

O. KIRRET, E. KULLIK, MARET LUUS

POLÜAKRÜÜLNITRIIL- JA MULTIPOLÜMERISAATKIUDUDE IDENTIFITSEERIMINE PÜROLÜÜSI-GAASIKROMATOGRAAFIA-MEETODIL

Viimasel aastakümnel on keemiliste kiudainete maailmatoodang kahekordistunud ja moodustas 1968. aastal 7,3 miljonit tonni [1]. Seejuures ei ole hilisematel aastatel sünteesitud uusi polümeeride põhigruppe, mis oleksid leidnud laialdast kasutamist kiudainetena, nagu seda on leidnud polüamiidi, polüestri ja polüakrüülnitriili tüüpi polümeerid. Küll aga on järsult suurenenud kiudainete modifikatsioonide hulk ning koos sellega ka eri tehaste poolt patenteeritud nimetuste arv [2, 3].

Tänapäeval kasutatakse kiudude analüüsiks nii keemia kui ka füüsika meetodeid, kusjuures sageli, eriti identifitseerimisel, tuleb kasutada mitut meetodit. Eriti raske on analüüsida kiudude modifikatsioone, kuna nende sulamistemperatuuride ja värvusreaktsioonide või mõnede muude näitajate omavahelised erinevused on minimaalsed. Ühe meetodina on siin leidnud kasutamist pürolüüsi-gaasikromatograafia. Looduslike ja keemiliste kiudainete põhigruppide pürolüütilis-gaasikromatograafilise analüüsi metoodika on esitatud töös [4]. Pürolüüsi-gaasikromatograafia abil on lähemalt uuritud polüuretaanelastomeeride, osalt ka polüamiidide [4] ja nende termilise lagunemise produktide [5] analüüsimise võimalusi.

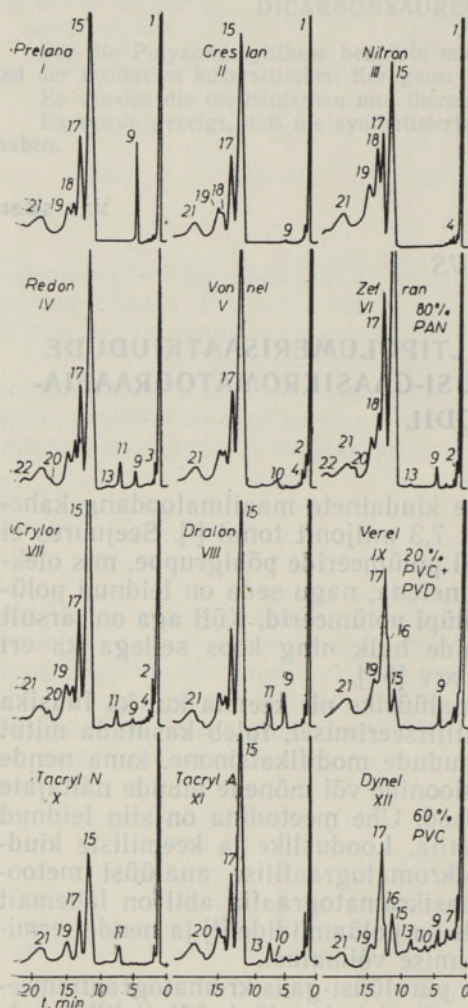
Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida pürolüüsi-gaasikromatograafiameetodi kasutamise võimalusi eri maades toodetud polüakrüülnitriilkiudude eristamiseks ning selgitada, millised põhitunnused on neile kiududele iseloomulikud. Selleks käsitletakse polüakrüülnitriilkiudude (PAN) kõrval ka mõningaid multipolümerisaatkiudusid (PVM) *. Vaatluse all olid nitron (NSVL), prelana (SDV), dralon, redon, dolan (SFV), tacryl A, tacryl N (Rootsi), acrybel (Belgia), crylor (Prantsusmaa), vonnel, exlan S, cashmilon (Jaapan), creslan, acrilan, zefran, verel, dynel (USA). Kolm viimast neist on multipolümerisaatkiud, kusjuures zefran sisaldab 85% PAN-i ja 15% N-vinüül-2-pürrolidooni, verel 80% PAN-i ja 20% PVC-d + PVD-d, dynel 40% PAN-i ja 60% PVC-d [2].

Analüüsimiseks kasutati gaasikromatograafi VY-1 koos pürolüüsi lisaseadmega [4].

