



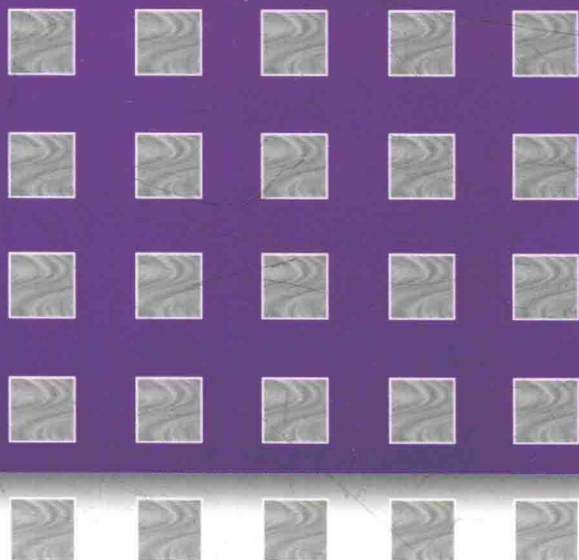
“十三五”普通高等教育本科部委级规划教材

纤维材料实验教程

杨中开 主 编

◎ 梁日辉 赵国樑 副主编

XIANWEI CAILIAO
SHIYAN JIAOCHENG



国家一及出版社



中国纺织出版社

全国百佳图书出版单位




“十三五”普通高等教育本科部委级规划教材

纤维材料实验教程

杨中开 主 编

梁日辉 赵国樑 副主编

 中国纺织出版社

内 容 提 要

《纤维材料实验教程》一书介绍了常见成纤聚合物的合成,纤维原料相对分子质量及其分布、热性能、热机械性能、黏流性能、结晶性能和原液性能的特征方法,常见纤维的制备方法,纤维结构与性能测试,化纤纺丝综合性实验等内容。本书理论与实践相结合,内容通俗易懂,实用性强。

本书可作为高分子材料与工程专业的教材,也可供从事纤维教学、科研、生产和应用的人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

纤维材料实验教程/杨中开主编. -- 北京:中国纺织出版社,2017. 12

“十三五”普通高等教育本科部委级规划教材
ISBN 978 - 7 - 5180 - 4091 - 9

I. ①纤… II. ①杨… III. ①纺织纤维—高等学校—教材 IV. ①TS102

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 231828 号

责任编辑:范雨昕 特约编辑:沈 靖 责任校对:王花妮
责任设计:何 建 责任印制:何 建

中国纺织出版社出版发行
地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124
销售电话:010—67004422 传真:010—87155801
<http://www.c-textilep.com>
E-mail:faxing@c-textilep.com
中国纺织出版社天猫旗舰店
官方微博 <http://weibo.com/2119887771>
北京玺诚印务有限公司印刷 各地新华书店经销
2017 年 12 月第 1 版第 1 次印刷
开本:787×1092 1/16 印张:13
字数:243 千字 定价:46.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前言

《纤维材料实验教程》是一本关于纤维材料制备和性能检测的综合性实验指导书,全书共五部分,37个实验。第一部分为实验1~7,介绍了主要成纤聚合物的合成,涉及的聚合物有PET、PTT、尼龙66、尼龙6、PVA、聚乳酸和聚氨酯等;第二部分为实验8~18,介绍了纤维原料、原液性能的主要表征方法,涉及聚合物的分子量及其分布、热机械性能、流动特性、结晶性能和溶解性能等;第三部分为实验19~25,介绍了纤维的主要加工方法,涉及熔法纺丝、干法纺丝、湿法纺丝、静电纺丝、冻胶纺丝和液晶纺丝等纺丝方法,熔喷法制备非织造布以及牵伸与加捻等纤维后加工方法;第四部分为实验26~35,介绍了纤维的结构与性能,涉及化学纤维与天然纤维的鉴别、显微结构、拉伸与取向性能、结晶性能、染色性能、卷曲性能和静电性能等;第五部分为实验36、37,介绍了化纤生产工艺综合性实验,涉及纤维原料和原液预处理、纺丝工艺确定和纤维牵伸热定型等。本书针对纤维生产过程以及纤维结构的特点,结合聚合物研究方法,深入浅出地阐述了纤维材料的实验原理和实验方法。

本书编者是多年从事纤维材料相关教学和科研实践的北京服装学院材料科学工程学院的部分教师。本书是编者们在总结多年教学与科研实践经验基础上,为相关专业本科生、研究生及化纤行业技术人员精心编写的实验指导教程。

