

Исследование бумаги и материалов.

Определение рода волокна под микроскопом колористическим методом.

В виду того значения, которое получил в практике исследования бумаг и полуфабрикатов микроскопический метод определения волокон при помощи колористических реакций, нами в лаборатории Пензенской бумажной фабрики был произведен ряд исследований, состоявших частью в проверке уже существующих методов, частью в изыскании новых, более удобных, способов.

Как известно, при исследовании композиции бумаги наиболее удобным и широко применяемым реактивом является хлор-цинк-иод, предложенный Herzberg'ом. Этот реактив, дающий весьма хорошие результаты с обеленной целлюлозой и древесной массой, не дает, однако, ясного различия в окрашивании обеленной целлюлозы и тряпья. Это обстоятельство заставило некоторых исследователей стараться видоизменить способ Herzberg'a с целью достижения лучших результатов.

Так, Wisbar ¹⁾ достиг лучшей окраски применением сначала других растворов с большим содержанием иода—хлор-олово-иод, хлор-алюминий-иод, хлор-кальций-иод—а затем прибавлением хлор-цинк-иода. При этом желтый цвет одревеневших волокон становится интенсивнее и устойчивее, а фиолетовое окрашивание целлюлозы становится ярче.

Дальнейшие попытки получения более резкого отличия волокон под микроскопом привели к применению растворов различных хлористых солей.

Так, по методу Sutermeister'a ²⁾ волокна смачиваются раствором иода и иодистого калия в воде, а потом насыщенным раствором хлористого кальция; по Jenk'у ³⁾ вместо хлористого кальция употребляется насыщенный раствор хлористого магния.

Другие исследователи стремились найти реактивы для отличия сульфитной целлюлозы от сульфатной и натронной, при чем они применяли разные анилиновые красители. Так, Клемм употреблял малахитовую зелень, но при этом одним красителем не получалось достаточно ясного различия между целлюлозами. Schwalbe предложил довольно сложный метод обработки целлюлозы хлорным железом и $K_4Fe(CN)_6$, не дающий, однако, резкого различия между волокнами. При методе Fannon'a применяется насыщенный раствор серно-кислого розанилина, к которому прибавляется до 3% спирта и серной кислоты до получения фиолетового окрашивания раствора. Реактив этот достаточно удовлетворителен, но дает хорошие результаты только после продолжительной практики. Образцы целлюлозы

¹⁾ См. „Бум. Пром.“ 1922 г. № 1, стр. 86.

²⁾ Chemistry of Pulp and Paper Making.

³⁾ Paper Testing Methods by Committee on Paper Testing, TAPPI.

смачиваются 1—3 каплями реактива так, чтобы получилось только одно пятно. Реакция наблюдается невооруженным глазом. Небеленая сульфитная целлюлоза при этом дает синее пятно, окруженное желтым кольцом, тогда как сульфатная целлюлоза окрашивается в красный цвет. Окрашивание же смеси различных волокон этим реактивом и рассмотрение их под микроскопом не дает хороших результатов¹⁾.

Метод Lofton и Merritt'a (малахитовая зелень и основной фуксин) и его видоизменение (Wisbar'a), подробно описанные в «Бум. Пром.», 1924, № 6, применимы только для отличия небеленой сульфитной от небеленой натронной целлюлозы. Для отличия беленых материалов, которые реактивом Lofton и Merritt'a окрашиваются более или менее одинаково и притом очень слабо, Alexander²⁾ предложил следующий реактив:

А. Красный конго — 0,2 гр. и 100 куб. см. воды.

В. $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — 100 гр. и 50 куб. см. воды.

С. Обыкновенный реактив Herzberg'a.

Волокна на предметном стекле смачиваются двумя каплями раствора А. Через минуту избыток реактива снимается фильтровальной бумагой, и волокна высушиваются. Затем добавляют 3 капли раствора В и через одну минуту одну каплю раствора С, быстро размешивают иглой и покрывают покровным стеклом. Сульфитная и натронная целлюлозы (все равно, беленые или небеленые) окрашиваются при этом первая в розовый цвет, а вторая в темно-синий.

