

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к лабораторному практикуму по курсу
"Химия и технология химических волокон"
(синтетические волокна)

Иваново
2015

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к лабораторному практикуму по курсу
"Химия и технология химических волокон"
(синтетические волокна)

Составители: Т.Г. Шикова
И.М. Захарова

УДК 677.4(075.8)

Составители:
Т.Г. Шикова, И.М. Захарова.

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу "Химия и технология химических волокон"(синтетические волокна)./ сост. Т.Г. Шикова, И.М. Захарова; Иван. гос. хим.-технол.ун-т.- Иваново, 2015.- 44 с.

Методические указания включают 8 работ, касающиеся вопросов технологии получения синтетических волокон, выполнение которых способствует закреплению знаний, полученных при изучении лекционного курса, и приобретению практических навыков работы.

Предназначены для студентов профиля подготовки "Технология полимерных волокон и композиционных материалов".

Рецензент
доктор технических наук А.В. Чешкова
(Ивановский государственный химико-технологический университет).

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 10.11. 2015. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печат.л. 2,56 . Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7.

ВВЕДЕНИЕ

В курсе "Химия и технология химических волокон (синтетические волокна) рассматриваются: теория химических процессов получения основных волокнообразующих синтетических полимеров, технологические основы их промышленного производства и вопросы контроля качества сырья, полупродуктов и готовых материалов.

Лабораторный практикум является составной частью курса и необходим для углубления и закрепления знаний студентов по дисциплине. Кроме того, выполнение практикума будет способствовать приобретению практических навыков экспериментальной работы у будущих специалистов в области химии и технологии волокнообразующих полимеров.

Практикум содержит 8 лабораторных работ, которые включают:

- анализ исходного сырья;
- получение волокнообразующего полимера;
- определение физико-химических и технологических показателей полимера и продуктов его получения;
- изучение параметров формования и ориентационного вытягивания на лабораторных стендах.

Все работы начинаются с небольшого теоретического введения, необходимого для осмысленного их выполнения. Однако знакомство с этими сведениями не заменяет изучения специальной литературы, перечень которой приведен в конце практикума.

ПРАВИЛА

техники безопасности при выполнении лабораторных работ по курсу "Химия и технология химических волокон"

К лабораторным работам допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и получившие допуск. При выполнении работ обязательно соблюдение следующих правил.

1. Содержать рабочее место в чистоте, не загромождать его посторонними вещами (портфели, головные уборы и т.д.).

2. Следить за тем, чтобы реактивы, используемые в работе, не попадали на открытые места кожи рук и лица.

3. Запрещается использовать в работе неисправные приборы и оборудование, неизвестные реактивы.

4. Использовать только чистую посуду в соответствии с описанием работы.

5. Работу с легколетучими реактивами проводить в вытяжном шкафу с работающей вентиляцией.

6. Для нагревания горючих и взрывоопасных жидкостей использовать водяные или масляные бани.

7. Не выливать огне-, взрывоопасные и едкие жидкости в раковины. Использовать для этих целей емкости с надписью "для сливов".

8. При всех работах, где может иметь место разбрызгивание или разбрасывание едких веществ, включая работу на установках под вакуумом, необходимо надевать предохранительные очки или защитную маску.

Студенты, нарушившие правила по технике безопасности, в обязательном порядке должны пройти внеочередной инструктаж.

Порядок проведения работ и занятий

1. Перед работой студент получает задание от преподавателя и все необходимое для его выполнения у лаборанта и занимает отведенное ему рабочее место.

2. Во время работы студент обязан:

– строго соблюдать правила безопасности по работе с полученными приборами и реактивами;

– химические реакции осуществлять только в таких количествах и концентрациях, в такой посуде и приборах, как это указано в методических руководствах;

– строго соблюдать ту последовательность в выполнении работы, которая указана в руководстве;

– без разрешения преподавателя не оставлять рабочее место.

3. После работы студент должен сдать лаборанту свое рабочее место.

РАБОТА 1. АНАЛИЗ КАЧЕСТВА КАПРОЛАКТАМА

ϵ –Капролактама (лактама ϵ - аминкапроновой кислоты) представляет собой белое кристаллическое вещество, маслянистое на ощупь. Адсорбирует влагу на воздухе. При воздействии кислорода воздуха и солнечной радиации он желтеет. Эмпирическая формула $C_6H_{11}ON$; структурная формула $NH(CH_2)_5CO$.

Капролактама хорошо растворим в воде, спирте, бензоле и плохо – в алифатических углеводородах. Это горючее токсичное вещество, при попадании на кожу может вызвать дерматит, а при попадании в организм – судороги и изменения со стороны нервной системы и внутренних органов. Воздух, содержащий капролактама, раздражает слизистые оболочки.

В зависимости от способа получения капролактама содержит различные примеси, оказывающие существенное влияние на качество полиамидного волокна.

Основными показателями капролактама, используемыми в производстве, являются: перманганатный индекс, летучие основания, окраска 50%-го раствора капролактама и температура кристаллизации.

Для получения высококачественного волокнообразующего полимера капролактама должен отвечать следующим требованиям:

Перманганатный индекс, не более	5,0
Оптическая плотность 50%-го раствора, не более	0,06
Температура кристаллизации, °С, не ниже	68,8
Содержание летучих оснований, (мг-экв)/кг, не более	0,6
Кислотность, (мг-экв)/кг, не более	0,2
Щелочность, (мг-экв)/кг, не более	0,05

Работа 1.1. Определение перманганатного индекса

Перманганатный индекс (ПИ). Этот показатель характеризует наличие в капролактаме легкоокисляющихся примесей. Определение ПИ основано на установлении времени обесцвечивания определенного количества $KMnO_4$ и зависит не только от количества примесей, но и от скорости взаимодействия их с перманганатом калия.

Метод основан на сравнении оптических плотностей рабочей и холостой пробы при длине волны 420 нм с использованием фотоэлектроколориметра.

Реактивы: вода, не содержащая окисляемых веществ; 0,01н. раствор перманганата калия.

Приборы: ФЭК-КФК-2М, кюветы 50 мл, стакан на 100 мл, пипетка 50

мл, мерная колба 100 мл, весы технические, секундомер.

Приготовление воды, не содержащей окисляемых веществ

Растворяют 3,2 г перманганата калия в 1 л дистиллированной воды и выдерживают 24ч. Затем отгоняют 750 мл воды на установке для перегонки, не допуская попадания капель раствора перманганата в дистиллят.

Ход определения

Навеску капролактама 3г, взвешенную с точностью 0,01 г, помещают в чистый сухой стакан и растворяют в 50 мл воды, не содержащей окисляемых веществ. Раствор количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки той же водой и перемешивают, после чего помещают в водяной термостат с температурой $25 \pm 0,5$ °С и выдерживают в течение 30 мин.

К термостатированному раствору капролактама добавляют 2 мл 0,01н раствора перманганата калия, сразу включая секундомер. Содержимое тщательно перемешивают и вновь термостатируют в течение 9 мин. Затем в одну кювету, толщиной 50мм, наливают термостатированный раствор, а в другую кювету воду, не содержащую окисляемых веществ. Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 440$ нм точно через 600 сек с момента добавления перманганата.

Аналогично поступают с холостой пробой, содержащей вместо раствора капролактама воду, не содержащую окисляемых веществ.

Обработка результатов

По полученным значениям оптической плотности рабочей и холостой пробы рассчитывают перманганатный индекс X по соотношению:

$$X = 35 (A_1 - A),$$

где A - оптическая плотность холостой пробы;

A₁ - оптическая плотность анализируемого (рабочего) раствора.

Работа 1.2. Определение содержания летучих оснований в капролактаме

В состав летучих оснований входят жирные и циклические амины, аммиак, а также ε-аминокапроновая кислота, анилин и октагидрофеназин.

Метод основан на разложении щелочью солей аммиака и других летучих оснований, отгонке их водяным паром с последующим поглощением раствором серной кислоты. Непрореагировавшую кислоту оттитровывают раствором щелочи.

Реактивы: 0,01 и 0,1 н. растворы NaOH; смешанный индикатор: 0,125г метилового красного и 0,082г метиленового синего в 100 мл этанола.

Приборы: коническая колба на 250 мл, насадка Кьельдаля, обратный холодильник, колбообогреватель.

Ход определения

Навеску капролактама 20 г вносят в колбу, добавляют 200мл 1н. раствора NaOH и колбу соединяют с насадкой Кьельдаля. К насадке присоединяют холодильник, конец которого опущен на 2-3 мм в 0,1 н. H₂SO₄ в конической колбе, содержащей точно 15 мл кислоты (рис.1). Колбу нагревают, отгоняют 100 мл дистиллята, отделяют от насадки и ополаскивают холодильник 50 мл воды. Непрореагировавшую серную кислоту оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH до зеленой окраски, используя смешанный индикатор.

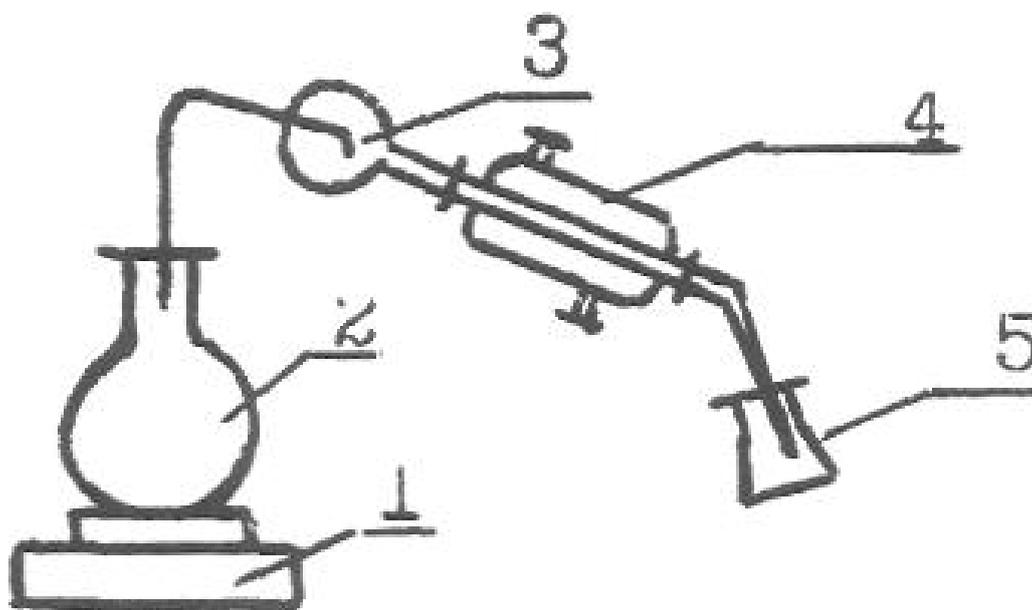


Рис.1. Схема установки для определения содержания летучих оснований в капролактаме: 1-колбообогреватель, 2-круглодонная колба; 3-насадка Кьельдаля; 4-холодильник; 5-колба приемная

Содержание летучих оснований (А, мг-экв/кг) рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{(15K_k - BK_{\text{ш}})0,1}{g} 100 ,$$

где В - количество 0,1н. NaOH, израсходованное на обратное титрование кислоты, мл;

15 –начальный объем 0,1н. серной кислоты, мл;

g - навеска капролактама, г;
Кк и Кщ – поправочные коэффициенты растворов кислоты и щелочи;
100 – коэффициент пересчета на 100 г капролактама.

Работа 1.3. Определение температуры кристаллизации капролактама

Метод основан на измерении температуры кристаллизации в процессе охлаждения предварительно расплавленного кристаллического капролактама.

Реактивы: капролактама.