本书编写分工如下:董振峰编写实验1、19、24、35、36,贾清秀编写实验2,裴广玲编写实验3、10、37,张天骄编写实验4、9,朱志国编写实验5、6、8、17,杨中开编写实验7、15、20、32、33,陈放编写实验11~13、26~28,王锐编写实验14,付中玉编写实验16、18,梁日辉编写实验21、22,周静宜编写实验25、29~31、34,李从举编写实验23。

本书是北京服装学院材料科学与工程学院教师们在总结多年教学与科研经验的基础上,精心编写的实验指导教程。希望通过此书,能让读者对纤维生产的基础理论、加工过程、关键影响因素和检测手段等有较全面、深入的了解。

由于编者水平有限,书中如有疏漏之处,敬请读者批判指正。

编者
2017年8月



课程设置指导

课程名称:纤维材料实验教程

适用专业:高分子材料与工程

总学时:65.5

课程性质:本课程是专业课,是高分子材料与工程课程(包括成纤聚合物的合成、原料性能表征、纤维加工和纤维结构与性能研究)的重要组成部分。

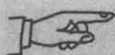
课程目的:

- (1)理论与实践相结合,培养学生专业实验素养和结果分析能力。
- (2)了解从单体制备纤维的完整工艺路线。
- (3)了解成纤聚合物的结构特点,并掌握其合成方法。
- (4)根据纤维原料、原液的性能检测结果,分析其可纺性能以及确定纺丝工艺参数的大致范围。
- (5)掌握纤维的制备和后加工方法。
- (6)了解纤维测试相关仪器的原理与结构,并掌握测试方法。

课程教学基本要求:

教学环节包括实验教学、作业和考试。通过各教学环节,加深学生对理论知识的认识和训练实验技能,提高学生分析问题、解决问题的能力。

- (1)实验教学:共23次,合计65.5学时。
- (2)作业:每次实验后撰写实验报告,要求包含实验材料、仪器、药品、原理和方法以及实验流程图,根据所学理论知识对所得实验数据进行详细分析,对实验结果有较为全面的讨论。
- (3)考试:采用笔试方式,题型一般包括填空题、简答题和计算题。



教学环节学时分配表

实验编号	讲授内容	学时分配
实验 1	涤纶原料的制备:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的合成	4
实验 2	尼龙 66 原料的制备:聚己二酰己二胺的合成	4
实验 3	氨纶原料的制备:多嵌段聚氨酯共聚物的合成	2.5
实验 4	维纶原料的制备:聚醋酸乙烯酯的合成及其醇解	4
实验 5	聚乳酸的合成	3
实验 6	聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)的合成	4
实验 7	尼龙 6 原料的制备:己内酰胺的阴离子聚合	1.5
实验 8	稀溶液黏度法测定聚合物的相对分子质量	1
实验 9	凝胶渗透色谱法(GPC)测定高聚物的相对分子质量分布	1
实验 10	纤维素离子液原液的制备及性能测定	1.5
实验 11	利用 DTA 测定纤维原料的热转变温度	1
实验 12	利用 DSC 测定纤维原料的热转变温度及结晶度	1
实验 13	高聚物温度—形变性能的测试	1
实验 14	聚合物的动态力学分析	1.5
实验 15	毛细管流变仪测定高聚物熔体的流动特性	2
实验 16	热塑性高聚物熔融指数的测定	1
实验 17	热台偏光显微镜研究聚合物的球晶结构	1.5
实验 18	光学解偏振法测定高聚物结晶动力学速度常数	1
实验 19	聚酰胺 6 熔法纺丝	1.5
实验 20	聚丙烯腈(PAN)的干法纺丝	2
实验 21	超高分子量聚乙烯的冻胶纺丝	2
实验 22	芳纶 1414 的液晶纺丝	2
实验 23	静电纺纳米纤维的制备及形貌表征	1
实验 24	熔喷非织造布的制备及其性能表征	3.5
实验 25	纤维牵伸与加捻实验	1
实验 26	纤维拉伸性能的测定	1
实验 27	双折射法测定纤维取向度	1
实验 28	声速法测纤维取向度和模量	1
实验 29	利用显微镜观察纤维形态结构	1
实验 30	纤维的鉴别	1.5
实验 31	PET 纤维染色性能的测定	1.5
实验 32	密度梯度法测定纤维结晶度	2
实验 33	X 射线衍射法测定纤维的结晶度	1
实验 34	纤维卷曲性能的测定	1
实验 35	纤维比电阻与织物静电性能的测定	1
实验 36	PET 熔融纺丝综合实验	1.5
实验 37	聚乙烯醇(PVA)纺丝实验	2.5
	合计	65.5

