

863116

高等纺织院校教材

520

752336

化学纤维实验教程

陈 稀 黄象安 主编

纺织工业出版社

高等纺织院校教材

化学纤维实验教程

陈 稀 黄象安 主编

纺织工业出版社

内 容 提 要

本实验教程由成纤高聚物的合成、成纤高聚物的性能表征、纤维的结构和性能、化学纤维加工过程中的部分工艺分析等四部分组成,全书包括42项实验。本书对每项实验的目的、基本原理、实验仪器和操作步骤,以及实验结果的表达及数据处理等,分别作了较详尽的介绍,并在每项实验之后附有思考题和参考文献。

本书是高等院校化学纤维专业的实验教材,亦可作为大专院校相近专业的实验参考书,并可供化学纤维专业和高分子专业从事生产和科研的科技工作者使用和参考。

高等纺织院校教材
化学纤维实验教程
陈 稀 黄象安 主编

纺织工业出版社

(北京东长安街12号)

河北省供销合作联合社保定印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米 1/32 印张:10 24/32[×]字数:240千字

1988年12月 第一版第一次印刷

印数:1—6,000 定价:2.55元

ISBN 7-5064-0122-3/TS·0120 (课)

前 言

本书根据纺织部化学纤维教材编委会1980年1月审订的“化学纤维实验教程纲要”编写的讲义，经多次使用修改，补充完善后出版的。原讲义从1981年开始经中国纺织大学、山东纺织工学院等几所院校多年使用，效果良好。随着近年来实验技术的发展和实验设备条件的改善，化学纤维专业教育委员会于1984年10月讨论决定增补了一些新的实验项目。现共选编了42项实验。

本书作为高等院校化学纤维专业的实验教材，对巩固学生的专业基础理论知识，加强专业实验技能的基本训练等将有很大的益处。同时，本书编写时注意到目前国内各院校实验设备条件和专业特点，选编了少量纤维素方面的实验项目，以供选用；某些难度较大的实验项目，如电镜、X射线衍射、Waters GPC等可先作为示范实验或为研究生开设。

本书一律采用国际单位制，但考虑到受多数现有实验仪器的限制，将原用旧单位用括号附后，并在本书附录中编有新旧计量单位换算对照表，以便于读者查阅。

本书由中国纺织大学、北京化纤工学院、天津纺织工学院和华南工学院四所院校的部分专业教师撰写。由中国纺织大学陈稀、黄象安主编，北京化纤工学院臧己、周卫华主审，并经1987年1月化学纤维专业教育委员会组织的审稿会议讨论通过。

本书在编写过程中得到了董纪震、孙桐教授的热情关怀和指导。在审稿会议中有关院校负责实验的老师对本书提出了许多宝贵意见，对此表示衷心的感谢。

由于实验技术的不断发展和更新，并限于编者的水平和经验，书中一定存在不少缺点和不足之处，敬请广大读者批评指正。

编 者

1987年3月

目 录

第一篇 成纤高聚物的合成

- 实验 1 聚醋酸乙烯酯的制备及其醇解…………… (1)
- 实验 2 丙烯腈共聚物的制备…………… (6)
- 实验 3 加聚反应动力学——膨胀计法测定反应
速度…………… (11)
- 实验 4 聚己二酰己二胺的制备…………… (15)
- 实验 5 聚对苯二甲酸乙二酯的合成…………… (20)
- 实验 6 缩聚反应动力学——反应速度参数的测试…………… (27)
- 实验 7 丝朐-聚丙烯腈系接枝共聚物的制备…………… (32)
- 实验 8 α -甲基丙烯酸对聚酯纤维的接枝改性…………… (38)
- 实验 9 多嵌段聚氨酯共聚物的合成…………… (41)
- 实验10 低温溶液缩聚法合成芳族聚酰胺…………… (45)