Приборы: прибор для определения температуры кристаллизации; термометр с интервалом 50 - 100°C (цена деления 0,1 °C) или термометр Бекмана.

Ход определения

Твердый капролактама помещают в коническую колбу и расплавляют при температуре 77-80 °C на водяной бане. Затем с помощью воронки через отвод заливают в кристаллизационную пробирку. Слой расплавленного капролактама должен быть высотой примерно 60мм. В пробку помещают термометр и мешалку таким образом, чтобы они не касались дна и стенок, а ртутный резервуар термометра должен находиться на расстоянии 15 мм от дна пробирки.

Кристаллизационную пробирку с помощью резиновой муфты укрепляют в защитном сосуде, и собранное устройство закрепляют в кольце штатива (рис.2).

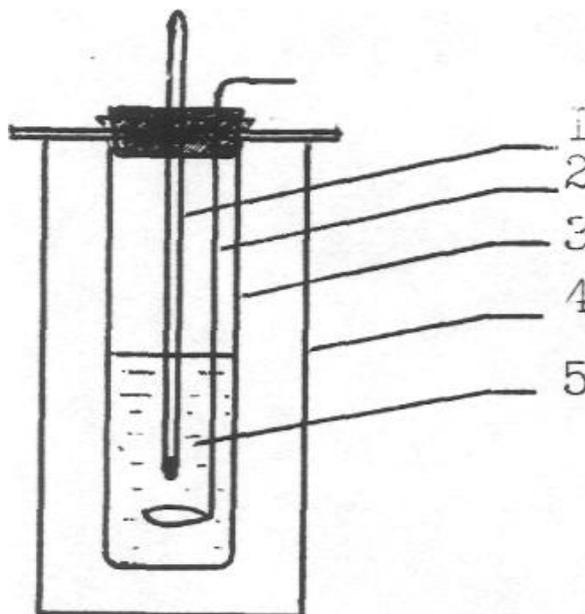


Рис.2. Прибор для определения температуры кристаллизации:
1 - термометр; 2 - мешалка; 3 - кристаллизационная пробирка;
4 - защитная пробирка; 5 - расплав капролактама

Пробу с помощью мешалки перемешивают и фиксируют температуру через каждые 20с, которая сначала равномерно должна понизиться, а затем с началом кристаллизации резко возрасти и остаться постоянной в течение 30-40с. Ее принимают за температуру затвердевания капролактама.

Работа 1.4. Определение окраски 50%-го водного раствора капролактама

Этот показатель характеризует наличие в капролактаме окрашивающих веществ, к которым можно отнести нитробензол, соединения железа и др.

Кроме того, известно, что интенсивность окраски капролактама значительно возрастает в процессе хранения, особенно в случае жидкого капролактама.

К примесям, способным усилить окраску капролактама при хранении, можно отнести производные фурана и тетрагидрофурана, летучие основания, ϵ -аминокапроновую кислоту, адипиновую и особенно серную кислоты, соли меди, никеля и серебра, а также сульфат-ион, способный превращаться в двуокись серы, которая образует с капролактамом окрашенные продукты.

Метод основан на измерении коэффициентов светопропускания 50%-ного водного раствора капролактама и дистиллированной воды.

Реактивы: капролактама, вода дистиллированная.

Приборы: фотоэлектроколориметр КФК-2М, мерная колба на 50мл, фильтр Шотта №2, весы технические, колба коническая на 100 мл.

Ход определения

В мерной колбе на 50 мл готовят 50% водный раствор капролактама. Для этого взвешивают 25г капролактама, переносят его в колбу и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор дважды фильтруют через фильтр Шотта №2, собирают фильтрат в коническую колбу. Затем в одну кювету с толщиной 50мм наливают раствор, в другую - воду и помещают в фотометр. Измеряют светопропускание согласно инструкции работы на приборе.

Среднее значение светопропускания (D), характеризующее цветность, определяют из двух измерений D_1 и D_2 :

$$D = 1/2 (D_1 + D_2).$$

РАБОТА 2. СИНТЕЗ ПОЛИКАПРОАМИДА ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ КАПРОЛАКТАМА

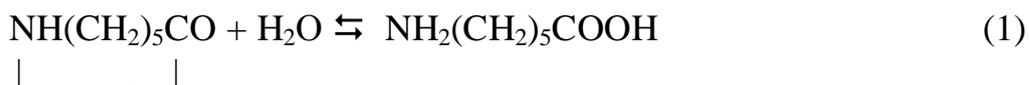
Поликапроамид (ПКА) $[-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5-]_n$ - полимер класса полиамидов, являющийся продуктом полимеризации ϵ -капролактама (КЛ) и содержащий в

макромолекуле амидные группы -CO-NH- .

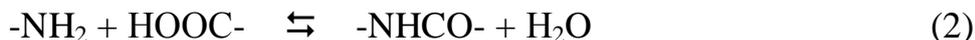
Полимеризация КЛ протекает при высоких температурах 250-260 °С в присутствии веществ, называемых активаторами. Активаторами являются вода, кислоты, основания и некоторые соли.

Полимеризация КЛ в присутствии воды называется гидролитической. В основе механизма гидролитической полимеризации образования ПКА лежат три основные реакции:

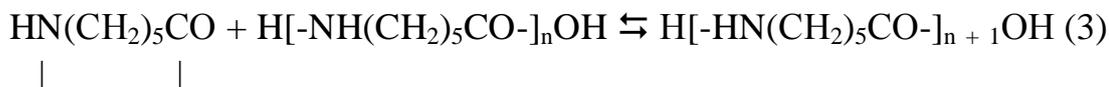
- 1) гидролиз ε-капролактама с разрывом связи C-N и образованием ε-аминокапроновой кислоты



- 2) образование амидных групп -NHCO- путем конденсации линейных цепей различной длины



- 3) рост цепи за счет присоединения капролактама к концевым группам цепи (полимеризация)



Конверсия лактама за счет гидролиза составляет лишь небольшую часть общей конверсии, тогда как основная доля приходится на полимеризацию.

Реакции образования поликапроамида являются обратимыми. Константы амидного равновесия (реакция 2) имеет вид:

$$K_2 = \frac{[-\text{NHCO}-]_p \cdot [\text{H}_2\text{O}]_p}{[-\text{NH}_2]_p \cdot [-\text{COOH}]_p}, \quad (4)$$

Выход полимера, т.е. степень превращения КЛ, не является функцией влажности расплава, тогда как степень полимеризации полимера определяется выражением

$$P = (K_2/[\text{H}_2\text{O}]_p)^{0.5}. \quad (5)$$

Равновесие (1) практически не влияет на свойства конечного продукта, но в значительной мере определяет кинетику начальной стадии полимеризации и, соответственно, общую скорость процесса.

Реакции (2) и (3) являются экзотермическими. Повышение температуры

смещает соответствующие равновесия влево - в сторону исходных веществ. Вследствие этого уменьшается как степень полимеризации полимера, так и его выход, но одновременно увеличивается скорость достижения равновесного состояния, что, в практическом плане, означает снижение времени синтеза поликапроамида.

Удаление воды при получении ПКА сдвигает амидное равновесие в сторону образования дополнительных амидных связей и способствует повышению молекулярной массы. Поэтому важное практическое значение имеет соотношение содержания воды на первых и последних стадиях гидролитической полимеризации, которое обеспечит проведение всего процесса за минимальное время.

Равновесный характер гидролитической полимеризации КЛ обуславливает наличие значительной доли низкомолекулярных соединений (НМС), состоящих на 2/3 из мономера - капролактама и на 1/3 из циклических димеров, тримеров и других соединений, в полученном продукте. НМС являются нежелательной примесью в полимере, ухудшающей его дальнейшую переработку, и удаляются путем экстрагирования из крошки полимера горячей водой или демономеризацией расплава полимера.

Гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама проводится, как правило, в присутствии регуляторов молекулярной массы. Поэтому R равновесного промышленного продукта зависит не столько от концентрации воды (см. уравнение (6)), сколько от типа регулятора.

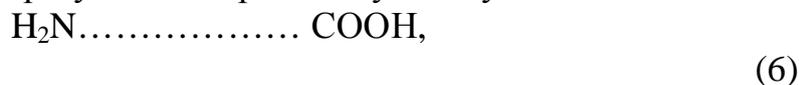
Все регуляторы молекулярной массы ПКА можно разделить на три группы, различающиеся характером их взаимодействия с макромолекулами полимера:

1) монофункциональные одноосновные регуляторы, реагирующие с одной концевой группой одной макромолекулы (моноамины, монокарбоновые кислоты, одноатомные спирты, сильные одноосновные кислоты и основания);

2) монофункциональные двухосновные регуляторы, взаимодействующие с одноименными группами двух макромолекул (диамины, дикарбоновые кислоты, гликоли, многоосновные неорганические кислоты);

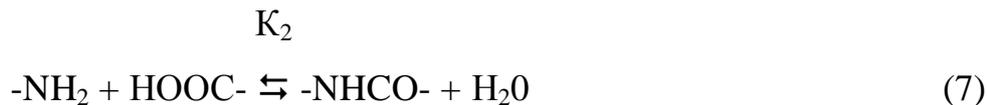
3) бифункциональные одноосновные регуляторы, взаимодействующие с двумя концевыми группами одной макромолекулы (амиды, эфиры, смеси карбоновых кислот, соли сильных неорганических кислот и слабых оснований).

При использовании регулятора первого типа, например, монокарбоновых кислот, образуются макромолекулы двух видов



а конденсационное равновесие в расплаве полимера описывается тремя

реакциями:



Выражение для констант указанных равновесий имеет вид:

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_p}{[-\text{NH}_2]_p \cdot [-\text{COOH}]_p}, \quad (10)$$

$$K'_2 = \frac{[-\text{NHCOR}]_p \cdot [\text{H}_2\text{O}]_p}{[-\text{NH}_2]_p \cdot [\text{RCOOH}]_p}, \quad (11)$$

$$K''_2 = \frac{[\text{RCOOH}]_p}{[-\text{NHCOR}]_p \cdot [-\text{COOH}]_p}, \quad (12)$$

Степень полимеризации ПКА связывается с равновесной концентрацией воды в расплаве и начальными концентрациями моно- и бифункциональных регуляторов макромолекулярных цепей более сложными зависимостями, приведенными в литературе [2].

Работа 2.1. Синтез поликапроамида в ампулах

Реактивы: ϵ -капролактама, дистиллированная вода, регулятор молекулярной массы.

Приборы: колба коническая с пришлифованной пробкой на 250 мл, весы аналитические, пробирки стеклянные, термостат.

Ход работы

Точную навеску очищенного и высушенного капролактама помещают в колбу с пришлифованной пробкой и добавляют в нее по весу необходимое количество воды и регулятора (по заданию преподавателя). Смесь плавят на водяной бане при 75°C, тщательно перемешивают и разливают в стеклянные пробирки, которые затем вакуумируют и запаивают. Для проведения полимеризации ампулы помещают во вращающийся термостат, где

выдерживают при температуре 255°C в течение заданного времени. По окончании реакции полимеризации ампулы охлаждают, разбивают, а полимер нарезают на токарном станке в тонкую стружку для дальнейших анализов.

Работа 2.2. Полимеризация капролактама в ячейке

Реактивы: ε-капролактама, вода дистиллированная, регулятор молекулярной массы.

Приборы: ячейка для синтеза поликапроамида, специальный термостат; колба коническая с пришлифованной пробкой на 100 мл.

Ход работы

Синтез полиамида осуществляют в установке (рис.3), состоящей из реактора (1), термостата (3) и измерительной аппаратуры. Реактор - сосуд с коническим дном, имеющий игольчатый клапан (7) для выгрузки расплава готового полимера, и крышку (2), в которую вставлен датчик электропроводности (5). Реактор помещен в термостат (3) с электрообогревом и датчиком температуры (4). Синтез ведут под вакуумом, который создается вакуум-насосом, связанным с реактором игольчатым клапаном (6). Термостат закреплен на штативе (8).

