

*Г. М. ГОРСКИЙ, Ю. И. ХОЛЬКИН, Г. С. ГРИДЮШКО, А. П. СИЛИН*

### АНАЛИЗ БУМАГИ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Целый ряд отраслей промышленности нуждается в бумаге с улучшенными качественными показателями. Улучшение показателей достигается при использовании новых видов материалов в бумажном производстве как в качестве основных волокнистых компонентов бумажной массы, так и в качестве связующих. Особенно большие перспективы в этом отношении открывает применение синтетических волокон.

При наличии синтетических волокон в композиции бумаги повышается ее механическая прочность в сухом и во влажном состоянии, эластичность, устойчивость к истиранию, химическая и биологическая устойчивость, термо-, огне-, светостойкость [1—2].

Из синтетических волокон и смешанных композиций можно изготавливать разные виды высокосортной и долговечной бумаги — денежную, документную, картографическую, фотографическую, печатную и др. [3]. Композиции, содержащие синтетические волокна, могут найти применение для самых разнообразных технических целей: для изготовления нетканых материалов, для получения упаковочных материалов, стойких к химическим и механическим воздействиям, для получения фильтрационных и электроизоляционных материалов и для других целей [4—5].

Развитие производства бумаги с синтетическими волокнами требует новых методов анализа качества получаемой продукции, контроля и управления технологическими процессами. Эти методы должны обладать большой чувствительностью, экспрессностью и надежностью. Известно, что в текстильной промышленности индивидуальные синтетические волокна идентифицируют по их растворимости в различных растворителях, окрашиваемости характерными цветными реагентами, по температуре плавления, равновесной влажности, плотности и двойному лучепреломлению [6]. Совместное использование этих трудоемких методов позволяет произвести качественную идентификацию индивидуальных волокон. Количественный анализ смесей волокон различной природы представляет более сложную задачу.

В настоящей работе для целей качественного и количественного анализа бумаги с синтетическими волокнами (нитрон, лавсан) использован метод пиролитической газо-жидкостной хроматографии.

Этот метод в последние годы начинает с успехом применяться для анализа различных полимерных материалов, в частности искусственных и синтетических волокон [7—9], пластических масс [10], синтетических смол [11] и обычных видов бумаг [12—13].

Исследования проводились на хроматографе ХЛ-17, детектор — катарометр ДТ-5\*.

\* В экспериментах участвовала студентка Е. Кирпич.

Низкотемпературный блок пиролиза, поставленный с прибором, заменен на пиролитическую ячейку лабораторного изготовления, описанную ранее [14].

При выборе режима пиролиза навеска бумаги, целлюлозы или синтетического волокна (20—30 мг) вносилась в кварцевую лодочку и помещалась в пиролитическую ячейку, через которую пропускался 10-кратный объем азота для полного удаления попавшего при загрузке воздуха. На пиролитическую ячейку подавалось стабилизированное напряжение (30—70 в) в течение 6—14 сек, что обеспечивало температуру в зоне пиролиза, равную 300—900°C. Образующаяся при пиролизе паро-газовая смесь поступала через фильтр в хроматографическую колонку.

В качестве основных исходных веществ использовали беленую сульфитную целлюлозу Соликамского ЦБК марки С-1, полиакрилонитрильные волокна (нитрон) и полиэфирные волокна (лавсан) диаметром 14—16 мк, длина синтетических волокон — 3—6 мм. Отливки бумаги с синтетическими волокнами изготовлялись на лабораторном листоотливном аппарате типа Репид-Кеттен.

Проведено сравнение хроматограмм продуктов пиролиза целлюлозы, волокон нитрона и лавсана, бумаги с синтетическими волокнами при различной температуре пиролиза.

В качестве оптимальных выбраны следующие параметры пиролиза: время пиролиза — 10 сек (для волокон лавсана — 12 сек), напряжение — 30—70 в, температура ячейки — 500°C (для лавсана — 600°C).

При этих температурах получают наиболее характерные хроматографические спектры продуктов пиролиза.

Большое влияние на результаты хроматографирования оказывает скорость газа-носителя, которая определяет продолжительность контакта продуктов пиролиза с нагретой до высокой температуры ячейкой. В качестве оптимальной выбрана скорость газа-носителя ( $N_2$ ) 31 мл/мин.