第二篇 成纤高聚物的性能表征

- 实验11 粘度法测定高聚物分子量…………… (50)
- 实验12 端基分析法测定高聚物分子量…………… (59)
- 实验13 凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定高聚物的
分子量分布…………… (62)
- 实验14 Waters 150C凝胶色谱仪测定高聚物
的分子量分布…………… (70)
- 实验15 高聚物浓溶液流动特性的测定——简易
气压式毛细管法…………… (80)
- 实验16 毛细管流变仪测定高聚物熔体的流动特性…………… (87)

实验17	热塑性高聚物熔融指数的测定·····	(95)
实验18	回转粘度计法测定溶液的粘度·····	(102)
实验19	高聚物温度-形变性能的测试·····	(111)
实验20	化学纤维的差热分析·····	(119)
实验21	光学解偏振法测定高聚物结晶动力学速 度常数·····	(135)
实验22	小角激光散射法研究高聚物的球晶结构·····	(143)
实验23	高聚物动态力学性能的测定·····	(152)

第三篇 纤维结构和性能

实验24	化学纤维拉伸性能的测定·····	(165)
实验25	密度梯度法测定纤维密度·····	(176)
实验26	色那蒙补偿法测定纤维双折射·····	(186)
实验27	声速法测定纤维取向度和模量·····	(201)
实验28	化学纤维侧序分布的测定·····	(212)
实验29	纤维切片和显微摄影·····	(218)
实验30	纤维鉴别·····	(224)
实验31	纤维的热机械分析·····	(233)
实验32	化学纤维染色性能的测定·····	(243)
实验33	X 射线衍射法测定纤维的结晶度、晶粒 尺寸和晶区取向·····	(251)
实验34	透射电子显微镜观察纤维形态·····	(260)

第四篇 化纤生产过程的部分工艺分析

实验35	压差法测定聚酯切片的含水率·····	(271)
实验36	电位法测定聚酯树脂的羧基含量·····	(276)
实验37	气相色谱法测定聚酯树脂的二甘醇含量·····	(280)
实验38	浆粕中纤维素及非纤维素聚糖的测定·····	(289)
实验39	纤维素黄酸酯酯化度的测定·····	(293)

实验40	纤维卷曲性能的测试	(295)
实验41	纤维比电阻的测定	(303)
实验42	化纤长丝条干不匀率的测试	(310)
附录 1	常用实验数据参考表	(324)
附录 2	常用计量单位对照表	(331)
参考文献		(334)

第一篇 成纤高聚物的合成

实验1 聚醋酸乙烯酯的制备 及其醇解

一、实验目的

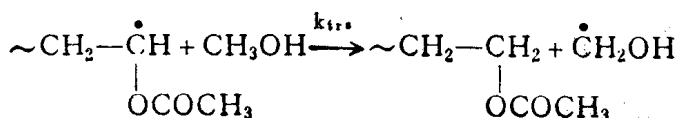
维纶由聚乙烯醇(PVA)水溶液经湿法纺丝成形,再经缩醛化制得。而PVA是通过醋酸乙烯酯(VAc)的聚合,生成聚醋酸乙烯酯(PVAc),再经醇解制得。

通过PVAc的制备及其醇解实验,应达到以下目的:

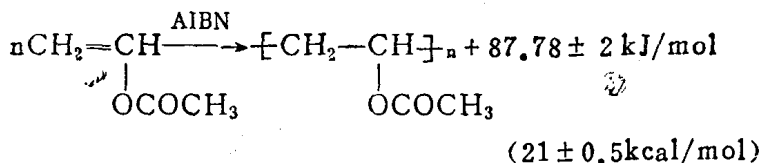
1. 掌握溶液聚合的一般方法及实验技巧;
2. 了解聚合物中官能团反应的原理及操作技术。

二、实验原理

醋酸乙烯酯的聚合反应是自由基聚合反应。本实验采用均相溶液聚合,以甲醇为溶剂。聚合反应包括链引发、链增长和链终止三个单元反应。同时由于本实验的溶剂具有一定链转移能力,所以还存在着大分子自由基与溶剂间的链转移反应,这将使聚合物分子量降低。其反应式如下:



本实验以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 反应时放出聚合热, 其反应式如下:

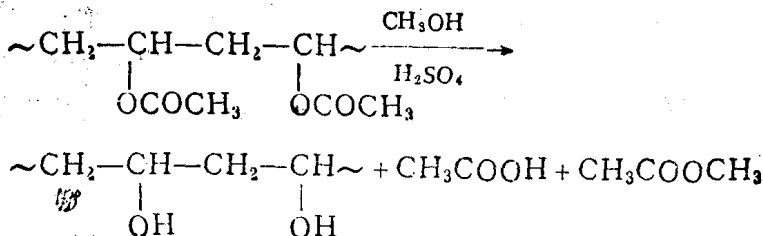


由于采用均相溶液聚合, 聚合热易散发, 可使聚合温度保持平稳并避免局部过热。在溶液聚合过程中, 可用单体浓度来调节聚合反应速度和产物分子量, 当溶剂比例足够高时, 凝胶效应也可以避免, 同时由于温度易控制, 溶剂有链转移作用, 因而使生成聚合物的分子量较均一, 适宜于纺制纤维。均相溶液聚合的缺点是单体浓度低, 反应速率和产物平均分子量较低; 当聚合产物必须从溶剂中分离出来时, 除净溶剂比较困难, 且需要增加溶剂回收装置。

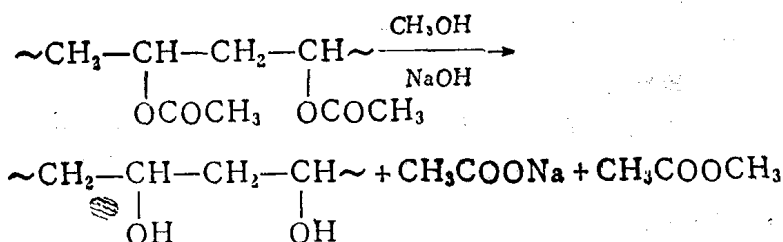
聚醋酸乙烯酯的醇解反应属于聚合物的化学反应。这类反应本易发生, 然而由于聚合物的分子量和结构的多分散性, 再加上大分子形状、聚集状态以及超分子结构等因素都会使聚合物的化学反应变得比较困难和不完全, 反应速度和转化率均较低, 而且反应产物也更为复杂。

PVAc的醇解是将其甲醇溶液在酸性或碱性催化下进行的。其反应式分别为:

1. 酸性醇解



2. 碱性醇解



酸性醇解时，由于痕迹量的酸根难以从聚乙烯醇中除去，残留在产物中的酸可能加速PVA的脱水作用，使产品发黄或不溶于水。碱性醇解的产品中含有副产物醋酸钠，可用水洗法除去。目前工业中主要采用碱性醇解法。

三、仪器和试剂

1. 仪器 电动搅拌器 (25~50W) 1台；调压变压器 (1000W) 1台；三颈瓶(250mL) 1只；水银温度计(0~100℃) 2支；回流冷凝器(球形) 1只；滴液漏斗(100 mL) 1只；烧杯(50mL) 1只；水浴锅 1只；电炉(1000W) 1只；方玻璃(10×10cm) 2块。

2. 试剂 醋酸乙烯(经重蒸馏)；聚醋酸乙烯(CP或工业级)；甲醇(CP)；偶氮二异丁腈(CP)；氢氧化钠(CP)。

四、实验步骤

1. 醋酸乙烯的聚合 在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的250mL三颈瓶中(如图1-1所示)，加入VAc50g(亦可以比重0.93换算成体积)。

再将另一烧杯内预先准备好的AIBN甲醇溶液(0.25gAIBN溶于甲醇中)，倒入三颈瓶内，并升温至内温为60℃，开始搅拌并记录反应时间。用调压变压器控制水浴温度，保持内温在65~70℃，注意观察液体粘度变化，反应持续3h。反应后期如聚合物极粘稠，搅拌阻力较大，可加入少量甲醇。反应结束后，停止加热，冷却至室温，取出少量聚合物溶液两份(约1~2g)，

