

研究簡報

聚酰胺的微量端基滴定*

阮梅娜 穆葦露 程鏗時

(中国科学院应用化学研究所)

聚酰胺的数均分子量可用酸碱滴定的方法分析試样所含羧基和氨基的数量来计算^[1]。由于端基的相对数量很少，現有的分析方法每次需用試样几克，最少的也要0.1克^[2]，不能适应許多实际工作的要求。本工作試用微量分析技术作聚酰胺的端基滴定，每次分析仅需試样10—20毫克。

如每一分子鏈有一个可供容量分析的端基时，試样的数均分子量

$$\bar{M}_n = w/NV,$$

式中 w 为試样重量(以毫克計)， N 为标准試剂的当量浓度， V 为所用标准試剂的体积(以毫升計)。显然，减少試样的用量， NV 亦需相应降低。标准試剂浓度的降低有一定的限度，如試剂的浓度为 $0.02N$ ，当試样的重量为10毫克，分子量为 10^3-10^4 时，試剂的用量仅为 $5 \times 10^{-1}-5 \times 10^{-2}$ 毫升。因此，为使分析結果具有一定的精确度，一个重要的技术关键是小体积的准确量度。本工作以国产材料自制了注射器-測微計式超微滴定管，可量至 3×10^{-4} 毫升。使用这种滴定管，用三种不同的标准酸对滴定試剂 KOH 的浓度作多次标定，所得結果如表1。用不同的标准酸，不同的終点指示方法，标定的浓度都很接近，說明本工作所用微量酸碱滴定設備可以給出可靠結果。

表1 微量方法标定氢氧化钾溶液浓度的結果

标准酸	酸的取用量 毫克	KOH 溶液体 积, 毫升	指 示 剂 法				电 导 法		
			指 示 剂	n	$N \cdot 10^4$	$s \cdot 10^4$	n	$N \cdot 10^4$	$s \cdot 10^4$
碘酸鉷钾	5	0.6—0.7	α -萘酚酞	8	178.5	1.4	6	180.0	1.3
			甲基红	10	180.1	1.2			
邻苯二甲 酸鉷钾	1—4	0.25—1.0	α -萘酚酞	39	180.4	1.7	2	179.0	2.2
			酚 酞	17	180.6	2.0			
己 二 酸	1—1.5	0.6—1.2	α -萘酚酞	10	176.6	1.1	2	179.0	0
			酚 酞	10	174.1	1.7			

n ——測定次数， N —— KOH 当量浓度， s ——标准偏差。

聚酰胺在中性溶剂如苯甲醇中仅能在高温下溶解。苯甲醇极易氧化成酸，用真空蒸餾的方法不能得到绝对中性的溶剂，在高温溶解試样时又有更多的酸生成。因此尽管分析时作溶剂空白改正，但是空白的量和变化都很大，严重影响了分析結果的精确度。本工

* 1964年10月27日收到。

作对如何制备中性苯甲醇和溶解试样时怎样减少酸的生成量的问题作了一些探索。

制备中性苯甲醇的一个满意方法是利用色层吸附柱。氮氛下减压蒸馏得到的苯甲醇流经填有各种吸附剂的色层柱后酸度的变化如表 2。酸度用上述滴定管和 0.02N KOH 甲醇-水(2:1)溶液以 α -萘酚酞作指示剂在室温时滴定而得。以活性炭, 硅胶和离子交换树脂 (Zerolite F) 作吸附剂时, 酸度反而显著增加。用活性 Al_2O_3 , 无水 NaHCO_3 , CaO 等弱碱性物质作吸附剂均可使苯甲醇酸度降低, 其中尤以 CaO 的效率为最高, 但所得苯甲醇呈混浊, 含有固体颗粒不能直接应用。在同一吸附柱中, 逐段填充上述三种碱性物作吸附剂(自下而上的顺序为 NaHCO_3 , CaO , Al_2O_3), 经吸附处理后的苯甲醇呈中性, 测定酸度时消耗的碱溶液量相当于水和中性甲醇用碱性指示剂以稀碱溶液滴定时的滴漏误差。这样得到的苯甲醇还不含水和固体可溶性杂质,

可以直接应用, 保存在密闭的棕色瓶中置于暗处, 在室温下几十天后酸度无变化。

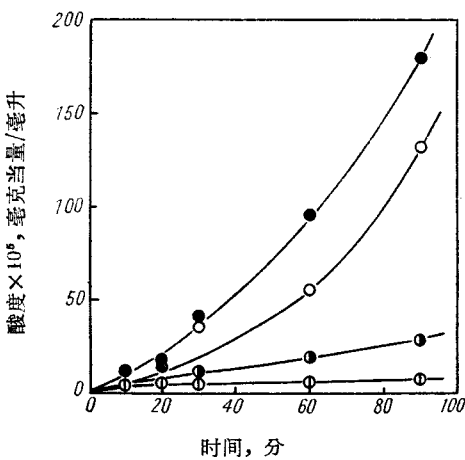


图 1 苯甲醇在 170° 时酸度的变化
 ● 空气下, 见光; ○ 氮氛下, 见光;
 ○ 空气下, 避光; ○ 氮氛下, 避光。

表 2 苯甲醇经吸附处理后酸度的变化

吸 附 剂	毫克当量酸/毫升, $\times 10^5$
未经吸附处理的苯甲醇	42
活性炭	148
硅胶	77
离子交换树脂 (Zerolite F)	63
活性 Al_2O_3	29
无水 NaHCO_3	18
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaHCO}_3$	17
CaO	1
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{NaHCO}_3$	0.4

