

Г. С. ГРИДЮШКО, Ю. И. ХОЛЬКИН, В. Л. КОЛЕСНИКОВ

АНАЛИЗ БУМАГ С ЛАТЕКСНОЙ ПРОКЛЕЙКОЙ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В последние годы при производстве бумаги начинают широко применяться различные синтетические волокнистые материалы и проклеивающие смеси.

Большой интерес представляет применение для проклейки бумаги и картона каучуковых латексов, которые придают им целый комплекс новых свойств [1]. Получаемые бумага и картон отличаются высокой пластичностью, мягкостью, несминаемостью, имеют кожеподобный вид, обладают большой прочностью к истиранию, выщипыванию, изгибу, надрыву и достаточной влагонепроницаемостью. Сфера применения таких материалов очень широка: искусственная кожа, нетканый материал, переплетный материал для полиграфической промышленности, внутренние детали обуви, галантерейные изделия, теплоизоляторы для различных отраслей промышленности — вот неполный перечень применения новых видов бумаги и картона.

Для контроля и управления технологическими процессами, а также для анализа качества получаемой продукции важное значение имеет применение экспрессных и точных методов определения каучука в бумаге. В схеме химико-технического контроля целлюлозно-бумажных производств применяются главным образом химические методы. Для анализа бумаг с латексной проклейкой надежных методов анализа до настоящего времени не было разработано.

В данной работе рассматривается метод пиролитической газо-жидкостной хроматографии для анализа бумаги с латексной проклейкой.

Этот метод в последние годы начинает с успехом применяться для качественного и количественного анализа различных полимерных материалов [2], в частности искусственных и синтетических волокон [3, 4], пластических масс [5, 6], синтетических смол [7, 8], каучуков и резины [9, 10], привитых полимеров [11] и сополимеров различного типа [12, 13].

Этим методом исследованы также различные полисахаридные материалы: целлюлоза [14—16] и ее эфиры [17, 18], крахмал [19, 20], гемицеллюлозы [21] и обычные виды бумаг [22, 23].

Разработка методики анализа бумаги с латексной проклейкой проводилась на хроматографе марки ХЛ-7, детектор — катарометр.

Низкотемпературный блок пиролиза, поставленный с прибором, заменен пиролитической ячейкой лабораторного изготовления, позволяющей вести пиролиз при температуре до 900°C. Ячейка состоит из кварцевой трубки диаметром 7 мм с навитой на ней нихромовой спиралью толщиной 0,4 мм, сопротивление 7,3 ом. Температура ячейки измерялась термопарой. При выборе режима пиролиза была изучена зависимость температуры ячейки от времени нагрева и напряжения, пода-

ваемого на спираль. Воспроизводимость режима пиролиза достигалась с помощью специального кнопочного устройства.

При выборе режима пиролиза навеска целлюлозы, бумаги или каучука (20—50 мг) вносилась в кварцевую лодочку и помещалась в пиролизную ячейку, через которую пропусклся 10-кратный объем азота для полного удаления попавшего при загрузке воздуха. На пиролизную ячейку подавалось стабилизированное напряжение 30—70 в в течение 6—14 сек, что обеспечивало в зоне пиролиза температуру 300—900° С.

Образующиеся при пиролизе газы поступали через фильтр в хроматографическую колонку.

В качестве основных исходных веществ использовалась беленая сульфитная целлюлоза Советского ЦБК марки В-3 и товарный хлоропреновый латекс (наирит Л-7). Содержание синтетического каучука в латексе составляло 45%, перед использованием для проклейки бумаги латекс разбавлялся водой до концентрации 10%. Перед приготовлением модельных смесей для пиролиза каучук осаждался из латекса добавлением 25%-ного раствора глинозема до $pH=4-4,5$, осадок перемешивался и сушился при 105° С. Неионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) W-OF фирмы «Шкопау» (ГДР) применялось в качестве регулятора проклейки. Отливки бумаги с латексной проклейкой изготовлялись на лабораторном листоотливном аппарате типа Репид-Кеттен изготовления Рижского экспериментального завода.

