РЕФЕРАТ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ

Москва, 2009

## Введение

Целлюлоза, как и другие полимеры, представляет собой смесь полимергомологов с различной длиной макромолекул, т.е. неоднородна по молекулярной массе. Неоднородность целлюлозы по молекулярной массе, как и ее средняя молекулярная масса, во многом определяет коллоидно-химические и физико-механические свойства целлюлозы, ее производных и бумаги. Реакционная способность, степень набухания, растворимость, вязкость растворов, химическая стойкость, механические свойства и т.д. в значительной степени зависят не от средней СП, а от распределения макромолекул целлюлозы по молекулярной массе. Это объясняется тем, что средний показатель СП может быть получен при самой различной комбинации макромолекул неодинаковой длины, в то время как свойства целлюлозы определяются главным образом вкладом макромолекул той или иной СП.

Полидисперсность древесных технических целлюлоз обусловливается - как неоднородностью целлюлозы в природном состоянии, так и значительными изменениями фракционного состава на различных стадиях технологического процесса их получения. Сульфатные целлюлозы, по сравнению с сульфитными, характеризуются большей однородностью по молекулярной массе. В процессе многоступенчатой отбелки, особенно при холодном и холодно-горячем облагораживании, полидисперсность целлюлозы возрастает, по всей вероятности, вследствие реакций окислительной деструкции под действием кислорода воздуха в щелочной среде. В процессе горячего облагораживания степень полидисперсности целлюлозы уменьшается за счет растворения коротких цепей, главным образом гемицеллюлоз, и относительного увеличения содержания длинных. При предсоз-ревании щелочной целлюлозы в вискозном производстве происходит заметное выравнивание фракционного состава.

Вопросу влияния степени полидисперсности на процессы переработки целлюлозы в ее производные и свойства получаемых волокон и пленок в литературе уделено достаточно большое внимание. Отмечено, что для получения искусственных волокон, особенно высоко - и сверхпрочных, необходимо применять целлюлозу с минимальным содержанием низко - и высокомолекулярных фракций. Присутствие в целлюлозе большого числа макромолекул с низкой степенью полимеризации, как уже отмечалось, понижает выход искусственных вискозных волокон и пленок, отрицательно сказывается на их механических показателях. Наличие фракций с высокой степенью полимеризации приводит к образованию в процессе предсозревания щелочной целлюлозы значительного содержания низкомолекулярных фракций, ухудшению фильтруемости растворов и затруднению их переработки.

При одинаковом значении средней СП более однородные по фракционному составу целлюлозы образуют менее вязкие прядильные растворы. Это особенно важно при переработке целлюлоз с повышенной молекулярной массой. Большая однородность по размеру макромолекул также способствует осуществлению высокой вытяжки при формовании и получению вискозного волокна необходимой структуры. Высокая степень полидисперсности целлюлозы оказывает отрицательное влияние на ее переработку в ацетатные волокна и пленки и их свойства Влияние неоднородности 'целлюлозы по молекулярной массе на свойства бумаги изучено еще недостаточно.

Таким образом, для полной характеристики целлюлозных материалов, особенно целлюлоз для химической переработки, в дополнение к химическим и физико-химическим показателям, необходимо определять их неоднородность по молекулярной массе, или молекулярно-массовое распределение.

## 1. Методы определения неоднородности целлюлозы по молекулярной массе

Простейшую характеристику неоднородности целлюлозы по молекулярной массе дает отношение tKw/Mn. Более полно полидисперсность целлюлозы, как смеси линейных полимергомологов можно описать с помощью функций распределения по молекулярным массам - функций MMP.

Неоднородность по молекулярной массе определяют методами фракционирования, т.е. разделения образцов полимеров на фракции с молекулярной массой в более или менее узких пределах. Большинство современных методов фракционирования полимеров основаны на зависимости их растворимости от молекулярной массы или на определении тех или иных физических свойств их растворов. Основные методы фракционирования можно отнести к следующим группам: фракционное осаждение, фракционное растворение, турбидиметрическое титрование, термодиффузия, седиментация в ультрацентрифуге и жидкостная хроматография. Последний метод многообразен и включает: хроматографию на колонках с насадкой, хроматографическую адсорбцию и гельпроникающую хроматографию.