目录

实验 1	涤纶原料的制备:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的合成	001
实验 2	尼龙 66 原料的制备:聚己二酰己二胺的合成	007
实验 3	氨纶原料的制备:多嵌段聚氨酯共聚物的合成	009
实验 4	维纶原料的制备:聚醋酸乙烯酯的合成及其醇解	011
实验 5	聚乳酸的合成	015
实验 6	聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)的合成	020
实验 7	尼龙 6 原料的制备:己内酰胺的阴离子聚合	025
实验 8	稀溶液黏度法测定聚合物的相对分子质量	029
实验 9	凝胶渗透色谱法(GPC)测定高聚物的相对分子质量分布	037
实验 10	纤维素离子液原液的制备及性能测定	043
实验 11	利用 DTA 测定纤维原料的热转变温度	046
实验 12	利用 DSC 测定纤维原料的热转变温度及结晶度	051
实验 13	高聚物温度—形变性能的测试	059
实验 14	聚合物的动态力学分析	063
实验 15	毛细管流变仪测定高聚物熔体的流动特性	073
实验 16	热塑性高聚物熔融指数的测定	081
实验 17	热台偏光显微镜研究聚合物的球晶结构	086
实验 18	光学解偏振法测定高聚物结晶动力学速度常数	092
实验 19	聚酰胺 6 熔法纺丝	097
实验 20	聚丙烯腈(PAN)的干法纺丝	102
实验 21	超高分子量聚乙烯的冻胶纺丝	106
实验 22	芳纶 1414 的液晶纺丝	110
实验 23	静电纺纳米纤维的制备及形貌表征	114
实验 24	熔喷非织造布的制备及其性能表征	118
实验 25	纤维牵伸与加捻实验	122
实验 26	纤维拉伸性能的测定	127
实验 27	双折射法测定纤维取向度	134
实验 28	声速法测纤维取向度和模量	145

实验 29	利用显微镜观察纤维形态结构	151
实验 30	纤维的鉴别	154
实验 31	PET 纤维染色性能的测定	160
实验 32	密度梯度法测定纤维结晶度	163
实验 33	X 射线衍射法测定纤维的结晶度	168
实验 34	纤维卷曲性能的测定	174
实验 35	纤维比电阻与织物静电性能的测定	179
实验 36	PET 熔融纺丝综合实验	187
实验 37	聚乙烯醇(PVA)纺丝实验	196

实验 1 涤纶原料的制备： 聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的合成

一、实验目的

- (1) 了解聚对苯二甲酸乙二醇酯的合成方法及其特点。
- (2) 掌握聚对苯二甲酸乙二醇酯的间歇直接酯化原理和方法。

二、实验原理

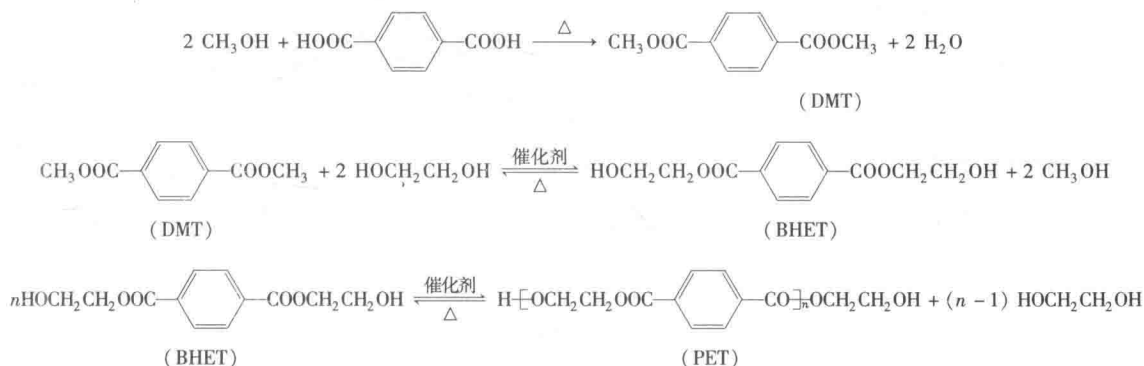
聚酯是制造纤维、薄膜、工程塑料及涂料等的重要原料之一，通常是由二元酸和二元醇经酯化和缩聚反应制得的一种高分子缩聚物。因使用原料及中间体的不同而有不同的品种，但所有品种均有一个共同特点：即其大分子中各链节间均以酯基相连，所以这类缩聚物称为聚酯。作为合成纤维原料的聚酯类聚合物主要是指聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）和聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）三种。

