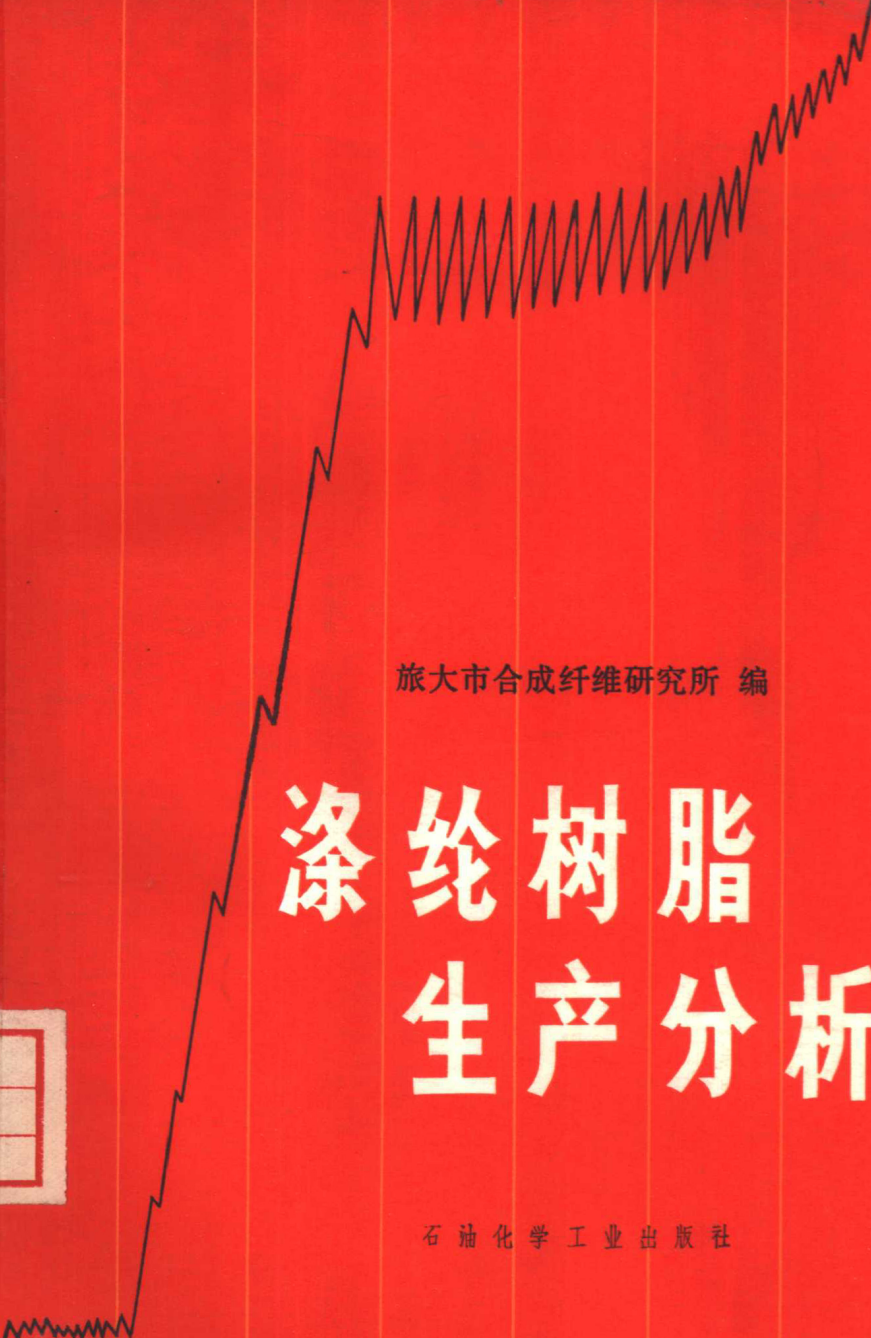




旅大市合成纤维研究所 编

涤纶树脂 生产分析

石油化学工业出版社

涤纶树脂生产分析

旅大市合成纤维研究所 编

石油化学工业出版社

内 容 简 介

本书介绍了生产聚酯的各种工艺路线所用的原材料、中间产品——对苯二甲酸及对苯二甲酸二甲酯、聚酯切片以及工艺过程中控制方面的分析方法。还包括所用的标准溶液的配制标定方法、专用试剂的合成及提纯方法。最后还附录有关化合物的物理性能。书中对分析的操作步骤、所用药品及仪器的要求讲的比较详细，初学的人基本上可以照着本书进行实际操作。本书供从事聚酯生产及研究的分析人员和工艺技术人员使用参考。

