин;
- колба 200 мл.

Ход работы

Навеску мыла 10 г с точностью до 0,001 г в колбе растворяют при взбалтывании в 100 см³ теплой дистиллированной воды (60 °С). После растворения мыла и охлаждения до комнатной температуры в колбу с мыльным раствором добавляют 50 см³ раствора серной кислоты концентрацией 0,25 моль/дм³. Выделенное талловое масло – сырец и примеси отфильтровывают, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Фильтрат и промывные воды соединяют вместе и титруют раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина до появления розовой окраски.

Обработка результатов анализа

Содержание общей щелочи вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(50-a) \cdot A}{m}, \% \quad (16)$$

где a – объем раствора щелочи (0,5 моль/дм³), израсходованного на титровании, см³; 50 – объем раствора серной кислоты, см³; A – масса гидроксида щелочного металла, содержащегося в 1 см³ точно 0,5 моль/дм³ спиртового раствора щелочи (для NaOH $A = 19,998$, для KOH $A = 28,053$); m – масса навески сырого сульфатного мыла, г.

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,5 % абс.

Определение массовой доли суммы жирных, смоляных кислот и нейтральных веществ

Приборы и материалы:

- серная кислота (водный раствор с массовой долей кислоты 20 %);
- этиловый эфир очищенный или медицинский;
- дистиллированная вода;
- индикатор метиловый оранжевый;
- стакан, цилиндры, коническая колба;
- делительная воронка;
- водяная баня;
- холодильник;
- эксикатор.

Ход работы

2 г сырого таллового масла взвешивают в стакане (результат записывают с точностью до четвертого десятичного знака) и растворяют в 100 см³ этилового эфира. Полученный раствор количественно переносят в делительную воронку, добавляют 1 см³ раствора серной кислоты, 50 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

После отстаивания водный слой отделяют от эфирного и два – три раза экстрагируют этиловым эфиром (по 50 см³). Эфирный раствор промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу, осторожно сливают во взвешенную коническую колбу, соединяют колбу с холодильником, отгоняют эфир на водяной бане и остаток сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 – 110 °С.

Перед каждым взвешиванием колбу охлаждают в эксикаторе до 20±5 °С.

Обработка результатов анализа

Массовую долю суммы жирных, смоляных кислот и нейтральных веществ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \% \quad (17)$$

где m_1 – масса остатка после высушивания, г; m – масса навески анализируемого продукта, г.

За результат анализа принимается среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности 0,95 не должно превышать 0,5 %.

Определение неомыляемых веществ

Под неомыляемыми веществами подразумеваются вещества, которые не реагируют с едкими щелочами в условиях, при которых производится омыление, и извлекаются петролейным или серным эфиром из омыленного жира. Неомыляемые вещества не растворимы в воде.

К группе неомыляемых веществ относятся стерины, высокомолекулярные спирты, углеводы, некоторые красящие вещества, а также другие специфические сопутствующие вещества.

Приборы и материалы:

- гидроксид калия (спиртовой раствор концентрацией 1 моль/дм³ и водный раствор с массовой долей 3 – 5 %);
- петролейный эфир;
- этиловый спирт технический;
- фенолфталеин;
- ацетон;
- дистиллированная вода;
- стеклянные шарики или кусочки пемзы;
- холодильник;
- водяная баня;
- конические колбы;
- делительные воронки;
- цилиндры.

Ход работы

Пробу испытуемого масла хорошо перемешивают и перед проведением испытания фильтруют.

В колбу для омыления отвешивают около 5 г масла или жирных кислот с точностью до 0,0005 г и приливают 50 см³ спиртового раствора гидроксида калия концентрации 1 моль/дм³ и добавляют несколько стеклянных шариков или кусочков пемзы, препятствующих бурному кипению. Колбу соединяют с обратным холодильником, ставят в кипящую водяную баню и кипятят в течение 1 ч, периодически встряхивая. После этого прибавляют 50 см³ воды и, если при этом жидкость мутнеет, проводят повторное кипячение.

Содержимое колбы охлаждают, количественно переносят в делительную воронку и ополаскивают колбу несколько раз петролейным эфиром (общий объем 50 см³).

Все промывные порции петролейного эфира переносят в ту же делительную воронку, сильно встряхивают ее в течение 1 мин., чтобы петролейный эфир тщательно смешался с раствором мыла. Смесь оставляют стоять до полного разделения ее на два слоя.

Мыльный раствор (нижний слой) сливают в другую делительную воронку, встряхивают с новой порцией (50 см³) петролейного эфира, дают отстояться, отделяют и экстрагируют мыльный раствор еще раз 50 см³ петролейного эфира. Для того чтобы избежать образования эмульсий, добавляют небольшое

количество спирта или хлористого натрия или 2 – 3 капли 3 – 5%-го раствора КОН.

Соединенные в первой делительной воронке эфирные вытяжки сначала промывают не менее 3 раз порциями по 25 см³ 50 %-м спиртом до тех пор, пока фенолфталеин не перестанет давать красного окрашивания промывной жидкости (предварительно разбавленной двойным – тройным объемом воды).