Проведено сравнение хроматограмм продуктов пиролиза целлюлозы, бумаги, каучука, ПАВ W-OF при различной температуре пиролиза. В качестве оптимальных выбраны следующие параметры пиролиза: время пиролиза 10 сек. напряжение 50 в, температура

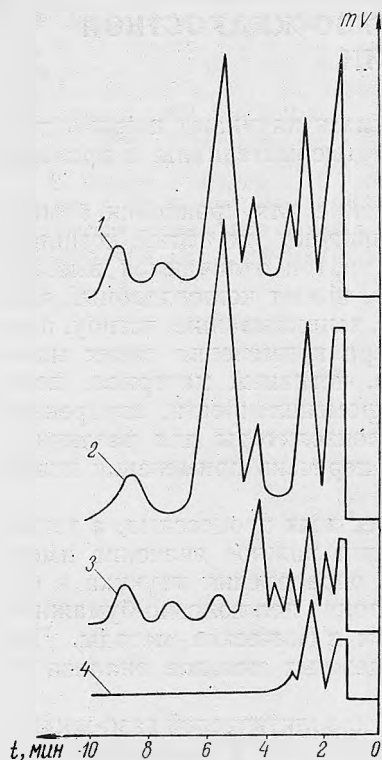


Рис. 1. Хроматограммы продуктов пиролиза:
1 — бумаги; 2 — каучука; 3 — целлюлозы;
4 — ПАВ.

ячейки 500°С. При этой температуре получают наиболее характерные «хроматографические спектры» продуктов пиролиза.

На пиролиз оказывает также влияние 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 собой сложную смесь химических веществ,

относящихся к различным гомологическим рядам. Важно подобрать такую селективную жидкую неподвижную фазу, при которой два вещества различных гомологических рядов, но с одинаковыми или близкими точками кипения обнаруживали бы максимальное различие в удерживаемых объемах.

Были испытаны полярные фазы и смеси полярных и неполярных фаз, которые помещались в колонку из нержавеющей стали ($200 \times 0,6$ см). Испытаны следующие фазы: 10% полиэтиленгликоля 1540 на хромсорбе Р (60—80 меш), 5% полиэтиленгликольсукцината на целите 545 (60—80 меш), 10% смеси полиэтиленгликоля и дибутилфталата (1:2) на хромсорбе Р (60—80 меш), 10% смеси полиэтиленгликоля и дибутилфталата (9:1) на целите 545 (60—80 меш). В качестве жидкой неподвижной фазы также испытано ПАВ W-OF, на котором хорошо разделяются продукты термической деструкции бумаги.

Наиболее пригодной для разделения продуктов пиролиза бумаги с латексной проклейкой оказалась фаза с 10% смеси полиэтиленгликоля 1540 и дибутилфталата (1:2) на хромсорбе Р (60—80 меш).

Среди параметров хроматографического разделения важное место занимает температура, при которой термостатируется колонка с носителем. Хроматографирование продуктов пиролиза осложняется тем, что в анализируемой смеси содержатся вещества с различными температурами кипения. Сравнение хроматограмм, полученных при температуре 70—100° С, показало, что оптимальной температурой является 90° С, при которой достигается наиболее четкое разделение реакционной смеси. Температура детектора — 100° С, чувствительность потенциометра — 1 мв на всю шкалу.

На рис. 1 приведены хроматограммы продуктов пиролиза бумаги с латексной проклейкой и ее составляющих — целлюлозы, каучука и ПАВ. Видно, что в выбранных условиях анализа образуется около 10 основных пиков. Синтетический хлоропреновый каучук имеет характеристический пик со временем удерживания 5 мин 35 сек. Отсутствие этого пика в других компонентах бумаги позволяет использовать его при количественном определении содержания каучука.

Для идентификации основных продуктов пиролиза бумаги было определено время удерживания ряда модельных веществ и продуктов пиролиза бумаги. Анализ проводили на трех различных неподвижных фазах, что позволило идентифицировать все основные компоненты, образующиеся при пиролизе бумаги. Порядок элюирования компонентов следующий: ацетальдегид, пропионовый альдегид, ацетон, хлоропрен, метилэтилкетон, вода.

При качественной интерпретации характеристического пика, полученного при пиролизе каучука, в качестве «свидетеля» были использованы пары мономера над каучуковым латексом, так как латексы содержат солюбилизированный в эмульгаторе мономер, не полностью вступивший в реакцию полимеризации. При нагреве латекса в интервале 50—80° С хлоропрен, кипящий при температуре 59,4° С, испаряется из

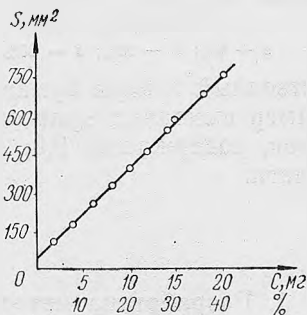


Рис. 2. Калибровочный график для определения содержания каучука в бумаге с латексной проклейкой.



