

O. KIRRET, E. KULLIK, Lilja LAHE

ÜBER DIE IDENTIFIZIERUNG VON BIKOMPONENTFASERN MITTELS DER INFRAROT-SPEKTROSKOPIE UND PYROLYSE-GASCHROMATOGRAPHIE

Vor die Analyse der Chemiefaserstoffe werden immer kompliziertere Aufgaben gestellt, insbesondere mit dem Erscheinen neuer modifizierter Fasern und Bikomponentfasern.

Um bessere Verfärbbarkeit, bessere Hygroskopizität und bessere elektrische Eigenschaften der Synthesefasern zu erreichen, werden in die Spinnlösungen (-massen) einige Monomere eingeführt, die verschiedene funktionelle Gruppen haben. In dieser Arbeit werden wir uns mit Untersuchungen einiger Bikomponentfasern und deren Mischungen mittels der Infrarot-Spektroskopie und der Pyrolyse-Gaschromatographie beschäftigen.

Nach Koch [1]: „sind Bikomponentfasern (conjugated fibers) solche Chemiefasern, die aus zwei fest, aber trennbar miteinander chemischen und (oder physikalischen Aufbaues) (z. B. einem Homopolymer und einem modifizierten Copolymer oder zweier artverschiedener Polymeren) schichtig nebeneinander oder umeinander in einer Mischung mit inhomogener Verteilung (Matrix/Fibrillen-System) aufgebaut sind.

Nach ihrem Aufbau lassen sich folgende Typen von Bikomponentfasern unterscheiden:

- S/S-Typen — Seite-an-Seite-Typen (Komponenten mit unterschiedlicher Schrumpfeigung nebeneinander eingesponnen) mit „bilateler“ Struktur wie bei Schafwolle (side-by-side)
- C/C-Typen — konzentrisch oder exzentrisch aufgebaute Hülle/Kern-Typen (Komponenten umeinander eingesponnen) (centric covercore)
- M/F-Typen — Matrix/Fibrillen-Typen (auch „Bikonstuentenfasern“ genannt) (matrix-fibril)“.

Wie aus dem Aufbau der Bikomponentfasern (man spricht bereits von Komponentfasern) zu ersehen, werden die Erkennungs-, Trennungs- und Bestimmungsmethoden immer komplizierter.

Der Untersuchung wurden folgende Chemiefasern und deren Mischungen unterzogen:

1. Nitron — Polyacrylfaser
2. Orlon 21 — Polyacrylnitril-Bikomponentfaser Typ S/S
3. Orlon 23 — Polyacrylnitril-Bikomponentfaser Typ S/S
PAC/modif. PAC
4. Orlon 21/Nitron
Mischung 1:1

5. Vinylon — Polyvinylalkoholfaser
6. Thermovyl — Polyvinylchloridfaser
7. Cordela — Polyvinylchlorid/Polyvinylalkohol-Bikomponentfaser Typ S/S
8. Thermovyl/Vinylon Mischung 1:1

Die IR-Spektren wurden dabei mit UR-10 aufgenommen (Abb. 1). Es wurde dabei KBr-Tabletten Methodik benutzt.

Tabelle 1

Elementaranalyse der untersuchten Chemiefasern (%)

	C	H	N
Nitron	67.23	5.64	24.22
Orlon 21	65.88	5.70	24.76
Orlon 23	66.10	5.57	24.51
Thermovyl	38.39	4.80	—
Vinylon	56.18	8.91	—
Cordela	49.66	7.36	—

Zur Elementaranalyse wurde ein Analysator Modell 185, der F-a Hewlett-Packard benutzt.
Analyseneinwaage: 0,7 mg.

Das in den IR-Spektren von Orlon Fasern (Tabelle 2) vorhandene Absorptionsmaximum von 1667 cm^{-1} kann von einem disubstituierten Amidzusatz sein, zum Beispiel Vinylpyrrolidon [2].