При разработке методики разделения продуктов пиролиза проведен выбор основных условий хроматографического анализа: жидкой неподвижной фазы и твердого носителя, температуры разделения, длины колонки, величины зернения твердого носителя, скорости газа-носителя.

Наиболее важен подбор жидкой неподвижной фазы, которая определяет возможность разделения данной смеси веществ. Продукты пиролиза бумаги представляют собою сложную смесь химических веществ, относящихся к различным гомологическим рядам.

Были испытаны полярные фазы и смеси полярных и неполярных фаз, которые помещались в колонку из нержавеющей стали (200 x 0,6 см). Испытаны следующие фазы: 10% полиэтиленгликоля 1540 на хромосорбе Р (60—80 меш.), 10 полиэтиленгликоля 1000 на хромосорбе Р (60—80 меш.), 20 полиэтиленгликоля 1000 на паролите (30—60 меш.), 20 полипропиленгликоля 425 на целите 545 (60—80 меш.), 15 полиэтиленгликольсукцината на хромосорбе Р (60—80 меш.), 10 смеси полиэтиленгликоля и дибутилфталата (1:2) на хромосорбе Р (60—80 меш.), 10 смеси полиэтиленгликоля и дибутилфталата (9:1) на целите 545 (60—80 меш.), 10% полиэтиленгликоля 6000 на хромосорбе Р (80—100 меш.).

Наиболее пригодной для разделения продуктов пиролиза бумаги с нитроном оказалась фаза с 20% полипропиленгликоля 425 на целите 545 (60—80 меш.), а для бумаги с лавсаном — фаза с 10% полиэтиленгликоля 1000 на хромосорбе Р (60—80 меш.).

Среди параметров хроматографического разделения смесей большое значение имеет температура, при которой термостатируется колон-

ка с носителем. Хроматографирование продуктов пиролиза осложняется тем, что в анализируемой смеси содержатся как низкокипящие, так и высококипящие вещества.

В настоящей работе подбирались условия для разделения главным образом низкокипящих продуктов пиролиза полимерных веществ.

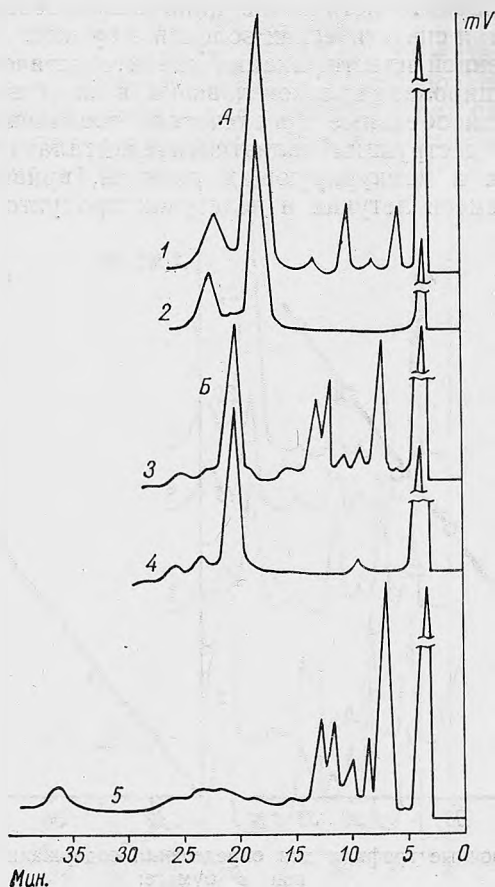


Рис. 1. Хроматограммы продуктов пиролиза: 1 — бумаги с нитроном; 2 — волокон нитрона; 3 — бумаги с лавсаном; 4 — волокон лавсана; 5 — целлюлозы; А — характеристический пик нитрона; Б — характеристический пик лавсана

Сравнение хроматограмм, полученных при температуре 70—100°C, показало, что оптимальная температура для разделения продуктов пиролиза нитрона и бумаги с нитроном — 80°C, а для лавсана и бумаги с лавсаном — 100°C. При таких изменениях температуры достигается наиболее четкое разделение реакционной смеси. Температура термостатирования детектора была выбрана соответственно 90°C и 110°C, чувствительность потенциометра — 1 мв на всю шкалу.