苯甲醇经高温处理, 酸度则迅速增大。本工作测定了苯甲醇在不同外界条件下 170° 时酸的生成速率, 所得结果如图 1。从图可以明显看出, 促使苯甲醇氧化成酸的因素除了空气中的氧外, 光的影响也很显著。这一实验结果指示, 当在高温下用苯甲醇溶解聚酰胺和作滴定时, 必须严格避免氧和光的作用。

聚酰胺的端基分析, 参照 Waltz-Taylor^[3] 和王有槐等^[2] 的方法, 以苯甲醇为溶剂, 先后用 KOH 和 HCl 对同一试样滴定羧基和氨基, 滴定时以指示剂指示终点, 但试样的用量降至 10—20 毫克, 实验设备和操作条件亦作相应变更。以 66 盐和 610 盐作标准试样, 用微量方法所作多次重覆测定的结果如表 3, 实验的平均值与理论值很符合, 单独测量的准

表 3 66 盐和 610 盐标准试样的分析结果

试样用量: 1—3 毫克, 苯甲醇用量: 1 毫升

试 样	端基, 毫克当量/毫克, $\times 10^8$ ($n, s \cdot 10^8$)			分 子 量, $\bar{M} \pm s\bar{M}$		
	羧 基	氨 基	理 论	从 羧 基	从 氨 基	理 论
66 盐	7.65(30, 0.27)	7.61(18, 0.28)	7.60	261.4 \pm 3.4	262.8 \pm 4.8	262.4
610 盐	6.20(8, 0.08)	6.38(8, 0.18)	6.28	322.6 \pm 3.5	313.5 \pm 7.3	318.5

n ——分析次数, s ——标准偏差, $s\bar{M}$ ——平均值的标准偏差, t ——Student “ t ” 因子, 95%置信度。

准确度在 5% 以内。对三种未分级的聚酰胺试样 (聚酰胺-6, -66 和 -610) 用微量方法多次分析端基和假定每一分子链含有一个羧基和一个氨基而计算得到的数均分子量列于表 4。该三试样在间甲酚、93% 硫酸和 85% 甲酸中的特性粘数也同时作了测量, 计算得

表 4 三种未分级聚酰胺试样用微量端基滴定方法所得数均分子量

试 样	[η], (毫升/克, 25°)			$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$		$(\langle \bar{M}_n \rangle \pm t \cdot s_{\text{平均}}) \times 10^{-4}$		
	间甲酚	93%硫酸	85%甲酸	间甲酚	85%甲酸	从羧基	从氨基	分析次数
聚酰胺 66	109	97	80	1.47 ^a	1.88 ^b	1.30 \pm .07	3.13 \pm .70	11
聚酰胺 6	94	85	67	0.94 ^c	1.61 ^d	1.24 \pm .02	1.33 \pm .08	7
聚酰胺 610	84	70	54	0.90 ^e	—	0.83 \pm .04	1.55 \pm .22	3

粘均分子量分别按下式计算:

$$a. [\eta] = 0.74 \times 10^{-2} M^{0.61}; \quad b. [\eta] = 6.7 \times 10^{-2} M^{0.72[5]}; \quad c. [\eta] = 31.5 \times 10^{-2} M^{0.628[6]};$$

$$d. [\eta] = 7.62 \times 10^{-2} M^{0.70[7]}; \quad e. [\eta] = 1.35 \times 10^{-2} M^{0.98[8]}.$$

到的粘均分子量列在表 4, 可以看到端基分析的结果和粘度的结果是相近的。值得注意的是, 聚酰胺-66 和-610 从氨基计算的分子量均大于从羧基计算的分子量, 而且分析结果的置信限也较大, 这恐怕与该两试样分别是商品和中間生产产品, 制备时均加有一定量的单元酸作分子量稳定剂和部分氨基已被堵塞等有关。

实 驗 部 分

试剂、溶剂和试样

滴定用标准试剂和指示剂按王有槐等^[2]的推荐。0.02N 氢氧化钾甲醇-水(2:1)溶液由特纯氢氧化钾颗粒先溶于少量无水甲醇中, 待碳酸盐沉出后取上部清晰液稀释而得。0.02N 盐酸溶液由称取恆沸盐酸用甲醇-水稀释配制。标准溶液贮存在聚乙烯试剂瓶中, 用聚乙烯管导出, 由管口被吸入滴定管, 并用碱石灰保护以防与 CO₂ 作用。滴定用指示剂为 0.1% 酚酞-百里香兰(6:1)和 0.1% 溴酚兰的 60% 乙醇溶液。

