

O. KIRRET, E. KÜLLIK, 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 lagunemiseprodukte [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 VX-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.

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.

Osal 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 homogensus võis soovida jätta, võeti kolme määramise keskmine. Lämmastikusisalduselt 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 $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} & - \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{CN} \end{array} \right]_n$ modifikatsioonidega.

Sellise rühma moodustavad tacryl N kiud, millele 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 võrreldavad polümeeride kogused on väikesed. Kiudainete pürolüüsiproduktide kromatogramme 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 LÜÜS

**THE IDENTIFICATION OF POLYACRYL NITRIL 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.