

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ»

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ КРАХМАЛА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Методические указания к лабораторному практикуму
по дисциплине «Общая химическая технология полимеров»*



Волгоград

2017

Р е ц е н з е н т
д-р хим. наук доцент *О. О. Тужиков*

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Получение альдегидов крахмала и целлюлозы : метод. указания / сост. О. И. Тужиков, Е. Б. Чернышова. – Волгоград : ВолгГТУ, 2017. – 16 с.

Методические указания содержат описание свойств и методов получения полимерных материалов из возобновляемого растительного сырья, приведены методики получения и анализа альдегидов на основе крахмала и целлюлозы.

Предназначены для студентов по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

□ Волгоградский государственный
технический университет, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение	4
1	Структуры и свойства альдегидов на основе полисахаридов	6
1.1	Диальдегид крахмала (ДАК)	6
1.2	Диальдегид целлюлозы (ДАЦ)	7
2	Экспериментальная часть	8
3	Техника безопасности	14
4	Контрольные вопросы	15
5	Литература	15

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что полимерные покрытия на основе полисахаридов, полученные по традиционной технологии, не обладают удовлетворительными механическими характеристиками, для улучшения которых применяют методы модификации их химическими сшивающими агентами, зачастую обладающими токсичностью.

Актуальной в наши дни является проблема утилизации амортизованных синтетических высокомолекулярных соединений. В связи с этим в последнее время интенсивно проводятся исследования синтеза полимеров, обладающих биodeградируемостью, с целью выработки из них незагрязняющих окружающую среду покрытий и упаковочных материалов, или включения в состав синтетических полимеров биodeградируемых наполнителей.

Исследования показывают, что такие упаковочные материалы обладают высокими барьерными свойствами против различных газов, но недостаточно высокими механическими характеристиками, которые можно улучшить путем различных способов, основанных на сшивке полимерных цепей. Наиболее интересными для этой цели являются аминоксодержащие полимеры [1].

Внутри- и межмолекулярные сшивки полимеров, содержащих аминоксодержащую группу могут осуществляться различными агентами, в том числе альдегидами (в частности, формальдегид) и, в большей степени, диальдегидами (например, глутаровый диальдегид), ввиду их способности формировать иминные связи ($-C=N-$) посредством образования оснований Шиффа. Соединения, содержащие 2 карбонильные группы и более, являются перспективными сшивающими агентами. Однако применение низкомолекулярных альдегидов для производства, например, пищевых материалов ограничено их высокой токсичностью. Вследствие этого развивается исследование диальдегидов на основе природных полимеров (крахмала и целлюлозы) в качестве связующего.

Широкое применение модифицированных крахмалов, особенно окисленных, в промышленности обусловлено тем, что они формируют прозрачные гелевые структуры.

Современным направлением в химии целлюлозы для получения продуктов с новыми заранее заданными свойствами является ее модификация, позволяющая устранять недостатки, присущие природной целлюлозе. Производные целлюлозы, обладающие такими ценными свойствами, как биологическая активность, термоустойчивость, ионообменность и другие, синтезируют посредством окисления целлюлозы до ее диальдегида, электрофильные группы которого могут вступать во взаимодействие с широким классом нуклеофильных соединений.

Широкое развитие получают исследования по приданию биоцидных свойств целлюлозным волокнистым материалам. Возможность синтеза производных целлюлозы, обладающих антимикробными свойствами, путем присоединения антимикробного препарата иминновой связью показана в ряде работ. В них к модифицированной целлюлозе, содержащей альдегидные группы, присоединяли антимикробные вещества, в молекулах которых имелись ароматические или алифатические цепи, содержащие аминогруппы [2].