Pürolüütilis-gaasikromatograafiline analüüs toimus roostevabast terasest 300×0,3 cm kolonnis, täidiseks oli polüetüleenglükool 1500/«Chromosorb P» 60—80 mesh, statsionaarse faasi ja tahke kandja suhe oli 20/80,

* Multipolümerisaatkiud on sellised kiud, millede polümeriseerimiseks on kasutatud vähemalt kahte erineva keemilise koostisega lähtemonomeeri.

kandegaasina kasutati heeliumi 3,8 l/h, kolonni temperatuur oli 100° C; pürolüüsi temperatuur oli 500°, kestus 10–13 sek.; proovi kogus 2 mg, proov pesti eelnevalt etanooli ja eetriga ning kuivatati 105° juures.



Polüakrüülnitriil- ja multipolümeerisaatkiudude pürolüüsi tootete kromatogramm PEG 1500 kolonnis.

piigid 15, 17, 18, 19 ja 21. Erandi moodustavad tacryl N-ga sarnased kiud, millele kromatogrammidel puudub piik 18.

Seega on kõige üldisemal kujul PAN-kiudude tunnuseks piigid 15, 17, 18, 19 ja 21. Detailsemalt on kiude võimalik üksteisest eristada kvantitatiivselt väiksemate, kuid iseloomulike piikide 9 ja 11 järgi.

Multipolümeerisaatkiud zefran, mis sisaldab 80% PAN-i ja milles puudub kloor, säilitab põhiliselt kõik PAN-kiududele omased piigid. Teistega võrreldes tekkis tema pürolüüsil 15 komponenti rohkem. Multipolümeerisaatkiud verel ja dynel, mis sisaldavad vastavalt 20% ja 60% PVC/PVD ja PVC, säilitavad üldistest tunnustest piigid 15, 17, 18, 19 ja 21. Iseloomulikuks tunnuseks aga on ebatäielikult eraldunud piik 16.

Samal ajal määrati kõikide pürolüüsitud kiudude lämmastiku-, süsiniku- ja vesinikusisaldus, kasutades selleks firma «Hewlett Packard» CHN elementaaranalüsaatorit mudel 185.

Joonisel on esitatud tüüpilised PAN-kiudainete pürolüüsi tootete kromatogramm. Kaheksa neist saadi 100%-liste PAN-kiudude pürolüüsil, kolm kuuluvad multipolümeerisaatkiududele zefran, verel (PAN-PVC/PVD) ja dynel (N-vinüül-2-pürrolidoon).

Kõikidel neil kiududel, välja arvatud dynel, mis sisaldab 60% PVC-d, on PAN-kiude iseloomulikud tunnused. Detailsemalt oli võimalik üksteisest eristada üheksat PAN-kiudu ja kolme PVM-kiudu. Viie kiud pürolüüsi tootete kromatogramm on üldjoontes samad joonisel esitatud tüüpkiu kromatogrammiga, erinedes ainult mõnel juhul väga väikeste piikide osas, millest ei piisa nende eristamiseks. Sarnased on

tacryl N-i, acrybel'i, dolan'i, cashmilon'i ja acrilan'i kromatogramm (viimase erinevuseks eelmistega võrreldes on 11. piigi puudumine) ning

tacryl A ja exlan'i kromatogramm.

Erinevused teise rühma kuuluvate kiudude kromatogrammides on minimaalsed ning võivad olla tingitud pürolüüsi spetsiifikast ja kiudude soovida jätvast homogeensusest.

Saadud kromatogrammide alusel on PAN-kiududele enamasti omased

PAN- ja PVM-kiudude lämmastiku-, süsiniku- ja vesinikusisaldus

Jrk. nr.	Kiudaine nimetus	Kromatogrammi nr. joonisel	Sisaldab, %			
			N	C	H	N+C+H
1.	Prelana	I	26,24	68,26	5,50	100,00
2.	Crylor	VII	25,77	69,12	6,11	100,00
3.	Redon	IV	25,71	68,50	5,79	100,00
4.	Nitron	III	25,69	68,51	5,80	100,00
5.	Dralon	VIII	25,08	68,78	6,14	100,00
6.	Creslan	II	24,39	69,48	6,13	100,00
7.	Vonnel	V	24,19	67,87	5,98	98,04
8.	Tacryl N	X	23,96	65,79	5,75	95,50
9.	Acrybel *	X	24,46	66,91	6,00	97,37
10.	Dolan *	X	24,58	66,37	5,78	96,73
11.	Cashmilon *	X	24,76	66,21	5,69	96,66
12.	Acrilan **	X	24,34	68,77	6,89	100,00
13.	Tacryl A	XI	24,45	66,44	5,78	96,67
14.	Exlan S *	XI	24,30	69,50	6,20	100,00
15.	Zefran	VI	25,28	68,72	6,00	100,00
16.	Verel	IX	13,01	49,98	5,02	68,01
17.	Dynel	XII	10,65	53,26	5,71	69,62

* Kromatogramm sarnaneb joonisel esitatuga.