Чрезвычайно интересен по своему применению реактив *C. Brighta*, который дает возможность отличить под микроскопом беленые волокна от небеленых и определять их процентное содержание в смеси.

Реактив этот состоит из трех растворов:³⁾

А. Хлорное железо—2,7 гр. ($FeCl_2 \cdot 6H_2O$) и 100 куб. см. воды.

В. Красная кровяная соль—3,29 гр. ($K_3Fe(CN)_6$) и 100 куб. см. воды.

(Оба раствора профильтровываются в склянку с притертой пробкой. Пред употреблением смешиваются равные объемы).

С. Субстантивная красная, бензопурпурин 4В extra 0,4 гр.

Оксамин брильянт красный ВХ (Баденская)—0,1 гр. и 100 куб. см. горячей воды.

Определение производится в узком цилиндрическом стакане, поставленном в водяной бане. Предметное стекло и термометр подвешиваются в стакане. Баня нагревается маленькой горелкой, чтобы температура ее держалась постоянной в продолжение всего опыта. Смешивают равные объемы растворов А и В, нагревают их в стакане в водяной бане так, чтобы температура оставалась постоянной в пределах 1 градуса в течение не менее 15 минут. На предметное стекло помещают волокна, смачивают их водой и высушивают. Волокна тогда прилипают к стеклу настолько

¹⁾ „Pulp and Paper Magazine“, 1914, Jan. 1, p. 21.

Schwalbe und Sieber. Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff und Papierindustrie.

²⁾ „Paper Trade Journal“, vol. 78, № 15.

³⁾ Paper Testing Methods by Committee on Paper Testing, Tappi.

плотно, что при последующей обработке не отстают от него. Сухое предметное стекло с волокнами сначала погружают в дистиллированную воду, чтобы равномерно увлажнить волокна, затем подвешивают в смесь растворов *A* и *B* на 15 минут при 35°C. После окрашивания волокна тщательно промываются повторным погружением стекла в стакан с дистиллированной водой. Промытое волокно на стекле высушивают, чтобы опять закрепить его, затем стекло подвешивают в раствор субстантивной краски на 5 минут при 45°C и немедленно снова промывают волокна погружением стекла в дистиллированную воду.

При применении этого метода тряпье и беленая целлюлоза окрашиваются в красный цвет, а небеленая сульфитная целлюлоза, древесная масса и джут—в синий цвет.

Реактив *Bright'a* дает весьма хорошие результаты для отличия белого от небеленого волокна, тем не менее при работе он имеет несколько крупных недостатков: 1) Растворы хлорного железа и красной кровяной соли необходимо держать в хорошо закупоренных склянках в холодном месте и смешивать их надо только непосредственно перед употреблением. Растворы же субстантивных красок необходимо готовить каждый раз заново, так как на следующий день они уже не пригодны. 2) Закрепление волокна на предметном стекле весьма затруднительно; при погружении стекла в раствор волокно часто смывается. 3) Необходимо температуру держать в точно указанных пределах, так как ее изменение на 2—3° сильно влияет на результаты. 4) Работа по этому методу требует большой затраты времени. 5) Способ дает возможность различия хорошо белой от небеленой целлюлозы, плохо же беленая целлюлоза уже при первом закрашивании раствором хлорного железа дает зеленоватый оттенок, который при дальнейшем закрашивании мешает получению чистого красного цвета.