По задачам и принципам фракционирования полимеров по молекулярной массе различают два типа фракционирования: аналитическое и препаративное. Целью аналитического фракционирования является определение ММР, при этом отдельных фракций не выделяют. При препаративном фракциониронании фракции выделяют в виде препаратов, определяют их выход и молекулярную массу или СП. Из полученных данных фракционирования рассчитывают ММР.

К чисто аналитическим методам относят седиментацию в ультрацентрифуге, турбидиметрическое титрование и термодиффузию. К чисто препаративным методам - методы фракционного осаждения и распределения между двумя несмешивающимися жидкостями. Методы фракционного растворения, хроматографической адсорбции и гель-проникающей хроматографии могут быть использованы как в аналитическом варианте, так и в препаративном.

Полидисперсность целлюлозы и ее эфиров, по существу, может быть определена всеми вышеперечисленными методами, но наибольшее практическое применение до настоящего времени нашли методы фракционного осаждения и растворения. Физический принцип этих методов основан на зависимости растворимости полимера от его молекулярной массы или степени полимеризации: с увеличением СП растворимость уменьшается.

При фракционном осаждении целлюлозы снижение растворимости может быть достигнуто добавлением к раствору осадителя. Его осуществляют двумя методами: последовательным и суммирующим. При последовательном осаждении к раствору целлюлозы или ее эфира в подходящем растворителе порциями добавляют осадитель. Сначала осаждается фракция, обладающая наибольшей молекулярной массой, ее отделяют и к оставшемуся раствору снова добавляют осадитель, в результате осаждается следующая фракция пониженной молекулярной массы и т.д. Получают ряд фракций, характеризующихся понижающейся степенью полимеризации в определенных узких пределах. Методом суммирующего осаждения получают ряд суммарных фракций, в каждой из которых содержатся теоретически макромолекулы с СП от единицы до максимального значения для данной фракции. Для этого к ряду одинаковых порций раствора медленно добавляют определенные возрастающие объемы осадителя или постоянные объемы осадителя разного состава. Осажденные фракции отделяют центрифугированием, а из полученных надосадочных жидкостей выделяют соответствующие суммарные фракции, у которых определяют массу и среднюю СП. Метод суммирующего фракционирования обеспечивает минимальное время контакта между растворителем и растворенным веществом. Условия, создающиеся при выделении какой-либо одной фракции, определяются только природой исследуемого образца целлюлозы, а не состоянием раствора после удаления других фракций. Это увеличивает воспроизводимость результатов. Однако следует отметить, что методы фракционного осаждения трудоемки и длительны, а выделенные фракции еще обладают достаточно большой полидисперсностью, что оказывает влияние на точность определения их СП и воспроизводимость результатов. При последовательном фракционировании существует, кроме того, опасность неполного осаждения, так как масса полимера, перешедшего в осадок на данной стадии фракционирования, зависит от массы уже выделенных фракций.

Методы фракционного растворения основаны на обработке образцов целлюлозы растворителем со все возрастающей растворяющей способностью. При этом сначала растворяется самая низкомолекулярная фракция, а затем в раствор переходят фракции с возрастающей молекулярной массой. Из-за влияния на растворимость надмолекулярной структуры более точные результаты можно получить не последовательным, а суммирующим растворением. Каждая последующая фракция, как и при суммирующем осаждении, включает в себя все предыдущие. Методы фракционного растворения по сравнению с методами осаждения более быстрые и менее трудоемкие, однако менее точные.

Для фракционирования целлюлозы методами фракционного осаждения и растворения были сделаны попытки применить почти все известные растворители целлюлозы. Предлагали фракционирование целлюлозы осуществлять обработкой растворами гидроксида натрия разной концентрации и при разной температуре. Однако этот метод не получил практического применения, так как в растворах щелочи растворимы только фракции целлюлозы с низкой СП, а также происходит сильная окислительная деструкция целлюлозы в присутствии кислорода воздуха. Этот метод нашел применение только для определения устойчивости целлюлозы к растворам гидроксида натрия.