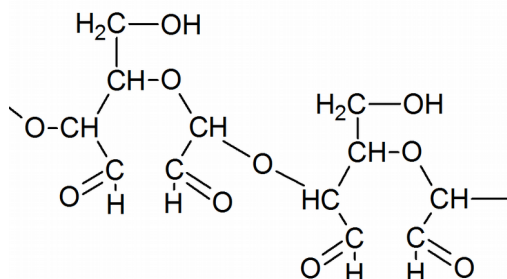
Основной целью получения полимеров, сшитых диальдегидами, является получение азотсодержащих производных целлюлозы и крахмала, обладающих биологической активностью. Однако проявление биологически активных свойств данных соединений затруднено, так как они нерастворимы в воде и органических растворителях [3].

Целью методических указаний является ознакомление студентов с проблемами модификации природных полимеров и практическое освоение метода лабораторного синтеза и анализа диальдегидов крахмала и целлюлозы.

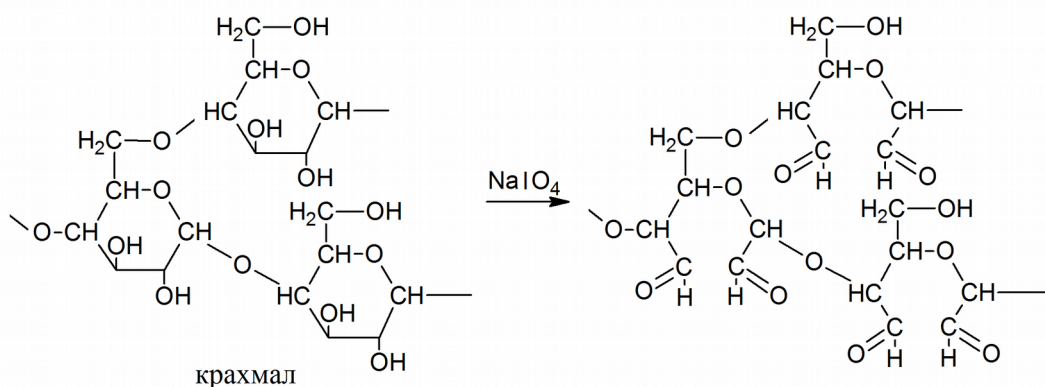
1. СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ

1.1 ДИАЛЬДЕГИД КРАХМАЛА (ДАК)

Полимер имеет структуру:



и может быть получен периодатным окислением по схеме:



Свойства:

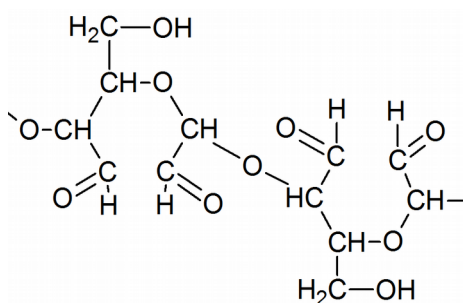
Структурная формула	$(C_6H_8O_5)_n$
Биологически безопасен, нетоксичен	
Плотность, г/см ³	1,4-1,5
Количество альдегидных групп, %	10-25

Окисленные крахмалы относят к группе расщепленных модифицированных крахмалов. Такие крахмалопродукты отличаются от обычных крахмалов пониженной молекулярной массой полисахаридов и появлением в элементарных звеньях новых функциональных групп — карбонильных и карбоксильных [4].

