EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XIII KÖIDE
FÜÜSIKA-MATEMAATIKA- JA TEHNIKATEADUSTE SEERIA. 1964, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XIII
СЕРИЯ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК. 1964, № 1

LOODUSLIKE JA KEEMILISTE KIUDAINETE IDENTIFITSEERIMISEST GAASIKROMATOGRAAFILISEL MEETODIL

O. KIRRET,
Eesti NSV Teaduste Akadeemia korrespondentliige

E. KÜLLIK

Keemiliste tehis- ja sünteetiliste kiudainete ulatuslikust tootmisest ning nende liikide mitmekesisusest tingituna kerkib järjest uusi nõudeid analüütikutele, kes tegelevad nende kvalitatiivse ja kvantitatiivse määramisega. On loodud mitmeid meetodeid keemiliste ja looduslike kiudainete segude süstemaatiliseks analüüsimiseks.

Need analüüsimeetodid on tänapäeval sama keerukad kui klassikalises analüütilises keemias tuntud katioonirühmade analüüs [1, 2, 3].

Kiudainete süstemaatilisele analüüsile eelneb terve rida eelkatseid, nagu põletusproov, kuivdestillatsioon, nende töötlemine nii kontsentreeritud väävelhappe, plii leeliselahuse, sipelgahappe, atsetooni kui ka fenooliga.

Neist eelkatseist on üks lihtsamaid põletusproov, mille abil varem saadi looduslike kiudainete kohta küllaltki ammendavaid andmeid. Keemiliste, eeskätt paljude keemiliselt ehituselt ja omadustelt erinevate kiudainete kasutuselevõtuga aga muutub üha raskemaks määrata põletusproovi abil ühe või teise sünteetilise kiudaine esinemist kiudainete segus. Põletusproove tuleb nüüd teostada erilise hoolikusega, uurides põlemise iseloomu, lõhna ja jääki, kusjuures järeldusi tuleb teha organoleptilistel vaatlustel saadud andmete alusel.

Käesoleva artikli autorid seadsid endale ülesandeks välja selgitada, millisel määral on võimalik kiudainete pürolüüsi uurimiseks inertgaaside keskkonnas rakendada gaasikromatograafiat ja teha pürolüüsi produktidest lähtudes kiudainete kvalitatiivset analüüsi.

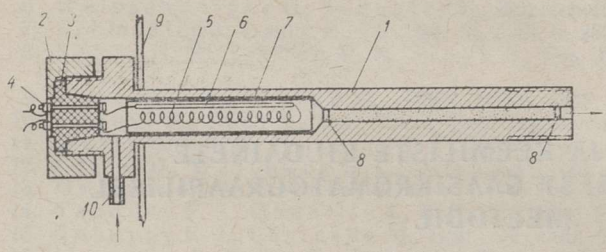
Gaasikromatograafia on viimastel aastatel leidnud kasutamist orgaaniliste, metallorgaaniliste ja kõrgmolekulaarsete ainete pürolüüsi produktide uurimisel. Selle meetodi eeliseks on uuritava aine minimaalne vajadus (2—10 mg), olenevalt kromatograafi tundlikkusest. Mikropürolüüs võimaldab ühelt poolt uurida ainete termilist stabiilsust ja termilise lagunemise kineetikat ning määrata tekkinud produkte nii kvalitatiivselt kui ka kvantitatiivselt, teiselt poolt võib aga uuritavat ainet pürolüüsil saadud kromatogrammide järgi identifitseerida. Senini on gaasikromatograafia abil süstemaatiliselt uuritud pürolüüsil tekkivaid produkte, olenevalt pürolüüsi tingimustest mõningate polümeeride puhul [4—11]. Andmed aga puuduvad põhiliselt keemiliste ja looduslike kiudainete kohta.

Käesoleva uurimuse autorid pürolüüsisid keemilisi ja looduslikke kiudaineid eesmärgiga identifitseerida kromatogrammide järgi kiudaine liike. Looduslikest kiudainetest oli vaatluse all vill, siid ja puuvill, keemilistest — lavsaan, nitron, vinool, kloriin, kapron, õnant, aniid, polüetüleen (läätsekujulisest toorainest), polüpropüleen, viskoos ja atsetaat.