Фракционирование целлюлозы проводилось также последовательным извлечением фракций медно-аммиачными растворами с различной концентрацией меди в растворе. К недостаткам метода можно отнести трудность отделения фильтрата от сильно набухшего нерастворимого остатка целлюлозы, неполное разделение фракций по СП и значительная деструкция целлюлозы кислородом воздуха. Более устойчивы к кислороду растворы целлюлозы в куприэтилендиамине, нашедшем применение для определения вязкости и СП. В то же время попытки использования этого растворителя для фракционирования целлюлозы не дали положительных результатов в связи с тем, что растворимость целлюлозы в куприэтилендиамине, как было установлено, не зависит от массы меди в растворе. Осаждение же целлюлозы из раствора при прибавлении кислот не позволяет достичь полного разделения фракций, а при использовании в качестве осадителя органических жидкостей происходит деструкция целлюлозы в растворах.

Для определения распределения по молекулярной массе целлюлозы, характеризующейся невысокой средней СП, нашел метод с применением фосфорной кислоты. Разделение целлюлозы на фракции достигается изменением концентрации фосфорной кислоты. К достоинствам этого метода можно отнести быстроту и несложность определения полидисперсности, а также нечувствительность растворенной целлюлозы к кислороду воздуха. Гидролитическое действие фосфорной кислоты на целлюлозу при 20°С незначительно. С повышением температуры реакция гидролиза целлюлозы ускоряется. Понижение температуры увеличивает растворяющую способность кислоты. Поэтому фракционирование целлюлозы фосфорной кислотой необходимо проводить в термостате при постоянной температуре. На набухание и растворение целлюлозы в растворах фосфорной кислоты значительное влияние оказывает морфологическая и надмолекулярная структура, что снижает точность анализа даже при применении метода суммирующего фракционирования и не позволяет сравнивать между собой данные фракционного состава целлюлоз, полученных в различных условиях варки и отбелки. К недостаткам метода следует отнести и то, что в растворах фосфорной кислоты не растворяются фракции целлюлозы с СП> 1200, и поэтому метод не может быть применен для фракционирования высокомолекулярных образцов целлюлозы. Однако метод фракционного растворения целлюлозы в фосфорной кислоте целесообразно использовать для характеристики неоднородности по молекулярной массе образцов целлюлозы со сравнительно небольшой СП, особенно сульфитных целлюлоз.

Для получения более точных результатов MMP фракционирование целлюлозы осуществляют методами последовательного и суммирующего осаждения растворов в кадоксене и ЖВНК-В качестве осадителя используют смеси глицерин-вода, н-пропанол и изопропанол.

Большое распространение имеют методы фракционирования не самой целлюлозы, а ее 'эфиров - тринитратов. Практическое применение в исследовательских работах нашло фракционирование нитратов целлюлозы методом последовательного осаждения из ацетоновых или этилацетатных растворов. Основным недостатком этого метода является длительность и большая трудоемкость как при проведении фракционирования, так и при получении нитратов целлюлозы и их анализе. Кроме того, характеристика молекулярно-массового распределения целлюлозы по данным фракционирования ее эфиров правильна только в случае применения для этой цели трехзамещенного, недеструктированного продукта. Более подробно этот метод освещен в литературе.

Метод седиментационного анализа целлюлозы в ультрацентрифуге, как и для других полимеров, используется только в научно-исследовательских лабораториях. Этим методом фракционируют нитраты целлюлозы в ацетоне и целлюлозу в кадоксене.

Значительное внимание со стороны исследователей в настоящее время уделяется определению MMP целлюлозы и ее производных методом гель-проникающей хроматографии. Для фракционирования этим методом с одновременным определением СП можно использовать растворы целлюлозы в кадоксене, а в качестве молекулярных сит применять сефадексы и биогели. Можно также фракционировать тринитраты целлюлозы в тетрагидрофуране на стирогеле. В настоящее время развивается гель-проникающая хроматография с использованием в качестве молекулярных сит стекол с контролируемым размером пор. Так, предложен метод фракционирования нитратов технических целлюлоз на макропористых стеклах в тетрагидрофуране.

Результаты фракционирования целлюлозы любым методом представляют в виде кривых MMP - интегральной и дифференциальной.

