

УДК 543.226+543.544

О. КИРРЕТ, Айли КОГЕРМАН

СРАВНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ПИРОЛИЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

O. KIRRET, Aiili KOGERMAN. TSELLULOOSIKIUDUDE TERMILISTE OMADUSTE VÖRDLEMINE
PÜROLÜSGAASIKROMATOGRAAFIA MEETODIL

O. KIRRET, Aiili KOGERMAN. COMPARISON OF THE QUALITY OF CELLULOSE FIBRES BY
PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY

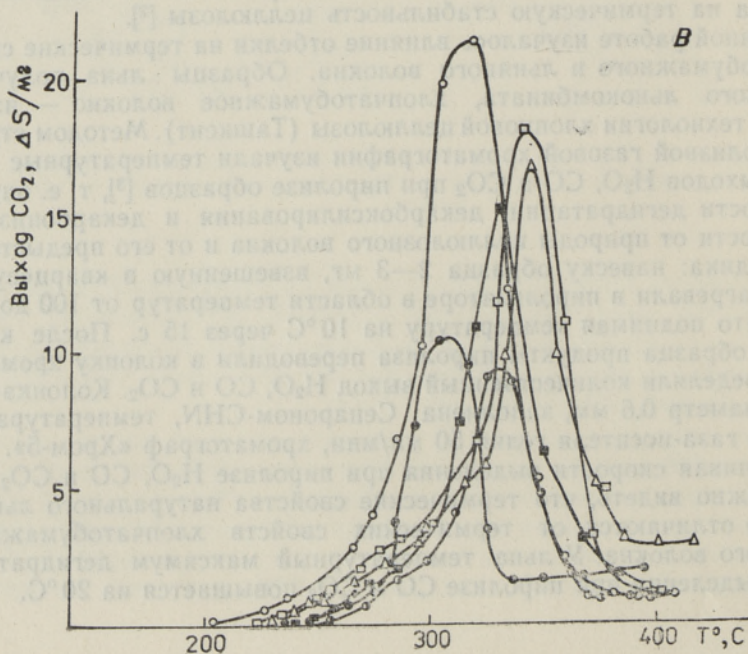
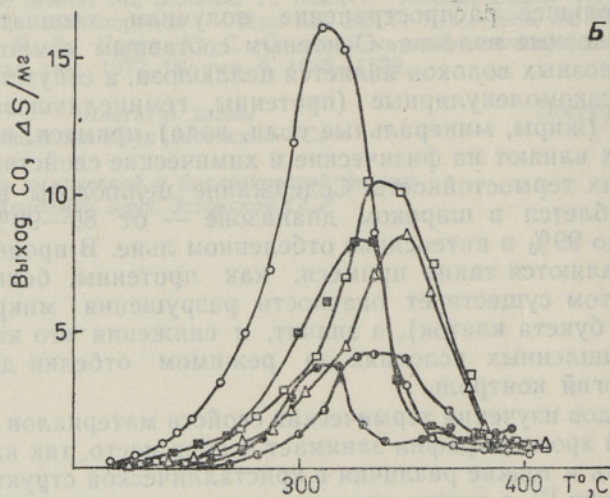
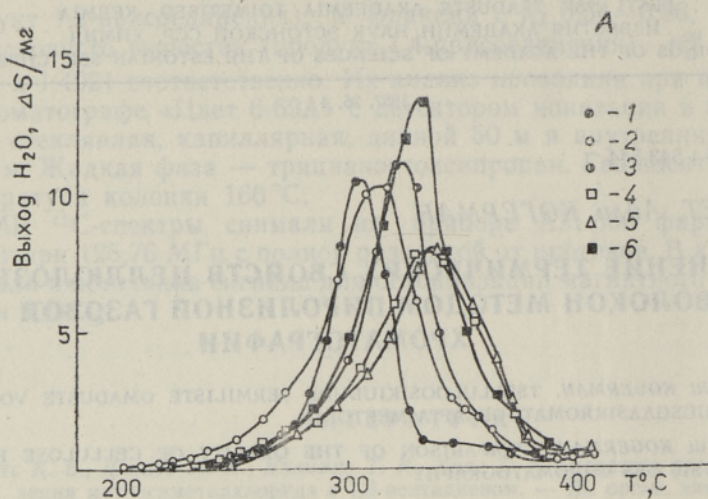
Среди большого количества природных и химических целлюлозных волокон наибольшее распространение получили хлопчатобумажные, льняные и вискозные волокна. Основным составным компонентом природных целлюлозных волокон является целлюлоза, а сопутствующими — различные высокомолекулярные (протеины, гемицеллюлоза) и низкомолекулярные (жиры, минеральные соли, вода) примеси, количество и состав которых влияют на физические и химические свойства волокон, в частности на их термостойкость. Содержание целлюлозы в природных волокнах колеблется в широком диапазоне — от 80—90% в хлопке-сырце и льне до 99% в интенсивно отбеленном льне. В процессе отбеливания из волокна удаляются такие примеси, как протеины, белки, пектины, лигнин. При этом существует опасность разрушения микроструктуры волокна (т. н. букета клеток), а значит, и снижения его качества. Поэтому в промышленных условиях за режимом отбеливания должен быть обеспечен строгий контроль.