涤纶树脂生产分析

(只限国内发行)

旅大市合成纤维研究所 编

*

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

•

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $9 \frac{1}{2}$

字数 205 千字 印数 1—6,700

1975年6月第1版 1975年6月第1次印刷

书号15063·化5 定价 0.76 元

前 言

涤纶自1953年工业化以来，由于其优异的性能，很快地发展为**主要合成纤维品种之一**，到1971年世界产量达212.5万吨，仅次于尼龙，其增长速度大于所有合成纤维，其应用范围也从民用迅速地发展到工业、军工等方面。

我国涤纶工业在毛主席“**独立自主、自力更生**”的伟大方针指引下如雨后春笋蓬勃发展。

无产阶级文化大革命后，我国广大工人阶级和科技人员提高了路线斗争觉悟，在党的十大精神鼓舞下不断地取得新的科研成果，为我国合成纤维的发展做出了一定的贡献。

我所从1958年开始研究涤纶以来，为了配合试验研究及生产，这次在原有基础上吸收了国内有关单位的经验，编写了这本《涤纶树脂生产分析》。本书除了包括一些工业生产中常用的分析方法外还包括一些提高质量、改进工艺等研究工作所需要的分析方法，为了便于理解分析的过程和提高初搞分析工作人员的理论，在每分析方法之前加了分析方法的原理。

由于我们水平有限，书中错误或缺点在所难免，敬请读者批评指正。

编者

1973.12.12

毛 主 席 语 录

独立自主、自力更生。

外国有的，我们要有，外国没有的，
我们也要有。

要认真总结经验。

中国人民有志气，有能力，一定要在
不久的将来，赶上和超过世界先进水平。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建
设社会主义。

目 录

前言

第一章 原材料的分析

一、混合二甲苯的气相色谱分析·····1	1. 试样溶液的制备·····38
1. 气相色谱法简介·····1	2. 总碱度测定法·····38
2. 测定条件·····16	3. 碳酸钾的测定·····39
3. 计算·····18	4. 氢氧化钾的测定·····40
二、邻苯二甲酸酐的分析·····19	5. 氯化物的测定·····42
1. 总酸的测定·····19	6. 硫酸盐的测定·····43
2. 初熔点的测定·····20	7. 铁的测定·····44
3. 在氢氧化钠溶液中溶解度的测定·····22	8. 氢氧化钠含量的测定·····47
三、乙二醇的分析·····23	六、氢氧化钠的分析·····49
1. 外观测定·····23	七、甲醇的分析·····50
2. 比重测定·····23	1. 比重的测定·····50
3. 沸程测定·····24	2. 沸程测定·····50
4. 酸性试验·····28	八、硫酸的分析·····51
5. 氯化物测定·····28	九、盐酸的分析·····52
6. 硫酸盐的测定·····29	1. 盐酸含量的测定·····52
7. 灰分的测定·····30	2. 铁的测定·····52
8. 含量的测定·····31	3. 游离氯的测定·····53
9. 乙二醇中微量甲醇、乙醇和一缩二乙二醇的测定·····33	十、汽缸油的分析·····55
10. 乙二醇中丙二醇的测定·····35	十一、无盐水的分析·····56
四、醋酸的分析·····37	1. 固形物测定法·····56
五、氢氧化钾的分析·····37	2. 铁的测定法·····56
	3. EDTA络合物的测定·····56
	4. 电导率的测定·····57
	参考文献·····58

第二章 催化剂分析

一、醋酸锰纯度的分析·····59	三、二氧化钛的分析·····63
二、醋酸锌纯度的分析·····61	1. 细度的测定·····63

2. 水分测定法	64
3. 水溶性盐测定	64
4. 二氧化钛含量的测定	65
四、亚磷酸三苯酯的分析	67
1. 比重测定法	67
2. 色相测定法	68
3. 外观	68