Eksperimentaalne osa

Pürolüüsi produktide uurimiseks kasutati laboratoorset gaasikromatograafi ХЛ-3, milles vedelate proovide sisestamiseks ettenähtud sõlm oli asendatud pürolüüsiblokiga; see võimaldas kiudude pürolüüsi teostada kromatograafi kandegaasi voolus.

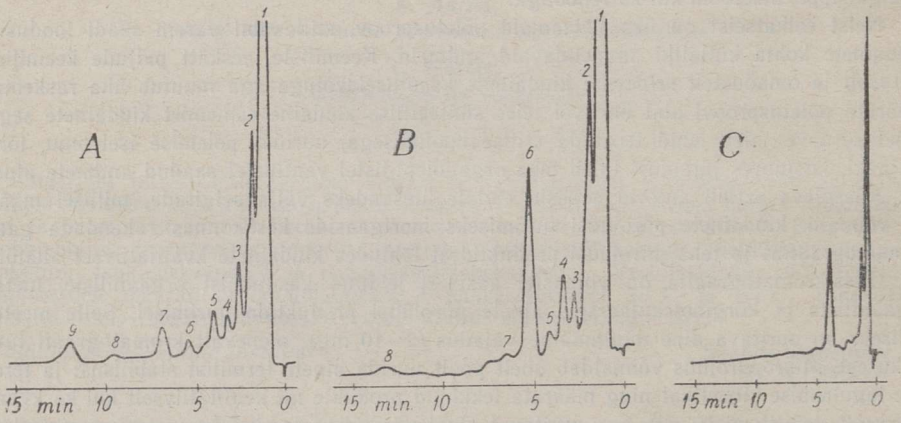
Pürolüüsiblokk (joon. 1) koosneb vasest valmistatud silindrilisest korpusest *1*, mis on suletav keermestatud korgiga *2*. Korgi tihendina kasutati fluorplasti *3*. Seda läbivate juhtmete klemmide *4* külge kinnitati 4,5-millimeetrise läbimõõduga pürolüüsi küttespiraal *5*. Spiraali üks haru isoleeriti portselantorukesega *6*.



Joon. 1. Pürolüüsiblokk.

Spiraal valmistati 0,4-millimeetrise läbimõõduga kroomnikkeltraadist, mille kogutakistus oli 3,0 oomi. Pürolüüsi temperatuuri reguleerimiseks ühendati küttespiraal autotrafoga, mida reguleerimise täpsuse suurendamiseks toideti 30-voldise pingega. Spiraali temperatuur oli termopaari abil pinge järgi kalibreeritud. Spiraali isoleerimiseks korpusest ümbritseti ta kvartstoruga *7*. Filtriks, mis väldib tahkete osakeste sattumist ühendustorustikku ja kolonni, oli bloki tagumises osas vaskvõrguga *8* eraldatud peenendatud tellis (50—70 mesh). Kandegaas siseneb pürolüüsiblokki ava *10* kaudu, mis läbib vahetult enne blokki asetseva vedela faasi sisestamise seadise. Pürolüüsiblokk paikneb kromatograafi esipaneelil *9*, tagumine osa aga vedela faasi ülekuumendajas.

5—10 mg kuivatamata kiudainet asetati 2,5-millimeetrise läbimõõduga kvartstorukesse, et vältida küttespiraali võimalikku katalüütilist mõju. Toruke koos prooviga paigutati küttespiraali keskele ning juhiti kandegaasi läbi bloki, kuni kromatograafi nulljoone stabiliseerumiseni. Spiraali kuumutati 60 sekundit, mille vältel saadi pürolüüsiks nõutav temperatuur.



Joon. 2. Pürolüüsi kromatogrammid: A — polüetüleen, kolonni täidiseks polüetüleenglükool 4000/diatomiittellis (50—70 mesh); B — polüpropüleen, kolonni täidiseks polüetüleenglükool 4000/diatomiittellis (50—70 mesh); C — polüpropüleen, kolonni täidiseks «Tween 85»/«Chromosorb W» (45—60 mesh).