PET 的合成分为对苯二甲酸双羟乙酯（BHET）制备及 BHET 缩聚两步反应。

1. 对苯二甲酸双羟乙酯（BHET）的制备

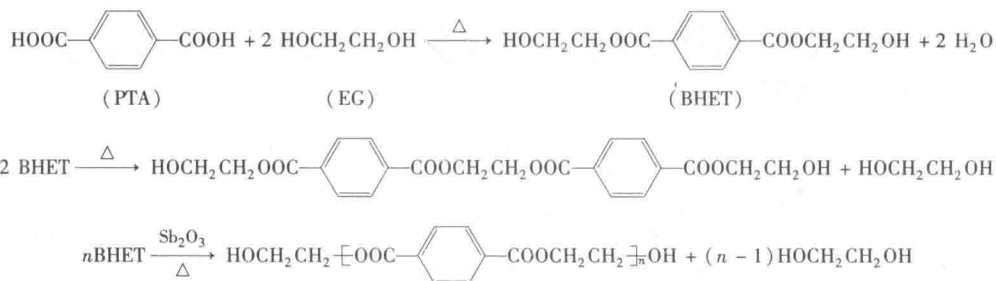
BHET 的制备方法有酯交换法、直接酯化法和直接加成法三种。

(1) 酯交换法。由高纯度的对苯二甲酸二甲酯（DMT）（99.9%）与乙二醇（EG）进行酯交换反应生成 BHET，随后缩聚成 PET。酯交换是可逆反应，反应体系中 DMT 与 EG 的物质的量比为 1:(2.1~2.5)，酯交换反应在 180~200℃ 下进行，常用的催化剂有锰、钴、钙、锌和镁等的盐类。反应式如下：

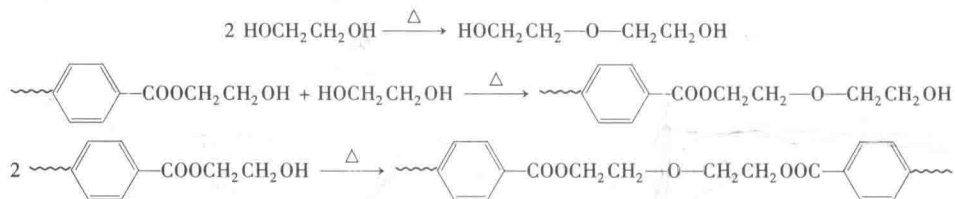


(2) 直接酯化法。直接酯化即精对苯二甲酸（PTA）与 EG 直接进行酯化反应，一步法制得 BHET。由于 PTA 在常态下为无色针状结晶或无定形粉末，熔点（425℃）高于升华温度

(300℃)，而 EG 的沸点 (197℃) 又低于 PTA 的升华温度。因此，直接酯化体系为固相 PTA 与液相 EG 共存的多相体系，酯化反应只发生在已溶解于 EG 中的 PTA 和 EG 之间，一般认为存在的主反应有：



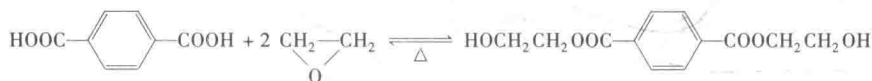
直接酯化为吸热反应，但热效应较小，为 4.18 kJ/mol。因此，升高温度，反应速度略有增加。在反应过程中，也会有生成醚键的副反应发生，如：



直接酯化法又分为间歇法（半连续法）和连续法。实验室中多采用间歇法，工业生产多用连续法。下面仅就间歇直接酯化法原理简述之。

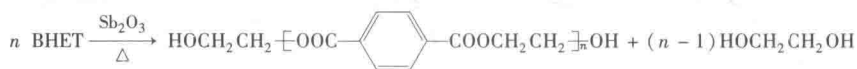
间歇直接酯化法是采用在酯化釜中预留一定量的酯化产物 BHET，根据 BHET 对 PTA 的溶解度比 EG 对 PTA 的溶解度大的原理，将 PTA 和 EG 混合浆料按一定流量加入 BHET 中，使反应可在较低的压力或常压下操作。

(3) 直接加成法（直接法）。采用对苯二甲酸和环氧乙烷（EO）加成生成 BHET 的方法，在 1972 年日本东洋纺公司实现工业化。由于环氧乙烷沸点低，常温下为气体，容易着火、爆炸，运输、储存和使用都不方便，因而目前该方法采用不多。反应方程式如下：



2. BHET 的缩聚

BHET 的缩聚是在一定真空条件下，BHET 分子彼此间多次缩合，不断释出 EG 而生成聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）。反应式如下：