4. 酸值测定法	68
五、醋酸钴纯度的分析	69
六、回收锌或镉中锌、镉含量 的分析	69
七、四溴乙烷含量的分析	71
参考文献	74

第三章 二甲苯液相空气氧化生产分析

一、混合二甲苯氧化产物的分 析	75
1. 总酸的测定	75
2. 苯羧酸的气液色谱分析	76
3. 氧化产物中铁、钴、锰 的测定(固体、母液均适用)	86
4. 氧化产物中溴的测定	93
5. 甲基苯甲酸的测定	94
二、母液的分析	98
1. 母液水分含量的测定	98
2. 母液中二甲苯含量的测定	100
三、蒸馏釜底物的分析	102
1. 采样	102
2. 试样处理	102
3. 锰含量的测定	102
4. 钴含量的测定	102
四、回收催化剂的分析	103
1. 试样处理	103

2. 锰含量的测定	103
3. 钴含量的测定	104
五、氧化塔尾气的分析	110
1. 二氧化碳测定	110
2. 氧的测定	110
3. 二甲苯的测定	111
六、氧化前物料的分析	113
1. 二甲苯和醋酸的测定	113
2. 醋酸钴和醋酸锰的测定	113
3. 四溴乙烷的测定	114
七、对二甲苯液相空气氧化产 物的分析	115
1. 对甲苯甲酸和对苯二甲 酸的电位滴定	115
2. 对羧基苯甲醛的极谱测 定	117
3. 母液(滤液)中甲苯甲 酸的测定	119
参考文献	121

第四章 对苯二甲酸及钾回收生产分析

(一) 邻苯二甲酸酐转位制对苯 二甲酸	123
一、转位前物料的分析	123

1. 水分测定	123
2. 氧化锌(镉)的测定	124
3. pH值测定	124

4. 邻苯二甲酸钠的测定	124
二、转位后物料的分析	124
1. 对苯二甲酸钾的测定	125
2. 碳酸钾的测定	128
3. 苯甲酸钾的测定	129
4. 苯均三酸钾的测定	130
5. 邻苯二甲酸二钾盐的极谱测定	132
三、转位后滤渣的分析	135
1. 水分测定法	135
2. 对苯二甲酸钾的测定法	136
3. 锌或镉的测定法	136
四、对苯二甲酸的分析	136
1. 总酸测定法	136
2. 苯甲酸的测定	137
3. 钾的测定	138
4. 邻苯二甲酸的测定法	138
5. 水分的测定	138
五、直接酯化用对苯二甲酸的分析	139
1. 苯甲酸及邻、间苯二甲酸的气液色谱测定	139
2. 灰分的测定	139
3. 铁的测定	140
4. 光密度的测定	141
(二) 混合苯羧酸转位及钾回收	142

第五章 对苯二甲酸二甲酯生产分析

(一) 以硫酸为催化剂的液相甲酯化制造对苯二甲酸二甲酯	161
一、对苯二甲酸二甲酯的分析	

一、酸化产品的分析	142
1. 总酸测定	142
2. 钾的测定	142
3. 苯甲酸及邻、间苯二甲酸的气液色谱分析	144
二、析出盐的分析	146
1. 水分的测定	146
2. 对苯二甲酸钾的测定	146
3. 邻苯二甲酸钾的测定	152
三、酸化母液及洗液的分析	152
1. 总酸的测定	152
2. 固形物的测定	153
3. 总对苯二甲酸的测定	154
四、转位前物料的分析	154
1. 水分的测定	155
2. 碳酸钾的测定	155
3. 对苯二甲酸钾盐的极谱测定	156
4. 混合苯羧酸钾盐的气液色谱测定	157
5. 氧化锌(镉)的测定	159
五、蒸发完成液的分析	159
1. 对苯二甲酸钾的测定	159
2. 固形物的测定	159
3. 碳酸钾的测定	159
参考文献	160