На рис. 1 приведены хроматограммы продуктов пиролиза бумаги с синтетическими волокнами и ее составляющих — целлюлозы, волокон нитрона и лавсана. Из приведенных данных видно, что при выбранных условиях полиакрилонитрильное волокно имеет характеристический пик со временем удерживания 15,5 мин, отсутствующий на хроматограм-

ме целлюлозы и присутствующий на хроматограмме бумаги. Этот пик приходится на область, где хроматограмма продуктов пиролиза целлюлозы близка к нулевой линии.

Полиэфирные волокна имеют характеристический пик со временем удерживания 20,6 мин, в который практически не вносят свой вклад продукты пиролиза целлюлозы.

Выбранные характеристические пики использованы при количественном определении синтетических волокон в бумаге.

При качественной идентификации характеристического компонента, полученного при пиролизе волокон лавсана, в качестве свидетелей были использованы разнообразные органические соединения. Известно, что при термической деструкции полиэтилентерефталата имеет место ряд последовательных и конкурирующих реакций, приводящих к образованию сложной смеси летучих и нелетучих продуктов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,

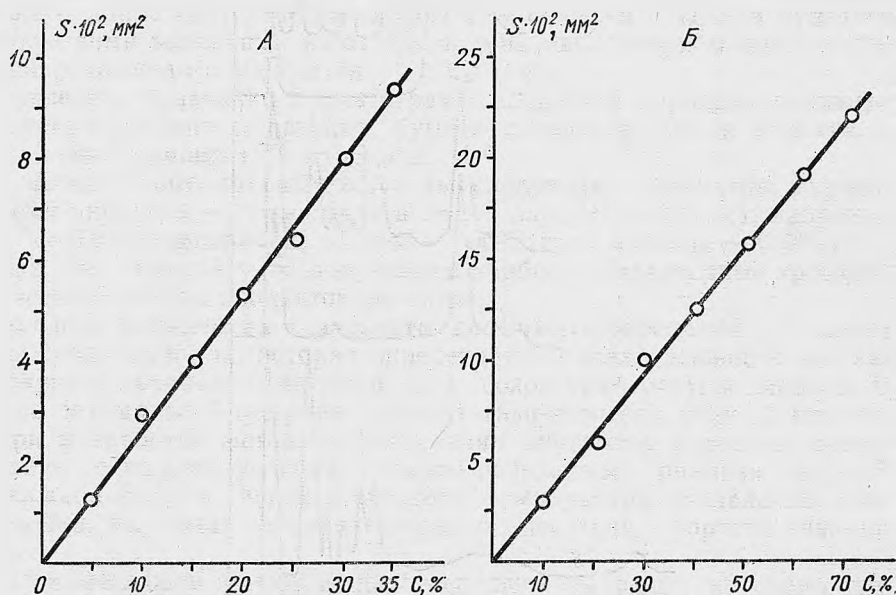


Рис. 2. Калибровочные графики для определения содержания синтетических волокон в бумаге:

А — нитрона; Б — лавсана

$\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и др.) [15]. Исследования показали, что время удерживания характеристического пика волокон лавсана совпадает со временем удерживания бензола на трех различных неподвижных фазах. На основании этого можно предположить, что при количественном определении лавсана в бумаге в качестве характеристического используется пик бензола.

Для установления зависимости между относительным содержанием синтетических волокон в бумаге и площадями характеристических пиков были получены хроматограммы искусственных смесей волокон и целлюлозы. Искусственные смеси приготавливались таким образом, чтобы вес композиции целлюлоза + синтетическое волокно оставался постоянным. Количество волокон нитрона в пробах изменялось от 0 до 75%, а волокон лавсана — от 0 до 30%.