Среди методов изучения термических свойств материалов метод пиролизной газовой хроматографии занимает особое место, так как он позволяет определять и тонкие различия в кристаллической структуре вискозной кордной нити [1], а также влияние микроколичеств солей железа и марганца на термическую стабильность целлюлозы [2].

В данной работе изучалось влияние отбеливания на термические свойства хлопчатобумажного и льняного волокна. Образцы льна получены от Пярнуского льнокомбината, хлопчатобумажное волокно — из НИИ химии и технологии хлопковой целлюлозы (Ташкент). Методом ступенчатой пиролизной газовой хроматографии изучали температурные зависимости выходов H_2O , CO и CO_2 при пиролизе образцов [3], т. е. определяли скорости дегидратации, декарбоксилирования и декарбонизации в зависимости от природы целлюлозного волокна и от его предистории.

Методика: навеску образца 2—3 мг, взвешенную в кварцевую трубочку, нагревали в пиролизаторе в области температур от 100 до 500 °C, ступенчато поднимая температуру на 10 °C через 15 с. После каждого нагрева образца продукты пиролиза переводили в колонку хроматографа и определяли количественный выход H_2O , CO и CO_2 . Колонка: длина 2,4 м, диаметр 0,6 мм, заполнена Сепароном-CHN, температура 80 °C, скорость газа-носителя гелия 50 мл/мин, хроматограф «Хром-5».

Сравнивая скорости выделения при пиролизе H_2O , CO и CO_2 (рисунки), можно видеть, что термические свойства натурального льна значительно отличаются от термических свойств хлопчатобумажного и вискозного волокна. У льна температурный максимум дегидратации и также выделения при пиролизе CO и CO_2 повышается на 20 °C.



Необходимо указать и на то, что если отбелка (при правильно выбранном режиме) хлопчатобумажного волокна приводит к повышению его термостабильности (температуры максимальных выходов всех продуктов пиролиза повышаются на 10°C), то отбелка льняного волокна хлорсодержащими препаратами приводит к обратному эффекту: температуры выделения при пиролизе H_2O , CO , CO_2 снижаются примерно на ту же величину и несколько повышается количество пиролизной воды (таблица).

Выходы легких продуктов при пиролизе разных целлюлозных волокон

Волокно	H_2O		CO_2		CO	
	мкг/мг	$T_{\text{макс}}, ^\circ C$	мкг/мг	$T_{\text{макс}}, ^\circ C$	мкг/мг	$T_{\text{макс}}, ^\circ C$
Вискозное волокно	132	305	81	310	27	310
Хлопок-сырец	177	315	124	315	108	315
Хлопок отбеленный	119	324	83	328	28	340
Эстонский неотбеленный лен	147	335	165	345	72	340
Белорусский неотбеленный лен	142	340	136	348	57	350
Эстонский отбеленный лен	168	325	159	335	62	330

Эти данные указывают на переокисление исследуемого нами образца льна из-за неправильно выбранного режима отбеливания. При переокислении льна происходит разрушение микроструктуры волокна, а также снижается степень полимеризации целлюлозы, что в свою очередь приводит к снижению не только термических, но и механических и потребительских свойств льна.

До 1940 г. в Эстонии производилось до 6 тыс. т высококачественного льна, лен служил одной из статей экспорта, давая приличные деньги. Теперь же его производство упало до 1,5 тыс. т в год, тысячелетние традиции выращивания и переработки этого благородного, ничем не заменимого природного волокна во многом утрачены. Но эти традиции требуют возрождения, так как спрос на тонкое льняное волокно растет всюду.

Наши исследования термических свойств случайно выбранных образцов целлюлозных волокон не претендуют на оценку качества производимых на Пярнуском льнокомбинате льняных материалов. Тем не менее они указывают на необходимость строгого контроля за режимом отбелки льна. Несоблюдение этого режима может привести к порче тонкой структуры волокна.

С другой стороны, приведенные данные вновь подтвердили широкие возможности метода пиролизной газовой хроматографии для изучения свойств целлюлозных волокон.