.....	161
1. 酸值的测定	161
2. 对苯二甲酸单甲酯的测定	163

3. 皂化值的测定.....	167	6. 对苯二甲酸二甲酯的测定.....	175
4. 水分的测定.....	168	7. 对苯二甲酸单甲酯的测定.....	175
二、酸性蒸馏釜底物的分析	169	(三) 对苯二甲酸二甲酯的精制	175
1. 硫酸的测定.....	169	一、精对苯二甲酸二甲酯的分析.....	175
2. 甲醇的测定.....	170	1. 酸值的测定.....	175
(二) 沸腾床连续甲酯化法制对苯二甲酸二甲酯	170	2. 皂化值测定法.....	177
一、粗对苯二甲酸二甲酯的分析	170	3. 熔点测定法.....	177
二、旋风分离物的分析(亦适用于沸腾床渣)	171	4. 色相的测定.....	179
1. 钾的测定.....	171	5. 灰分测定法.....	181
2. 硅胶的测定.....	172	6. 铁含量测定法.....	181
3. 铁及铝的测定.....	173	二、精馏釜底残渣的分析	183
4. 钙及镁的测定.....	174	参考文献	183
5. 对苯二甲酸的测定.....	175		

第六章 聚对苯二甲酸乙二酯生产分析

(一) 直接酯化法制对苯二甲酸双羟乙酯	184	三、涤纶树脂的分析	189
一、单体酸值的测定	184	1. 分子量的测定.....	189
二、馏出液的分析	185	2. 熔点的测定.....	202
(二) 酯交换法制对苯二甲酸双羟乙酯	187	3. 色相的测定.....	204
一、单体的分析	187	4. 分子量分布的测定.....	205
1. 对苯二甲酸二甲酯含量的测定.....	187	5. 熔融粘度与分子量的关系.....	208
2. 乙二醇含量的测定.....	188	6. 灰分测定.....	208
二、酯交换馏出液的分析	188	7. 铁的测定.....	209
1. 乙二醇及甲醇含量的测定.....	188	8. 树脂中磷的测定.....	209
2. 对苯二甲酸二甲酯含量的测定.....	189	9. 树脂中锑的测定.....	211
		10. 醚键的测定.....	213
		11. 构成组分的分析.....	214
		12. 未反应原料的分离定量法.....	215

13. 树脂中低聚体的分离及定量法	216
14. 羧基的测定	216

15. 羟基的测定	223
参考文献	229

第七章 标准溶液及指示剂的配制

一、标准溶液的配制	231	9. 硫氰化铵溶液	238
1. 盐酸溶液	231	10. 碘溶液	239
2. 硫酸溶液	232	11. 亚砷酸钠—亚硝酸钠溶液	240
3. 氢氧化钠溶液	232	12. 重铬酸钾溶液	241
4. EDTA溶液	233	13. 硫酸亚铁铵溶液	241
5. 硫代硫酸钠溶液	235	14. 0.05N氢氧化钾的乙二醇—甲醇溶液	242
6. 硝酸银溶液	236	二、指示剂的配制	243
7. 高锰酸钾溶液	237		
8. 酒精钾溶液	237		

第八章 试剂合成及提纯

一、有机皂土的制备	245	五、N-甲基-N-亚硝基对甲苯磺酰胺的制备	249
二、对苯二甲酸的提纯	248	六、三氟化硼甲醇试剂的制备	25 ²
三、邻苯二甲酸的提纯	248	七、溴代溴乙酸的制备	253
四、对苯二甲酸单甲酯的制备	248		

附

录

1. 化学元素表	254	10. 乙醇比重表	269
2. 涤纶特性粘度 $[\eta]$ 与分子量关系表	256	11. 80% (容量) 酒精水溶液在各个温度下的酒度值	271
3. 醋酸水溶液比重表	257	12. 苯的物理性质	272
4. 硫酸比重表	259	13. 甲苯的物理性质	273
5. 盐酸比重表	262	14. 对二甲苯的物理性质	274
6. 硝酸比重表	263	15. 间二甲苯的物理性质	276
7. 氨水比重表	265	16. 邻二甲苯的物理性质	277
8. 氢氧化钾水溶液比重表	267	17. 乙苯的物理性质	278
9. 氢氧化钠水溶液比重表	268	18. 醋酸的物理性质	279
		19. 苯甲酸的物理性质	279