Из рис. 2 видно, что между содержанием синтетических волокон в смеси ( $C$ ) и площадью соответствующего характеристического пика ( $S$ ) существует прямолинейная зависимость. Полученные калибровоч-

ные графики могут использоваться для количественного определения волокон нитрона и лавсана в бумаге с синтетическими волокнами, при этом относительная ошибка определения нитрона по этому методу составляет 4,6%, лавсана — 5%. С помощью разработанного метода проведен количественный анализ нескольких выработок бумаги с синтетическими волокнами. На рис. 3 приведены примеры выходных кривых хроматографического анализа отливок бумаги, содержащих соответственно 12, 20, 39% нитрона и 5 и 10% лавсана.

Из рис. 3 видна зависимость площадей характеристических пиков от содержания синтетических волокон в исследованных образцах бумаги. Количественный хроматографический анализ различных образцов бумаги с различным содержанием волокон подтвердил высокую точность разработанного метода.

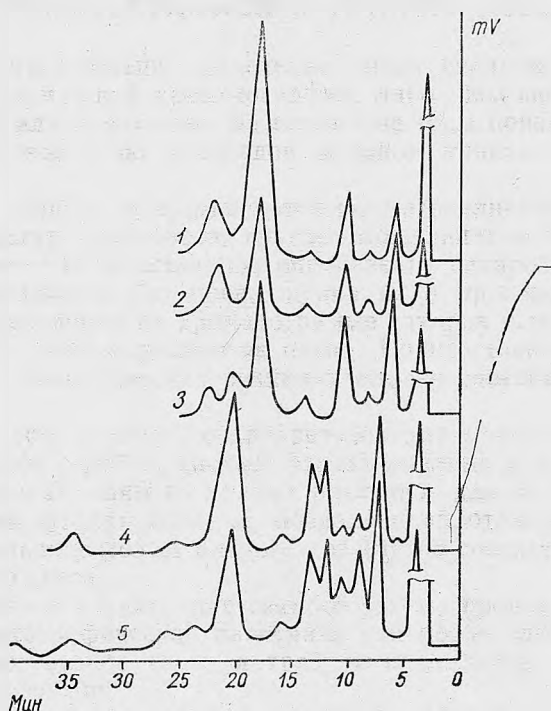


Рис. 3. Хроматограммы продуктов пиролиза бумаги с синтетическими волокнами:

1 — 39% нитрона; 2 — 20% нитрона; 3 — 12% нитрона; 4 — 10% лавсана; 5 — 5% лавсана

Метод пиролитической газо-жидкостной хроматографии можно применить также для анализа бумаг с другими видами синтетических волокон при соответствующем выборе оптимальных условий анализа.

### Выводы

1. Разработан метод качественного и количественного анализа бумаги с синтетическими волокнами (нитроном и лавсаном) с использованием пиролитической газо-жидкостной хроматографии.

2. Разработанный метод рекомендуется для практического применения при анализе качества готовой продукции при получении новых видов бумаг.

## Литература

- [1] I. K. Fontenay. *Papeterie*, 89, 4, 331—338 (1967). [2] А. А. Перчиковская. Способы упрочнения бумаги, М., 1965. [3] Химическая переработка древесины, 21, 13—15 (1967). [4] Л. К. Маккун. *Хим. волокна*, 2, 65 (1963). [5] Editor O. Battista. *Synthetic fibers papermaking*. Interscience, 1964. [6] Н. Д. Катаржнов, Ю. А. Войтелев. Распознавание химических волокон. М., 1963. [7] О. Г. Куррет, Э. Кюлик. *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. наук*, 13, 15 (1964). [8] О. Г. Куррет, Э. Кюлик. *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. наук*, 15, 252 (1966). [9] Гокон, Кейтс. *Химия и технология полимеров*, 11, 9, 35 (1967). [10] I. Zulaica, G. Gnochan. *Analyt. Chem.*, 35, 1724 (1963). [11] G. G. Esposito. *Analyt. Chem.*, 36, 2183 (1964). [12] С. Т. Greenwood, I. H. Knox, E. Milne. *Chem. and Ind.* 46, 1878 (1961). [13] I. Glessner. *A.V. Pierce Analyt. Chem.*, 37, 525 (1965). [14] Г. С. Гридюшко, Ю. И. Холькин, В. Л. Колесников. „Общая и прикладная химия“, 2, 19, (1970). [15] С. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967.