Tabelle 2

Charakteristische Absorptionsbänder der IR-Spektren der Polyacrylnitrilfaserstoffe (in cm^{-1})

Nitron	Orlon 21 PAC	Orlon 21/ Nitron	Orlon 23 PAC/mod. PAC	Zuordnung
			772	$\nu(\text{C}-\text{CN})$; $t(\text{CH}_2)$
	1009	1005		
	1007	1035		
1070		1065	1069	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$; $\nu(\text{CH}_2)$; $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{CN})$
	1107			
1170	1194—1244	1165—1240	1174 1200—1260	$\nu(\text{C}-\text{C})$; $w(\text{CH})$; $\nu(\text{C}-\text{O})$; $w(\text{CH}_2)$
1360				
1365	1369	1360		$\nu_a(\text{C}-\text{C})$; $\delta(\text{CH})$; $w(\text{CH}_2)$
1455	1460	1455	1460	$\delta(\text{CH}_2)$
	1670	1665	1675	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1730		1730	1727	$\nu(\text{C}=\text{O})$
2240	2235	2237	2235	$\nu(\text{CN})$
2860	2872	2860	2850—2885	$\nu_s(\text{CH}_2)$
		2915 sh	2920	
2930	2932	2930	2930	$\nu(\text{CH})$
			3460	$2\times\nu(\text{C}=\text{O})$

Ein Absorptionsmaximum von 1730 cm^{-1} läßt ein esterartiges Comonomer erwarten. Bei Nitronfasern könnte man mit Methylacrylat- oder

