

腈纶生产分析检验

纺织工业出版社

6.2

腈纶生产分析检验

赵贞娥 成晓旭
周梅占 张树珂 顾文英 编
叶绪吉 校

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书较全面地介绍了腈纶生产的主要原料、半成品、成品、溶剂、油剂以及三废处理等的分析和检验方法，并对腈纶的结构和性能的分析作了比较详细的介绍。

本书可供从事腈纶生产的化学和物理试验室操作人员使用，亦可供化学纤维专业的技术人员与科研人员参考。

责任编辑：高玉梅

腈纶生产分析检验

赵贞娥 成晓旭 顾文英 编
周梅占 张树珂
叶绪吉 校

*

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

北京纺织印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

•

787×1092 毫米 1/32 印张：744/88 字数：172 千字

1983 年 10 月 第一版第一次印刷

印数：1—6,000 定价：0.82 元

统一书号：15041·1269

编写说明

化学分析和物理检验在腈纶生产的全面质量管理中占有重要地位，为此，我们编写了这本书，以供从事腈纶生产和科研的同志参考。

本书使用的溶液和试剂虽然较多，但大部分是化验室工作人员熟悉的，所以仅在附录中列出了一些特殊试剂和溶液的配制方法。配制溶液所使用的水，如未特别说明，一般均用蒸馏水或腈纶厂纯水站供应的纯水。

在本书所介绍的分析方法中，对于三角烧瓶、定碘烧瓶、烧杯、容量瓶、滴定管、量筒及吸管等常用的玻璃仪器，一律不专门列出。有的方法中如仅仅涉及到这些玻璃仪器，便略去了仪器一项。

本书主要取材于上海合成纤维研究所、上海第二化学纤维厂、兰州化学纤维厂的化验室和物理检验室所使用的试验方法，个别的方法还来自上海石油化工总厂腈纶厂和华东纺织工学院。此外，直接为本书提供方法的还有张菁、张桂水、戎健珍、李彩霞、顾丽芳、薛彩芬、朱慧娣、王杏珍、张逢辰、黄志勤、叶黎俊、胡大珠、蔡惠、唐勿秋、刘顺长等同志，在此，我们对提供方法的单位和同志一并致谢。

由于编者水平所限和经验不足，错误和疏漏之处在所难免，望读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 聚合反应混合液	(1)
第一节 一步法聚合	(1)
一、硫氰酸钠含量的测定	(1)
二、亚硫酸钠法测定丙烯腈含量	(2)
三、皂化法测定丙烯酸甲酯的含量	(3)
四、气相色谱法测定丙烯腈、丙烯酸甲酯 和异丙醇的含量	(4)
五、pH值的测定	(8)
六、比重的测定	(9)
七、 α , α' -联吡啶比色法测定总含铁量	(10)
第二节 二步法聚合	(11)
一、引发剂混合液的分析	(11)
(一)亚硫酸钠含量	(11)
(二)氯酸钠含量	(12)
二、气相色谱法测定混合液和回收液中的 丙烯腈、丙烯酸甲酯和水	(13)
三、甲基丙烯酸磺酸钠含量的测定	(16)
第二章 二步法聚合物	(19)
第一节 聚合物中间产品分析	(19)
一、含水率的测定	(19)
二、粘度法测定分子量	(19)
三、邻菲罗啉比色法测定铁含量	(21)
四、pH值的测定	(22)
五、灰分的测定	(23)

六、沉降容积的测定	(23)
七、粒度的测定	(24)
(一)显微镜法	(24)
(二)沉降法	(24)
八、聚合物中微量丙烯腈的测定	(27)
第二节 聚合物成品分析	(31)
一、聚合物中丙烯腈单元含量的测定	(31)
二、聚合物中丙烯酸甲酯单元含量的测定	(33)
三、第三单体——磺酸基团含量的测定	(33)
四、第三单体——衣康酸含量的测定	(35)
五、白度的测定	(36)
六、热稳定性的测定	(37)
七、分子量分布的测定	(37)
第三节 其他项目分析	(38)
一、铝含量的测定	(38)
二、硫含量的测定	(39)
三、染色饱和值的测定——残液法	(40)
四、比重的测定	(42)
五、表观密度的测定	(43)
六、钠含量的测定	(43)
七、硫酸盐含量的测定	(45)
八、氯化物含量的测定	(46)
第三章 原液	(49)
第一节 总固体和硫氰酸钠含量的测定	(49)
第二节 聚合物分子量的测定	(50)
第三节 聚合物组成的测定	(51)
第四节 流变性能的测定	(51)