Промытую эфирную вытяжку количественно переносят в предварительно высушенную и взвешенную (с точностью до четвертого десятичного знака) колбу. Воронку промывают 15 см³ петролейного эфира, который соединяют с экстрактом. Петролейный эфир отгоняют на водяной бане, колбу охлаждают и к полученному остатку добавляют 5 см³ ацетона, который затем отгоняют на водяной бане.

Колбу с остатком неомыляемых веществ сушат в течении 1 ч в сушильном шкафу при 103±2 °С. При этом колба должна быть расположена почти горизонтально. Затем ее охлаждают в эксикаторе и взвешивают (с точностью до четвертого десятичного знака).

Высушивание повторяют (длительность повторной сушки 15 мин.) до тех пор, пока разница между результатами последних взвешиваний будет меньше 0,0015 г.

Затем остаток растворяют в 4 см³ этилового спирта, добавляют 20 см³ этилового спирта (нейтрализованного до слабо-розовой окраски по фенолфталеину) и титруют из бюретки спиртовым раствором гидроокиси калия концентрации 0,1 моль/дм³ до слабо-розовой окраски. Определяют массу свободных жирных кислот в пересчете на олеиновую кислоту и вносят соответствующую поправку в найденную массу высушенного остатка.

Параллельно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с теми же количествами реактивов без добавления анализируемого продукта. Контрольный опыт проводят для каждой новой партии реактивов.

Обработка результатов анализа

Массовую долю неомыляемых веществ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2 - m_3) \cdot 100}{m}, \% \quad (18)$$

где m – масса навески, г; m_1 – масса остатка после высушивания, г; m_2 – масса остатка, полученного в результате контрольного опыта, г; m_3 – масса свободных жирных кислот в пересчете на олеиновую кислоту, найденная по формуле:

$$m_3 = 0,028 \cdot V, \quad (19)$$

где 0,028 – масса олеиновой кислоты, соответствующая 1 см³ раствора гидроксида калия концентрации точно 0,1 моль/дм³, г; V – объем раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование остатка неомыляемых веществ, см³.

Конечный результат выражается как среднее арифметическое двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает 0,4 %. Абсолютное допускаемое расхождение при межлабораторном контроле не должно превышать 1,3 % при доверительной вероятности 0,95.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Когановский, А. М., Клименко, Н. А. Физико-химические основы извлечения ПАВ из водных растворов и сточных вод [Текст] / А. М. Когановский, Н. А. Клименко. – Киев: Наукова Думка. 1978. – 175 с.
2. Крючкова, Г. К., Шпензер, Н. П., Талмуд, С. Л. Изучение адсорбции некоторых ПАВ сульфатной целлюлозой [Текст] / Г. К. Крючкова, Н. П. Шпензер, С. Л. Талмуд // ЖПХ, 1975. – С. 58, 390–393.
3. Носков, Б. А., Кочурова, Н. Н. Кинетика адсорбции спиртов на границе жидкость-газ [Текст] / Б. А. Носков, Н. Н. Кочурова // Кол. ж., 1979. – № 5. – С. 804–807.
4. Духин, С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем [Текст] / С. С. Духин. – Киев: Наукова Думка, 1975. – 245 с.
5. Дробосюк, В. М., Талмуд, С. Л. К оценке электроповерхностных свойств небеленой сульфитной целлюлозы [Текст] / В. М. Дробосюк, С. Л. Талмуд // Химия и технология целлюлозы: Межвуз. сб. научн. тр. / Л., 1977. – Вып. 4. – С. 24–27.
6. Петров, Н. Л., Позин, М. С., Юрьев, В. И. Изменение электрокинетических и кондуктометрических свойств вискозной сульфитной целлюлозы в зависимости от концентрации водных растворов ПАВ [Текст] / Н. Л. Петров, М. С. Позин, В. И. Юрьев // Химия и технология бумаги: Межвуз. сб. научн. тр. / Л., 1977. – Вып. 5. – С. 65.
7. Абрамзон, А. А., Головина, Н. Л., Зайченко, Л. П. Влияние ПАВ на краевой угол [Текст] / А. А. Абрамзон, Н. Л. Головина, Л. П. Зайченко // Колл. ж., 1978. – № 2. – С. 311–315.
8. Мищенко, К. П., Талмуд, С. Л., Якимова, В. И. О взаимодействии целлюлозы с жидкостями [Текст] / К. П. Мищенко, С. Л. Талмуд, В. И. Якимова // ВМС, 1959. – № 5. – С. 663.
9. Кейси, Д. П. Производство полуфабрикатов и бумаги [Текст] / Д. П. Кейси – М.: Гослесбумиздат, 1958. – Т. I. – 22 с.
10. Клименко, Н. А. Роль ассоциированных взаимодействий в формировании различных структур адсорбционных слоев в системах водный раствор ПАВ–твердый сорбент [Текст] / Н. А. Клименко // Успехи коллоидной химии. – Л.: Химия, 1991. – С. 156–178.
11. Щукин, Е. Д., Перцов, А. В., Амелина, Е. А. Коллоидная химия [Текст]: учеб. для студентов вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 444 с.
12. Нейман, Р. Э. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ) [Текст]: учеб. пособие для вузов / Р. Э. Нейман. – М., «Высшая школа», 1971. – 176 с.