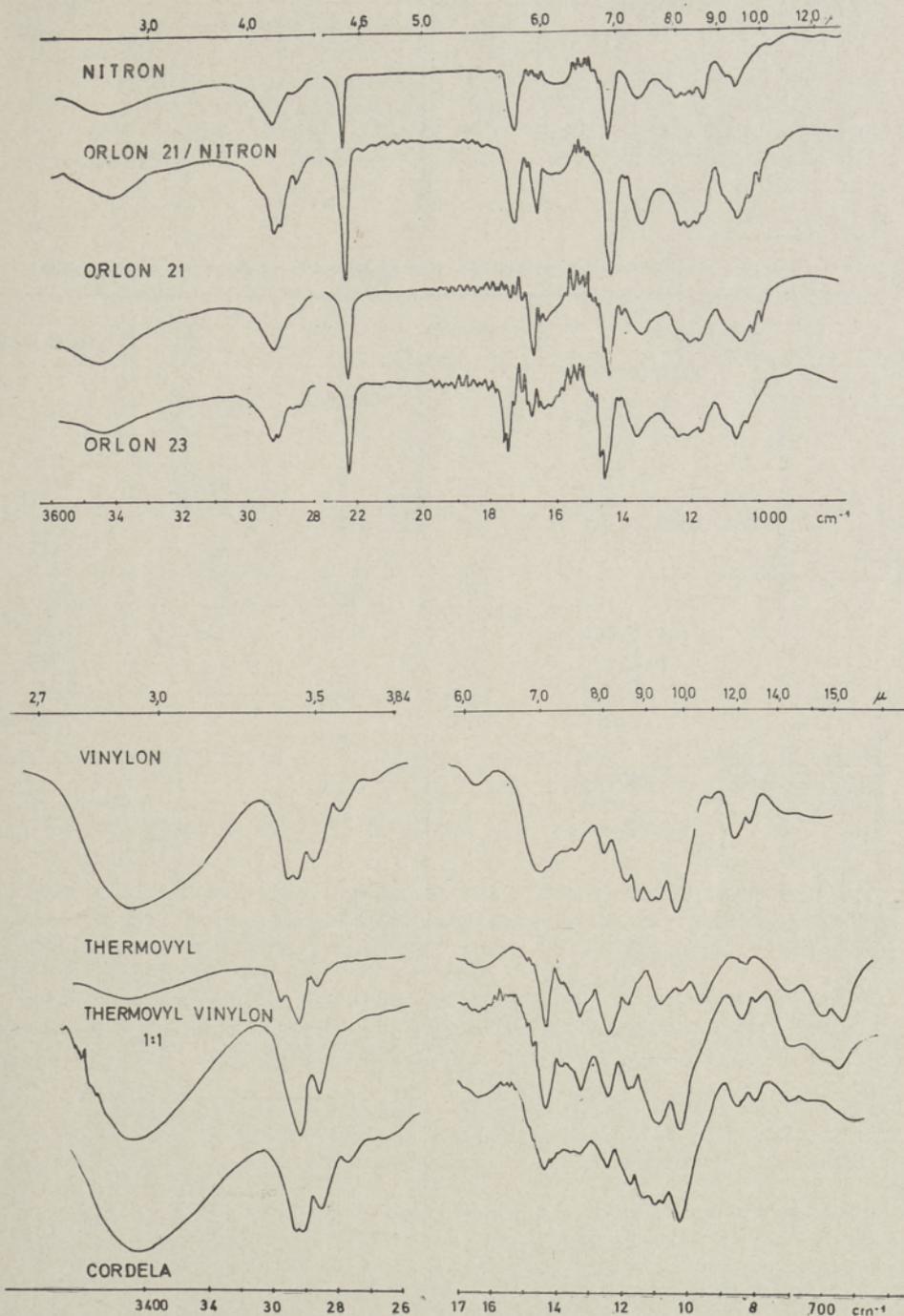


Abb. 1. Infrarot-Spektren von Polyacrylnitril-, Bikomponent-, Polyvinylchlorid-, Polyvinylalkoholfasern und deren Mischungen.