Температурная зависимость выхода H_2O (А), CO (Б) и CO_2 (В) при пиролизе вискозы (1), хлопка-сырца (2), отбеленного хлопчатобумажного волокна (3), эстонского неотбеленного льна (4), белорусского неотбеленного льна (5) и эстонского отбеленного льна (6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kogerman, A., Heinsoo, E., Kirret, O., Shevchenko, A. Investigation of the effect of catalytic activity of ferrous salts on thermal stability of cellulose by stepwise pyrolysis gas chromatography. — In: 27th IUPAC Congress, August 27—31, 1979. Helsinki, 1979, 425.
2. Kogerman, A., Heinsoo, E., Seučenko, A., Bokova, S., Kirret, O. Über die Einwirkung von Eisen(II)- und Mangan(II)-Salzen auf den thermischen Abbau der Cellulose. — Acta Polym., 1985, 36, N 3, 172—176.
3. Heinsoo, E., Kogerman, A., Kirret, O., Coupek, J., Vilks, S. Stepwise pyrolysis-gas chromatography of viscose fibres. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, 2, N 2, 131—139.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/V 1987

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIAS

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA 41. AASTAKOOSOLEK

25. märtsil 1987 toimus Eesti NSV Teaduste Akadeemia üldkogu 41. aastakoosolek, mille päevakorrast keskse osa moodustasid akadeemia presidendi K. Rebase avasõna ning osakondade akadeemiksekretäride ja presiidiumi teadusliku peasekretäri ülevaated 1986. aasta tegevusest ja eelseisvatest ülesannetest.

Ühiskonnateaduste Osakonna tööst kõneles akadeemiksekretär Juhan Kahk, Informaatika ja Tehnilise Füüsika Osakonna tulemustest akadeemiksekretär Enn Tõugu, Keemia-, Geoloogia- ja Bioloogiateaduste Osakonna tegevusest akadeemiksekretäri kt. Helle Simm ning Füüsika ja Astronoomia Osakonna saavutustest akadeemiksekretäri kt. Vladimir Hižnjakov.

Ettekandega akadeemia presiidiumi tegevusest 1986. aastal ja perspektiivülesannetest esines Eesti NSV Teaduste Akadeemia presiidiumi teaduslik peasekretär Raimund Hagelberg.

Ettekandele järgnenud läbirääkimistel võtsid sõna Füüsika Instituudi direktor Peeter Saari, Keele ja Kirjanduse Instituudi direktor Endel Sõgel, Eksperimentaalbioloogia Instituudi direktor Oskar Priilinn, Zooloogia ja Botaanika Instituudi direktor Erast Parmasto, Tartu Riikliku Ülikooli kateedrijuhataja Hans Trass, Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi direktor Endel Lippmaa, Tallinna Polütehnilise Instituudi kateedrijuhataja Mihkel Veiderma, korrespondentliige Eduard Päll, Ajaloo Instituudi sektori juhataja Karl Siilivask, Geoloogia Instituudi direktor Dimitri Kaljo ja Eesti NSV Teaduste Akadeemia asepresident Arno Kõõrna.

Koosolekust osavõtjad austasid leinaseisakuga kaht meie hulgas lahkunud

akadeemia asutajaliiget. 7. septembril 1986 varises manalasse mehaanikateadlane, Eesti NSV Teaduste Akadeemia akadeemik Leo Jürgenson. 16. detsembril 1986 suri Eesti NSV teeneline teadlane, Eesti NSV Teaduste Akadeemia akadeemik bioloogiadoktor professor Harald Haberman.

1987. aasta üliõpilaspreamia anti välja ühiskonnateaduste alal. Parima teoreetilise töö eest sai preemia Keele ja Kirjanduse Instituudi aspirant Toomas Help. Tema uurimus «Üks võimalus morfoloogia käsitlemiseks» valmis TRÜ-s dotsent Reet Kasiku juhendusel. Parima rakendusliku töö autor oli EPA üliõpilane Helgi Liiv, kelle teema oli «NSV Liidu majandusliku ja sotsiaalse arengu kiirendusprogramm» (juhendaja professor Herbert Metsa).

Aastakoosolekust võttis osa 16 akadeemikut 20-st ja 23 korrespondentliiget 29-st. Külaliste hulgas olid Eesti NSV Ministrite Nõukogu esimehe esimene asetäitja Indrek Toome, EKP Keskkomitee teaduse ja õppeasutuste osakonna juhataja Aili Aben, Eesti NSV Ülemnõukogu Presiidiumi esimehe asetäitja Maia Leosk, EKP Tallinna Linnakomitee sekretär Ahto Vellamaa, Eesti NSV kõrg- ja keskerihariduse minister Väino Rajangu, EKP Keskkomitee teaduse ja õppeasutuste osakonna juhataja asetäitja Vello Niinoja ja EKP Tallinna Linnakomitee teaduse ja õppeasutuste osakonna juhataja Annela Laht.

Üksikasjalikum ülevaade aastakoosolekust ja vastuvõetud otsus on avaldatud «Toimetiste» ühiskonnateadusteseeria 1987. aasta 4. numbris ning bioloogia- ja füüsika-matemaatikaseeria 1988. aasta 1. numbris.