Pürolüüsitingimuste valikul lähtuti tekkinud produktide analüüsi kestusest ja sellest, et saadavad kromatogrammid oleksid hästi dešifreeritavad. Pürolüüsi temperatuuri valikul arvestati, et kõrgemal temperatuuril tekib rohkem produkte, mis paremini iseloomustavad uuritavaid kiudusid. Iga analüüsi lõpul süstiti kromatograafi etaloonainena bensooli ning arvutati kromatogrammi iseloomustavamad piigid.

Kolonni täidise tähtsus selgub joonisel 2 esitatud polüpropüleeni pürolüüsi kromatogrammidest. Polüetüleenglükool 4000/diatomiittellistäidisega kolonni kasutamisel (joon. 2: B) saadi rohkem iseloomustavaid piike kui «Tween 85»/ «Chromosorb W» (45—60 mesh) täidisega kolonni puhul (joon. 2: C).

Pikemate kolonnide kasutamine annab küll selektiivsemaid tulemusi, kuid pikendab tunduvalt analüüsi kestust. Joonisel 4: F on esitatud vinooli pürolüüsi produktide kromatogramm, mis saadi 2-meetrise polüetüleenglükooltäidisega kolonni kasutades. Võrdluseks näeme joonisel 3 vinooli kromatogrammi sama täidisega 3-meetrise kolonni puhul, kusjuures analüüsi kestus pikenes 20-lt minutilt 35-le. Numereeritud piigid on samad mis 2-meetrise kolonni kasutamisel. Numereerimata piigid on tingitud pikema kolonni paremast eraldamisvõimest. Kiudainete pürolüüsil oli

kolonni pikkus, m	2,0,
kolonni sisemine läbimõõt, mm	2,8,
kandegaas	heelium,
kolonni täidis	polüetüleenglükool 4000 /diatomiittellis (50—70 mesh),
täidise tahke ja vedela faasi suhe	80 : 20,
kandegaasi kiirus, ml/min.	50,
kolonni temperatuur, °C	100,
pürolüüsi kestus, sek.	60 ja
pürolüüsi temperatuur, °C	900.

Tabel 1

Kiudainete pürolüüsi kromatogrammide iseloomustavamate piikide orienteeruvad kaugused bensooli suhtes *

Kiudained	Piigi number							
	2	3	4	5	6	7	8	9
Looduslikud								
Tsellulooskiud:								
puuvill	32	48	55	65	110	124	272	
Valkkiud:								
vill	33,7	40,6	58,1	168	197	264		
siid	33,4	—	58,2	167	195	267		
Keemilised								
Tehiskiud:								
viskoos	33	47	59	68	115	129	278	
atsetaat	35	41	57	112	208			
Sünteetilised								
Polüesterkiud:								
lavsaan	34	50	67	115	203			
Polüakrüülnitriilkiud:								
nitron	26	139	163	182	305			
Polüvinüülalkoholkiud:								
vinool	40	56	63	101	110	198	268	
Polüolefiinkiud:								
polüetüleen **	29	42	54	67	89	114	150	209
polüpropüleen	26	43	52	66	84	102	210	
Polüvinüülkloriidkiud:								
kloriin	27,8	111	197	312				
Polüamiidkiud:								
kapron	150	170	192	287				
aniid	153	172	192	308				
önant	150	172	194	308				

* Täidiseks polüetüleenglükool 4000/ diatomiittellis, kolonni pikkus 2 m.
** Pürolüüsiks kasutati Ohtinski tehase läätsekujulist polüetüleeni.