一、落球粘度法	(51)
二、升泡粘度法	(52)
三、毛细管粘度法测定流变参数	(53)
第五节 残余单体的测定	(57)
一、亚硫酸钠法	(57)
二、色谱法	(57)
三、硫醇法	(60)
第六节 二氧化钛含量的测定	(62)
第七节 其他项目的测定	(64)
一、pH 值的测定	(64)
二、稳定性的测定	(64)
三、凝固性能的测定	(65)
四、过滤性能的测定	(66)
第四章 回收硫氰酸钠	(69)
第一节 硫氰酸钠的一般分析	(69)
一、pH 值的测定	(69)
二、硫氰酸钠含量的测定	(69)
三、硫氰酸钠中铁含量的测定	(70)
(一) α , α' -联吡啶比色法	(70)
(二) 戊醇-醋酸戊酯萃取比色法	(70)
(三) 邻菲罗啉比色法	(71)
四、比重的测定	(72)
五、蒸发冷凝液中硫氰酸钠含量的测定	(72)
第二节 硫氰酸钠中的杂质分析	(73)
一、比浊法测定氯化物含量	(73)
二、比浊法测定硫酸盐含量	(75)
三、重金属含量的测定	(76)

四、比浊法测定钡含量.....	(77)
五、硫化物含量的测定.....	(78)
六、总含杂量的测定.....	(79)
七、碘耗的测定.....	(80)
八、第三单体——甲基丙烯磺酸钠 含量的测定.....	(81)
第三节 萃取分析.....	(83)
一、萃取残液中硫酸含量的测定.....	(83)
二、萃取残液中硫氰酸钠含量的测定.....	(84)
三、异丙醚中硫氰酸含量的测定.....	(85)
第五章 三废处理.....	(86)
第一节 污水的一般分析	(86)
一、重氮偶合比色法测定亚硝酸盐含量.....	(86)
二、还原比色法测定硝酸盐含量.....	(88)
三、钼蓝比色法测定磷酸盐含量.....	(89)
四、污水总固体含量的测定.....	(91)
五、污水 pH 值的测定.....	(92)
六、重铬酸钾法测定污水的化学 耗氧量 (COD)	(92)
七、稀释法测定污水的生化需氧 量 (BOD ₅)	(94)
第二节 污水的主要成分分析.....	(97)
一、分光光度法测定硫氰酸钠含量.....	(97)
二、气相色谱法测定污水中丙烯腈、丙烯酸 甲酯和异丙醇含量.....	(99)
三、比色法测定污水中的氨氮.....	(101)
第三节 污水和厂房空气中氰化物的测定.....	(103)

一、硝酸银容量法	(103)
二、吡啶-盐酸联苯胺比色法	(104)
三、吡啶-吡唑啉酮法	(108)
第六章 纤维的分析和检验	(111)
第一节 红外光谱法测定共聚纤维的组成	(111)
第二节 纤维分子量分布的测定	(115)
第三节 纤度及纤度偏差	(122)
一、基本概念及试验目的	(122)
二、纤维纤度的测定	(123)
(一)切断称重法	(123)
(二)直径测量法	(124)
(三)谐波法	(125)
第四节 纤维的机械性能	(126)
一、强度、伸长的基本概念和试验目的	(126)
二、水压式强力计测定强度和伸长率	(128)
三、水压式强力计测定勾接强度	(130)
四、电子强伸度仪测定纤维机械性能	(132)
五、定伸长弹性回复试验	(137)
六、卷曲性能试验	(140)
七、压缩弹性试验	(144)
第五节 纤维的染色性	(146)
一、上色率的测定	(146)
二、染色饱和值的测定	(149)
第六节 纤维结构参数的测定	(149)
一、X射线衍射法测定结晶度	(149)
二、X射线衍射法测定取向度	(152)
三、X射线衍射法测定有序区大小	(153)

四、比重的测定	(155)
第七节 纤维的含油和电阻	(162)
一、含油率的测定	(162)
二、电阻的测定	(163)
第八节 纤维的杂质	(164)
一、灰分含量的测定	(164)
二、钠含量的测定	(164)
三、残余硫氰酸钠含量的测定	(164)
第九节 纤维其他项目的测试	(165)
一、回潮率和含水率的测定	(165)
二、纤维切片的制作	(166)
第七章 化工原料的分析	(169)
第一节 丙烯腈	(169)
一、亚硫酸钠法测定丙烯腈含量	(169)
二、色谱法测定含水率	(170)
三、邻菲罗啉比色法测定铁含量	(170)
四、色谱法测定微量有机杂质	(172)
(一)气液色谱法	(172)
(二)气固色谱法	(174)
五、还原酚酞比色法测定总氰化合物	(177)
第二节 丙烯酸甲酯含量的测定	(179)
第三节 甲基丙烯磺酸钠	(180)
一、溴化碘法测定含量	(180)
二、硫氰酸盐比色法测定铁含量	(181)
第四节 衣康酸含量的测定	(182)
第五节 硫氰酸钠	(183)
一、重量法测定水不溶物	(183)