## 2. Фракционирование целлюлозы методом последовательного осаждения из растворов в кадоксене

Сущность метода заключается в растворении целлюлозы в кадмийэтилендиаминовом растворе и последовательном осаждении из раствора отдельных фракций путем добавления осадителя 75% -ного пропанола. В основу предлагаемого ниже определения MMP целлюлозы положена методика, разработанная НПО "Химволокно". В зависимости от средней СП образец целлюлозы можно разделить на 9...12 фракций. Для проведения исследования отобранный образец целлюлозы предварительно обессмоливают и превращают в тонкие отливки. Целлюлозу растворяют в кадоксене с массовой долей кадмия %, этилендиамина % и содержащем 1,4 моль/дм3 NaOH.

Методика анализа. Навеску воздушно-сухой обессмоленной целлюлозы в виде отливок помещают в трехгорлую колбу, заливают 200 см3 кадоксена, колбу помещают в термостат с температурой 20°С и перемешивают смесь пропеллерной мешалкой до полного растворения. Затем к раствору добавляют тонкой струйкой 200 см3 дистиллированной воды при перемешивании в течение 15 мин при 20°С. Осаждение фракций проводят 75% -ным пропанолом, добавляемым из бюретки в колбу. Для фильтрования и промывки фракций используют стеклянные пористые фильтры, предварительно высушенные до постоянной массы. Для фракций 1...5 применяют фильтр класса ПОР 160; для 6...9-й фракций - 100; 10...11-й - 40 и для последней фракции - 16.

Выделение первой фракции. В трехгорлую колбу с раствором целлюлозы, помещенную в термостат с температурой 20°С, добавляют осадитель 75% -ный пропанол сначала тонкой струйкой, затем по каплям при непрерывном перемешивании до появления мути. После этого добавление осадителя прекращают и продолжают перемешивание в течение 15 мин, останавливают мешалку и раствор центрифугируют в течение 10 мин при частоте вращения 48 с-1 При центрифугировании раствор следует заливать в стаканы в равных объемах. Из стаканов раствор осторожно сливают в заранее подготовленную трехгорлую колбу. Осадок в стакане обрабатывают 10% -ной уксусной кислотой при перемешивании стеклянной лопаточкой и тщательно переносят на стеклянный пористый фильтр класса ПОР 160. Для избежания потерь на этот же фильтр сливают уксусную кислоту и промывную воду с оставшимися пленочками после промывки трехгорлой колбы. Промывку колбы после осаждения каждой фракции осуществляют следующим образом: сначала заливают 10% -ный раствор уксусной кислоты и снимают со стенок образовавшуюся пленку кусочками стекла, брошенными в колбу. Кислоту с пленками сливают на подготовленный для этой фракции стеклянный пористый фильтр. Затем колбу промывают дистиллированной водой от следов уксусной кислоты и смывают оставшиеся пленочки осажденной целлюлозы. Промывные воды также собирают и переносят на фильтр.

Для осаждения последующей фракции раствор в трехгорлой колбе снова помещают в термост ф с температурой 20°С и при постоянном перемешивании добавляют осадитель до появления устойчивой мути, выдерживают 15 мин и далее повторяют все операции как и при выделении первой фракции. При выделении второй - пятой фракций обычно расходуется от 5 до 15 см3 осадителя, шестой - восьмой - до 25 см3, девятой - одиннадцатой - до 80 см3

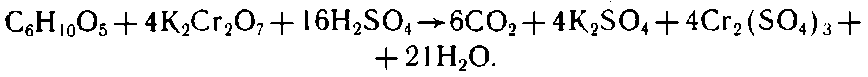
Выделение последней фракции. Колбу с оставшимся раствором нагревают до 40°С и добавляют к нему ледяную уксусную кислоту из расчета получения 10% -ного раствора. Раствор при этом самопроизвольно нагревается примерно до 60°С и мутнеет. После охлаждения до 20°С раствор центрифугируют. Прозрачный раствор сливают, а к осадку в стаканах добавляют немного воды и снова центрифугируют. Воду сливают через стеклянный пористый фильтр класса ПОР 16 и туда же с помощью воды переносят количественно осадок из стаканов.