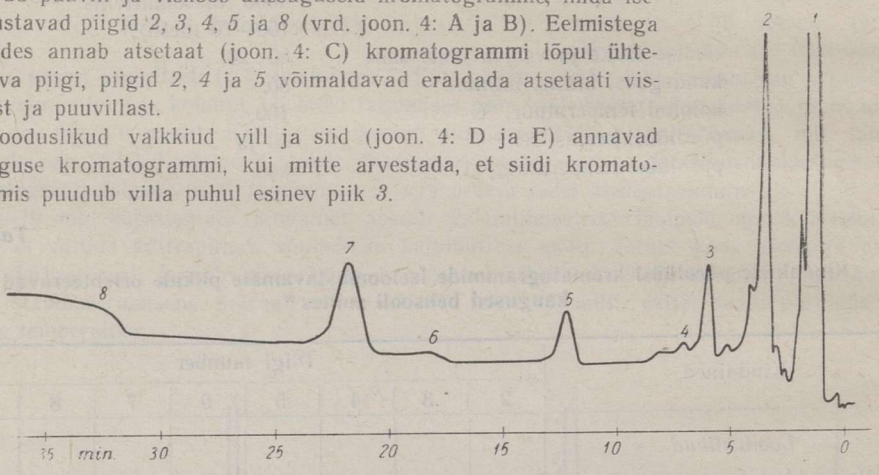
Eesti NSV Riiklik Raamatukogu

Pürolüüsi tulemused

Et eesmärgiks oli selgitada, millisel määral on võimalik kiudainete pürolüüsi produktide kromatogramme kasutada kiudude kvalitatiivseks määramiseks, siis ei ole identifitseeritud pürolüüsi eriprodukte. Tähtsamate kiudainete kromatogrammid on toodud joonisel 2 ja 4. Kromatogrammidel esinevate suuremate ja iseloomulikumate piikide asukohad on ära toodud tabelis 1, kusjuures piikide kaugused pürolüüsi algusest on antud bensooli suhtes, võttes bensooli retentsiooniajaks 100. Kuna piik *1* märgib mitmeid produkte ja esineb kõikidel pürolüüsi kromatogrammidel, siis ei ole tabelis 1 toodud tema retentsiooniaegu.

Looduslikest ja nende baasil saadud keemilistest kiududest annavad puuvill ja viskoos ühesuguseid kromatogramme, mida iseloomustavad piigid *2*, *3*, *4*, *5* ja *8* (vrd. joon. 4: A ja B). Eelmistega võrreldes annab atsetaat (joon. 4: C) kromatogrammi lõpul ühtelangeva piigi, piigid *2*, *4* ja *5* võimaldavad eraldada atsetaati viskoosist ja puuvillast.

Looduslikud valkkiud vill ja siid (joon. 4: D ja E) annavad ühesuguse kromatogrammi, kui mitte arvestada, et siidi kromatogrammis puudub villa puhul esinev piik *3*.



Joon. 3. Vinooli pürolüüsi kromatogramm. Kolonni pikkus 3 m, täidiseks polüetüleenglükool 4000/ diatomiittellis (50—70 mesh).

Joonisel 4 on toodud ka vinooli, lavsaani ja nitroni pürolüüsi kromatogrammid. Vinooli iseloomustavad piigid *2*, *3*, *5* ja *7*. Peale selle esineb veel rida väiksemaid piike, mis antud tingimustel ei ole küllalt iseloomustavad. Lavsaanile on iseloomulikud piigid *2* ja *5*. Nitronit iseloomustab piikide rühm, kuhu kuuluvad piigid *3*—*5*.

Polüetüleen ja polüpropüleen (joon. 2: A ja B) annavad kromatogrammi algul ühtelangevaid piike. Erinevus ilmneb kromatogrammi lõpuosas (piigid *8* ja *9*). Polüpropüleenile on iseloomulikuks piik *6*, mis iseloomustab kvantitatiivselt enamtekkinud produkti ning võimaldab eraldada polüpropüleeni polüetüleenist.

Kõiki pürolüüsitud polüamiidkiude (kapron, aniid, önant) iseloomustavad madalad piigid *2*, *3* ja *4* koos halvasti eraldunud väikeste piikidega piik *1* juures (joon. 4: I, K, L).