二、比色法测定色度	(184)
三、pH 值的测定	(184)
四、硫氰酸钠含量的测定	(184)
五、 α, α' -联吡啶比色法测定铁含量	(185)
六、氯化物含量的测定	(185)
七、铵盐含量的测定	(185)
八、硫酸盐含量的测定	(186)
九、重金属含量的测定	(186)
十、硫化物含量的测定	(186)
十一、总含杂量的测定	(186)
十二、甲酸钠的测定	(186)
(一)高锰酸钾滴定法	(186)
(二)pH 指示比色滴定法	(187)
十三、碘耗的测定	(189)
第六节 氯酸钠	(189)
一、氯酸钠含量的测定	(189)
二、水不溶物的测定	(190)
三、铁含量的测定	(190)
第七节 亚硫酸钠	(192)
一、亚硫酸钠含量的测定	(192)
二、水不溶物的测定	(192)
三、铁含量的测定	(192)
四、游离碱的测定	(193)
第八节 硝酸	(194)
一、硝酸含量的测定	(194)
二、硫酸含量的测定	(195)
三、四氧化二氮含量的测定	(196)

四、灼烧残渣试验	(197)
五、铁含量的测定	(197)
第九节 氢氧化钠	(198)
一、氢氧化钠含量的测定	(198)
二、铁含量的测定	(199)
第十节 碘量法测定二氧化硫脲含量	(200)
第十一节 异丙醇	(202)
一、蒸馏范围的测定	(202)
二、羟胺法测定丙酮含量	(206)
三、比重的测定	(207)
四、酸度的测定	(208)
第十二节 偶氮二异丁腈	(208)
一、熔点的测定	(208)
二、不溶物的测定	(209)
第十三节 焦亚硫酸钠	(210)
一、焦亚硫酸钠含量的测定	(210)
(一) 酸碱法	(210)
(二) 碘量法	(211)
二、硫氰酸盐比色法测定铁含量	(212)
三、水不溶物的测定	(213)
第八章 油剂的分析	(214)
第一节 聚氧乙烯脂肪醇醚 (MOA ₄)	(214)
一、层数的测定	(214)
二、羟值的测定	(214)
三、pH 值的测定	(215)
第二节 聚氧乙烯月桂酸酯 (LAE ₉)	(215)
一、浊点温度的测定	(215)

二、pH 值的测定	(215)
第三节 白油	(216)
一、白油粘度的测定	(216)
二、闪点的测定	(216)
三、铁含量的测定	(217)
四、酸值的测定	(217)
第四节 烷基季铵盐 (SN)	(218)
一、重铬酸钾法测定季铵盐含量	(218)
二、克氏定氮法测定原料和油剂混合液中 季铵盐含量	(219)
第五节 聚氧乙烯硬脂酸酯 (SG)	(222)
一、水数的测定	(222)
二、pH 值的测定	(222)
第六节 聚氧乙烯蓖麻油 (EL ₉₀)	(222)
一、浊点温度的测定	(222)
二、pH 值的测定	(222)
第七节 油浴槽中的油浴浓度	(222)
一、重量法测定油剂混合液的浓度	(222)
二、折光指数法测定油剂混合液的浓度	(223)
三、司配-吐温 (Span-Tween) 含量 的测定	(223)
四、油浴中硫氰酸钠含量的测定	(224)
附录一 若干特殊溶液和试剂的制备	(225)
1. 纳氏试剂	(225)
2. 饱和硫化氢水溶液	(225)
3. 3.5% 硫醇试剂	(225)
4. 0.5N 碱性催化剂溶液	(225)