20. 对苯二甲酸的物理性质	281	25. 甲醇的物理性质.....	285
21. 间苯二甲酸的物理性质	282	26. 乙二醇的物理性质.....	286
22. 邻苯二甲酸的物理性质	282	27. 环氧乙烷的物理性质.....	287
23. 各种苯羧酸及其甲酯的蒸 气压.....	284	28. 对苯二甲酸二甲酯的物 理性质.....	288
24. 甲基苯甲酸及其甲酯的物理 性质.....	284	29. 对苯二甲酸单 (β -羟基 乙基) 酯的性质.....	289
		30. 涤纶单体, 2,3,4量体的 物理性质.....	290
		31. 苯羧酸盐熔点.....	291

第一章 原材料的分析

涤纶树脂的生产，按其基本原料来说，有不同的路线。但是目前国内已工业化生产的主要有两条，一条是以二甲苯为原料经空气液相氧化制取对苯二甲酸；另一条是以邻苯二甲酸酐为原料经亨格尔转位法制取对苯二甲酸。本章主要是讨论这两条制造对苯二甲酸的路线所需要的原材料以及由对苯二甲酸进一步制造涤纶树脂所需要的其它原材料的分析方法。其目的是为了控制原材料的质量和了解原材料的组成及性能，以使其能符合工艺条件的要求。

一、混合二甲苯的气相色谱分析

1. 气相色谱法简介^[8]

气相色谱法是近20年来迅速发展起来的一种新型分离和分析技术。由于它具有分离效果高，分析速度快，样品用量少等特点，因而已被广泛用于解决化工、医药、食品等工业生产和科学研究方面的分离和分析问题。

(1) 色谱法的原理及气相色谱的定义：

气相色谱是色谱法中的一种。色谱法的原理是利用被研究的物质组分在两相（“相”就是指一个体系中的均匀部分如气相、液相和固相等）中分配系数有微小的差异，当两相作相对运动时，使得要研究的物质在两相之间进行反复多次的分配，这样使得那些分配系数只有微小差异的组分产生很大的分离效果，从而使不同组分得到完全分离，以达到分离

和分析的目的。色谱法中有两相：即流动相和固定相。若流动相是气相时，即称为“气相色谱”。

（2）气相色谱法的流程：

首先介绍一下气相色谱法的流程，图1—1是以热导池作鉴定器的气相色谱流程示意图。载气（作为流动相）由高压气瓶1供给，经减压阀2减压，用精密调节阀3控制压力和流速，再通过净化干燥管4纯化脱水后，由压力表5指示气体压力，然后进入鉴定器热导池6的参考池，随后通过色谱进样器7到色谱柱8（内装固定相），最后通过热导池的测量

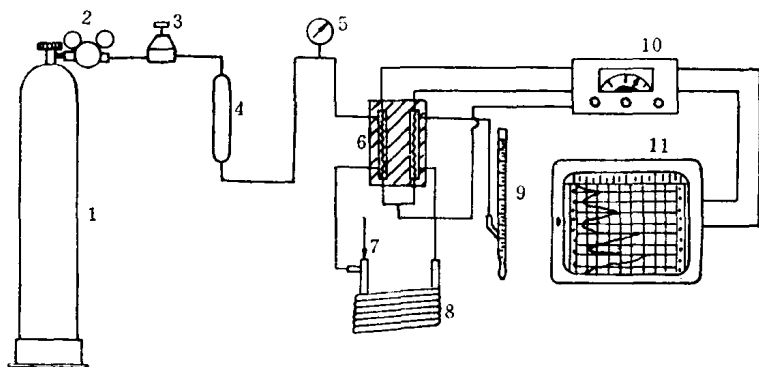


图 1—1 气相色谱流程示意图

1—高压气瓶（载气源）；2—减压阀；3—精密调节阀；4—净化干燥管；5—压力表；6—热导池；7—进样器；8—色谱柱；9—皂膜流速计；10—测量电桥；11—记录仪

池放空。经色谱柱后的流速可以用皂膜流速计9测定。待色谱柱温度及流速稳定后，从进样器注入欲分析样品，在载气流携带下的不同组分在柱内得到分离而先后流出色谱柱，当流出色谱柱的组分进入鉴定器时，产生一定的信号用记录仪11记录下来，就得到图1—3那样的“色谱图”。在图上浓度随时间变化的曲线称色谱流出曲线，即色谱峰，如果样品中各组