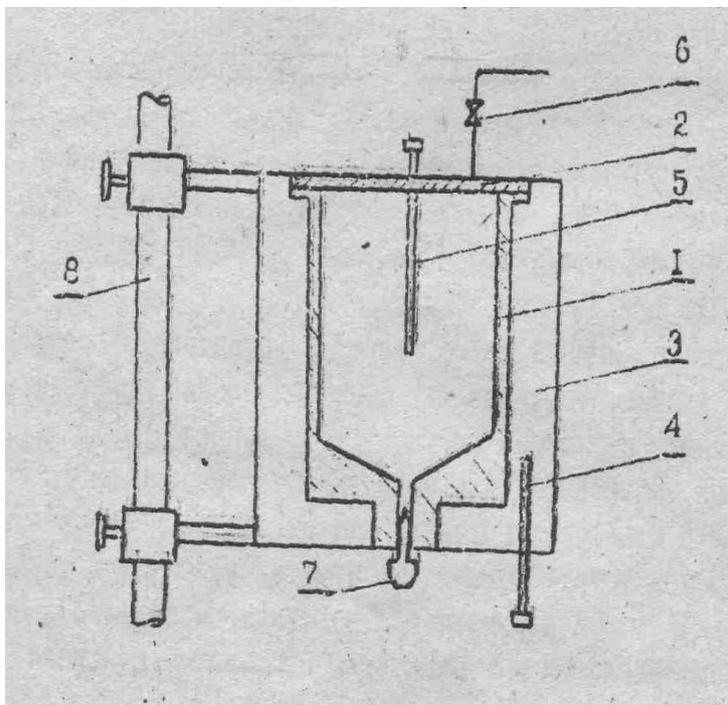


Рис. 3. Реактор для синтеза ПКА в расплаве:

1- корпус реактора; 2- крышка; 3- термостат с электрообогревателем;
4 – датчик температуры; 5- датчик электропроводности; 6- клапан;
7- игольчатый клапан для выгрузки расплава; 8- штатив

Предварительно в колбе на 100 мл готовят 50 мл реакционной смеси в

соответствии с заданием преподавателя, расплавляют ее на водяной бане, а затем заливают в реактор, закрывают крышкой, которую завинчивают гайками с помощью ключа.

По окончании синтеза реактор охлаждают до комнатной температуры. Через игольчатый вентиль (б), находящийся на крышке, систему вакуумируют в течение 10-15 мин, после чего вентиль закрывают, реактор помещают в термостат, температура которого соответствует заданной. Выдерживают в течение времени, необходимого для достижения равновесия по реакции полимеризации и поликонденсации, величину которого рассчитывают по уравнениям:

$$\text{при } [\text{H}_2\text{O}] = 1,0 \% \quad \tau = -31,43 + 22,77 \left((1/T) 10^3 \right),$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,8 \% \quad \tau = -67,81 + 44,25 \left((1/T) 10^3 \right),$$

где T – температура полимеризации, К.

РАБОТА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИКАПРОАМИДА

Поликапроамид $[-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5-]_n$ – бесцветное, не имеющее запаха вещество. Степень кристалличности до 60%. Молекулярная масса промышленных образцов ПКА составляет 10 000 – 35 000.

Одним из важнейших параметров, характеризующих качество ПКА, является вязкость расплава. Вязкость расплава зависит не только от температуры и молекулярной массы, но и от наличия примесей, добавок и содержания низкомолекулярных веществ. Последние снижают вязкость полимера и ухудшают физико-механические свойства волокна.

ПКА не токсичен и не оказывает вредного влияния на организм, так как в процессе переработки ПКА при 230-280°C не происходит разложения полимера и выделения вредных веществ.

При температурах выше 300°C ПКА разлагается с выделением оксида и диоксида углерода и аммиака.

ПКА стоек к действию большинства растворителей и характеризуется высоким водопоглощением (до 8-12%), которые существенно зависят от степени кристалличности. При влажности воздуха 60% и температуре 20°C ПКА поглощает до 2-3 % влаги.

Работа 3.1. Измерение вязкости раствора ПКА в серной кислоте

Реактивы: H_2SO_4 , х.ч., плотность 1,84 г/мл, ПКА.

Приборы: вискозиметр ВПЖ-2 (диаметр 0,96 мм), термостат ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$), колба коническая на 100 мл, пипетка на 25 мл.

Ход определения

Навеску предварительно высушенного до постоянной массы полимера в количестве 0,25г, взвешенную с точностью 0,0002, помещают в стакан и заливают 25 мл серной кислоты ($d = 1,84$ г/мл). После полного растворения, ускоренного перемешиванием на магнитной мешалке, раствор переносят в вискозиметр, который термостатируют в течение 15 мин при температуре 25 °С. После этого с помощью резиновой груши раствор перекачивают из нижнего шарика в верхний выше отметки примерно на 1см. Секундомером измеряют время истечения раствора между верхней и нижней меткой. Выполняют 3-5 измерений и находят средний результат. Расхождение между отдельными измерениями не должно превышать 0,1 с.

Относительную вязкость $\eta_{\text{отн.}}$ поликапроамида вычисляют по формуле:

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\tau}{\tau_0} ,$$

где τ – время истечения раствора полимера, с;

τ_0 - время истечения растворителя, с.

По $\eta_{\text{отн.}}$ рассчитывают среднюю степень полимеризации поликапроамида:

$$P = 100 (\eta_{\text{отн.}} - 1).$$

После определения $\eta_{\text{отн.}}$ растворы из вискозиметра и колбы сливают, заполняют их концентрированной серной кислотой и оставляют на 30 мин. Затем кислоту сливают и моют посуду сначала водопроводной водой, а затем дистиллированной водой и ацетоном и сушат током воздуха.

Работа 3.2. Определение концевых аминогрупп поликапроамида

Метод основан на прямом титровании аминогрупп ПКА водным раствором соляной кислоты.

Реактивы: 0,05н. водный раствор HCl, поликапроамид, фенол.

Приборы: рН - метр, бюкс, пипетка на 20 мл, резиновая груша, магнитная мешалка.

Ход определения

В предварительно взвешенный бюкс берут навеску полимера 1г (точность взвешивания 0,0002г) и заливают 20 мл фенола. Для ускорения растворения пробу перемешивают на магнитной мешалке. После полного

растворения полученный раствор полимера титруют потенциметрически соляной кислотой, приливая по 0,1 мл и регистрируя показания рН-метра. По полученным результатам строят график зависимости $pH=f(V)$, из которого определяют точку перегиба и соответствующий ей объем кислоты V_1 . Аналогично титруют "холостую" пробу", содержащую 20 мл водного раствора фенола, и находят V_2 .

Содержание аминогрупп в полимере определяют по формуле:

$$A = \frac{(V_1 - V_2) N}{g \cdot 1000}, \quad \text{г-экв/г,}$$

где V_1 - объем кислоты, пошедшей на титрование рабочей пробы, мл;
 V_2 - объем кислоты, пошедшей на титрование «холостой» пробы, мл;
 N – нормальность кислоты, г-экв/л;
 g - навеска полимера, г.

Работа 3.3. Определение низкомолекулярных соединений (НМС)

Метод основан на растворимости в горячей воде низкомолекулярных соединений (НМС) – мономера и димеров, содержащихся в поликапроамиде. Определение содержания НМС в полимере проводят после экстрагирования водой путем определения убыли массы образца, или путем определения содержания компонентов экстракта методом интерферометрии.

Реактивы: поликапроамид, вода дистиллированная.

Приборы: пробирка с пришлифованной пробкой, обратный холодильник, рефрактометр ИРФ-454Б.

Ход определения

Навеску ПКА 1г (точность взвешивания 0,0002г) в виде стружки помещают в пробирку со шлифом, заливают 10 мл дистиллированной воды и кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч. После охлаждения определяют коэффициент преломления на рефрактометре ИРФ-454Б при 20°C. Используя калибровочный график, находят концентрацию НМС в растворе, а затем в полимере (%) по формуле:

$$[\text{НМС}] = A \cdot C / g,$$

где A - количество воды, г;

C - концентрация НМС по калибровочному графику, %;

g - навеска полимера, г.

Построение калибровочного графика. Навески капролактама: 0,010;

0,015; 0,020; 0,030; 0, 040; 0,050 и 0,060 г помещают в пикнометры на 10 мл и доводят до метки дистиллированной водой. После растворения капролактама для каждого раствора определяют коэффициент преломления (n_d) на рефрактометре при 20 °С. По полученным данным строят график в координатах $n_d = f([КЛ])$.

Снятие показателей на рефрактометре ИРФ-454Б проводится в соответствии с инструкцией по работе с прибором.

Свойства поликапроамида

Относительная молекулярная масса звена	113,17
Плотность, кг/м ³	1130
Температуры, °С	
начала пластичности	160
размягчения	210
плавления	215-220
стеклования	42-43
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	1884,2

РАБОТА 4. АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА (ДМТ) И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ (ЭГ)

Диметилтерефталат и этиленгликоль являются исходными мономерами для получения полиэфирного волокнообразующего полимера.

ДМТ представляет собой белое кристаллическое вещество с химической формулой $CH_3OOC-C_6H_4-COOCCH_3$.

Этиленгликоль представляет собой бесцветную жидкость с формулой $HO-CH_2-CH_2-OH$.

На качество волокнообразующего полиэтилентерефталата (ПЭТФ) особое влияние оказывает присутствие диэтиленгликолевых звеньев в цепи полимера, что приводит к нарушению регулярности строения макромолекул и снижению физико-механических показателей волокна.

Для получения высококачественного волокнообразующего полимера ДМТ и ЭГ должны отвечать следующим требованиям:

ДМТ

Степень этерификации, %, не менее	96
Число омыления, мг КОН на 1г ДМТ	578±3
Температура кристаллизации, °С	140,63±0,02
Содержание летучих веществ, не более	0,03
Кислотное число, мг КОН на 1г ДМТ, не более	0,05
Зольность, %, не более	0,02

ЭГ

Содержание основного вещества, %, не менее	99,5
Показатель преломления при 20 °С	1,4316-1,4320
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,114-1,115
Температура кипения, °С	197,6
Зольность,%, не более	0,001
Кислотное число, мг КОН на 1г ЭГ, не более	0,1

Работа 4.1. Определение числа омыления ДМТ

Метод основан на реакции взаимодействия эфира со спиртовым раствором щелочи с последующим титрованием непрореагировавшей щелочи раствором соляной кислоты:



Реактивы: КОН, 0,5 н. раствор; НС1, 0,5 н. раствор; этанол, ректификат; фенолфталеин, 0,5% спиртовой раствор.

Приборы: колба коническая со шлифом 250 мл, пипетка 50 мл (бюретка), обратный холодильник, водяная баня, технические весы.

Ход определения

В конической колбе со шлифом на 250 мл взвешивают 0,5-1 г чистого диметилтерефталата (точность взвешивания 0,0002 г). В эту же колбу из бюретки прибавляют 30-50 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН и 50-150 мл этилового спирта. Параллельно готовят "холостую" пробу с теми же количествами едкого калия и этилового спирта. Обе пробы кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 мин. К горячим растворам прибавляют по 3 капли фенолфталеина и оттитровывают избыток щелочи соляной кислотой.