置于已知重量的方玻璃上，称取溶液试样重量后，使其流延成膜，于真空烘箱中减压干燥至恒重，计算转化率。

2. 聚醋酸乙烯的醇解 取PVAc8g置于三颈瓶中，加50mL甲醇，加热至甲醇回流，使PVAc完全溶解。待冷却至室温后倾入滴液漏斗内，然后再在此三颈瓶中加入100mL含有0.5g NaOH的甲醇溶液，装上搅拌器，回流冷凝管和上述滴液漏斗，如图1-2所示。

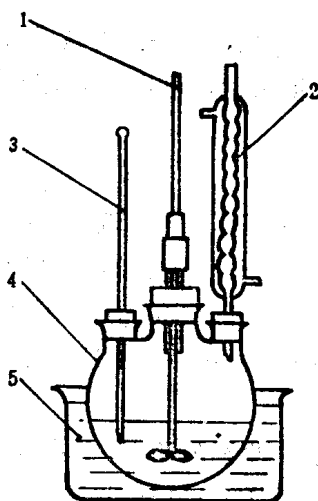


图1-1 醋酸乙烯聚合装置图

1—搅拌器 2—冷凝器 3—温度计
4—三颈瓶 5—水浴锅

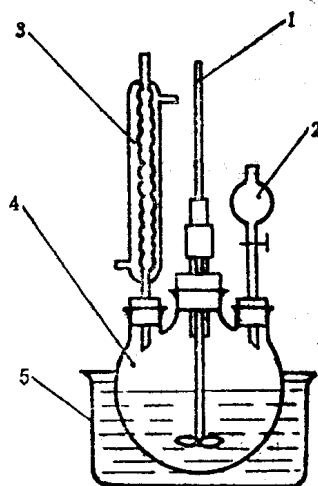


图1-2 聚醋酸乙烯醇解装置

1—搅拌器 2—滴液漏斗 3—冷凝管
4—三颈瓶 5—水浴锅

用水浴保持内温在 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ ①，在剧烈的搅拌下用滴液漏斗缓慢滴入PVAc甲醇溶液，滴加速度不宜太快②，约控制在40~45min内全部滴加完毕。然后冷却至室温，将所得聚乙烯醇

① 醇解反应为放热反应，其副反应一般为吸热反应。降低温度可抑制副反应的进行，但温度太低反应速率太慢，故温度必须适当，工业上采用 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$ 。

② 若滴加速度太快会结块，不利于醇解反应的顺利进行及产物的过滤洗涤。

用布氏漏斗过滤，再用甲醇洗涤三次（每次用10mL 甲醇，过滤液回收）。将滤渣置于50~60℃烘箱中烘干、恒重并计算转化率。

五、实验结果与数据处理

1. 原料加入量

试 剂 名 称		VAc	甲醇	AIBN	NaOH	PVAc
聚合反应 试剂用量	重量 (g)					
	体积 (mL)					
醇解反应 试剂用量	重量 (g)					
	体积 (mL)					

2. 转化率

聚合反应	PVAc溶液 + 表面皿重 (g)	PVAc + 表面皿重 (g)	PVAc重 (g)	转化率
醇解反应	PVAc加入量 (g)	PVA重 (g)		转化率

六、思考题

1. 制备供维纶生产用的PVA为何要采用溶液聚合?
2. 影响VAc聚合速度、转化率的因素是什么?
3. 在醇解反应操作过程中要注意什么?

参考文献 [1], [2], [3].