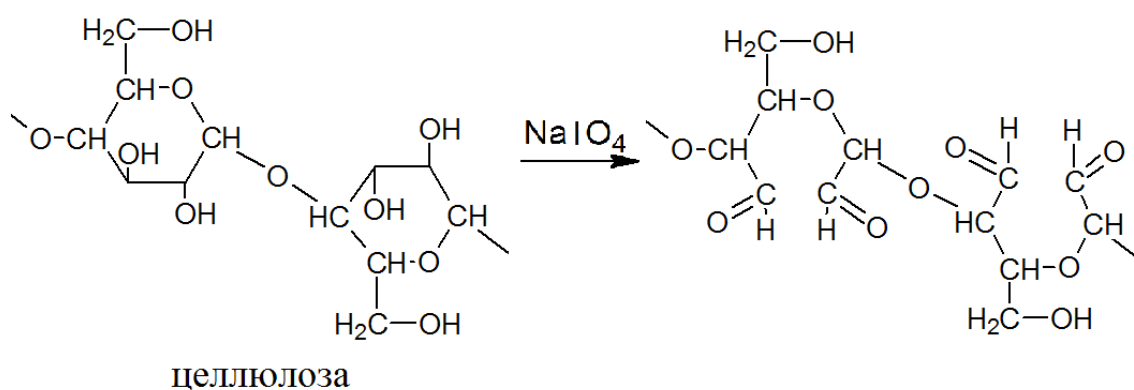
Диальдегид крахмала (ДАК) придает бумаге высокую влагопрочность. Однако он плохо удерживается на волокне и требует довольно высокого расхода глинозема (10–11 %). Наиболее важной областью использования ДАК является бумажная промышленность, где полимер используется для производства упаковочных, санитарно-гигиенических и других бумажных изделий. При взаимодействии альдегидных групп крахмала с гидроксильными группами целлюлозы образуются полуацетальные связи, и диальдегид крахмала становится неотъемлемой частью волокна.

1.2 ДИАЛЬДЕГИД ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ДАЦ)

Полимер имеет структуру:



и также, как диальдегид крахмала может быть получен периодатным окислением по схеме:



Свойства:

Структурная формула



Биологически безопасен, нетоксичен

Плотность, г/см ³	1,4-1,5
Количество альдегидных групп, %	10-25

Диальдегид целлюлозы характеризуется очень низкой устойчивостью ацетальных связей между элементарными звеньями макромолекулы к действию разбавленных растворов щелочей и даже горячей воды. В отличие от диальдегида целлюлозы продукт ее восстановления боргидридом натрия устойчив к действию щелочных реагентов и повышенных температур [5].

В настоящее время известны материалы и способы их получения на основе текстильного носителя из диальдегидцеллюлозы (ДАЦ), содержащие иммобилизованные на них лекарственные средства белковой природы, которые достаточно успешно применяются при лечении гнойно-некротических ран, трофических язв и других подобных заболеваний.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПОЛУЧЕНИЕ ДИАЛЬДЕГИДА КРАХМАЛА (ЦЕЛЛЮЛОЗЫ)

Цель работы: изучение технологических основ синтеза диальдегидов крахмала и целлюлозы периодатным окислением соответствующего сырья.

Задачи:

- анализ химических превращений;
- подготовка и проведение эксперимента;
- проведение расчетов по полученным экспериментальным данным и составление материального баланса процесса.

Студент должен:

- **знать** теоретические основы периодатного окисления полисахаридов; влияние технологических параметров на его эффективность;

- **овладеть** навыками проведения эксперимента с использованием лабораторного оборудования.

Реактивы и оборудование

Реактивы:

крахмал картофельный (микрористаллическая целлюлоза), 5 г (5 г);
дистиллированная (деионизированная) вода;
метапериодат натрия (квалификация «х.ч.»), 2,5 г (8,25 г);
этиленгликоль (квалификация «техн.»).

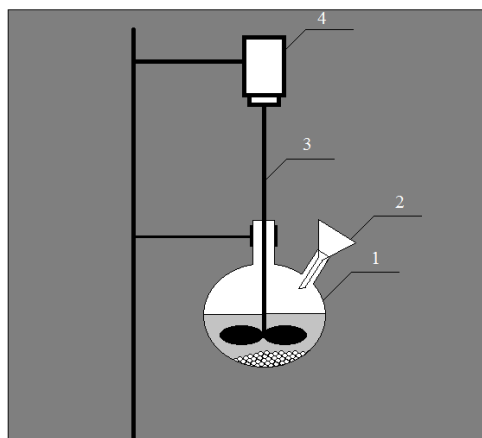
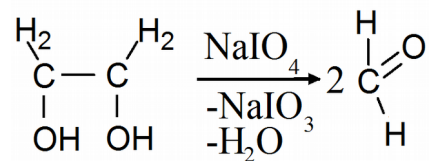
Оборудование:

двугорлый ректор, 2 шт., 500 мл;
верхнеприводная мешалка;
перемешивающее устройство;
воронка;
вакуумный насос;
фильтр Шотта (пористость 40 мм), 2 шт.;
лакмусовая бумага;
чашка Петри, \varnothing 100 мм;
сушильный шкаф;
охлаждающая баня;
весы аналитические.

Установка (рис. 1а) для синтеза состоит из двугорлого ректора, снабженного мешалкой.

В реактор на 500 мл помещают 250 мл воды и 5 г крахмала (целлюлозы), затем при перемешивании добавляют 2,5 г (8,25 г) метапериодата натрия (**ОСТОРОЖНО!** работу вести в перчатках, возможны ожоги). Образовавшуюся суспензию перемешивают (периодически взбалтывают), выдерживая при комнатной температуре в темноте в течение 72 часов. После этого избыток метапериодата разлагают путем добавления этиленгликоля к суспензии (на исходные 1,65 г

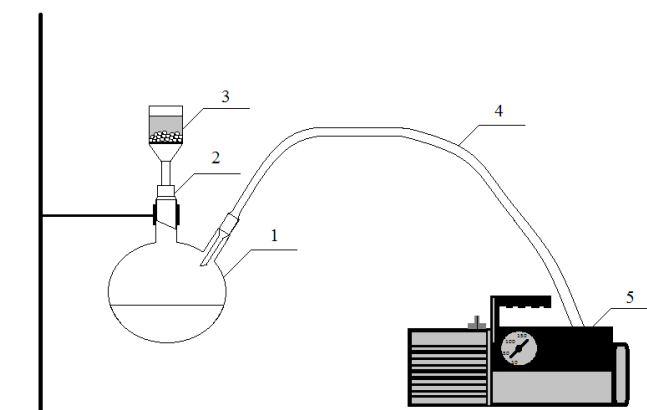
метапериодата используется 5 мл этиленгликоля). При этом образуется йодат натрия, растворимый в воде, и формальдегид:



1 – двугорлый реактор; 2 – воронка; 3 – мешалка; 4 – перемешивающее устройство;

Рис. 1. Установка получения диальдегида крахмала (целлюлозы)

Продукт отфильтровывают (рис. 2) с промывкой водой на фильтре Шотта до нейтральной реакции фильтрата.



1 – двугорлый реактор; 2 – переходник; 3 – фильтр Шотта; 4 – шланг устройство; 5 – вакуумный насос

Рис. 1. Установка фильтрации диальдегида крахмала (целлюлозы)

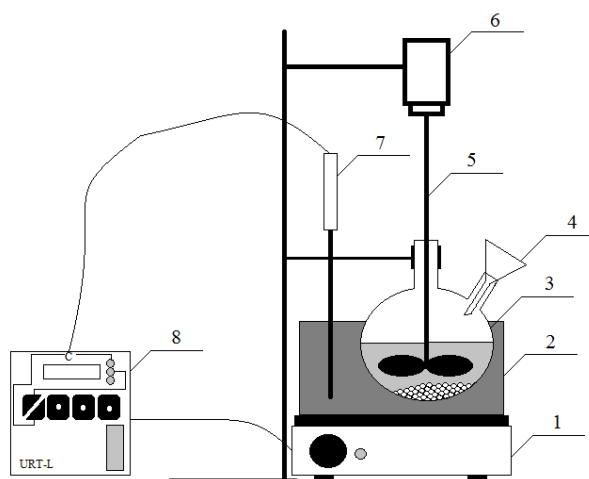
На основании опытных данных рассчитывают выход диальдегида крахмала (целлюлозы). Полученные результаты вносят в табл. 1.