分达到完全分离，则每个组分在色谱图上有一个完整的色谱峰。峰的高度或面积的大小代表相应组分在样品中的含量。

(3) 色谱柱:

在气相色谱分析中，首要问题就是设法把一个混合物样品中的不同组分分离开，然后通过鉴定器对分离出来的各组分依次进行检测。这个分离过程是在色谱柱中完成的，可见，色谱柱乃是一套色谱仪器中的关键部分之一。因此我们在建立一个色谱分析方法的过程中，色谱柱和分离操作条件的选择往往是实际工作的主要内容，色谱柱主要有气固色谱柱，气液填充色谱柱及毛细管色谱柱等。

在气固色谱柱中，固定相是表面有一定活性的吸附剂（如石墨化炭黑，多孔微球硅胶，分子筛，多孔性高分子微球等），流动相是一种气体，常称之为“载气”。当混合物样品随流动相通过色谱柱时，因吸附剂对各组分的吸附能力不同，经过反复多次的吸附与脱附的分配过程，最后彼此分离而随流动相流出色谱柱。

在气液填充色谱柱中，固定相是在一种惰性固体（通常称为“担体”）表面上涂一层很薄的高沸点有机化合物液体膜，这种高沸点的有机化合物称为“固定液”。流动相是载气。当混合物样品在气、液两相中多次分配，最后使各组分达到分离。担体和固定液的性质对组分的分离起着决定性的作用，所以色谱柱的选择也主要是指担体和固定液的选择。这种色谱柱具有高效能，高选择性、高灵敏度和分析速度快等特点，因而使气液色谱的应用范围远比气固色谱宽广，本书所采用的色谱分析法都是气液色谱法。

在毛细管色谱柱中，固定液涂在毛细管内表面上，和填充柱色谱相比较，它的分离效能高，分析速度快，样品用量

少的特点更为突出。

因为本书叙述的气相色谱法所采用的色谱柱都是气液填充色谱柱，对此类色谱柱的选择主要是指担体和固定液的选择，因此，在下面简单地介绍一下有关担体和固定液的问题：

A) 担体：色谱柱用担体是一种化学惰性物质，大部分都是多孔性的固体颗粒。对担体的要求是：①表面积较大，孔径分布均匀；②表面没有吸附性能或吸附性能很弱，不允许与被分离物质起化学反应；③热稳定性好，有一定的机械强度。要找出完全满足这些要求的担体是很困难的，人们在实践中只能找到性能比较优良的担体。气液色谱用的担体品种很多，总的可以分为两大类：硅藻土型担体和非硅藻土型担体。前者使用的历史最长，应用也最普遍，国内外都早已定型生产。例如国产的 6201 红色担体，101 白色担体，釉化担体以及国外广泛使用的 C-22 保温砖，某些型号的 Chromosorb 等都属于硅藻土型担体。后者，即非硅藻土担体则是五花八门，各有其特殊的性能和用途，例如氟担体，多孔性高聚物微球，洗涤剂，玻璃球，素瓷和砂子等。

硅藻土担体又分为红色担体和白色担体两种。红色担体是将天然硅藻土粉碎并压成砖形后，在 900°C 以上，煅烧而成，在煅烧时，硅藻土颗粒熔融，一部分变成晶态白硅石，矿物质变成氧化物或硅酸盐，氧化铁使其产生了特征的红色。若在煅烧前于硅藻土原料中加入少量的助熔剂如 Na_2CO_3 ，则经煅烧后，在助剂的作用下，原来氧化态的铁变成了无色的铁硅酸钠络合物，即得所谓“白色担体”。两种硅藻土担体的化学组成基本相似，都是以硅、铝氧化物为主体，只是白色担体的 Na_2O 和 K_2O 含量高一点，它们的内部结构基本相似都是以水合无定形氧化硅和少量金属氧化物杂质为骨