天津纺织工学院 程贞娟

实验2 丙烯腈共聚物的制备

一、实验目的

共聚合反应是聚合物改性的重要方法。它对于纤维、塑料和橡胶的生产都具有重要的意义。人们所熟知的腈纶，就是以丙烯腈为第一单体（含量在85%以上），再加入第二和第三单体的三元共聚物。

本实验体系是一步法腈纶生产的实例。通过本实验应达到以下目的：

1. 掌握溶液聚合实施于丙烯腈三元共聚的方法；
2. 了解影响聚合反应的因素；
3. 熟悉配料计算及聚合转化率和高聚物溶液落球粘度的测定。

二、实验原理

腈纶是以丙烯腈（ M_1 ）、丙烯酸甲酯（ M_2 ）和甲基丙烯酸钠（ M_3 ）为单体，偶氮二异丁腈（AIBN）为引发剂（ I_n ），异丙醇（IPA）为链转移剂，经自由基型三元共聚反应而制得的三元共聚物。

实验以51%NaSCN水溶液为溶剂进行溶液聚合，由于在聚合前后的总重量不变，故单体转化率可由下式求得：

$$\begin{aligned}\text{转化率}(\%) &= \frac{M_0 - M}{M_0} \times 100\% \\ &= \frac{\text{聚合液中高聚物的百分含量}}{M_0} \times 100\% \\ &= \frac{\text{高聚物薄膜重}}{M_0 \times \text{与薄膜相应的聚合液重}} \times 100\%\end{aligned}$$

式中 M_0 为体系中总单体的初始重量百分浓度； M 为聚合结束时体系中总单体的残余重量百分浓度。

通常，以落球粘度作为评定高聚物溶液的品质之一。它在数值上是以一定体积和一定重量的小钢球，在高聚物溶液中降落一定距离所需的时间（以秒表示）。

三、仪器与试剂

1. 仪器 三颈瓶（直口）（500mL）1个；球形冷凝管（300mm）1个；温度计（0~100℃）1支；水浴锅（500mL）1个；方玻璃（100×100mm）4块；培养皿（150mm）1个；碘量瓶（500mL）1个；量筒（5、10、100、500mL）各1个；烧杯（100mL）2个；高型称量瓶（25×40mm）1个；扁型称量瓶（40×25mm）2个；玻璃粘度管（ $\phi 25 \times 350$ mm，上下两刻度线之间的距离为255mm）1根；尖玻璃棒2根；钢球（ $\phi 3$ mm， 0.11 ± 0.0005 g）若干个；搅拌器（25~60W）1个；玻璃恒温槽（ $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ）1套；秒表1只。

2. 试剂 丙烯腈(AN) (CP, $D_4^{20} = 0.8060$)；丙烯酸甲酯(MA) (CP, $D_4^{20} = 0.9535$)；异丙醇(IPA) (CP, $D_4^{20} = 0.7890$)；甲基丙烯磺酸钠(MAS) (CP)；偶氮二异丁腈(AIBN) (CP)；二氧化硫脲(TUD) (CP)；铁矾指示剂(CP, 配成1%的水溶液)；51%NaSCN水溶液①。

3. 主要试剂用量计算 配制反应混合液300g，其总单体浓度为17%。三种单体的重量配比为：丙烯腈：丙烯酸甲酯：甲基丙烯磺酸钠=91.7：7：1.3，偶氮二异丁腈为单体总量的0.3%或0.5%（任选一种）；二氧化硫脲为单体总量的0%或0.4%（任选一种）；异丙醇为单体总量的0%、3%或6%（任选一种）。

将各种物质的需要量按下列公式预算（液体物料均用其密度转换为按体积计量）：

① 用CP级NaSCN和电导 $<10^{-6} \Omega^{-1}$ 的无离子水配制，25℃时的比重为1.2940。

$$W_x = \frac{GMP}{C_x}$$

式中 W_x 为X物质所需要的重量(g)；G为需配制的反应混合液的重量(g)；M为反应混合液中总单体的百分浓度；P为所求的X物质占总单体浓度的百分比； C_x 为X物质的纯度(%)。