BHET 的缩聚反应是可逆反应，其平衡常数较小。聚合度与平衡常数和体系中 EG 含量关系式如下：

$$\overline{DP} = \sqrt{\frac{k}{n_w}}$$

式中： \overline{DP} 为PET的平均聚合度； k 为平衡常数； n_w 为反应体系中EG占总生成EG的百分比。

由上式可以看出，平衡常数越大或体系中EG含量越小，PET的聚合度越高，为使聚合物具有足够的聚合度，应及时将低分子EG自反应体系排出，以利于缩聚反应的进行，故缩聚反应应在绝压小于133Pa下进行。随着反应的进行，聚合度不断增加，搅拌电动机功率也相应增大，当电动机功率达一定值后，缩聚反应即告完毕，然后缓缓向釜内充入氮气将物料压出，经铸带头铸带冷却后切粒、包装。

三、实验原材料和仪器

1. 实验原材料

精对苯二甲酸（Pure Terephthalic Acid, PTA）；乙二醇（Ethylene Glycol, EG）；三氧化二锑（ Sb_2O_3 ）；磷酸三甲酯；抗氧剂1010。

2. 实验仪器

本实验采用的聚酯装置由五部分组成：

- (1) 酯化缩聚系统：包括反应釜、酯化分馏柱、酯化冷凝器、酯化水冷凝器、水接收罐、缩聚冷凝器、EG接收罐、旋风分离器。
- (2) 热媒系统：包括热媒锅炉、热媒循环泵、膨胀罐、接收槽。
- (3) 真空系统：包括真空泵、缓冲罐。
- (4) 切粒系统：包括冷却水槽、切粒机。
- (5) 控制系统：包括温度控制、速度控制、绝压变送器、真空规。

3. 工艺配方（表1-1）

表1-1 工艺配方

项 目	投料
PTA (kg)	8
EG (EG:PTA 物质的量比为 1.15) (kg)	3.436
催化剂 Sb_2O_3 (PTA 质量的 3‰) (g)	2.4
热稳定剂磷酸三甲酯 (mL)	1.5
抗氧剂 1010 (PTA 质量的 3‰) (g)	2.4

四、实验步骤

PET 间歇直接酯化工艺流程图如图 1-1 所示。

1. 原料准备

称量工艺所需的 EG、PTA、 Sb_2O_3 及抗氧剂备用。

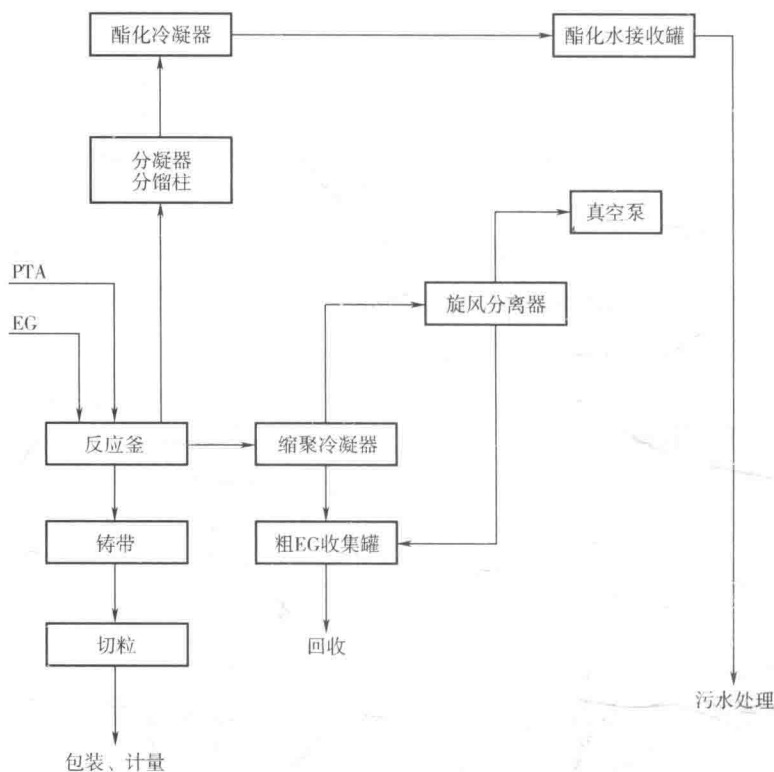


图 1-1 PET 间歇直接酯化工艺流程图

2. 打浆

在新鲜 EG 容器中，按要求称取一定量的新鲜 EG，经加料斗加入反应釜，开启反应釜搅拌器，搅拌转速为 50r/min。在搅拌状态下，加入助剂，再将定量的 PTA、催化剂及抗氧剂经加料斗均匀地加入反应釜内，制成浆料。搅拌 15min 后，关闭投料阀门。