С целью найти удобный некропотливый способ отличия различных сортов целлюлозы, нами были исследованы 25 различных красителей; при этом оказалось, что белое волокно обладает наименьшей способностью окрашиваться зелеными красителями: диамант, малахитовой; лучше окрашивают желтые—аурамин, метаниль, еще лучше—синие, оранжевые, красные. Небеленые же волокна—целлюлоза, древесная масса—зелеными красками окрашиваются хорошо. Так, например, небеленая целлюлоза хорошо удерживает диамант-зеленую даже после тщательной промывки. Относительные количества поглощенных волокном красителей определялись при посредстве колориметра Генера. Один грамм волокна выдерживался в течение 2 часов в растворе краски (1 куб. см. однопроцентного раствора краски разбавлялся 20 куб. см. воды). Более или менее обезцветившийся раствор отфильтровывался чрез стеклянную вату в колбочку в 100 куб. см. Волокна тщательно промывались до вполне бесцветных промывных вод, которые собирались в ту же колбочку. Колбочка доливалась водой до черты. Полученные растворы рассматривались в колориметре Генера. Однородность интенсивности окраски наступала при следующих столбах жидкости:



К р а с к и.	Столб жидкости после закрашивания целлюлозы	
	небеленой	беленой
Диамант-зеленая	100	18
Аурамин	100	24
Метаниль желтая	100	63
Патент. синь	100	68
Щелочная голубая	100	80
Фуксин основной	100	62
Конго	62	100

Таким путем можно подобрать целый ряд красителей, которые, будучи применены один за другим в различных комбинациях, дадут целый ряд самых разнообразных реактивов, более или менее пригодных для наших целей.

1. Малахитовая зелень и сафранин.

Эта комбинация позволяет различать волокна беленой целлюлозы от небеленой и от древесной массы. На предметном стекле волокна окрашиваются 1% раствором малахитовой зелени в течение 1 минуты, хорошо промываются водой, высушиваются фильтровальной бумагой и закрашиваются 1% раствором сафранина в течение 30 секунд, опять промываются водой до совершенного удаления краски. Прибавляется капля 1% раствора соляной кислоты на 10—15 секунд, затем препарат тщательно промывается водой.

Окрашивание получается следующее:

беленая целлюлоза—бесцветна,
 небеленая мягкая целлюлоза окрашивается в розовый,
 небеленая жесткая " " " пурпуровый,
 древесная масса " " " фиолетовый цвет.

Как видим, при этом способе можно отличать жесткую целлюлозу от мягкой, правда при известном навыке, так как различие в окрашивании не всегда очень заметное.

2. Малахитовая зелень и основной фуксин.

Здесь, как и в предыдущем случае, можно отличать волокна беленой от небеленой целлюлозы и древесной массы. Волокна окрашиваются 1% раствором малахитовой зелени в течение 1 минуты, затем 1% раствором основного фуксина, после чего хорошо промываются водой.

Хорошо беленая целлюлоза получается бесцветной,
 плохо " " окрашивается в розоватый
 небеленая мягкая " " розовый
 " жесткая " " пурпуровый с фиолетовым оттенком
 древесная масса " " фиолетовый цвет.

Для усиления окраски и в этом случае пригодна обработка слабым раствором соляной кислоты. ◉

3. *Диамант-зеленая и конго-красная.*

Эти краски дают хорошие результаты для отличия мягкой от жесткой небеленой целлюлозы. Волокна на предметном стекле окрашиваются 1% раствором диамант-зеленой в течение 30 секунд, хорошо промываются водой и высушиваются фильтровальной бумагой, затем закрашиваются 1% раствором конго-красной в течение 30 секунд, опять хорошо промываются водой до полного удаления закрашенной воды.

Сульфитная	беленая	целлюлоза	окрашивается в розовый
„	мягкая небеленая	„	„ розовый
„	жесткая	„	„ темно-зеленый
	древесная масса	„	„ зеленый
сульфатная	соломенная беленая	„	„ розовый
„	„ небел. мягк.	„	„ розовый (с отдельными зелеными волокнами),
„	„ „ жестк.	„	окрашивается в зеленый
„	древесная „ мягкая	„	„ розовый цвет

(с сероватыми оттенками и отдельными зелеными волокнами).

4. *Диамант-зеленая и фуксин основной.*

Эта комбинация позволяет отличать волокна небеленой мягкой целлюлозы от небеленой жесткой и древесную массу от небеленой жесткой целлюлозы. Волокна, как и в предыдущих случаях, окрашиваются сперва диамант-зеленой, затем фуксином, после чего обрабатываются соляной кислотой в течение 10—15 секунд и промываются.