所需要的51%NaSCN溶液的毫升数 = $\frac{G - \text{各反应物的总重量}}{\text{NaSCN溶液的密度}}$

四、实验步骤

1. 丙烯腈三元共聚物的制备

(1) 将清洁干燥的仪器按图2-1进行安装。

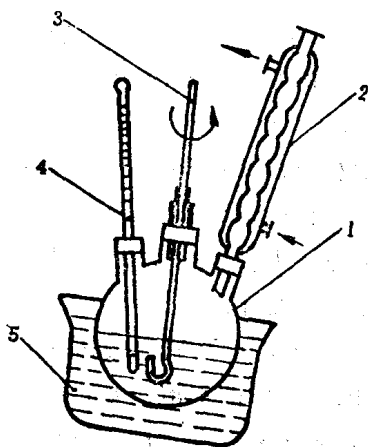


图2-1 丙烯腈三元共聚装置示意图

1—三颈瓶 2—冷凝管 3—搅拌器 4—温度计 5—水浴锅

(2) 将各种反应物和占计算量2/3的NaSCN溶液加入碘量瓶(注意有毒的物料应在通风橱内加入)，盖上瓶塞，轻轻摇动，直至固体物料完全溶解。随后，小心地倒入三颈瓶中，用剩余的NaSCN溶液洗涤碘量瓶后，也加入三颈瓶中，并将装置复原。

(3) 开启搅拌器并升温聚合。当反应物温度达 75°C 时，使温度缓慢上升，在 $78\sim 80^{\circ}\text{C}$ 反应1 h，反应物即成淡黄色的粘稠浆液。

(4) 反应结束后，拆去搅拌器和冷凝管，迅速倒出聚合液约 $5\sim 10\text{g}$ 于高型称量瓶中，留作测转化率用。以后将三颈瓶接通真空水泵以脱去残余单体。

2. 聚合转化率的测定

(1) 称取聚合液 $0.8\sim 1\text{g}$ （精确到 0.1mg ）置于方玻璃的光面上，再盖上一块方玻璃，用力压成很薄的一层。然后，将两块玻璃移开并浸在培养皿的蒸馏水中，使其凝固、析出。

(2) 用尖玻璃棒将凝固的薄膜谨慎地揭下来（防止薄膜破损），放在 100mL 烧杯中，用蒸馏水洗涤，直至洗液用铁矾指示剂检验，不显现红色为止。

(3) 将洗净的薄膜挤干、拉松后放在扁型称量瓶中，于 105°C 的烘箱中烘至恒重。

(4) 将薄膜称重（精确到 0.1mg ），求其转化率。同时做一平行试验。

3. 高聚物溶液落球粘度测定

(1) 将已脱除残余单体的聚合液，沿管壁慢慢地倒入粘度管中。使其超过上刻度线后，盖严塞子。

(2) 将粘度管垂直置于 $25\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽中，静置恒温，脱泡 30min 。

(3) 取下塞子，在管子正中心投入一小钢球，用秒表测量小球在两个刻度线间降落的时间。测得的秒数即为所测溶液的落球粘度的数值。

(4) 按上述方法重复测定数次，使两次测定的数值之差不大于 2s 。并取其平均值。

五、实验结果与数据处理

1. 高聚物的制备 见表2-1。

表2-1

试 剂		AN (M ₁)	MA (M ₂)	MAS (M ₃)	AIBN	TUD	IPA	NaSCN 溶 液
加 入 量	重量(g)							
	体积(mL)							
各种试剂的作用								

2. 转化率的测定 见表2-2。

表2-2

项 目 序 号	聚合液重	薄膜重	聚合体含量	转化率	平均值
	W _a (g)	W _f (g)	$P_c = \frac{W_f}{W_a} \times 100\%$	$P = \frac{P_c}{M_0} \times 100\%$	
1					
2					

3. 落球粘度的测定

$$t_1 = \quad (s) \quad t_2 = \quad (s) \quad t_0 = \quad (s)$$

六、思考题

1. 写出反应混合液的各物料的配比与计算？
2. 在反应过程中，你对温度的控制有何体会？
3. 将实验中自己所得产物的颜色 and 粘度与其他同学进行比较，看有何差异？为什么？

参考文献 [4] , [5] 。

中国纺织大学 武秀阁