3. 酯化

(1) 检查氮气、冷却水和导热油系统是否具备开车条件。

(2) 检查阀门开关是否处于正常工作状态。酯化水接收罐的放空阀应处于开启状态；酯化水接收罐出口阀，酯化氮气和分凝器进水调节阀，反应釜去缩聚冷凝器以及反应釜出料阀应处于关闭状态。

(3) 反应釜升温 and 投料。打开机械密封冷却水进出口阀，将油温设置在 190℃（EG 沸点以下）。打开分凝器、酯化冷凝器冷却水进出口阀。打开加料斗上盖，将 EG 加入料斗，关闭加料斗上盖，再打开加料斗的阀门。在控制界面上将搅拌速度设置为 50r/min，启动搅拌。打开加料斗上盖，将 PTA 缓慢加入反应釜打浆。加料结束后，关闭加料阀门和加料斗上盖。

当反应釜内温度上升到 175℃ 时，关闭分馏柱冷凝器出口阀，打开机封平衡罐阀，关闭绝压变送器保护阀。向反应釜充氮气 0.15MPa。反应釜内温度继续上升，釜内温度控制在 230~240℃，釜压 0.35MPa，若中途釜内压力过高，可适当微开冷凝器出口阀，缓慢泄压，防止泄压时带出大量 EG 蒸气，造成 EG 物质的量比不够而酯化不完全。

(4) 观察酯化反应出水量、釜温上涨趋势和釜压下降趋势, 逐步泄压到常压反应状态, 带压反应时间控制在 2~2.5h, 常压反应控制在 30min。为防止泄压带走大量 EG 导致酯化不完全, 向反应釜内加入 0.3~0.5kg EG、1~2mL 磷酸三甲酯或亚磷酸三苯酯和相应的添加剂, 反应 30min, 反应釜温度控制在 255~260℃, 观察出水量, 判断酯化反应是否结束。(酯化反应时间控制在 210~240min, 因带压反应会有部分 EG 流失, 接收量会大于理论出水量。)

(5) 酯化反应结束后进入缩聚阶段。

4. 预缩聚

(1) 酯化反应结束后, 仔细检查缩聚系统各阀门开关是否处在正常工作状态, 缩聚冷凝器气液相出口阀处于开启状态, EG 接收罐出口阀、放空阀、反应釜物料进口阀、N₂进口阀、绝压变送器保护阀和机封平衡罐阀应处于关闭状态。打开去缩聚冷凝器的进口阀, 关闭去酯化分馏柱的进口阀, 关闭酯化冷凝器冷却水进出口阀, 打开缩聚冷凝器冷却水进口阀。

(2) 打开绝压变送器保护阀, 启动真空泵, 缓慢对反应釜抽真空, 通过真空缓冲罐放空阀来调节抽气量, 操作一定要平衡缓慢, 真空的建立切忌忽快忽慢, 否则随着 EG 气体的大量蒸出, 会将低聚物带出缩聚釜, 造成“冲料”经冷凝器冷却后而堵塞后面的系统。从低真空进入到高真空的时间, 控制在 30~40min。

5. 终缩聚

(1) 进入高真空后约 10min 内温达到降温点 (初定 278~279℃), 到达降温点后立即关闭反应釜的热媒调节阀。

(2) 当搅拌电流大于 1.0A 后, 将反应釜的搅拌电机搅拌转速逐渐降至 25r/min, 并保持不变。

(3) 聚合反应程度主要通过观察电动机的电流变化来判断 (出料电流 1.2A), 并参考反应釜内温, 反应时间 2~2.5h。达到预定电流值后, 关闭缩聚冷凝器冷却水进口阀、真空变送器保护阀和缩聚冷凝器进口阀, 停止搅拌, 打开机封平衡罐阀门准备出料。

(4) 关闭缩聚冷凝器液相出口阀、平衡阀, 打开粗 EG 接收罐的放空阀、出口阀, 排粗 EG。

6. 出料

(1) 出料前应提前在切粒水槽内加入洁净的生产水。

(2) 用铲刀铲清铸带头喷丝板下所积物料。打开氮气阀至反应釜压力为 0.1~0.3MPa, 关闭氮气阀。然后手动缓慢打开顶底阀, 让熔体从铸带头流出, 排清铸带头里所积物料, 待丝条颜色变白、粗细均匀时, 开始卷绕铸带条。

五、质量指标

常规 PET 质量指标:

(1) 密度。

①固体 PET 的相对密度与结晶度有关, 无定形区相对密度为 1.334, 结晶区相对密度为 1.455。

②熔体相对密度：1.22 (270℃)，1.17 (295℃)。

(2) 熔点。工业产品：256 ~ 265℃；纯结晶品：271℃。

(3) 黏结温度。无定形聚酯黏结温度为 230 ~ 240℃。

(4) 开始软化温度为 248℃。

(5) 玻璃化温度。无定形聚酯：67℃；结晶聚酯：81℃；结晶和取向聚酯：125℃。

(6) 吸水率。聚酯在温度为 25℃，相对湿度为 65% 的大气中放置一星期，吸水率为 0.4%；在 25℃ 水中浸一星期取出，吸水率为 0.8%。

六、注意事项

(1) 放料时务必将加料斗封盖盖上并拧紧后方可打开放料阀门，否则釜内溢出的蒸气容易烫伤。

(2) 开关阀门时，务必戴上手套，小心烫伤。

(3) 出料时，先将手沾湿后再去拖动铸带条，否则容易烫伤。

(4) 在加压之前，务必关死绝压变送器阀门和真空规，否则会损坏绝压变送器和真空规。

(5) 搅拌在运行时，不能关闭搅拌机械密封处冷却水进出口阀。

(6) 抽真空时，前期要慢，抽真空需 30min。

思考题

(1) 本实验中为什么要用 N_2 加压？

(2) 如何判断酯化和缩聚的反应终点？

(3) 如何计算酯化反应出水量？

(4) 抽真空时，为什么要控制真空度上升速度不能太快？

(5) 搅拌电流与频率和扭矩有何关系？

参考文献

固旭. 半连续直接酯化法生产 PET 酯化反应最佳反应时间的确定 [J]. 淮阴工学院学报, 2000, 02: 33 - 35.

实验2 尼龙66原料的制备： 聚己二酰己二胺的合成

一、实验目的

- (1) 掌握缩聚法制备尼龙66的反应原理和方法。
- (2) 了解影响缩聚反应的因素。

二、实验原理

尼龙66是最早开发成功的尼龙品种。1935年，美国Du Pont公司采用己二酸和己二胺缩聚制得，并在1939年实现工业化生产。尼龙66目前是聚酰胺系列产品中产量最大的品种，主要用于生产尼龙66纤维和尼龙66工程塑料，具有强度高、刚性好、抗冲击、耐有机化学品、耐磨和自润滑等优点，尤其是硬度、刚性、耐热性和抗蠕变性能更佳，而且原料易得，成本低，因而广泛应用于工业、服装、装饰和工程塑料等各种领域。

尼龙66由己二酸和己二胺缩聚而成，该反应为逐步聚合反应，反应式如下：



由二元酸和二元胺制备尼龙时，需要严格控制原料配比为等物质的量比，才能得到相对分子质量较高的聚合物。由于己二胺在缩聚温度260℃时很容易升华，使得单体配料比难以控制，所以在尼龙66的制备过程中，必须先将己二酸和己二胺混合制成尼龙66盐。尼龙66盐的熔点为196℃，是无臭、无腐蚀、略带氨味的白色或微黄色宝石状单斜晶系结晶。室温下，干燥或溶液中的尼龙66盐比较稳定，但温度高于200℃时，会发生聚合反应。

根据投料及反应情况的不同，尼龙66分子链的两端可以为氨基，也可以为羧基，因此用化学滴定法测定样品中的氨基和羧基的总和，就可以推算出该所得聚合物的数均分子量。

三、实验原材料和仪器

1. 实验原材料

己二酸（分析纯），己二胺（分析纯），乙醇（分析纯），高纯氮气。

2. 实验仪器

锥形瓶，吸滤瓶，试管，三口圆底烧瓶，试管夹，电热套，温度计。

四、实验步骤

1. 尼龙 66 盐的制备

在两个 100mL 的锥形瓶中分别加入 0.05mol 的己二酸和 0.05mol 的己二胺，然后各加入 30mL 左右的乙醇，缓慢加热至 50℃ 使之完全溶解。

在急速搅拌下趁热将己二胺溶液缓慢倒入己二酸溶液中，持续搅拌 10min 左右，用冷水冷却结晶后，用水泵进行抽滤，并用无水乙醇洗涤 2~3 次，然后将晶体转入培养皿中，随后放入 60℃ 的真空烘箱内干燥烘干，得到白色结晶体尼龙 66 盐，然后称重计算产率。实验过程中，注意观察反应放热现象。