Число омыления характеризует чистоту товарного продукта и содержание в нем основного вещества, его вычисляют по уравнению:

$$\text{ч.о} = \frac{(a - b)K \cdot 28,05}{g} \quad \text{мг КОН/г,}$$

где а - объем 0,5 н. раствора НС1, израсходованного на титрование "холостой" пробы, мл;

в - объем 0,5 н. раствора НС1, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

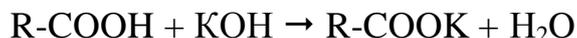
К - поправочный коэффициент к титру 0,5 н. раствора НС1;

g - навеска анализируемого продукта, г;

28,05 - количество КОН (мг), содержащегося в 1 мл 0,5 н. раствора щелочи.

Работа 4.2. Определение кислотного числа ДМТ

Метод основан на нейтрализации свободной кислоты в диметилтерефталате титрованным раствором щелочи:



Реактивы: этиловый спирт, 95%-й; этиловый эфир; 0,1 н. спиртовой раствор КОН; 0,5% -й спиртовой раствор фенолфталеина.

Приборы: коническая колба со шлифом на 250 мл; обратный холодильник, микробюретка; технические весы; электроплитка.

Ход определения

В конической колбе со шлифом взвешивают 3-5 г диметилтерефталата (точность 0,01 г). В колбу наливают 100 мл свежеперегнанного спирта и 100 мл этилового эфира. Параллельно готовим "холостую" пробу с теми же количествами спирта и эфира, но без анализируемого вещества.

Обе пробы нагревают до растворения (с обратным холодильником), охлаждают до 20 °С и титруют из микробюретки 0,1 н. спиртовым раствором КОН в присутствии 2 капель фенолфталеина до появления не исчезающей розовой окраски.

Кислотное число вычисляют по уравнению:

$$A = \frac{(a - b)K5,611}{g} \quad \text{мг КОН/г,}$$

где а- объем 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

в- объем 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование "холостой" пробы, мл;

К- поправочный коэффициент к титру 0,1 н. раствора КОН;

g- навеска анализируемого вещества, г;

5,611- количество едкого кали (мг), соответствующее 1 мл 0.1н. раствора КОН.

Работа 4.3. Определение температуры кристаллизации ДМТ

Реактивы: диметилтерефталат.

Приборы: пробирка из жаростойкого стекла с пробкой, имеющей отверстие для мешалки и термометра; термометр контрольный, цена

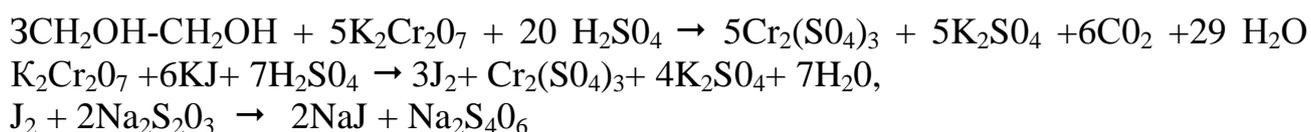
деления 0,1 °С; баня песчаная.

Ход определения

Навеску ДМТ в количестве 70г помещают в пробирку из жаростойкого стекла и нагревают на песчаной бане до полного расплавления. Затем пробирку устанавливают в штатив и при постоянном перемешивании расплав охлаждают. Температура расплава падает ниже температуры кристаллизации на $0,2 \div 0,3^\circ\text{C}$, а затем после начала кристаллизации она снова поднимается до точки затвердевания и остается некоторое время постоянной. Эту температуру принимают за температуру кристаллизации.

Работа 4.4. Определение содержания основного вещества в этиленгликоле

Метод основан на реакции окисления этиленгликоля в кислой среде бихроматом калия, избыток последнего определяется йодометрически:



Содержание гликоля в анализируемом растворе определяют по количеству вступившего в реакцию бихромата калия.

Реактивы: раствор бихромата калия в серной кислоте, 30%- й раствор серной кислоты; 10%-й раствор иодида калия; 0,1 н раствор тиосульфата натрия; раствор крахмала.

Приборы: бюкс; коническая колба на 250 мл; пипетка на 25 мл; мерная колба на 250 мл; стеклянная воронка; водяная баня; мерная колба на 500 мл; коническая колба на 500 мл; пипетка на 50 мл; цилиндр 100 мл.

Ход определения

В бюксе взвешивают 2г этиленгликоля с точностью 0,0002 г, количественно переносят в мерную колбу на 250 мл и доводят до метки водой.

Отбирают 25 мл раствора, помещают его в коническую колбу на 250 мл, добавляют 25 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, приливают 50 мл 30% серной кислоты. Колбу закрывают воронкой, помещают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 2-х часов. Одновременно ставят "холостой" опыт с 25 мл H_2O , 25 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 50 мл 30% H_2SO_4 .

После охлаждения растворы переносят в мерные колбы на 500 мл, доливают до метки водой и отбирают пробу 50 мл в коническую колбу

емкостью 500 мл. Сюда же вносят 20 мл 30% H_2SO_4 , 20 мл 10% KJ и через 5 минут приливают 100 мл воды. Выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования при появлении светло-желтой окраски 1 мл крахмала. Титрование продолжают до перехода синей окраски раствора в изумрудно-зеленую. Аналогично титруют "холостую" пробу.

Содержание гликоля рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{(V_1 - V_2)0,006205K100}{g} 100 \text{ , \%}$$

где V_1 - объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на "холостую" пробу, мл;

V_2 - объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на рабочую пробу, мл;

K - поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата натрия;

g - навеска этиленгликоля, г;

0,006205 - количество этиленгликоля (г), соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия.

Работа 4.5. Определение кислотного числа этиленгликоля

Реактивы: 0,1 н. спиртовой раствор КОН; фенолфталеин.

Приборы: конические колбы на 200 мл; пипетка на 10 мл.

Ход определения

В конической колбе на 200мл взвешивают 10г этиленгликоля (точность 0,02 г), разбавляют его 10 мл дистиллированной воды (вода не должна содержать двуокиси углерода) и титруют 0,1 н. спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 сек. Параллельно титруют "холостую" пробу.

Кислотное число вычисляют по уравнению:

$$KЧ = \frac{(a - b)5,611K}{g} \text{ мг КОН/г,}$$

где a и b - объемы 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей и холостой проб, соответственно;

K - поправочный коэффициент к титру 0,1 н. раствора КОН;

g - навеска образца, г;

5,611 - количество КОН (мг), соответствующее 1 мл 0,1 н. спиртового раствора КОН.

РАБОТА 5. СИНТЕЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ИЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ТЕРЕФТАЛАЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЕГО АНАЛИЗ

Сложными гетероцепными полиэфирами называют высокомолекулярные соединения, у которых звенья макромолекулы в главной цепи соединены между собой сложноэфирными группами -СО-О-.

Для получения волокон в основном используют полиэфир на основе терефталевой кислоты (ТФК) $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ и этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ - полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Для синтеза ПЭТФ на первой стадии получают дигликолевый эфир терефталевой кислоты одним из следующих методов:

- 1) взаимодействие эквимолярных количеств терефталевой кислоты и этиленгликоля;
- 2) переэтерификация диметилового эфира терефталевой кислоты (диметилтерефталат - ДМТ) этиленгликолем;
- 3) обработка терефталевой кислоты окисью этилена;
- 4) взаимодействие дихлорангидрида терефталевой кислоты с этиленгликолем.

На второй стадии проводится поликонденсация дигликолевого эфира терефталевой кислоты.

Практическое значение имеют первые два метода. Преимуществом применения ДМТ является его растворимость в органических растворителях, в частности, в этиленгликоле, вследствие чего создается возможность проведения реакции поликонденсации в гомогенной среде и получения более однородного продукта. Реакция переэтерификации при взаимодействии ДМТ с этиленгликолем и последующая поликонденсация протекают быстрее, чем при прямом взаимодействии терефталевой кислоты и этиленгликоля. Кроме того, ДМТ плавится при сравнительно низкой температуре (140-141 °С) и легко может быть очищен от примесей перегонкой.

Процессы переэтерификации и поликонденсации проводят в присутствии катализаторов. Эффективными катализаторами переэтерификации являются ацетаты кобальта и марганца. Количество катализатора составляет 0,03-0,06% от массы диметилтерефталата. Многие катализаторы переэтерификации весьма активны и как катализаторы поликонденсации. Примером являются окись свинца и ацетаты двухвалентных металлов. Наиболее распространенным в промышленности катализатором поликонденсации является триоксид сурьмы, его вводят в начале процесса в количестве 0,02-0,06% от массы полимера.

Начальная температура реакции переэтерификации должна быть ниже температуры кипения этиленгликоля и составляет обычно 180 °С, к концу

процесса температуру постепенно повышают. Это объясняется необходимостью отгонки не вступившего в реакцию избытка гликоля. Поликонденсация дигликолевого эфира терефталевой кислоты осуществляется при 270-280 °С при высоком вакууме для удаления выделяющегося этиленгликоля и получения полиэфира высокой молекулярной массы. Начальная температура поликонденсации 240-260 °С, конечная 280 °С. Продолжительность процесса переэтерификации составляет 4-6 ч, поликонденсации - 3-8 ч.

Скорость реакции поликонденсации зависит от температуры, вида и количества катализатора и при практически существующих условиях проведения лимитируется диффузионным процессом удаления этиленгликоля из расплава. Предельная толщина реакционного слоя, при котором данная реакция протекает в кинетической области, составляет по данным разных авторов от 0,3 до 0,5 мм.

На молекулярную массу "неравновесного" ПЭТФ влияют: продолжительность поликонденсации, причем вследствие ступенчатого характера зависимость ММ от времени не является линейной, температура, степень отгонки этиленгликоля и глубина побочных деструктивных реакций.

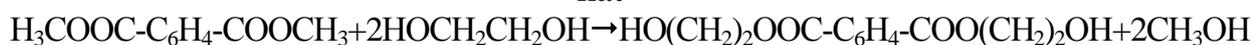
Контроль процесса поликонденсации состоит в определении вязкости расплава (чем больше вязкость, тем выше молекулярная масса расплавленного ПЭТФ). О вязкости расплава можно судить по изменению потребляемой мешалкой мощности при перемешивании расплава полимера в реакторе.

Работа 5.1. Получение полиэтилентерефталата

Синтез полиэтилентерефталата состоит из двух стадий:

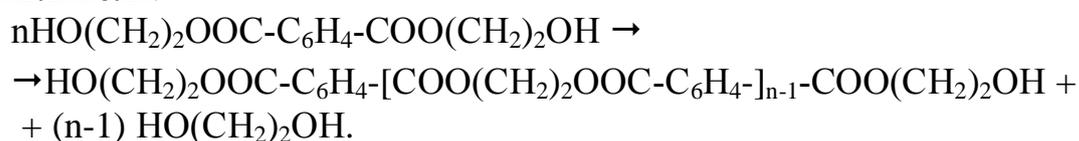
1. Переэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем. Для переэтерификации диметилтерефталат плавят и растворяют в более чем двойном молярном количестве гликоля (1:2,5)

kat



В качестве катализатора можно использовать: ацетаты Zn, Mn и Co. Количество катализатора $1,0 \div 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ДМТ. Образующийся продукт представляет собой смесь ди- и тетрамеров этиленгликольтерефталата с оксиэтильными концевыми группами.

2. Поликонденсация. Вторая стадия протекает с отщеплением этиленгликоля:



Реактивы: диметилтерефталат, этиленгликоль, ацетат цинка (или другой катализатор по заданию), азот, твердая углекислота.

Приборы: установка для проведения реакции переэтерификации.