Сульфитная	беленая	целлюлоза	остается бесцветной,
„	небеленая мягкая	„	окрашивается в слабо-фиолетовый,
„	„ жесткая	„	„ фиолетовый.
Древесная масса		„	„ синий цвет.
Сульфитная	соломенная беленая	целлюлоза	делается бесцветной,
„	„ небеленая мягкая	„	окрашивается в розовый цвет (с фиолетовым оттенком, с отдельными синеватыми волокнами),
„	„ „ жесткая	„	в синий,
„	древесная „ мягкая	„	„ фиолет. цвет.

Из указанных 4 комбинаций для различия смеси волокон белой, небеленой целлюлозы и древесной массы, например, композиции бумаги № 7, можно рекомендовать № 2—малахитовая зелень и фуксин¹⁾. Комбинация же № 3—диамант-зеленая и конго-красная—может служить великолепным реактивом для различия небеленой целлюлозы жесткой от мягкой. Необходимо отметить, что реактив этот весьма чувствителен, и малейшее отклонение в степени мягкости хорошо обнаруживается и может быть фиксировано в численных величинах по количеству зеленых волокон на общем розовом фоне. Такая чувствительность реактива дает основание

¹⁾ Эти красители применяются также при указанном выше методе Lofton и Merritt'a. *Ред.*

рекомендовать его вниманию наших целлюлозников, особенно в связи с чрезвычайно важным вопросом контроля варки сульфитной целлюлозы, недавно возбужденным Л. П. Жеребовым¹⁾. Не лучше ли для получения однородности варки вести контроль по волокну, а не по такой сложной субстанции, каковую представляют собой сульфитные щелока.

В связи с контролем варки целлюлозы при помощи определения жесткости получаемого продукта необходимо указать здесь на способ Helmer Roschier'a²⁾. Принцип способа основан на различной скорости изменения раствора хамелеона в зависимости от количества инкрустирующих веществ, остающихся в волокне. Хамелеон употребляется в виде сто-нормального раствора марганцево-кислого калия, который подкисляется серной кислотой пред употреблением. Отвешивают 2 гр тонко размельченной целлюлозы, затем в стакан емкостью 300—400 куб. см вливают 80 куб. см сто-нормального раствора марганцево-кислого калия, подкисляют его 1,6 куб. см нормального раствора серной кислоты. В стакан всыпают целлюлозу и одновременно пускают секундомер. Энергично перемешивают содержимое и внимательно наблюдают изменение окраски хамелеона. В момент перехода фиолетового в желтый цвет секундомер останавливают. Изменение цвета лучше обнаруживается при рассматривании растворов в проходящем свете. Температура раствора оказывает заметное влияние на скорость реакции. Автор приводит следующие скорости реакции для различных сортов целлюлозы при температуре в 20°C:

легко	отбеливающаяся целлюлоза	— 70—	секунд
трудно	”	— 50—70	”
средней жесткости	”	— 35—50	”
жесткая	”	— 25—30	”
очень жесткая	”	— 25	”

Опыты, произведенные нами, дали следующие результаты:

целлюлоза	мягкая,	Каменской ф-ки	— 62 секунды,
”	”	Троицко-Кондр.	— 65 ”
”	”	ф-ки «Сокол»	— 60 ”
”	средняя	”	— 50 ”
”	жесткая,	Троиц.Кондр. ф-ки	— 50 ”
”	”	Каменской ”	— 37 ”
”	”	ф-ки «Сокол»	— 27 ”

Способ этот дает хорошие и вполне согласованные с нашим методом определения помощью закрашивания волокон под микроскопом результаты, но он требует известного навыка, так как уловить момент изменения цвета хамелеона довольно трудно.

К. Брейтвейт и А. Советова.

¹⁾ «Бум. Пром.», 1925 г. № 10.

²⁾ „Le Papier“, III 1925.