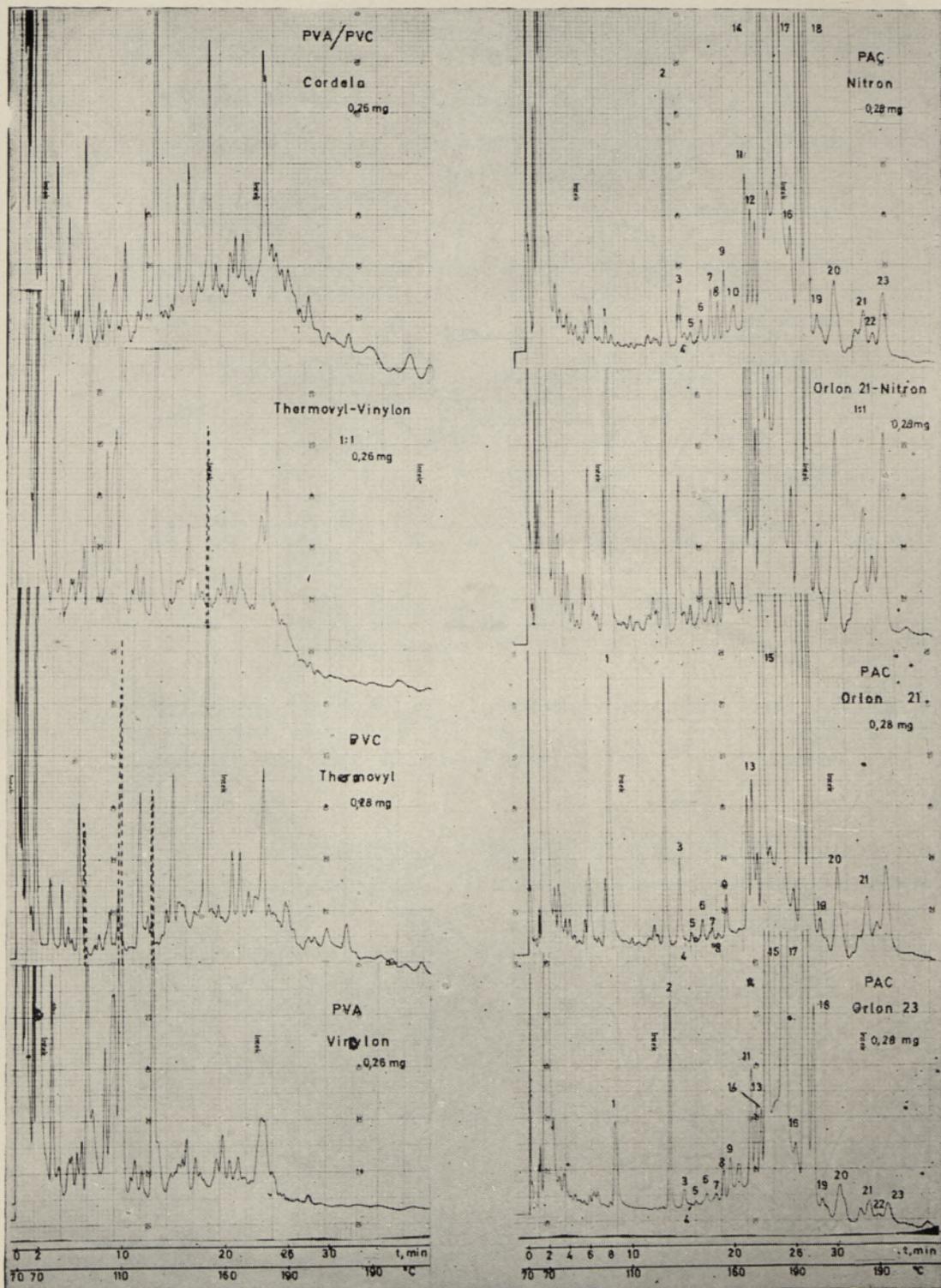


Abb. 2. Chromatogramme von Bikomponent-, Polyacrylnitril-, Polyvinylchlorid-, Polyvinylalkoholfasern und deren Mischungen.

Vinylacetatzusätzen rechnen; da aber in IR-Spektren das für die Azetate charakteristische Absorptionsband von 1235 cm^{-1} fehlt, haben wir es wahrscheinlich mit einem Methylacrylat-Zusatz zu tun.

Das IR-Spektrum von Vinyon als Polyvinylalkohol enthält die den sekundären Alkoholen entsprechende Valenzschwingung von 1075 cm^{-1} und das den Polyassoziaten entsprechende breite flache Maximum im Bereich von 3340 bis zu 3480 cm^{-1} (Tabelle 3). Das für die Polyvinyl-

Tabelle 3

Charakteristische Absorptionsbänder der IR-Spektren der Chemiefaserstoffe

Cordela PVC/PVA	Thermovyl+ Vinyon	Thermovyl	Vinyon	Zuordnung
775	620; 650 * 795	620; 650		v C—Cl v C—Cl
	825—850		800	r (CH ₂)
840			850	r (CH ₂)
1020	1020		1020	v (CC)
1075—1105	1070—1108		1075	v (CC)
		1100	1100	v Sek. Alkohol (OH)
1134	1160			
1179	1179—1195	1194	1175	v (CC)
1240	1240	1240	1240	
	1330	1330	1330—1380	δ (CH)
1430	1430	1430		δ (CH ₂)
2775			2775	
2855	2850	2845	2855	v _s (CH ₂)
2910	2915	2910	2910	v _s (CH ₂)
2940			2940	v _a (CH ₂)
		2965		
3380—3460	3380—3470		3340—3480	v (OH) Sek. Alkohol Breite flache Maximum Polyassoziats

* Die Schwingungen der C—Cl Bindungen sind sehr schwach.

alkohole charakteristische Bereich ist auch der Bikomponentfaser Cordela eigen. Den Polyvinylchloriden charakteristische C—Cl u. a. Schwingungen kommen bei den IR-Spektren von Thermovyl und Thermovyl-Vinyon Fasermischungen in Erscheinung.

Beim Vergleichen der Angaben der Elementaranalyse und der Infrarotspektren einerseits und der Pyrolyse-Chromatogramme andererseits ist ersichtlich, daß die Chromatogramme mehr Information enthalten (Abb. 2).

Gleichzeitig kann man bemerken, daß die Infrarotspektren und die mikroanalytischen Angaben leichter reproduzierbar sind als die pyrolyse-gaschromatographischen Daten, die von verschiedenen Bedingungen abhängig sind.