Проведение синтеза

В реактор загружают 35г диметилтерефталата, затем приливают к нему 90 г этиленгликоля, предварительно смешанного с 0,05г ацетата цинка. Реакционная смесь перемешивается мешалкой. Включают нагрев реактора таким образом, чтобы за 30 мин температура достигла 180-190 °С. Процесс проводят при постоянном перемешивании, отгоняя при этом выделяющийся метанол. Перемешивание и отгон ведут до полного окончания реакции. Реакцию проводят под током азота, подавая последний из баллона через штуцер. По окончании отгонки метанола температуру повышают до 200 °С и отгоняют избыточный этиленгликоль.

После отгонки приблизительно 40 мл метанола реакцию завершают. Затем при постоянном перемешивании поднимают температуру в реакторе сначала до 240 °С в течение 40 минут, а затем в течение 1 часа до 280 °С, одновременно снижая давление до 1÷ 0,5 мм рт. ст. В этих условиях идет реакция поликонденсации, отгоняется выделяющийся этиленгликоль, увеличивается вязкость расплава. Нагревание ведут до окончания выделения этиленгликоля и достижения максимальной вязкости расплава, об этом свидетельствует изменение потребляемой мешалкой мощности. Продолжительность процесса составляет 4-6 часов. Затем нагрев прекращают, и расплав выливают через штуцер в пробирку. Охлажденный полимер анализируют по следующим показателям: температура плавления и удельная вязкость.

Работа 5.2. Определение температуры плавления ПЭТФ капиллярным методом

Реактивы: полиэтилентерефталат.

Приборы: прибор для определения температуры плавления (ПТП).

Ход определения

Образец предварительно сушат в течение 1 часа при температуре $140\pm 1^{\circ}\text{C}$. Помещают в капилляр, набивая его до половины измельченным полимером.

Нагрев ведут со скоростью 3 °С в минуту, предварительно определив напряжение, подаваемое на прибор, соответствующее данной скорости нагрева. Капилляр закрепляют на приборе таким образом, чтобы запаянный его

конец находился на одном уровне с ртутным шариком термометра, находящимся на середине термостата прибора. Наблюдая за расплавлением продукта в капилляре, отмечают температуру, при которой кусочки полимера размягчаются, оплавляются и теряют форму. Проводят два определения, разница между которыми не должна превышать 1-2 °С. За температуру плавления принимают среднее из этих определений. Точность определения ± 1 °С. Точность термометра 0,1 °С.

Работа 5.3. Определение удельной вязкости ПЭТФ

Метод основан на растворении полимера в смеси фенол-тетрахлорэтан и измерении продолжительности истечения раствора полимера и чистого растворителя в вискозиметре.

Реактивы: полиэтилентерефталат; свежеприготовленная смесь фенол-тетрахлорэтан (1:1).

Приборы: вискозиметр ВПЖ-2, диаметр капилляра 1,31мм; колба мерная на 50 мл; глицериновая баня; пипетка 20 мл, водяной термостат ($25 \pm 0,1$ °С); весы аналитические; груша резиновая; фильтр Шотта №3.

Ход определения

Навеску предварительно высушенного при температуре 110 °С в течение 30 минут полимера массой 0,25 г взвешивают в мерной колбе с точностью 0,0002 г и приливают 25 мл свежеприготовленной смеси фенол-тетрахлорэтан. Растворение ведут на глицериновой бане при температуре 110 °С.

Колбу периодически вынимают из бани и охлаждают до 70-80 °С. Операцию повторяют 3-4 раза до полного растворения полимера. Колбу вынимают из бани, охлаждают до комнатной температуры, выдерживают при температуре 25 °С в течение 15-20 мин и доводят до метки смесью фенол-тетрахлорэтан.

Пипеткой отбирают 20 мл раствора и через фильтр Шотта переносят его в вискозиметр, установленный в термостате. Раствор полимера в вискозиметре термостатируют в течение 15 минут. Затем с помощью груши или водоструйного насоса переводят в колено на 1 см выше верхней метки и по секундомеру замеряют время истечения раствора между метками. Проводят три измерения. Время истечения чистого растворителя определяют аналогичным образом.

Обработка экспериментальных данных. Полученные данные сводят в таблицу.

№ п/п	τ_0	τ_1	$\eta_{уд.}$	$\eta_{уд.ср}$

τ_0 – время истечения чистого растворителя, с;

τ_1 – время истечения раствора полимера, с;

$\eta_{уд.}$ – удельная вязкость раствора полимера, рассчитанная по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{(\tau_1 - \tau_0)}{\tau_0} ,$$

$\eta_{уд.ср}$ – среднее значение удельной вязкости раствора полимера.

Свойства полиэтилентерефталата

ПЭТФ – твердый полимер белого цвета, молекулярная масса промышленного полимера 20000-40000. Данный полимер нетоксичен и не оказывает вредного воздействия на организм человека. Характеризуется достаточно высокой термостойкостью в расплавленном состоянии (до 280-290°C). Выше 300°C начинается значительная деструкция полимера с преобладающим разрывом эфирных связей и образованием карбоксильных и винилэфирных групп.

Относительная молекулярная масса звена	192,17
Плотность, кг/м ³	1370
Температура плавления, °С	265-270
Удельная теплоемкость при Т от -20 до 60 °С, кДж/(кг·К)	1,0475·10 ⁻³

РАБОТА 6. АНАЛИЗ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОДУКТОВ ФОРМОВАНИЯ ПАН ВОЛОКОН

Полиакрилонитрильные (ПАН) волокна на основе полимеров и сополимеров акрилонитрила являются наиболее крупнотоннажными синтетическими карбоцепными волокнами. Ценные свойства ПАН нитей и волокон – прочность, эластичность, малая теплопроводность, высокая светостойкость наряду с дешевизной и доступностью исходного сырья обусловили быстрое развитие производства.

Сырьем для производства ПАН волокон является акрилонитрил (АН), который синтезируют из пропилена и аммиака:



Полиакрилонитрил получают радикальной полимеризацией из акрилонитрила по двум основным методам – полимеризацией в растворе и суспензионной полимеризацией.

Полиакрилонитрил $(-H_2C - CH - CN)_n$ представляет собой белое порошкообразное вещество, при 220 -230°C он размягчается и одновременно разлагается; растворяется в диметилформамиде, диметилсульфоксиде,

этиленкарбонате, концентрированных водных растворах роданида натрия, концентрированной азотной кислоте. Сополимеры, содержащие большое количество второго компонента, растворяются в ацетоне.

В связи с тем, что нити и волокна из чистого полиакрилонитрила отличаются хрупкостью и плохой окрашиваемостью, ПАН волокна чаще всего получают из сополимеров акрилонитрила. Волокна на основе сополимеров АН можно подразделить на две группы: ПАН волокна на основе сополимеров с содержанием не менее 85% АН; волокна на основе сополимеров с содержанием АН от 40 до 60% (модакрильные волокна).

Технологические особенности и аппаратное оформление процесса производства ПАН нитей и волокон в значительной степени зависят от растворителя полиакрилонитрила. Это связано с различной летучестью растворителей, их способностью растворять полимер и коррозионной активностью.

Известно два способа производства ПАН нитей и волокон – диметилформамидный и роданидный в зависимости от применяемого растворителя.

Диметилформамид $\text{HCON}-(\text{CH}_3)_2$ – наиболее распространенный растворитель, используемый для синтеза и растворения полиакрилонитрила и его сополимеров. Это бесцветная жидкость со слабым запахом, смешивается в любых соотношениях с водой и многими органическими растворителями. Температура кипения 153°C , ПДК – $0,01\text{мг/л}$ (в воздухе), 10 мг/л (в воде).

Метилакрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ является одним из наиболее употребляемых сомономеров при синтезе. Это бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом. Температура кипения $80,2^\circ\text{C}$.

В качестве инициаторов синтеза ПАН используется метабисульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) и персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Метабисульфит натрия - белый кристаллический порошок, взрыво- и пожаро- безопасен. ПДК $_{\text{рз}}$ 10 мг/м^3 .

Персульфат калия – белый кристаллический порошок – сильный окислитель, ПДК $_{\text{рз}}$ 10 мг/м^3 .

Качественные показатели продуктов формования ПАН волокон

№	Качественный показатель	Значение показателя
1	Влажность ПАН	До 0,8%
2	Вязкость формовочного раствора ПАН	25-40 Па с
3	Содержание персульфата калия	0,01%
4	Содержание метабисульфита натрия	0,01%
5	Содержание АН в суспензии сополимера	До 85%
6	Содержание метилакрилата	До 15%

Работа 6.1. Определение влажности полиакрилонитрила

Реактивы: полиакрилонитрил.

Приборы: бюкс; инфракрасная лампа, эксикатор.

Ход определения

Во взвешенный низкий бюкс помещают навеску полимера с таким расчетом, чтобы толщина слоя полимера в бюксе была равна 0,2 см. Бюкс ставят под инфракрасную лампу таким образом, чтобы расстояние от поверхности слоя полимера до лампы составляло 8 см. Крышку бюкса кладут рядом. Через 10 мин бюкс закрывают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Сушку полимера и взвешивание бюкса повторяют до постоянной массы.

Влажность полимера вычисляют по уравнению:

$$W = \frac{g_1 - g_2}{g_2 - g} 100 ,$$

где g_1 – масса бюкса с исходной навеской, г;

g_2 – масса бюкса с высушенным полимером, г;

g – масса пустого бюкса, г.

Работа 6.2. Определение вязкости формовочного раствора полиакрилонитрила

Метод основан на измерении продолжительности падения шарика между двумя метками вискозиметра.

Реактивы: раствор полиакрилонитрила.

Приборы: стеклянная трубка диаметром 20 мм и высотой 300 мм, запаянная с одного конца; на стенках трубки нанесены две метки на расстоянии 200 мм одна от другой (нижней меткой может быть дно трубки); стальные шарики массой 0,12-0,13 г, диаметром 3 мм.

Приготовление формовочного раствора.

В круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают навеску полимера из расчета приготовления 20% раствора ПАН в диметилформамиде (плотность 0,9445 г/см³).

Включают мешалку и перемешивают содержимое колбы в течение 20 минут. После получения суспензии полимера в диметилформамиде, не выключая мешалки, включают нагрев до температуры 120⁰С, при этом происходит постепенное растворение полимера. Операцию необходимо

продолжить до полного растворения и получения гомогенного раствора полимера.

Ход определения

Подготовка пробы. Формовочный раствор, содержащий большое количество воздуха, обезвоздушивают на центрифуге в течение 15 мин. При центрифугировании вводят поправку на вязкость: из каждых 10 с вычитают 2 с.

Вискозиметр наполняют анализируемым раствором, измеряют его температуру, после чего определяют по секундомеру продолжительность (в сек) падения стального шарика между двумя метками, которая характеризует вязкость раствора. Необходимо учитывать, что ДМФА довольно гигроскопичен, поэтому пробирку с раствором следует закрывать пробкой. Вязкость, выраженную в секундах, пересчитывают в пуазы по уравнению:

$$\eta = \eta_{\text{сек}} 1,36.$$

Работа 6.3. Определение персульфата калия в водном растворе роданида натрия

Метод основан на окислении двухвалентного железа персульфатом калия с последующим титрованием избытка двухвалентного железа перманганатом калия.

Реактивы: роданид натрия, соль Мора – 0,1н. раствор, калий марганцовоокислый 0,1н. раствор, вода дистиллированная, 20 % серная кислота

Приборы: колба коническая 250 мл, бюретка 25 мл, пипетки 10,25,50 мл

Ход определения

К 50 мл анализируемого раствора прибавить 10 мл 20% раствора серной кислоты и 25 мл 0,1н. раствора соли Мора. Через 5 минут титруют избыток соли Мора 0,1н. раствором марганцовоокислого калия.

Одновременно проводят холостой опыт с теми же реактивами и в тех же условиях, заменив анализируемый раствор 50 мл дистиллированной воды.

