

聚己內酰胺在 85% 甲酸中的特性粘數分子量關係

張德猷 樂慧娟 李卓美* 阮梅娜** 錢人元

(中國科學院化學研究所)

用粘度法測定聚酰胺的分子量,主要關鍵在於選擇合適的溶劑。作者等曾介紹聚己內酰胺在 40% 硫酸中的特性粘數—分子量關係^[1],但是在實際的應用中發現聚己內酰胺在稀硫酸中的降解速度,隨硫酸的來源而異,有些情況下降解比較快,不能得到滿意的結果,可能是由於酸中所含雜質的催化作用所致,因此對經常測定用的溶劑還須另作選擇。

間甲酚常用作聚酰胺粘度測定的溶劑,但是純的間甲酚目前不易獲得,用混合甲酚時各異構體成分對聚酰胺溶液粘度的影響亦不清楚,且甲酚中微量水的存在對聚己內酰胺溶液的粘度行為有顯著的影響^[2],因此 Rybníkář 建議須將水含量調節至 0.1% 時測定。

對聚酰胺比較好的溶劑是甲酸,室溫時在甲酸中降解極慢^[3]。Taylor^[4]曾訂定耐綸-66 未分級試樣在 90% 甲酸中的特性粘數—分子量關係,但是 90% 甲酸國內無供應,且有人認為在此濃度下已略有高聚電解質的行為^[5]。Bennewitz^[6]曾訂定聚己內酰胺未分級試樣在 85% 甲酸中的特性粘數—分子量關係,且證明聚己內酰胺在此溶劑中室溫時並無顯著降解,在 20° 時可經 30 小時,在 50° 可經 4 小時 η_r 僅下降 0.2%。但甲酸濃度對 η_r 的影響較大,必須控制到 $\pm 0.5\%$ 。

鑒於 Bennewitz 所用試樣未經分級,特性粘數值均用 Baker—Phillipoff 公式 $\eta_r = \left(1 + \frac{[\eta]c}{n}\right)^n$ 取 $n=1.5$ 計算,分子量係從間甲酚溶液粘度取 $n=3$ 計算所得 $[\eta]$,按 Loepelmann 的 $[\eta] = 3.53 \times 10^{-2} M^{0.822}$ 計算得來,因此作者等對聚己內酰胺在 85% 甲酸中的粘度行為重作了研究,證實了試樣在甲酸中的穩定性且甲酸中如存在乙酸祇要總的酸含量控制到 $\pm 0.2\%$,對所得聚己內酰胺的特性粘數值並無影響,所以 85% 甲酸可以作為聚酰胺粘均分子量經常測定用的合適溶劑。從四個分級試樣 ($M = 8 - 18 \times 10^3$) 用電導法羧基滴定測定 $\bar{M}_n$, 得到 25° 時聚己內酰胺在 85% 甲酸中的特性粘數分子量方程式

$$[\eta] = 7.62 \times 10^{-2} M^{0.70}.$$

實驗部分

試樣*:** 將純粹己內酰胺加水作為催化劑在玻璃封管內於氮氣保護下加熱至 250° 進行聚合,再在常壓下加熱繼續聚合,得到白色塊狀聚合物。

將聚合物溶於 85% 甲酸,使成 2% 溶液,用水做沉澱劑在 $25 \pm 0.05^\circ$ 恆溫水槽中進行沉澱分級。取其中四個級分**** I $\left(P \frac{1}{10}, \frac{3}{4}\right)$; II $\left(P \frac{8}{10}, \frac{1}{3}\right)$; III $\left(P \frac{6}{10}, \frac{3}{3}\right)$; IV $\left(P \frac{9}{10}, \frac{2}{2}\right)$ 分別用粘度法與端基滴定法測定它們的特性粘數和平均分子量。