Таблица 1

Приход			Расход		
Компонент	г	%	Компонент	г	%
Реакционная масса, в т.ч.:			1. Диальдегид крахмала (целлюлозы), в т.ч.:		
1. Крахмал (целлюлоза)			непрореаг. крахмал (целлюлоза)		
2. Периодат натрия			2. Реакционная масса, в т.ч.:		
3. Вода			непрореаг. этиленгликоль		
4. Этиленгликоль			вода		
			формальдегид		
			йодат натрия		
Итого		100	Итого		100

Приготовление раствора диальдегида крахмала (целлюлозы) [6]

Установка (рис. 3) для приготовления раствора диальдегида крахмала (целлюлозы) состоит из двугорлого реактора с перемешивающим устройством и подогревом. 3 г сухого продукта (0,8 г твердого вещества на 40 мл воды) перемешивают при 100 °С в реакторе на 500 мл на водяной бане, после чего реактор с раствором быстро охлаждают в бане с проточной водой. Полученный раствор, содержащий нерастворившийся крахмал (целлюлозу), фильтруют на фильтре Шотта для удаления твердого осадка (рис.2).



1 – плитка электрическая; 2 – водяная баня; 3 – реактор двугорлый; 4 – воронка; 5 - мешалка; 6 – перемешивающее устройство; 7 – термомпара; 8 – ЛАТР.

Рис. 3. Установка получения раствора диальдегида крахмала (целлюлозы)

Взвешивают чашку Петри, измеряют массу 10 мл раствора диальдегида в чашке Петри и сушат при 105 °С в течение 1ч, взвешивают чашку Петри после сушки. По разнице масс определяют концентрацию раствора в %_{массовых}(формула (1)).

$$\%_{\text{масс.}} = \frac{(m_{\text{ч.П.р.}} - m_{\text{ч.П.}})}{(m_{\text{ч.П.с.}} - m_{\text{ч.П.}})} \quad (1)$$

где $m_{\text{ч.П.р}}$ – масса чашки Петри, г;

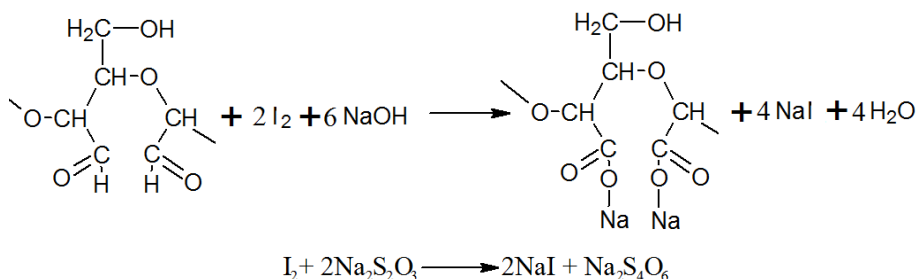
$m_{\text{ч.П.}}$ – масса чашки Петри с раствором диальдегида, г;

$m_{\text{ч.П.с.}}$ – масса чашки Петри после сушки с пленкой из диальдегида, г.

Определение йодного числа (количество альдегидных групп)

Йодное число – количество миллилитров 0,1н раствора йода, израсходованного на окисление альдегидных групп в 1 г крахмала (целлюлозы).

Метод определения йодного числа основан на способности йода в щелочной среде окислять альдегидные группы крахмала (целлюлозы) до карбоксильных:



Реактивы и оборудование

Реактивы:

- диальдегид крахмала (целлюлозы), 2 г;
- 0,05н раствор буры, 30 мл;
- 0,05н раствор йода, 60 мл;
- 0,1н раствор соляной кислоты, 45 мл;
- раствор 1%-го крахмала растворимого;
- 0,013н раствор тиосульфата натрия.