Полученные осадки на стеклянных пористых фильтрах промывают водой до нейтральной реакции по метилоранжу, отсасывают и последовательно обрабатывают спиртом, ацетоном и эфиром, выдерживая каждый раз по 30 мин и отсасывая. Осадки на фильтрах оставляют на воздухе для удаления эфира, затем сушат до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу при 50°С и рассчитывают выход каждой выделенной фракции.

Степень полимеризации каждой фракции определяют вискозиметрическим методом в кадоксене по методике, приведенной ранее. Вязкость определяют при концентрации целлюлозы в кадоксене около 2· IO'3 г/см3. Затем проводят математическую обработку экспериментальных данных и строят кривые MMP.

## 3. Фракционирование целлюлозы методом суммирующего растворения в фосфорной кислоте

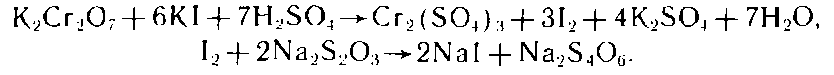
Метод основан на способности фосфорной кислоты в зависимости от ее концентрации растворять целлюлозу с различной СП. Зависимость максимальной СП фракций целлюлозы от концентрации фосфорной кислоты установлена эмпирически. Массовую долю растворенных фракций целлюлозы определяют титриметрическим методом, основанным на окислении целлюлозы дихроматом калия в кислой среде



Составление растворов фосфорной кислоты для фракционирования целлюлозы

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Фракция | Предельная СП фракции | Массовая доля  H3PO4.% | Требуемый объем H3PO4. - й  CMj | | | | Общий объем раствора в  70% -ной H3PO4, си3 |
|  |  |  | 73,3% -ной | 82,0% - ной | 86,0% -ной | 58,0% -ной |  |
| I  II IlI IV V VI  VII  VIlI  IX  X | IO  60 120 200 300 420  600  800  1050  1200 | 73,3 75,0 76,0 77,0 78,0 79,0  80,0  81,0  82,0  83,0 | 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 | 2,3 4,2 6,95 11,0 17,9 31,6 | 14,1 19,9  29,7 | 2,8 5,75 8,0 11,25 16,1 24,0  40,3  25,8  35,0  50,6 | 12,8  18,05 22,2 28,2 37,2 51,9  81,9  49,9  64,9  90,3 |

Избыток дихромата определяют иодометрическим титрованием, при этом протекают следующие реакции:



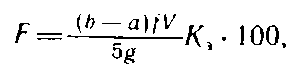
Методика анализа. Фракционирование ведут в установке, состоящей из стеклянного стакана, стеклянной пропеллерной мешалки и трех бюреток вместимостью 25 см3 с боковым краном. Стеклянную мешалку приводят в движение электромотором. Частоту вращения регулируют ЛАТРом и определяют тахометром. Стакан закрывают парафинированной корковой пробкой с отверстиями для мешалки и воронки и помещают в термостат с температурой °С.

Навеску воздушно-сухой обессмоленной целлюлозы в виде тонких отливок массой 0,2 г помещают в стеклянный стакан вместимостью 200 см3. Влажность обессмоленной целлюлозы определяют в отдельной пробе. Для набухания целлюлозы в стакан заливают пипеткой или из бюретки 73,3% -ный раствор фосфорной кислоты в объеме, указанном в табл.3.6, согласно определяемой фракции. С целью экономии фосфорной кислоты при определении с VI по X фракции можно брать вдвое меньшие массы навесок и объемы кислот. Одновременно с началом добавления кислоты включают мешалку н секундомер. Целлюлозу с раствором кислоты перемешивают в течение 7 мин при частоте вращения 3 с-1. Затем из бюретки добавляют по каплям в течение 8 мин 82 или 86% -ный раствор фосфорной кислоты. Объем добавляемой кислоты определяют по табл. Образуется раствор кислоты с концентрацией, необходимой для растворения данной суммарной фракции целлюлозы с указанной в таблице максимальной СП. С момента добавления концентрированного раствора кислоты частоту вращения мешалки повышают до 5 с-1, так как в ходе растворения целлюлозы увеличивается вязкость раствора. После введения всей кислоты перемешивание продолжают с той же скоростью еще 5 мин. По истечении этого времени массовую долю фосфорной кислоты снижают до 70% введением в стакан по каплям соответствующего объема 58% -ной фосфорной кислоты, при этом снижается степень набухания нерастворившейся части целлюлозы. Добавку проводят в течение 5 мин с сохранением частоты вращения мешалки и после этого продолжают перемешивание еще 3 мин. Затем мешалку останавливают и содержимое стакана сразу же фильтруют через стеклянный пористый фильтр класса ПОР 160 в пробирку с отсосом или в небольшую колбу Вюрца либо в пробирку, помещенную в отсосную колбу.