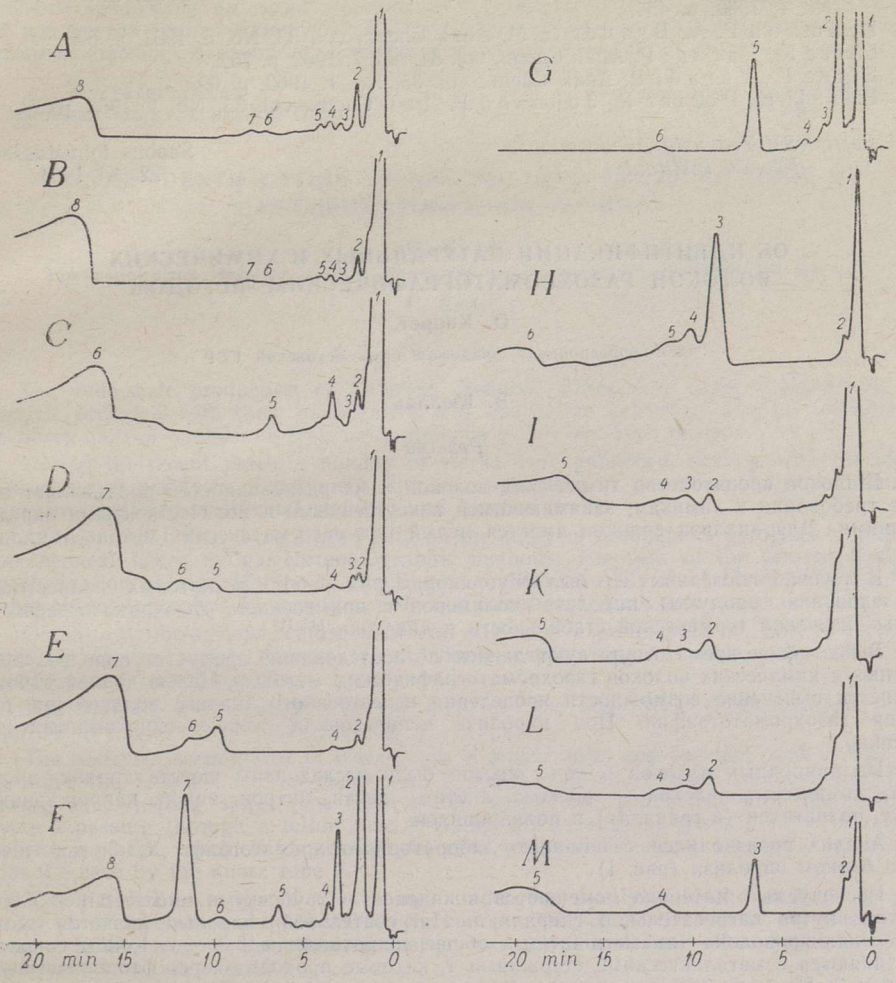
Kloriini (joon. 4: M) iseloomustab gaasiliste produktide vähesus koos piikidega *3* ja *4*.

Kasutatud meetodil on võimalik 20 min. jooksul kvalitatiivselt kindlaks määrata analüüsitava kiudaine liik.

Vaatamata mõningatele erinevustele, ei olnud antud tingimustel võimalik vahet teha ühte rühma kuuluvate kiudude vahel, nagu kapron, önant ja aniid ning vill ja siid.

Samuti ei saa vahet teha looduslike ja keemiliste tsellulooskiudude vahel nagu puuvill ja viskoos.

Pikema retentsiooniajaga produktide juures täheldati retentsiooniajas kõikumisi, mistõttu piigi asukoha määramisel on mõningal juhul kasutatud mitme katse keskmist. Arvestades seda, võib pürolüüsi reprodutseerimisel esineda kõrvalekaldumisi tabelis 2 toodud arvulistest suurustest, kuid kromatogrammi üldpilt siiski ei muutu.



Joon. 4. Pürolüüsi kromatogrammid, kolonni täidiseks polüetüleenglükool 4000/ diatomiittellis: A — puuvill, B — viskoos, C — atsetaat, D — vill, E — siid, F — vinool, G — lavsaan, H — nitron, I — kapron, K — aniid, L — önant, M — kloriin.

Seega võimaldab käesolev meetod kiiresti ja minimaalset aine kogust kasutades kindlaks määrata uuritava kiudaine kuuluvuse ühte või teise kiudainete liiki. Samuti võimaldab kirjeldatud meetod alati võrrelda analüüsitavat kiudu etaloonkiuga ükskõik missugustes tingimustes ja missuguseid kromatograafilisi kolonne kasutades.