Оборудование:

- колба коническая емкостью 150 мл с пришлифованной пробкой, 3 шт;
- пипетка, 3 шт.;
- бюкс для взвешивания пробы;
- пипетка на 20 мл;
- цилиндр мерный, емкостью 25 мл;
- сушильный шкаф;
- бюретка для титрования.

В 2 конические колбы с притертой пробкой емкостью 150 мл помещают по 10 мл 0,05н раствора буры (щелочная среда). Колбы выдерживают 15 мин в термостате при 25 °С и добавляют в них по 20 мл 0,03н раствора йода, предварительно выдержанного в том же термостате. Содержимое колб перемешивают, затем быстро вносят в каждую по 1 г предварительно осушенного в шкафу и взвешенного с точностью до 0,0002 г диальдегида крахмала (целлюлозы). После этого колбы закрывают пробкой и помещают в термостат при 25°С на 2-3ч. Время от времени содержимое колбы

перемешивают. Через указанное время в колбы добавляют по 15 мл 0,1н раствора соляной кислоты, по 2-3мл раствора крахмала, а затем избыток йода оттитровывают 0,013н раствором тиосульфата натрия.

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Йодное число (й.ч.) находят по формуле (2):

$$\text{й.ч.} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot K \cdot 0,013 \cdot 10 \cdot 100}{(a \cdot 100)}, \quad (2)$$

где V_2 – объем 0,013н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в контрольном опыте, мл;

V_1 - объем 0,013н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы, мл;

K – поправка для 0,013н раствора тиосульфата натрия;

a – навеска крахмала (целлюлозы), г.

3. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Диальдегиды крахмала и целлюлозы, а также исходные крахмал и целлюлоза являются нетоксичными.

Наиболее опасными веществами являются метапериодат натрия (класс опасности 5.1, возможны ожоги кожи) и этиленгликоль (класс опасности 3, обладает наркотическим действием, может проникать через кожные покровы). Поэтому при проведении опытов по получению диальдегидов крахмала и целлюлозы необходимо пользоваться защитными перчатками и очками.

4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Структуры исходного сырья. Зависимость свойств целлюлозы и крахмала от строения.
2. Структура и свойства диальдегидов целлюлозы и крахмала.
3. Методы получения диальдегидов крахмала и целлюлозы.
4. Применение диальдегидов крахмала и целлюлозы.

5. ЛИТЕРАТУРА

1. Шаталов, И. С. Влияние диальдегида крахмала на прочность и растяжение желатиновой пленки / И. С. Шаталов, А. С. Шаталова, А. Г. Шлейкин // Научный журнал НИУ ИТМО, 2014. - № 3. – С. 285-291.
2. Kimura, S. Enzymatic hydrolysis of chitosan-dialdehyde cellulose hydrogels / S. Kimuraa, N. Isobeaa, M. Wadaa, S. Kugaa, J.-H. Kob, U. - J. Kimb // Carbohydrate Polymers. – 2011. – Vol. 83. – P. 1850–1853.
3. Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н. Грасси. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1959. – 253 с.
4. Суворова, А. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А. И. Суворова, И. С. Тюкова, Е. И. Труфанова // Успехи химии, 2000. - Т. 69, № 5. – С. 494-504.
5. Гальбрайт, Л. С. Целлюлоза и ее производные / Л. С. Гальбрайт // Соросовский образовательный журнал. – 1996. - № 11. – С. 47-53.
6. Kim, U. - J. Solubilization of dialdehyde cellulose by hot water / U. - J. Kim, M. Wada, S. Kuga // Carbohydrate Polymers. – 2004. – Vol. 56, № 1. - P. 7–10.

С о с т а в и т е л и :

Олег Иванович **Тужиков**
Екатерина Борисовна **Чернышова**

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ КРАХМАЛА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Методические указания к лабораторному практикуму
по дисциплине «Общая химическая технология полимеров»*

Темплан 2017 г. (учебно-методическая литература). Поз. № 211.
Подписано в печать 22.02.2017 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93.
Тираж 10 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ
400005 г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7