* 中山大學化學系。

** 中國科學院應用化學研究所。

*** 試樣係由本所王有槐同志供給。

**** 級分的標記見文獻[8], 126 頁。

85% (重量%)甲酸的配製與標定: 85% 甲酸是由 86—88% 的甲酸加一定量的蒸餾水稀釋而成。它們的濃度是用標準 KOH 溶液標定。先在一個具有磨口玻璃塞的 100 毫升錐形燒瓶中放入約 15 毫升的蒸餾水。用移液管吸取 1—1.5 毫升的甲酸於瓶中並稱出其重量,再加入 50 毫升的蒸餾水。蓋緊瓶塞,將液體略加搖盪,使均勻。用酚酞為指示劑以 0.5N 的標準 KOH 溶液滴定其酸量^[7],以 % HCOOH 計算。

粘度和分子量測定: 將聚合物溶於 85% 甲酸(濃度約 0.01 克/毫升),用 Ubbelohde 氣承懸液柱式稀釋粘度計在 $25 \pm 0.01^\circ$ 的恆溫水槽中測定其 η_r ^[8]。粘度數據經動能改正。

分子量測定用端基滴定法,稱取聚合物 0.15—0.30 克於 50 毫升的燒杯中,加入 30 毫升苯甲醇,加熱至 150° 左右使聚合物完全溶解。待溶液冷至 60° 以下,加入 10 毫升的甲醇—水(2:1)溶液稀釋。冷至室溫,用 0.02N 的標準 KOH 的甲醇—水(2:1)溶液滴定羧基,電導法指示滴定終點^[9]。

試樣在溶液中的降解: 聚己內酰胺試樣在 40% 硫酸(北京試劑廠)和 85% 甲酸(協心)中 25° 時溶液粘度隨時間的改變如表 1:

表 1.

時間,小時*	0	1	3	7	22
40% 硫酸	$\eta_r = 1.427$	1.425	1.419	1.411	1.383
85% 甲酸	$\eta_r = 1.906$	1.905	1.905	1.905	1.903

* 不包括溶解試樣的時間。

實驗結果說明在 40% 硫酸中經 22 小時 η_r 下降約 3%,而在 85% 甲酸中下降不到 0.2%,在一般粘度測定所需時間內可以認為是沒有降解的。

甲酸濃度的影響: 以同一試樣在 85.8% 和 84.6% 甲酸中的粘度測定數據如表 2:

表 2.

甲酸濃度	溶液的起始濃度 c	η_r					[η]
		c	$\frac{2}{3}c$	$\frac{1}{2}c$	$\frac{1}{3}c$	$\frac{1}{4}c$	
86.8%	7.042×10^{-3} 克/毫升	1.676	1.441	1.325	1.210	1.157	86.2
85.8%	6.840×10^{-3}	1.628	1.405	1.300	1.197	1.143	83.0
84.6%	6.784×10^{-3}	1.584	1.376	1.279	1.181	1.133	77.4

可知甲酸濃度對 [η] 值的影響極大,必須精確控制甲酸的濃度到 $\pm 0.2\%$ 以內。

甲酸中乙酸含量的影響: 由於商品甲酸中往往含有少量乙酸,必須明瞭乙酸的存在對測定的 [η] 值的影響,以上節中所用試樣溶於加有乙酸約 0.5% 的甲酸中測定的結果如表 3:

由此可知在 86.8% 甲酸中加入約 0.5% 乙酸後, [η] 值增大,而以總酸量計算的 86.9% 甲酸雖內含約 0.5% 乙酸,所得 [η] 值仍與從不含乙酸的 86.8% 甲酸中測得的相差不大,在實驗精確度要求的範圍以內。因此作者等認為祇需控制總的酸含量,甲酸中所含少量乙酸對測定結果的影響可以忽略。

表 3.

甲酸濃度(從滴定總酸量計算)	[η]
86.8%	86.2
86.9%(內含乙酸約 0.5%)	85.6
87.2%(內含乙酸約 0.5%)	88.2

特性粘數分子量方程式: 四個分級試樣用電導滴定測定的羧基的 $\bar{M}_n$,並在 85% 甲酸中測定粘度所得結果(圖 1)如表 4:

表 4.