Bei der Pyrolyse von verschiedenen modifizierten Faserstoffen derselben Klassen entstehen in den Pyrolyseprodukten qualitative und quantitative Veränderungen. Im allgemeinen könnte man die Bikomponentfaser als Fasermischung oder eine Mischung von verschiedenen Faserstoffmodifikationen betrachten.

Vom Standpunkt der qualitativen Analyse lassen sich diejenigen Bikomponentfasern leichter unterscheiden, die ihrem chemischen Aufbau nach merklich unterschiedlich sind. Hier kann man nach den unterschiedlichen Retentionszeiten der Peaks verhältnismäßig leicht die Pyrolyseprodukte erkennen oder zuordnen.

Ist die Bikomponentfaser aus Polymeren hergestellt, die im chemischen Aufbau nur wenig voneinander unterschiedlich sind, so ist die qualitative Analyse ziemlich schwierig.

Für die Pyrolyse-Chromatographie wurde ein Perkin Elmer Gaschromatograph Mod. 900 mit einem Integrator 3370 A (F-a Hewlett Packard) benutzt.

Arbeitsbedingungen des Gaschromatographen:

Perkin-Elmer	900
Hewlett-Packard Pyrolysator	90
Pyrolysetemperatur	900 °C
Pyrolysezeit	12 Sek.
Fasermenge	0,26—0,28 mg
Detektor	Zweiflammen F. I. O.
Innerer Säulendurchmesser und Säulenlänge	2×2000 mm
Stationäre Phase	Polyäthylenglykol 20
Träger	Chromosorb W 80—100 mesh
Säulentemperatur	70 °C; 2 min
Heizrata	5 °C/min
Endtemperatur	190 °C; 30 min
Trärgas	He 1,8 l/h
Empfindlichkeit	×128

Die prozentuelle Verteilung der Pyrolyseprodukte nach den Peaksflächen ist einigermaßen fraglich, da uns Angaben darüber fehlen, wie sich die aufgetrennten Pyrolyseprodukte der Empfindlichkeit des Flammenionisationsdetektors gegenüber verhalten.

Falls die Chromatogramme nur für die Identifizierung von Faserstoffen benutzt werden, braucht man nicht immer jeden Peak zu identifizieren.

Ein Überblick über die Verteilung der Pyrolyseprodukte nach den Peaksflächen ist aus Tabelle 4 ersichtlich.

Den Flächen nach gehören die Peaks meistens in die Gruppe der Größenordnung von 1—0,01%.

Peaks, die eine Fläche von mehr als 10% der Gesamtfläche haben, gibt es zwei bis drei. Eine Identifizierung mit Hilfe solcher breitgrenziger Verteilung ist unmöglich. Nimmt man zur Analyse größere Probemengen, so verschlechtert sich die Trennung der einzelnen Peaks, wodurch die Identifizierung noch komplizierter wird. Bei der Vergrößerung der Empfindlichkeit des Gaschromatographen kommen wiederum verschiedene Störungen vor, welche die genaue Bestimmung der Peaksflächen unmöglich machen.

Wie aus den Chromatogrammen der Pyrolyseprodukte ersichtlich ist (Abb. 1), kann man sehr einfach solche Bikomponentfasern identifizieren, deren chemische Aufbausubstanzen verschieden sind.

Das Chromatogramm widerspiegelt die spezifischen Pyrolyseprodukte, die bei der thermischen Zersetzung zweikomponentiger Polymeren (PVC und PVA 1:1) entstanden sind.

Untersucht man näher Chromatogramme, die bei der Pyrolyse von Chemiefasermischungen oder Bikomponentfasern entstanden sind, so werden folgende Änderungen sichtbar:

1) Unterschiede in den Pyrolyseprodukten von einer Chemiefaser oder Bikomponentfaser sind durch das Chromatogramm feststellbar.

2) In den Chromatogrammen der Pyrolyseprodukte von Faser-mischungen kommen nicht den Ausgangspolymeren eigene Komponenten in Erscheinung.

3) In den Pyrolyseprodukten von Chemiefasermischungen oder Bikomponentfasern sind neue individuelle Verbindungen entstanden.