架。但是它们的表面结构却大不相同，红色担体表面孔穴密集，孔径较小，表面积大。此表面积为 $4.0\text{米}^2/\text{克}$ ，平均孔径为 1 微米。此外，由于结构紧密，因而机械强度较好。而白色担体却不然，在烧结时由于熔剂的存在，使硅藻土原来的细孔结构大部分被破坏，而变成松散的烧结物，再由硅酸钠玻璃体将它们粘结成较大的疏松颗粒。表面孔径较粗，约 $8 \sim 9$ 个微米，此表面积只有 $1.0\text{米}^2/\text{克}$ ，机械强度不如红色担体。因此它的表面极性中心显著减少，吸附性小。

由于担体的表面不是一个光滑的球面，而是凸凹不平分布着许多孔穴和沟槽，因而它有较大的比表面积，这也就保证了固定液可在担体表面形成一层面积相当大的液膜。如果担体表面没有吸附活性中心，则这一层液膜可以涂得很均匀。但是实际上担体表面完全没有吸附性能是不可能的。实验表明，担体表面具有硅醇 ($\text{Si}-\text{OH}$) 和硅醚 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) 结构，并有少量金属氧化物，因此担体存在着氢键和酸碱活性作用点，这就会使担体有吸附作用甚至发生化学反应或催化反应，只是各种不同担体吸附效应的程度不同而已。如果与非极性固定液相配合使用，这种表面不均匀性影响不大，分析非极性样品时也还比较满意。然而在与极性固定液相配合时，则可能造成液体分布不均匀，因而影响分离效果。由此可见，担体性能的好坏对样品的分离起着很重要的作用。由于担体表面的氢键活性作用点存在，当被分析样品中含有能与硅醇、硅醚形成氢键的物质（如水、醇、胺等）时，会造成相应峰的拖尾；同样，用具有酸性（或碱性）作用点的担体分离碱性（或酸性）化合物时，也会引起相应峰的拖尾。为了消除这种现象，往往在分析极性、氢键型或酸性样品时，对担体加以预处理，以求获得对称的色谱峰和较好的分离结

果。现将一般处理方法简述如下：①酸洗法——用 6N 的盐酸在加热的条件下浸泡担体 20~30 分钟，然后用自来水冲洗至中性，于烘箱中烘干备用。这个方法主要用来除去担体表面的铁等金属氧化物杂质。经酸洗过的担体主要用来分析酸类和酯类化合物。此外也可以用王水处理红色担体，这样不仅除去了铁，还会把担体中的细粉除去，使粒度更均匀，有利于提高柱效能，可用来分析二甲苯异构体。②碱洗法——用 5% 的 KOH-甲醇溶液浸泡或迴流担体，再用水冲洗至中性，烘干备用。碱洗的目的是除去表面的 Al_2O_3 等酸性作用点，在分析胺类等碱性化合物时，担体常用碱洗法处理，而非碱性物质，如酯类，有可能被碱洗担体分解，使用时应当注意。③硅烷化——用硅烷化试剂和担体表面的硅醇、硅醚基团起反应，除去表面的氢键结合力，可以改进担体的性能，常用的硅烷化试剂有二甲基二氯硅烷(DMCS)和六甲基二硅胺(HMDS)。④釉化——把欲处理的担体在 2.3% 的 Na_2CO_3 - K_2CO_3 (1:1) 水溶液中浸泡一天，烘干后先在 870℃ 下煅烧 3.5 小时，然后升温到 980℃ 煅烧约 40 分钟。经过这样处理，担体表面形成一层玻璃化的釉质，故称“釉化”担体。这种担体的吸附性能小，强度大，当固定液中加入少量的去尾剂后，能分析如醇、酸等极性较强的物质。但对非极性物质柱效能则稍有下降，此外甲醇和甲酸等物质在釉化担体上有一定的不可逆化学吸附，在定量分析时应予以注意。

B) 固定液：气相色谱用的固定液，一般有如下几点要求：①蒸汽压低，热稳定性好，在色谱柱操作温度下呈液体状态，这样能保证色谱柱的寿命长；②对样品各组分应有足够的溶解能力。否则易被载气流带走而起不到分离作用；③选择性高。即对两个沸点相同或相近但属于不同类型的物质有