KIRJANDUS

1. Ulrich H. M. Handbuch der chemischen Untersuchung der Textilfaserstoffe. I Band, Wien-Springer-Verlag, 1954.
2. Клайн Г. Аналитическая химия полимеров. М., Издательство иностранной литературы, 1963.
3. Koch P.-A., Wagner E. Textile Prüfungen, Dr. Spohr-Verlag, Wuppertal-Elberfeld, 1959.
4. Lehrle R. S., Robb J. C. Nature, vol. 183, No. 4676, 1959, p. 1671.
5. Radell E. A., Strutz H. C. Anal. Chem., vol. 31, No. 11, 1959, p. 1890.
6. Hewitt G. C., Whitham B. T. The Analyst, vol. 86, No. 10, 1961, p. 643.

7. Strassburger J., Brauer G., Tryon M., Forziati A. Anal. Chem., vol. 32. Nr. 4, 1960, p. 454.
8. Lehmann F. A., Brauer G. M. Anal. Chem., vol. 33, No. 6, 1961, p. 673.
9. Ettre K., Varadi P. Anal. Chem., vol. 34, No. 7, 1962, p. 752.
10. Ettre K., Varadi P. Anal. Chem., vol. 35, No. 1, 1963, p. 69.
11. Barall E., Porter R., Johnson F. Anal. Chem., vol. 35, No. 1, 1963, p. 73.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
22. XI 1963

ОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ НАТУРАЛЬНЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

О. Киррет,

член-корреспондент Академии наук Эстонской ССР

Э. Кюллик

Резюме

Широкое производство химических волокон и их разновидностей предъявляет новые требования к химикам, занимающимся качественными и количественными определениями. Для анализа волокон имеется целый ряд систематических методов анализа [1, 2, 3].

В течение последних лет был опубликован ряд работ, в которых подверглись исследованию продукты пиролиза полимеров с применением газохроматографии с целью изучения термической стабильности и кинетики [4–11].

В настоящее время отсутствуют данные по исследованию продуктов пиролиза природных и химических волокон газохроматографическим методом. Целью данной работы является выяснение возможности проведения качественного анализа волокон при помощи газохроматографии. При пиролизе использовали только однокомпонентные волокна.

Из природных волокон в ходе опытов были исследованы шерсть хлопок, шелк, а из химических волокон — вискоза, ацетат, лавсан, нитрон, винол, капрон, энант, анид, полиэтилен (в гранулах) и полипропилен.

Анализ производился с помощью лабораторного хроматографа ХЛ-3, дополненного блоком пиролиза (рис. 1).

Исследуемый материал помещается в кварцевую трубочку и вместе с ней вдвигается внутрь нагревательной спирали *5*. Нагревательной спиралью является хромникелевая проволока (диаметр 0,4 *мм*, общее сопротивление 3,0 *ом*). Концы спирали соединяются с металлическими стержнями *4*, которые проходят через фторопластовую пробку *3*. По ходу газов поставлен фильтр из измельченного кирпича, отделенный с концов медными сетками *8*. Спираль изолирована от корпуса кварцевой трубкой *7*.

Исследуемое вещество (5—10 *мг*) подвергалось пиролизу в среде газа-носителя до температуры 900° в течение 60 *сек*. В конце каждого анализа вводили в качестве эталонного вещества бензол, время удерживания которого было взято за 100.

При анализе продуктов пиролиза пользовались колонкой длиной 2,0 *м*, внутренним диаметром 2,8 *мм*. В качестве наполнителя был использован полиэтиленгликоль 4000/диатомитовый кирпич (50—70 меш). Количество жидкой фазы равно 20%. Скорость течения газа-носителя гелия 50 *мл/мин*. Температура в колонке 100°.

В предварительных опытах использовались более длинные 3-метровые колонки, с помощью которых было достигнуто лучшее разделение, но в то же время увеличилась и продолжительность анализа (рис. 3).

При использовании в качестве наполнителя «Твээн 85» /«Хромосорб W» были получены менее характерные пики (рис. 2: С).

Хроматограммы, характеризующие волокна, приведены на рис. 4.