Массовую долю персульфата калия в процентах вычисляют по формуле:

$$A = \frac{(V_1 - V_2)0,01352}{V\rho} 100 ,$$

где: 0,01352 – масса персульфата калия, соответствующая 1 мл точно 0,1н. раствора марганцовоокислого калия, г;

V – объем анализируемой пробы;

ρ – плотность анализируемого раствора, г/мл;

V_1 – объем 0,1н. раствора марганцовоокислого калия, пошедший на

титрование в холостом опыте, мл;

V_2 – объем 0,1н. раствора марганцовокислого калия, пошедший на титрование к анализируемого раствора, мл.

Работа 6.4. Определение метабисульфита натрия в водном растворе роданида натрия

Метод основан на окислении сульфит иона избытком йода с последующим обратным титрованием избытка йода тиосульфатом натрия.

Реактивы: раствор йода, 0,1н., тиосульфат натрия 0,1н. раствор, крахмал 0,5% раствор, соляная кислота, 15% раствор, дистиллированная вода

Приборы: колба коническая с притертой пробкой, 250 мл, пипетка 2,5, 20, 25 мл, бюретка 25 мл.

Ход определения

В коническую колбу с притертой пробкой поместить 25 мл 0,1н. раствора йода, 5 мл соляной кислоты и взвесить. Прибавить 25 мл исследуемого раствора, закрыть пробкой и снова взвесить. Массу анализируемого раствора определяют по разности двух взвешиваний. Избыток йода титруют 0,1н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования 25 мл крахмала. Одновременно проводят контрольный опыт, титруя 50 мл йода и 5 мл соляной кислоты 0,1н. раствором тиосульфата натрия.

Массовую долю метабисульфита натрия (А) в процентах вычисляют по формуле:

$$A = \frac{(V_1 - V_2) 0,004752}{g} 100 ,$$

где: 0,004752 –масса метабисульфита натрия, соответствующая 1 мл точно 0,1н. раствора тиосульфата натрия, г;

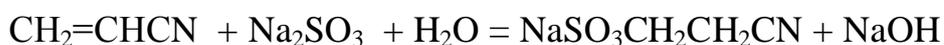
- V_1 -объем 0,1н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование в контрольном опыте, мл;

- V_2 -объем 0,1н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы, мл;

- g- масса исследуемого раствора.

Работа 6.5. Определение содержания акрилонитрила в суспензии сополимера

Метод основан на взаимодействии акрилонитрила с сульфитом натрия:



Выделившуюся в результате реакции гидроокись натрия титруют

раствором кислоты.

Реактивы: натрий сернистокислый (сульфит) безводный 10% раствор, серная кислота 0,1н. раствор, тимолфталейн 0,1% спиртовой раствор, спирт этиловый ректификат, вода дистиллированная.

Приборы: колба коническая 250 мл, пипетка 50 мл, бюретка 25 мл, стаканчики (бюксы) для взвешивания, воронка, бумага фильтровальная.

Ход определения

Навеску суспензии 30 г фильтруют через бумажный фильтр, полимер на фильтре промывают 50 мл дистиллированной воды, собирая фильтрат и промывные воды в коническую колбу. К фильтрату суспензии прибавляют 50 мл 10% раствора сульфита натрия и оставляют на 15 минут. Через 15 минут добавляют 15-20 капель смешанного индикатора и титруют выделившийся NaOH 0,1н. раствором серной кислоты.

Массовую долю АН (А) в процентах вычисляют по формуле:

$$A = \frac{(V_1 - V_2) 0,0058}{g} 100 ,$$

где 0,0058 – масса АН, соответствующая 1мл точно 0,1н. раствора серной кислоты, г;

V_1 – объем 0,1н. раствора серной кислоты, затраченной на титрование анализируемой пробы, мл;

V_2 – объем 0,1н. раствора серной кислоты, затраченной на титрование в контрольном опыте, мл;

g – навеска суспензии, г.

Работа 6.6. Определение массовой доли метилакрилата в суспензии

Метод основан на определении массы метилакрилата в его суспензии.

Реактивы: 0,1 н. спиртовой раствор КОН; фенолфталейн.

Приборы: стаканчики для взвешивания (бюксы), колба для фильтрования, воронка Бюхнера, фильтровальная бумага.

Ход определения

Навеску суспензии 20-30 г взвешивают с точностью до 0,01 г в предварительно взвешенном стакане. Затем суспензию переносят на воронку Бюхнера (предварительно взвесив фильтр), промывают большим количеством дистиллированной воды. Сополимер извлекают вместе с фильтром и высушивают в течение 1,5 часов при 105 ± 5 °С, взвешивают.

Массовую долю сополимера (Х) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = (M_1/M)100 ,$$

где M_1 – масса сухого сополимера, г;

M – масса суспензии, взятой для анализа, г.

Работа 6.7. Определение содержания диметилформамида в осадительной ванне

Метод основан на измерении показателя преломления раствора ДМФА при 20⁰С.

Реактивы: ДМФА (хч), вода дистиллированная

Приборы: колба коническая 250 мл, пипетка 25 мл, рефрактометр, ультратермостат, поддерживающий 20±0,1⁰С.

Ход определения

1-2 капли раствора ДМФА помещают на призму рефрактометра и измеряют показатель преломления при 20⁰С.

Массовую долю ДМФА в процентах находят по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика

В конические колбы, предварительно взвешенные с точностью до 0,01 г, помещают 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 5,5; 5,0; 4,5; 4,0 мл дистиллированной воды, закрывают пробками и взвешивают. Затем в колбы добавляют соответственно 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 мл ДМФА, тщательно перемешивают и взвешивают. Рассчитывают массовую долю ДМФА в процентах.

Измеряют показатель преломления растворов ДМФА при 20⁰С, помещая 1-2 капли раствора на призму рефрактометра. По полученным данным строят градуировочный график.

Работа 6.8. Определение роданида натрия в сточных водах производства ПАН-нити

Йодометрический способ

Метод основан на окислении роданида натрия в кислой среде йодатом калия. Выделяющийся на одной стадии этой реакции свободный йод дает интенсивное синее окрашивание с крахмалом. Исчезновение этой окраски свидетельствует о переходе всего выделившегося йода в монохлорид йода и о конце титрования.

Реактивы: раствор йодата калия 0,03М; хлороводородная кислота (конц.), крахмал, 1% раствор;

Приборы: колба коническая 250 мл; мерный цилиндр 100мл, пипетка 10

мл; бюретка 50 мл; перегонный аппарат; колбагреватель.

Ход определения

Пробу (исходная концентрация $0,1\text{мг/л CNS}^-$) объемом 500 мл подвергают отгонке воды до остаточного объема 100-150 мл.

В коническую колбу 250 мл отмеряют 90 мл оставшейся после отгона пробы воды, добавляют 10 мл HCL (конц.), 0,5 мл 1% раствора крахмала и титруют 0,03М раствором йодата калия до исчезновения синей окраски и появления желтой за счет образующегося монохлорида йода.

Содержание роданида натрия А (мг/л) вычисляют по формуле:

$$A = \frac{V_1 \cdot 0,001622 \cdot K}{V_2} 1000 \cdot 1000 ,$$

где V_1 – объем 0,03 М раствора йодата калия, пошедшего на титрование, мл;

V_2 - объем пробы, взятой для анализа, мл;

0,001622 – количество роданида натрия, эквивалентное 1 мл точно 0,03М раствора йодата калия, г;

К – поправочный коэффициент к раствору йодата калия.

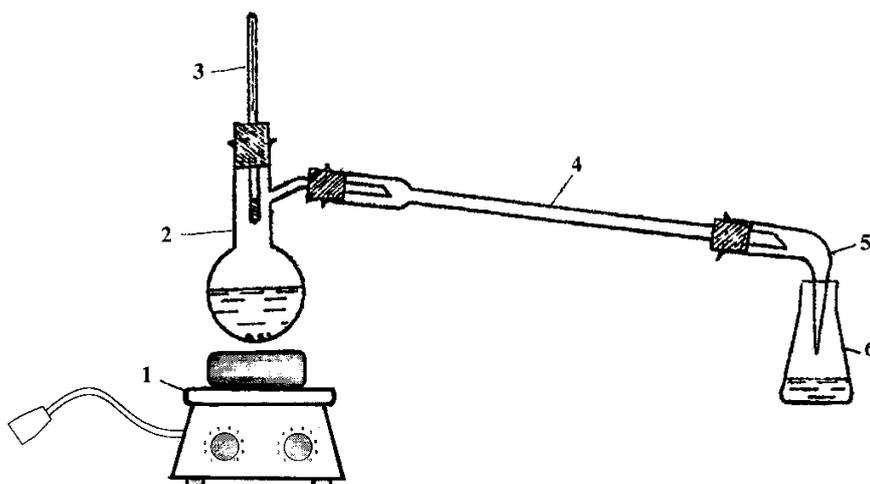


Рис.4. Схема установки для концентрирования сточных вод:

1 -плитка;2 -перегонная колба; 3 -химический термометр; 4 -прямой воздушный холодильник; 5 -аллонж; 6 –приемник

Аргентометрический способ

Метод основан на связывании роданида натрия избыточным количеством нитрата серебра с последующим титрованием этого избытка раствором роданида калия или аммония в присутствии ионов трехвалентного железа.

Реактивы: раствор нитрата серебра (чда), 0,1н.; раствор роданида калия, 0,1н.; железоммонийные квасцы, насыщенный раствор, подкисленный концентрированной азотной кислотой; азотная кислота (чда) конц.

Приборы: коническая колба на 250 мл, пипетки на 5, 20, 100 мл

Ход определения

В коническую колбу 250 мл отбирают пипеткой 100 мл пробы (взятие и подготовка по п.3), прибавляют 2-3 капли раствора железоммонийных квасцов, 20 мл 0,1н. раствора нитрата серебра и 5 мл концентрированной азотной кислоты. Титруют избыток нитрата серебра 0,1н. раствором роданида калия до появления не исчезающей при встряхивании розово-желтой окраски. Одновременно проводят холостой опыт, титруя 20 мл 0,1н. раствора нитрата серебра 0,1 н. раствором роданида калия в тех же условиях, что и рабочую пробу.

Содержание роданида натрия А рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,008108}{V} 1000 \cdot 1000, \text{ (мг/л)}$$

где- V_1 – количество 0,1 н. раствора роданида натрия, пошедшего на на титрование в холостой пробе, мл;

V_2 - количество 0,1 н. раствора роданида натрия, пошедшего на титрование в рабочей пробе, мл;

V - объем анализируемой пробы, мл;

0,008108 – количество роданида натрия, эквивалентное 1мл точно 0,1 н. раствора нитрата серебра, г;

K – поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору роданида калия.

Предельно допустимые концентрации некоторых веществ, используемых в производстве ПАН-волокон и нитей для водоемов санитарно-бытового водопользования

№	Вещество	ПДК, мг/л
1	Диметилформамид	10
2	Акрилонитрил	2,0
3	Изобутанол	1,0
4	Пиридин	0,2
5	Роданид натрия	0,1
6	Фенол	0,001

РАБОТА 7. АНАЛИЗ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

ФОРМОВАНИЯ ПВС ВОЛОКОН

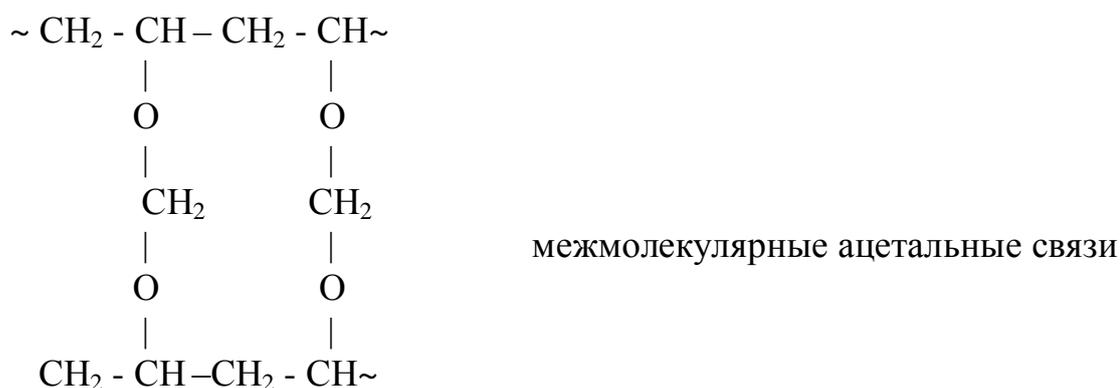
Мировой объем производства поливинилспиртовых (ПВС) волокон и нитей не превышает 1%. Исходным сырьем для их производства является поливиниловый спирт $(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n$, специфическим свойством которого является растворимость в теплой воде.