** Puudub piik 11.

Osad PAN-kiududel erines elementaaranalüüsil kolme määratava elemendi summaarne sisaldus 100%-st vähe ning seepärast taandati see 100%-ks (vt. tab., kiud 1—6). Arvestades seda, et kiudude homogeensus võis soovida jätta, võeti kolme määramise keskmine. Lämmastikuisaldusest erineb teistest selgemalt prelana, mille kromatogrammis esineb suur piik 9. Teiste kiudude identifitseerimisel tuleb lähtuda nii kromatogrammis esinevatest mikropiikidest kui ka elementaaranalüüsi tulemustest. Teise rühma moodustavad PAN-kiud, mis ilmselt sisaldavad lisandeid, kuna nende C-, H- ja N-sisalduse kogusumma on alla 100%. Ilmselt on tegemist

tehnoloogiliste lisanditega või PAN-kiu $\begin{bmatrix} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} & - & \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{CN} \end{bmatrix}_n$ modifikatsioonidega.

Sellise rühma moodustavad tacryl N kiud, millede kromatogrammid on sarnased ning sisaldavad kuni 4,5% lisandeid. Erandi moodustab acrilan, mille C, H ja N summa moodustab 100%. Analoogilised on tacryl A ja exlan S analüüsi tulemused. Multipolümerisaatidest on kergesti eristatavad verel ja dynel, kuna zefran'i on võimalik eristada kromatogrammi alusel.

Pürolüüsi-gaasikromatograafia kasutamine võimaldab identifitseerida samasse liiki kuuluvaid polüakrüülnitriilkiude, nende modifikatsioone ja multipolümerisaatkiude. Kui kromatogrammid esinevad minimaalsed erinevused, tuleb eristamiseks kasutada elementaaranalüüsi andmeid. Kõnesolev meetodika on kasutatav eriti siis, kui omavahel võrreldavate polümeeride kogused on väikesed. Kiudainete pürolüüsiproduktide kromatogramm on võimalik võrrelda samadel tingimustel saadud etaloonkiudude kromatogrammidega.

KIRJANDUS

1. Vits E. H., Z. ges. Textilind., 71, 149 (1969).
2. Meyer, Chemiefasern, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1965.
3. Schmidlin H. U., Stein H. J., Die wichtigsten synthetischen Faserstoffe, Separatum aus Textilveredlung, 8, 559 (1967).
4. Kirret O., Küllik E., ENSV TA Toimet. Füüs. Matem. ja Tehn. tead. Seeria, 15, nr. 2, 252 (1966).
5. Kirret O., Küllik E., Z. ges. Textilind., 71, 169 (1969).

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Toimetusse saabunud
20. XI 1970

O. КИРРЕТ, Э. КЮЛЛИК, МАРЕТ ЛЮИС

ПИРОЛИЗНО-ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИДЕНТИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИАКРИЛНИТРИЛОВЫХ И МУЛЬТИПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ВОЛОКОН

Исследовались возможности различения полиакрилонитриловых волокон, изготовленных в различных странах методом пиролизной газовой хроматографии.

Для анализа был использован газовый хроматограф УХ-1 вместе с блоком пиролиза [4]. Одновременно было определено содержание водорода, углерода и азота во всех исследуемых волокнах, для чего был использован элементарный анализатор фирмы «Хьюлетт Паккард» CHN модель 185.

Пиролизная газовая хроматография в большинстве случаев позволяет идентифицировать полиакрилонитриловые волокна, относящиеся к одной группе, их модификации и мультиполимеризационные волокна.

O. KIRRET, E. KÜLLIK, MARET LÜKS

THE IDENTIFICATION OF POLYACRYLONITRIL AND MULTIPOLYMER FIBRE BY PYROLYSIS-GAS CHROMATOGRAPHY

The task of the present work was to examine the possibility of distinguishing polyacrylonitril fibre produced in various countries by a method of pyrolysis-gas chromatography.

The apparatus used for analysis consists of a gas-chromatography equipment VX-1 and a pyrolysis-programming system [4]. The content of nitrogen, carbon and hydrogen was also determined in all pyrolysed fibres by elementary analyser of firm "Hewlett Packard" CHN, model 185.

The method of fibre pyrolysis-gas chromatography makes it possible, in most cases, to identify some polyacryl fibres belonging to the same group, their modifications as well as multipolymer fibres.