Пробирку с раствором целлюлозы в фосфорной кислоте помещают на 5 мин в кипящую водяную баню для гидролиза целлюлозы и образования легкотекучей жидкости. После охлаждения раствора в пробирке до комнатной температуры пипеткой отбирают 5 см3 и переносят в коническую колбу вместимостью 500 см3. Для окисления продуктов гидролиза целлюлозы в колбу сначала добавляют из бюретки 10 см3 раствора дихромата калия концентрацией 0,5 моль/дм3 и затем постепенно при помешивании прибавляют мерным цилиндром 35 см3 концентрированной серной кислоты, смесь при этом сильно разогревается. Через 10 мин раствор охлаждают и добавляют в колбу 200 см3 дистиллированной воды, снова охлаждают под струей холодной проточной воды до комнатной температуры и добавляют 10 см3 10% -ного раствора иодида калия при перемешивании. Колбу закрывают притертой пробкой или часовым стеклом и ставят в темноту на 5 мин. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм3 до светлого желто-зеленого цвета. Затем в колбу добавляют 1...2 см3 0,2% -ного раствора крахмала и продолжают титровать раствором тиосульфата до перехода темно-синей окраски в светло-зеленую.

Параллельно проводят контрольное титрование. Для этого вместо фильтрата берут пипеткой 5 см3 70% -ного раствора фосфорной кислоты, составленного из растворов кислот в тех же соотношениях, что и для определяемой фракции. Далее проводят те же операции, что и при рабочем титровании. Рекомендуется провести сначала контрольные титрования, чтобы научиться точнее определять переходы окраски.

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



где а - расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм3 на титрование 5 см3 раствора фракции, см3; b - расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм3 на титрование контрольной пробы, см3; / - эмпирический коэффициент, равный для беленых целлюлоз 0,000690 г, для химически чистой целлюлозы - 0,000675 г; V - общий объем раствора фракции целлюлозы в фосфорной кислоте, см3; g - масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г; K3 - коэффициент экстрагирования целлюлозы.

Для получения более точных данных рассчитанный результат умножают на поправочный коэффициент /, где L и А - массовые доли соответственно лигнина и золы в анализируемой целлюлозе, %.

Перед фракционированием растворы фосфорной кислоты заливают в бюретки установки и закрывают резиновыми пробками, которые вынимают лишь на период приливания кислоты. По окончании работы остатки кислоты сливают.

Целевая процедура в химическом анализе заключается в измерении аналитического сигнала, расчете искомой величины и оценке точности результата. Специфика анализа древесины и технических целлюлоз как метрологической процедуры состоит в следующем:

в анализе древесины стадии конечного определения предшествует сложная стадия разделения основных компонентов, что может сопровождаться их изменениями, в результате материальный баланс может не выполняться;

объектом исследования часто служат многокомпонентные системы, и измерения по этой причине осложнены эффектом взаимного влияния или аддитивного наложения сигналов компонентов;

процедура прямого измерения не свободна от погрешностей;

косвенные измерения сами по себе служат дополнительным источником ошибок из-за способа пересчета величины прямого измерения на искомую величину.

Погрешность анализа определяется разницей между результатом измерения и истинным значением, если бы удалось его замерить, Погрешности бывают трех видов. Систематические ошибки определяют степень правильности анализа. Их выявление, учет и устранение обеспечиваются на стадии разработки методики. Случайные ошибки характеризуют воспроизводимость анализа и рассчитываются по теории вероятности. Возможны и грубые ошибки.

Результаты, содержащие промахи, должны быть исключены с помощью математических критериев. Систематические погрешности, значения которых точно могут быть определены, должны быть учтены. Приборные погрешности должны быть сложены со случайными ошибками по закону сложения погрешностей. Подсчитаны суммарно по соответствующим формулам.