Для производства волокна используется поливиниловый спирт со СП 1500-1700, получаемый радикальной полимеризацией винилацетата и последующего омыления полученного полимера до поливинилового спирта. Формование ПВС волокон происходит по мокрому способу в осадительную ванну на основе концентрированного раствора сульфата натрия (380-420 г/л, при температуре 40-50⁰С).

Водорастворимые ПВС волокна получили ограниченное применение – для выработки хирургических нитей.

Метод получения нерастворимых в воде волокон, обладающих комплексом ценных свойств (высокая гигроскопичность, близкая к хлопку, прочность), имеет ряд специфических особенностей, обусловленных применением для формования волокна водорастворимого полимера.

Поэтому наряду с обычными операциями, проводимыми для производства волокон других видов, при получении ПВС волокна возникает необходимость введения дополнительных операций (ацеталирование, термообработка), дающих возможность получить из водорастворимого полимера нерастворимое в горячей воде волокно. В результате вытягивания и термообработки увеличивается степень кристалличности волокна и соответственно снижается его растворимость в горячей воде, однако волокно еще частично растворяется в кипящей воде. Для придания волокну стойкости к кипящей воде его подвергают химической обработке формальдегидом с образованием между гидроксильными группами химических связей. Этот процесс называют ацеталированием. Ацетальные связи $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-)$ образуются в основном внутри молекул и только в небольшом количестве между макромолекулами.



Ацеталирование происходит преимущественно в аморфных участках волокна. Для достижения водостойкости оптимальная степень ацеталирования должна составлять 30-40% от общего числа гидроксильных групп ПВС.

Качественные показатели продуктов формования ПВС волокон

№	Качественный показатель	Значение показателя
1	Концентрация ПВС в формовочном растворе	15-16%
2	Плотность ацеталирующего раствора	~1,2 г/см ³
3	Содержание сульфата натрия	(20%)380-420 г/л
4	Содержание серной кислоты	10 % (190-210 г/л)
6	Содержание формальдегида	До 2-4 % (38-84 г/л)

Работа 7.1. Определение концентрации полимера в формовочном растворе ПВС

Реактивы: формовочный раствор ПВС,

Приборы: бюкс, сушильный шкаф

Ход определения

Формовочный раствор ПВС представляет собой 15% раствор ПВС в воде, нагретой до 60 °С. В предварительно высушенный и взвешенный бюкс помещают 1,0-1,5 г (точность взвешивания 0,0002г) формовочного раствора ПВС. Растворитель удаляют выпариванием воды, помещая тигель с раствором в сушильный шкаф при 100-105⁰С, а остаток сушат при 100⁰С в течение 2 ч и взвешивают. Последующее высушивание до постоянной массы проводят в течение 30 мин.

Концентрацию раствора в процентах рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{(g_1 - g_2)}{g} 100 ,$$

где g_1 – масса бюкса с остатком после высушивания, г;

g_2 – масса пустого бюкса, г;

g – масса формовочного раствора, г.

Работа 7.2. Определение сульфата натрия в осадительном и промывном растворах

Метод основан на зависимости плотности раствора сульфата натрия от его концентрации. Метод применим для анализа осадительной ванны при концентрации сульфата натрия свыше 300 г/мл и промывного раствора при содержании от 50 до 200 г/мл.

Реактивы: осадительный и промывной растворы сульфата натрия
Приборы: цилиндр, термометр.

Ход определения

Методика определения. Цилиндр наполняют анализируемым раствором и определяют температуру раствора. Концентрацию раствора определяют по приведенным ниже формулам:

Для осадительной ванны используют формулу:

$$C = 1333,3 \rho - A$$

Для промывных растворов используют формулу:

$$C = 1170 \rho - B$$

где C – концентрация сульфата натрия в ванне, г/мл;

ρ – плотность раствора ванны, г/см³;

1333,3 и 1170 – экспериментально определенные коэффициенты для осадительной и промывной ванн;

A и B – экспериментально найденные коэффициенты в зависимости от температуры (приведены в таблице):

Значение коэффициентов	Температура ванны, °С					
	20	30	40	50	60	70
A	-	1346,0	1340,0	1332,2	1326,5	1316,6
B	1169,7	1164,5	1159,6	1153,8	1148,8	-

Работа 7.3. Анализ ацеталирующего раствора

Ацеталирующий раствор содержит формальдегид, серную кислоту и сульфат натрия.

Реактивы: гидроокись натрия 0,1М, 2М; раствор йода 0,1М, соляная кислота 2М, Na₂S₂O₃ 0,1М

Приборы: ареометр, мерная колба 500, коническая колба 250 мл, пипетка 5, 25 мл, тигель, муфельная печь.

Приготовление ацеталирующего раствора

Для приготовления ацеталирующего раствора необходимо 52 мл серной кислоты (плотность 1,83 г/см³) растворить в 200 мл дистиллированной воды, осторожно вливая ее в колбу с водой. После полного растворения кислоты и остывания раствора добавить в него 190 г сульфата натрия и перемешать до полного растворения. Непосредственно перед проведением анализа в полученный раствор добавить 21 мл формальдегида и довести объем исследуемого раствора до 500 мл в мерной колбе.

Ход определения

Плотность раствора определяют с помощью ареометра при 20°C (точность определения 0,001 г/см³).

В мерный цилиндр емкостью 250 мл помещают исследуемый раствор, объем раствора необходимо выбрать таким образом, чтобы ампула ареометра свободно поместилась в растворе, не опускаясь при этом на его дно. Когда ампула займет устойчивое положение в цилиндре, записать показания на шкале ареометра по нижнему мениску жидкости.

Содержание серной кислоты определяют титрованием. Для этого в мерную колбу 500 мл пипеткой вносят 25 мл анализируемого раствора, доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В коническую колбу 250 мл отбирают пипеткой 25 мл разбавленного раствора, прибавляют 20 мл дистиллированной воды и титруют 0,1М раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым. Содержание кислоты (А) в процентах рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{V_{NaOH} \cdot 0,0049 \cdot K}{25 \cdot \rho} 100 ,$$

где V_{NaOH} - объем 0,1М раствора NaOH, израсходованного на титрование пробы; мл;

К-поправочный коэффициент 0,1М раствора NaOH;

ρ – плотность раствора, г/см³ ;

0,0049 – количество серной кислоты, соответствующее 1 см³ 0,1М раствора NaOH, г.

Содержание сульфата натрия определяют по сухому остатку. Для этого в прокаленный и доведенный до постоянной массы тигель пипеткой вносят 5 мл анализируемого раствора. Содержимое тигля осторожно выпаривают досуха и прокаливают в муфельной печи при 700°C до постоянной массы.

Содержание сульфата натрия в процентах рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{(g_1 - g)}{5 \cdot \rho} 100 ,$$

где g_1 – масса прокаленного тигля с осадком, г;

g – масса прокаленного тигля, г;

ρ - плотность раствора, г/см³.

Определение формальдегида основано на окислении формальдегида йодом.

В коническую колбу с притертой пробкой вносят 5 мл разбавленного

раствора и добавляют 0,1М раствор NaOH в количестве, необходимом для нейтрализации серной кислоты, находящейся в пробе. Содержание серной кислоты в растворе установлено выше. К нейтрализованной пробе пипеткой прибавляют 25 мл 0,1М раствора йода; 4 мл 2М раствора NaOH, осторожно взбалтывают и смесь выдерживают в течение 10 мин. Затем прибавляют 4,5 мл 2М раствора соляной кислоты и титруют пробу 0,1М раствором $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$, добавляя в конце титрования 8-10 капель 0,5%-го раствора крахмала. Параллельно проводят «холостой» опыт.

Содержание формальдегида (А) в растворе рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0015}{25\rho} 100 \quad \%,$$

где V_1 – объем 0,1М раствора $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование «холостой» пробы, мл;

V_2 – объем 0,1М раствора $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;

K – поправочный коэффициент 0,1М раствора $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$

ρ – плотность раствора, г/см³;

0,0015 – количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1М раствора йода, г.

Работа 8. ФОРМОВАНИЕ И ОРИЕНТАЦИОННОЕ ВЫТЯГИВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НИТЕЙ НА ЛАБОРАТОРНЫХ СТЕНДАХ СФПВ-1 И ОСВ-1

Все полимеры, используемые для формования волокон являются твердыми веществами. Для получения волокна их необходимо перевести в вязкотекучее состояние, т.е. растворить или расплавить. Плавление наиболее легкий способ перевода полимера в это состояние. Расплавы полимеров могут быть получены и в процессе синтеза, когда реакция проводится выше температуры его плавления.

Плавление полимера осуществляется при нагревании на несколько десятков градусов выше температуры его плавления.

В зависимости от реологических свойств расплава полимера применяют различные плавильные устройства, наиболее распространенным является экструдер. Экструдер расположен непосредственно на формовочной машине. Экструдер представляет собой цилиндр с помещенным внутри его шнеком, при отношении длины шнека к его диаметру 20-30. Гранулы полимера, двигаясь по каналу, постепенно расплавляются. Температура в экструдере создается электрообогревом, причем часть тепла генерируется за счет превращения механической энергии. Большая длина шнека позволяет обогревать его зонально и регулировать продолжительность пребывания расплава при высоких температурах. Производительность экструдера зависит от частоты

вращения шнека, его диаметра и глубины нарезки.

Процесс получения волокон и нитей из расплава полимера называется формованием. При продавливании расплава через отверстия фильеры образуются тонкие струйки, которые при застывании превращаются в элементарные нити. Формованием из расплавов вырабатывается более 60% от общего производства химических волокон. Этим методом получают полиэфирные, полиамидные и полипропиленовые нити и волокна.

Большинство химических волокон после формования непригодно для дальнейшей эксплуатации. Поэтому после формования для придания необходимого комплекса свойств их подвергают ряду дополнительных операций (вытягивание, термофиксация, отделка, текстильная подготовка и т.д.).

Ориентационное вытягивание является обязательной операцией для большинства видов нитей и волокон. Эта операция проводится с целью упрочнения нитей, т.е. улучшения их физико-механических показателей. В процессе вытягивания происходит перестройка структуры элементарных нитей, выражающаяся в увеличении степени ориентации и изменении надмолекулярной структуры (рост степени кристалличности и размеров кристаллитов, разрушение части имеющихся и образование новых надмолекулярных структур и т.д.).

Ориентационное вытягивание проводится, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, т.е. при температуре выше температуры стеклования (T_c), но ниже температуры текучести (T_T).

В производстве химических волокон существует большое разнообразие схем для ориентационного вытягивания. Волокно может быть вытянуто непосредственно на формовочной машине при совмещенном формовании-вытягивании или на специальных вытяжных машинах. Вытягивание комплексных нитей проводится между вытяжными дисками, парными цилиндрами или между питающими приспособлениями и дисками. Жгут вытягивают между многовальцовыми системами (семивальцами).