Рис. 3. Хроматограммы продуктов пиролиза бумаги с латексной проклейкой. Содержание каучука в бумагах:

1 — 9%; 2 — 18%; 3 — 30%.

Количественный анализ бумаг с латексной проклейкой. На рис. 3 приведен пример выходных кривых хроматографического анализа бумажных отливок, содержащих 9,0; 18,0 и 30,0% синтетического каучука от веса бумаги.

Выводы

1. Разработана методика качественного и количественного определения содержания каучука в бумагах с латексной проклейкой с применением метода пиролитической газо-жидкостной хроматографии.

2. Оптимальный режим пиролиза бумаг с латексной проклейкой: температура — 500° С, время — 10 сек, разделение продуктов пиролиза осуществляется при 90° С на колонке (200,0×0,6 см) с 10% смеси дибутилфталата и полиэтиленгликоля 1540 (при соотношении 2:1) на хромосорбе Р (60—80 меш), скорость газа-носителя (N₂) — 31 мл/мин, детектор — катарометр.

3. Разработанная методика применена при изучении режимов проклейки бумаги каучуковыми латексами и для анализа новых видов бумаг.

латекса. Идентификация характеристического пика таким методом была проведена на трех различных фазах, время удерживания характеристического пика каучука на всех трех фазах совпадает с временем удерживания хлоропрена. При термической деструкции полимерных материалов в качестве основного продукта обычно образуется исходный мономер [24].

Для установления зависимости между относительным содержанием каучука и площадью характеристического пика были получены хроматограммы искусственных смесей каучука и целлюлозы. Искусственные смеси приготавливались таким образом, чтобы сумма навески латекса и целлюлозы в пробах оставалась постоянной, равной 50 мг. Количество каучука в пробах изменялось от 0 до 40%.

Из рис. 2 видно, что между содержанием каучука в смеси (С) и площадью характеристического пика (S) существует прямолинейная зависимость, в связи с чем полученный калибровочный график может использоваться для количественного определения содержания каучука в композициях бумаг.

С помощью разработанного метода проведено исследование влияния различных факторов на проклейку бумаги и ее свойства, проведен коли-

Литература

- [1] В. Л. Колесников. Канд. дисс. Рига, 1966. [2] В. Г. Березкин. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М., 1966. [3] О. Купрет, Э. Кюллик. Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, 15 (1964). [4] О. Купрет, Э. Кюллик. Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, 252 (1966). [5] K. Thinius, E. Schröder, A. Gustke. Plaste und Kautschuk, 11, 67 (1964). [6] J. Zulaica, G. Guiochon. Analyt. Chem., 35, 1724 (1963). [7] G. G. Esposito, M. H. Swann. Analyt. Chem., 34, 1048 (1962). [8] G. G. Esposito. Analyt. Chem., 36, 2183 (1964). [9] J. Beněš, Z. Klacel. Zprávy vyzkumu ustavu gumár a plast. technol. Brezen-duben, 1964, 44—48. [10] O. Mlejnek. Chem. průmysl., 11, 604 (1961). [11] K. Jobst, L. Wuckel. Plaste und Kautschuk, 12, 150 (1965). [12] E. Barrall, R. Porter, J. Johnson. Analyt. Chem., 35, 73 (1963). [13] R. Gairrell, T. Mao. Analyt. Chem., 37, 1294 (1965). [14] R. Schwenker, L. Beck. J. Polymer Sci, C, 331 (1963). [15] F. Kitzler, A. Broido. Pyrodynamiu, 2, 151 (1965). [16] H. Feuerberg, H. Weigel. Z. analyt. Chem., 199, 121—132 (1964). [17] J. Colber, E. Samsel, G. Bearer. Talanta, 9, 473 (1962). [18] M. Wandel, H. Tengler. Gummi-Asbest-Kunsistoffe, 19, 141 (1966). [19] D. Bryce, C. Greenwood. Stärke, 15, 285 (1963). [20] H. Tai, R. Powers, T. Protzman. Analyt. Chem., 36, 108 (1964). [21] C. Greenwood, J. Knox, E. Milne. Chem. and Ind., 46, 1878 (1961). [22] I. Glassner, A. Pierce. Analyt. Chem., 37, 525 (1965). [23] M. Chene, Martin-Borret, A. Bollon, A. Perret. Papeterie, 88, 1587 (1966). [24] F. Lehmann, G. Branes. Analyt. Chem., 33, 673 (1961).