Из природных волокон характерную хроматограмму дает хлопок.

Хроматограммы шелка и шерсти имеют минимальную разницу и поэтому при данных условиях их невозможно отделить.

Из химических волокон отличимы друг от друга полиэтилен и полипропилен (рис. 2: А, В), винол, лавсан, нитрон, хлорин (рис. 4: М), ацетат и группа полиамидных волокон (рис. 4).

С помощью данной колонки не удалось дифференцировать отдельные представители полиамидов — капрон, анид и энант.

Таким образом, данный метод позволяет за короткое время, при наличии минимального количества вещества, установить принадлежность исследуемого вещества к той или другой группе волокон. Описанный метод позволяет также сравнивать анализируемые волокна с эталонным волокном при любых колонках и в различных условиях.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22. XI 1963

ON THE IDENTIFICATION OF NATURAL AND CHEMICAL FIBRE BY GAS-CHROMATOGRAPHIC METHODS

O. Kirret,
Corresponding Member of the Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.
E. Küllik

Summary

The wide-scale production of different chemical fibres sets new requirements to chemists occupied with their quantitative and qualitative definition. For an analysis of the fibres quite a number of systematic methods [1, 2, 3] has been devised.

During the recent years, a number of works were published, dealing with the study of products of pyrolysis of polymers with an application of gas-chromatography, aiming at an investigation of thermal stability and kinetics [4–11].

At the present time there are no data on the study of products of pyrolysis of natural and chemical fibres by gas-chromatographic methods. The task of the present work is the elucidation of a possibility of effecting a qualitative analysis of fibres with the help of gas-chromatography. At pyrolysis, only one-component fibres were used.

Of natural fibres, wool, cotton-wool and silk were experimented on, and of chemical fibres — viscose, acetate, lavsan, nitron, vinole, capron, enante, anide, polyethylene (in granules) and polypropylene.

The analysis was effected with the help of the laboratory chromatograph ХЛ-3 supplied with a block for pyrolysis (fig. 1).

The material investigated is placed into a quartz tube and together with it into the heating spiral *5*, with a chrome-nickel wire (0.4 mm in diameter, total resistance 3.0 Ohm) serving as a heating spiral. The ends of the spiral are connected with the metallic pivots *4* passing through a teflon fuse *3*. Along the passage of gases a filter of refined firebrick is placed, which is bounded at the ends with copper nets *8*. The spiral is isolated from the case by the quarz tube *7*.

The material investigated (5—10 mg) undergoes pyrolysis in the medium of gas-carrier at a temperature of up to 900° in the course of 60 sec. At the end of every analysis, benzene in the way of the standard matter was introduced, and the duration of its retainment was taken as 100.

At the analysis of the products of pyrolysis a column of 2.0 m in length and 2.8 mm in inner cross-section was used. The filling matter was polyethyleneglycol 4000/firebrick (50—70 mesh). The amount of the liquid phase was 20%. The velocity of the flow of the gas-carrier, helium, was 50 ml/min. The temperature in the column was 100° C.

In preliminary tests columns of 3 m in length were used, which afforded a better division, but at the same time the duration of the analysis was prolonged (3).

At using a "Tween 85"/"Chromosorb W" in the case of a filter, less typical peaks (fig. 2) were obtained.

The chromatogrammes characterizing the fibres investigated are presented in fig. 4.

Of natural fibres, cotton wool yields the most characteristic chromatogramme.

The chromatogrammes of silk and wool present only very slight differences, and in the given conditions they cannot be differentiated.

Of chemical fibres it is possible to differentiate from each other polyethylene, polypropylene (fig. 2: A, B), vinole, lavsan, nitron, chlorine (fig. 4: M), acetate, and the group of polyamidic fibres (fig. 4).

With the help of the column applied it was not possible do differentiate some separate representatives of polyamides: capron, anide, enante.

Thus the given method allows to state within a short time and in the presence of a minimal quantity of material, the belonging of one or another substance to one or another fibre group. It also permits a comparison of the fibres analysed with the standard one with the use of any columns and in different conditions.

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry

Received
Nov. 22nd, 1963