В случае проведения процесса вытягивания при повышенной температуре между вытяжными устройствами устанавливают нагревательные элементы – пальцы, утюги, термокамеры.

Процесс вытягивания проводится в одну, две а иногда даже в три ступени. На второй ступени происходит наиболее полное завершение ориентации структуры и перестройки вдоль оси волокна.

Комплексные нити, полученные формованием из расплава, чаще всего вытягивают на крутильно-вытяжных машинах с одновременной подкруткой; жгуты – на поточных линиях.

Ход работы

В ходе выполнения лабораторной работы необходимо ознакомиться с устройством и комплектацией лабораторных стандов СФПВ-1 (формовочная машина) и ОСВ-1 (станд для ориентационного вытягивания), с принципами их

работы и составить технологическую блок-схему формования и ориентационного вытягивания нити с указанием всех параметров (ассортимент нитей задается преподавателем).

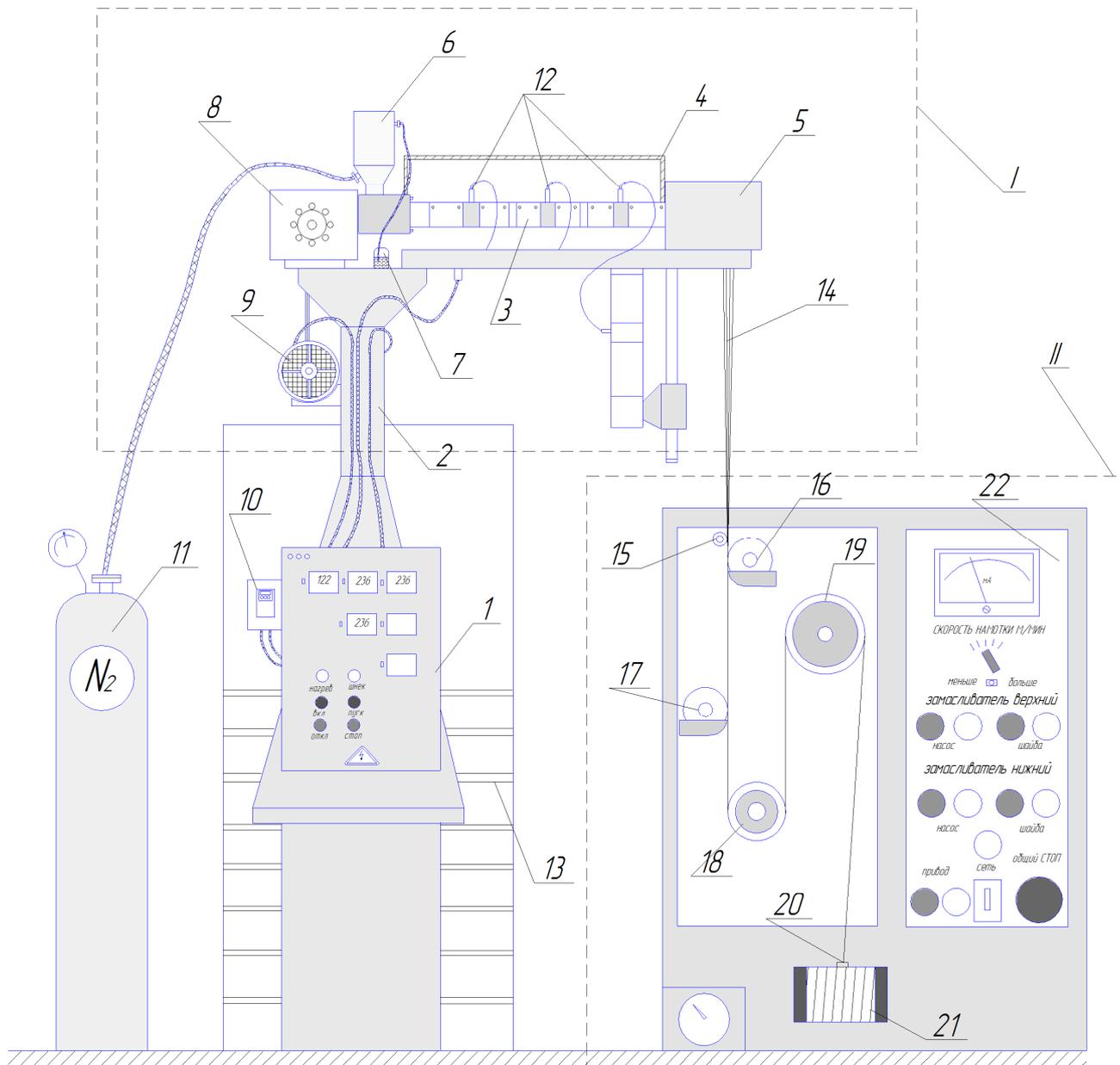


Рис.5. Формовочная машина:

1-пульт управления формовочной части; 2-штанга; 3-экструдер; 4-защитный(изоляционный) кожух; 5-фильтрный комплект; 6-бункер для загрузки гранулята; 7-гидрозатвор; 8-редуктор; 9-электродвигатель; 10-регулятор вращения. Электродвигателя; 11-баллон с азотом; 12-термопары; 13-площадка для обслуживания; 14-струйки полимера; 15-направляющее устройство; 16-верхняя замасливающая шайба; 17-нижняя замасливающая шайба; 18-нижний формовочный диск; 19-верхний формовочный диск; 20-нитераскладчик и фрикционный. цилиндр. 21-приемное устройство (бобина); 22-пульт управления намоточной части.

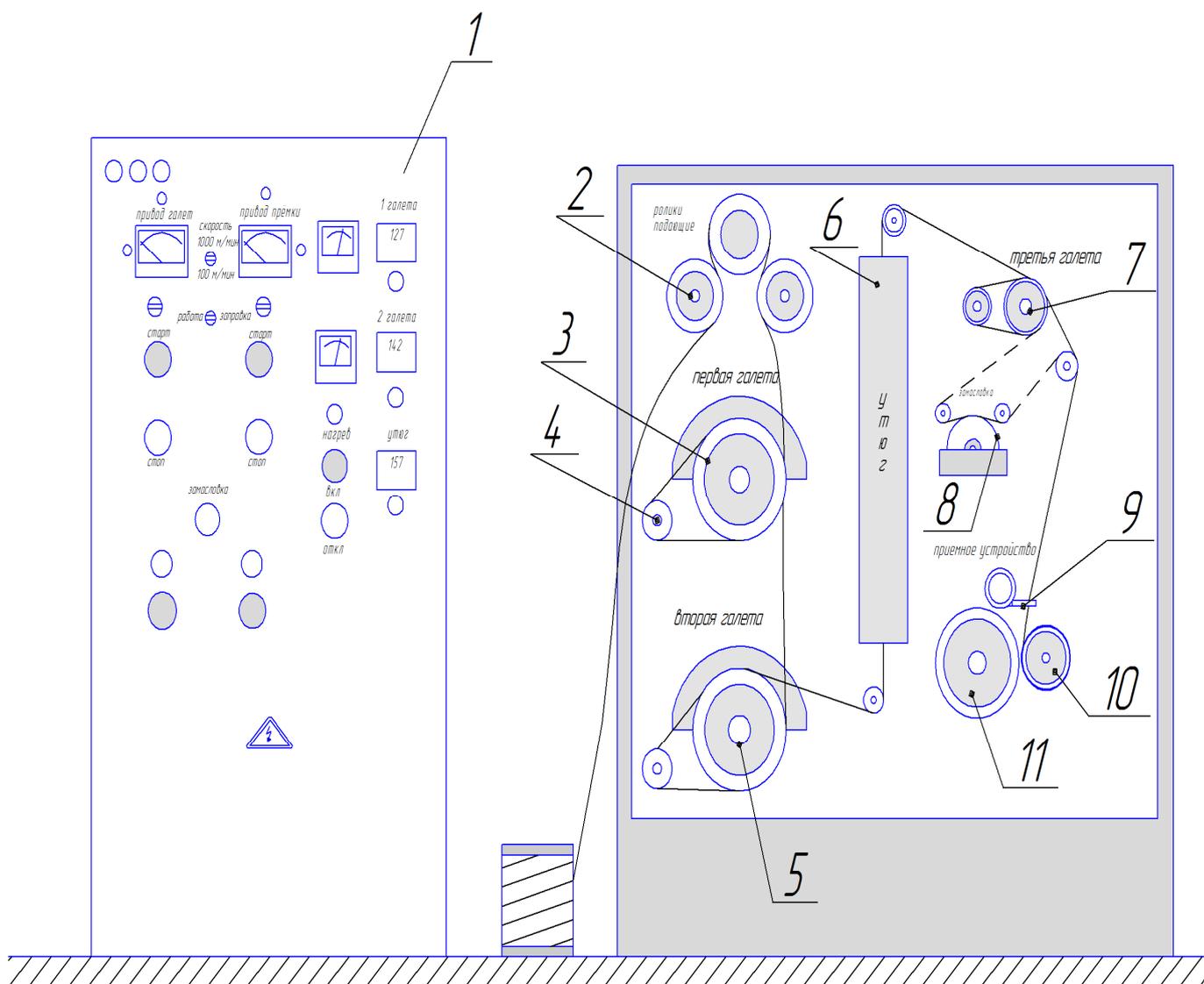


Рис.6. Вытяжной стенд:

1-пульт управления вытяжной машины; 2-заправочные ролики; 3-первая вытяжная галета; 4-свободно вращающийся ролик; 5-вторая вытяжная галета; 6-термоэлектропластификатор(утюг); 7-третья вытяжная галета; 8-замазливающая шайба; 9-нитераскладчик;10-заправочный патрон; 11-фрикционный цилиндр

Оглавление

1. Введение	3
2. Правила техники безопасности при выполнении лабораторных работ по курсу «Химия и технология химических волокон».	4
3. Работа 1. Анализ качества капролактама.	5
4. Работа 2. Синтез поликапроамида гидролитической полимеризацией капролактама	9
5. Работа 3. Исследование свойств поликапроамида.	14
6. Работа 4. Анализ качества диметилтерефталата (ДМТ) и этиленгликоля (ЭГ).	17
7. Работа 5. Синтез и анализ полиэтилентерефталата из ДМТ и ЭГ и его анализ.	22
8. Работа 6. Анализ качественных показателей продуктов формования ПАН волокон.	26
9. Работа 7. Анализ качественных показателей формования ПВХ волокон.	35
10. Работа 8. Формование и ориентационное вытягивание синтетических нитей на лабораторных стендах СФПВ-1 и ОСВ-1.	39
11. Список литературы	44

Список литературы

1. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирования: учеб. пособие для химико-технологических факультетов высших учебных заведений/ под ред. Т.В.Дружининой – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006. -472с.
2. Кудрявцев, Г.И. Полиамидные волокна/ Г.И. Кудрявцев, И.П. Носов, А.В. Волохина.-М: Химия, 1978.-260с.
3. Петухов, Б.В. Полиэфирные волокна/ Б.В. Петухов.-М.: Химия, 1976.-271с.
4. Зазулина, З.А.. Основы технологии химических волокон/ З.А. Зазулина, Т.В. Дружинина, А.А. Конкин. -М.: Химия,1985, -303с.
5. Аналитический контроль производства синтетических волокон: справочное пособие/ под ред.А.С. Чеголи, Н. М. Кваша.-М.: Химия, 1982.-256с.
7. Контроль производства химических волокон: справочное пособие /под ред. А.Б. Пакшвера, А.А. Конкина.-М.: Химия, 1967.-607с.