Das Vorhandensein solcher Peaks erleichtert und erweitert den Bestimmungsumfang der Polymere.

Alle diese Fälle kommen in den betrachteten Systemen mehr oder weniger in Erscheinung.

In den Chromatogrammen Orlon 21 und 23 sind den Polyacrylfasern entsprechende Peaks zu sehen.

Die Unterscheidung nach äußerem Bild ist unmöglich. Ähnliches kann man auch bei einer Mischung von Bikomponentfaser Orlon 21 und Polyacrylfaser Nitron sagen.

Da wir es bei den betrachteten Chromatogrammen mit ähnlichen Komponenten zu tun haben, deren Empfindlichkeit dem Detektor gegenüber konstant ist, ist es möglich, die Peakflächen miteinander quantitativ zu vergleichen.

Vergleicht man miteinander die besser aufgetrennten Peaks, z. B. Peaks 1—23 (Abb. 2) und Tabelle 4, so werden zwischen den Peakflächen beträchtliche Unterschiede sichtbar.

Tabelle 4

Verteilung von Peakflächen der Pyrolyseprodukte

Peakfläche auf Chromatogramm	Polyvinylchlorid/Polyvinylalkohol				Polyacrylnitril/Polyacrylnitril			
	Vinylon	Thermovyl	Vinylon/ Thermovyl 1:1	Cordela	Orlon 23	Orlon 21	Orlon 21/ Nitron 1:1	Nitron
< 10	3	2	4	2	3	2	3	3
10—1	9	14	9	15	5	5	7	9
1—0,1	16	15	15	20	11	11	18	20
0,1—0,01	8	6	11	12	17	18	17	14
> 0,01	2	5	2	1	7	7	4	6
Peakszahl	38	42	41	50	43	43	49	52

Größere Unterschiede lassen sich bei den für die Polyacrylnitrilfasern charakteristischen Peaks 14—18 feststellen, wodurch es möglich wird, auf Grund bestimmter Verhältnisse zwischen den Peaks über die Zugehörigkeit der Fasern zu gewissen Faserstoffklassen zu urteilen.

Bei der Analyse von Polyacrylnitril-Bikomponentfasern muß in jedem Einzelfall mit den unterschiedlichen Peakflächen gerechnet werden.

LITERATUR

1. Koch P.-A., Textil-Industrie, 72, 253 (1970).
2. Hummel D., Scholl Fr., Atlas der Kunststoffanalyse, Carl Hanser Verlag, München Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, I, Teil 1, 188 (1969).

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften
der Estnischen SSR

Eingegangen
am 22. März 1974

O. KIRRET, E. KÜLLIK, Lilja LAHE

BIKOMPONENTKIUDEDE IDENTIFITSEERIMISEST INFRAPUNASE SPEKTROSKOOPIA JA PÜROLÜÜSI-GAASIKROMATOGRAAFIA ABIL

Tehti kindlaks, et keemiliste kiudude *resp.* bikomponentkiudude infrapunastes spektrites esinevate karaktersete absorptsiooniribade kõrval esineb ka absorptsiooniribasid, mis iseloomustavad ühe või teise bikomponentkiu formeerimisel kasutatud lisandeid. Bikomponentkiudude ja etalooniks võetud keemiliste kiudude pürolüüsil saadud kromatogrammide võrdlemine võimaldab määrata bikomponentkiudude kuuluvuse teatud keemiliste kiudude klassi.

O. КИРРЕТ, Э. КЮЛЛИК, Лилья ЛАХЕ

ОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ БИКOMPONENTНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ПИРОЛИЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Исследованы возможности применения методов инфракрасной спектроскопии и пиролитической газовой хроматографии для идентификации бикомпонентных волокон.

Показано, что в ИК-спектрах наряду с характерными абсорбционными полосами имеются полосы, характеризующие те добавки, которые были использованы при образовании бикомпонентных волокон. При сравнении хроматogramm, полученных при пиролитическом анализе эталонных химических и бикомпонентных волокон, можно определить класс, куда принадлежат последние.