級 分	$M \times 10^{-4}$	$[\eta]$	k'	β
I	1.77	71.5	0.25	0.22
II	1.23	57.0	0.16	0.27
III	0.94	45.0	0.13	0.27
IV	0.81	41.5	0.22	0.24

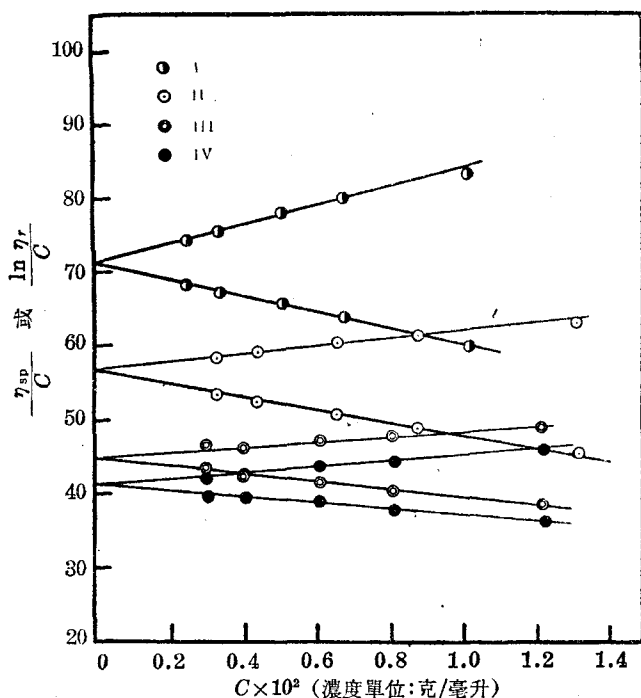
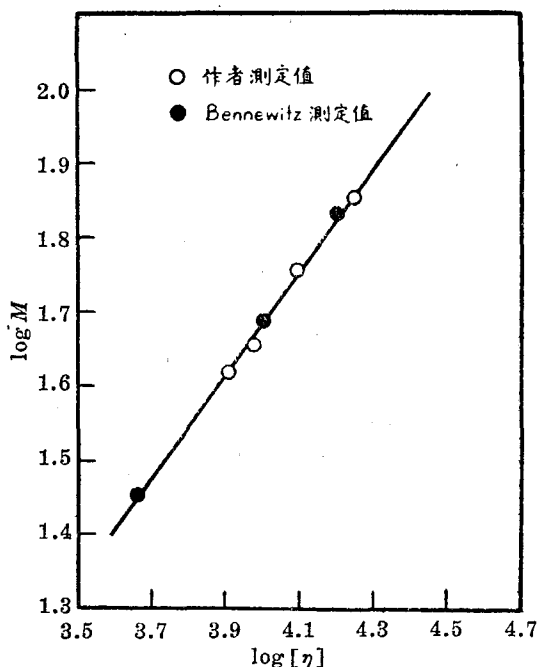


圖 1. 聚己內酰胺在 85% 甲酸溶液中的粘度

從 $\log [\eta] - \log M$ 作圖 (圖 2) 得到

$$[\eta] = 7.62 \times 10^{-2} M^{0.70}$$

與 Bennewitz 的結果相符。從粘度數據的 β 值來看, 如用一個濃度的溶液粘度根據 Baker—Phillipoff 公式計算 $[\eta]$, 應取 $n = 2$ 比較合適。

圖 2. 聚己酰胺在 85% 甲酸中的 $\log [\eta] - \log M$ 圖

參 考 文 獻

- [1] 錢人元、施良和、史觀一, 化學學報, **21**, 50 (1955).
- [2] F. Rybníkář, Int. Symp. Macromol. Chem. Prague 1957.
- [3] 金丸競、小山文也, 工化 (日本) **46**, 1273 (1943).
- [4] G. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 635 (1947).
- [5] A. M. Liquori and A. Mele, J. Polymer Sci., **13**, 589 (1954); Gazz. chim. ital. **83**, 941 (1953); Pk XHM **1955**, 11434.
- [6] R. Bennewitz, Faserforsch. u. Textiltech., **5**, 155 (1954).
- [7] Reagent Chemicals (1955), A.C.S Specifications, page 176.
- [8] 錢人元等, “高聚物的分子量測定”, 科學出版社, 1958.
- [9] 王有槐、陳康、張德齋、楊涵美、錢人元、王葆仁, 化學學報, **22**, 305 (1956).