5. 1.9 % 酸 终 止 液.....	(225)
6. 1 % 盐 酸 羟 胺 溶 液.....	(225)
7. 20% 酒 石 酸 铵 溶 液.....	(226)
8. 0.29% 对 苯 二 酚 溶 液.....	(226)
9. 0.05% α, α' -联吡啶 溶 液.....	(226)
10. 0.5 % 邻 菲 罗 啉 (邻 二 氮 菲) 溶 液.....	(226)
11. 10 % 硫 氰 酸 钾 或 硫 氰 酸 铵 溶 液.....	(226)
12. 10 % 三 氯 化 铁 溶 液.....	(226)
13. 5 % 氯 化 钡 溶 液.....	(226)
14. 5 % 过 硫 酸 钾 或 过 硫 酸 铵 溶 液.....	(226)
15. 0.1N 酸 性 硝 酸 银 溶 液.....	(226)
16. 0.01N 酸 性 硝 酸 银 溶 液.....	(226)
17. 5 % 醋 酸 汞-冰 醋 酸 溶 液.....	(227)
18. 5 % 草 酸 溶 液.....	(227)
19. 5 % 草 酸 铵.....	(227)
20. 5 % 溴 水 溶 液.....	(227)
21. 4 % 盐 酸 羟 胺 甲 醇 溶 液.....	(227)
22. 0.25N 硫 酸 钠-冰 醋 酸 溶 液.....	(227)
23. 1 % 对 氨 基 苯 磺 酸 钠 溶 液.....	(227)
24. 10% 碘 化 汞-碘 化 钾 溶 液.....	(227)
25. 0.5% 硫 酸 胍 溶 液.....	(228)
26. 0.2N 溴 化 碘-冰 醋 酸 溶 液.....	(228)
27. 0.2% 孔 雀 绿 染 料 溶 液.....	(228)
28. 2.5% 铬 酸 钡 悬 浮 液.....	(228)
29. 含 钙 氨 水.....	(228)
30. 1 M 亚 硫 酸 钠 溶 液.....	(228)
31. 三 乙 醇 胺 盐 酸 盐 的 制 备.....	(229)

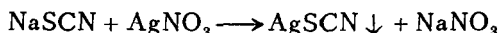
32. 不含二氧化碳的水.....	(229)
33. 不含氨的水.....	(229)
34. 不含氧的水.....	(229)
35. 不含氨的氢氧化钠溶液.....	(229)
36. 0.125 <i>N</i> 溴酸钾-碘化钾溶液.....	(229)
附录二 硫氰酸钠水溶液的浓度、比重、折 光指数.....	(231)
附录三 聚丙烯腈的比浓粘度-分子量对照表.....	(233)

第一章 聚合反应混合液

第一节 一步法聚合

一、硫氰酸钠含量的测定

(一)原理 用硝酸银滴定硫氰酸钠溶液时,生成硫氰酸银沉淀:



当达到等当点时,溶液中如有过量的银离子,便会受到硫氰酸银沉淀的吸附,使沉淀带正电,二氯荧光黄是一种阴离子弱酸性染料,可以被带正电的硫氰酸银沉淀吸附,致使这种阴离子结构发生变化,指示剂在沉淀上即由荧光黄变为玫瑰红。

(二)试剂

硝酸银标准溶液 0.1N

二氯荧光黄指示剂 0.5%

(三)分析步骤 在250毫升三角烧瓶中,放入约50毫升水和0.2~0.3克试样(准确至0.0002克)。摇匀后,加2滴二氯荧光黄指示剂,用0.1N的硝酸银标准溶液滴定至玫瑰红色出现为终点。

(四)计算

$$\text{硫氰酸钠含量}(\%) = \frac{NV \times 0.0811}{W} \times 100$$

式中 V——滴定消耗硝酸银标准溶液的毫升数

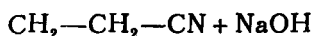
N ——硝酸银标准溶液的当量浓度

W ——样品重量 (克)

0.0811——硫氰酸钠毫克当量

二、亚硫酸钠法测定丙烯腈含量

(一)原理 丙烯腈与亚硫酸钠在水溶液中起加成反应时, 定量生成的氢氧化钠, 可用硫酸标准溶液滴定, 以茜素黄R-麝香草酚酞作指示剂, 滴定到溶液由紫蓝色变为黄色, 即为终点。其反应式如下:



(二) 试剂

亚硫酸钠溶液 1 M

硫酸标准溶液 0.25 N

茜素黄R-麝香草酚酞混合指示剂 0.1%

(三)分析步骤 在 250 毫升定碘烧瓶中加入 1 M 亚硫酸钠溶液 15 毫升, 另用小滴瓶称取样品 1.5~2.0 克 (准确至 0.0002 克), 塞好瓶塞, 用水封口, 在 25~30℃ 室温下放置 15 分钟, 使反应完全。加入茜素黄 R-麝香草酚酞混合指示剂 8 滴, 用 0.25 N 硫酸滴定至蓝色消失出现黄色为终点。

同时作一空白试验, 记录样品和空白滴定的毫升数。

(四) 计算

$$\text{丙烯腈含量}(\%) = \frac{(V_1 - V_2)N \times 0.0531}{W} \times 100$$

式中 V_1 ——样品消耗硫酸标准溶液毫升数