2. 尼龙 66 盐的缩聚

按照图 2-1 所示安装好聚合反应装置。反应器加热前先将系统抽真空 2min，再通入 N_2 直至真空表回零，如此反复至少 3 次，以确保反应器中无氧气。在 N_2 流下向反应器加入 4g 左右的尼龙 66 盐，始终在 N_2 的保护下缓缓升温直至尼龙 66 盐开始熔化，此时温度控制在 220℃ 左右。控制升温速率，在 1h 内升温至 250℃。随着反应的进行，产物的相对分子质量逐渐增加，继续升高温度维持体系为熔融状态，最终温度保持在 270℃ 左右，并在该温度下继续反应 1.5h。然后关闭 N_2 ，抽真空至 1.01kPa，0.5h 后停止加热，停止抽真空，通氮气恢复常压，直至反应器冷却。反应结束后，用重物敲碎三口烧瓶，取出聚合物，可测相对分子质量。

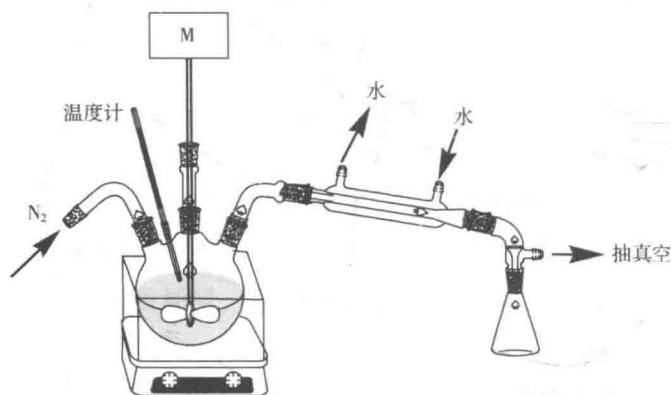


图 2-1 尼龙 66 盐的聚合反应装置

思考题

- (1) 尼龙 66 盐熔融缩聚过程中，为什么要抽真空通氮气？
- (2) 尼龙 66 盐熔融后产生大量水分，为什么实验结束时看不到水分？

实验3 氨纶原料的制备： 多嵌段聚氨酯共聚物的合成

一、实验目的

- (1) 了解嵌段聚氨酯的合成方法及其特点。
- (2) 掌握制备嵌段聚氨酯的反应原理和方法。

二、实验原理

聚氨酯弹性纤维的原料是嵌段聚氨酯，由低聚物二元醇/二异氰酸酯以及低分子二官能活性氢扩链剂反应而成。因此，嵌段聚氨酯是由软链段和硬链段交替组成的长链结构，由低聚物二元醇类构成的软链段（熔点低）具有弹性，由扩链剂构成的硬链段（熔点高）具有刚性。聚氨酯弹性纤维的弹性性能来源于软链段与硬链段的二相形态，其软段在常温下处于高弹态，在应力作用下容易变形，赋予纤维被拉长的特性。硬链段含有多种极性基团，具有结晶性，并能产生大分子链之间的横向物理交联。在应力作用下，这种链段基本不发生变形，从而防止分子间发生滑移，为软链段的大幅度伸长和回弹提供了必要的结点条件，并赋予纤维一定的强度。

制备嵌段聚氨酯原料时，一般选用相对分子质量 1000 ~ 3000 且两端基为羟基的低聚物二元醇，主要是聚醚类与聚酯类二醇。聚醚类二醇多采用聚四氢呋喃（PTMEG），制备的纤维具有高弹性、耐低温性、耐水性及耐碱性等优点。聚氨酯弹性纤维用得最多的二异氰酸酯是二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯（MDI），有的情况下也掺用一部分 2, 4-甲苯二异氰酸酯（2, 4-TDI），因 TDI 在结构组成中缺乏定向性，其制品的机械强度和耐热性低。有时也用少量 1, 6-亚己基二异氰酸酯（HDI），改进制品的耐变黄性。二胺化合物用作扩链剂，能够制备性能优良的聚氨酯弹性纤维，如烷基、环烷基、芳基二伯胺水合肼、酰肼碳酸酯或酰基二羧酸和二氨基脲的羧酸酰肼等。其中二胺，尤其是乙二胺和 1, 2-丙二胺被认为是最具技术意义的扩链剂。

嵌段聚氨酯的合成过程如下：首先用聚酯或聚醚和二异氰酸酯进行反应，合成具有异氰酸酯端基的预聚物，这种预聚物再和低分子量的含有活泼氢原子的双官能团化合物（如二元胺或二元醇）反应（扩链）而获得嵌段共聚物。

三、实验原材料和仪器

1. 实验原材料

聚四氢呋喃（PTMEG，相对分子质量 2000）；二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯（MDI）；