苯甲醇先在氮气氛下减压蒸馏, 然后用吸附法除去酸性杂质, 吸附装置如图 2, 装置由棕色玻璃制成或置于暗处。

标准试样 66 盐和 610 盐在甲醇中重结晶三次, 80° 时真空干燥至恆重后使用。聚酰胺 66 试样是商品丝织物, 聚酰胺 610 是中間生产产物经过一次沉淀, 聚酰胺 6 是实验室制备的以氨基己酸引发聚合的聚己内酰胺。该三试样均经热水抽提, 真空干燥后备用。

超微滴定管

自制的超微滴定管如图 3, 由一支医用注射器(1 或 2 毫升, 上海注射器厂出品)和一个测微计配以铝制支架而制成。注射器前端用一段聚乙烯管与一根弯成直角的毛细管相连接, 毛细管下端拉尖, 使用时将尖端浸入待滴定液体中。注射器内管后部套入一根弹力合适的弹簧, 两端并配以用聚乙烯瓶盖改制的衬垫, 以便吸液时注射器内管可随测微计旋杆的转动而后移。

注射器须预先选择, 它的内管在整个长度内各个方向的外径(用测微计测量)要恆定,

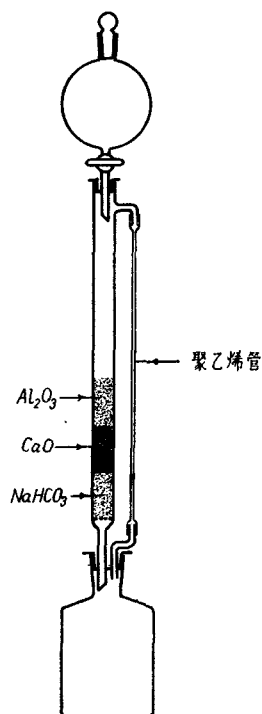


图2 苯甲醇的色层纯化装置

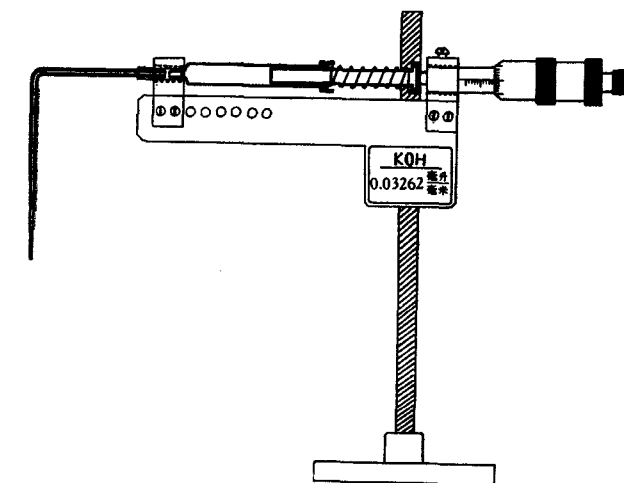


图3 超微滴定管

差异不应超过 0.01 毫米。装好的滴定管使用前须先经标定。注射器在一定温度下吸入水后再注入容积为 1 毫升的微称量瓶中立刻准确称量,同时记下测微计的读数差(单位为毫米),从该温度下水的密度即可求得滴定管的体积换算因子。例如本工作所用滴定管之一,注射器容积为 1 毫升,体积换算因子为 0.03262 ± 0.00005 毫升/毫米。

试样的端基滴定

称取经真空干燥的聚酰胺试样 10—20 毫克于一直径为 15 毫米的滴定杯中。滴定杯外有磨口可塞入高温蒸气浴。蒸气浴附有两只滴定杯,另一只作溶剂空白滴定用。在两个滴定杯里分别加入 4 毫升中性苯甲醇,杯口盖上钻有两个孔的玻璃盖,一个孔用以放入滴定管,另一孔中则插进另一毛细管以导入除去了氧和二氧化碳的氮气。氮气泡的不断导入,除防止苯甲醇的氧化和避免与二氧化碳接触外,还起搅拌的作用。通入氮气后,高温蒸气浴在避免光的直接照射下开始加热,聚酰胺 610, 6 和 66 分别在 120° , 150° 和 170° 时溶解。待试样全部溶解(约需 5—20 分钟视试样颗粒大小而定)后,停止加热,当溶液温度降低一些,聚酰胺 610 和 6 降至 110° , 聚酰胺 66 至 145° 时,立刻开始滴定。滴定时先以酚酞-百里香兰(6:1)为指示剂用 0.02 N KOH 滴定羧基,然后再加入溴酚兰指示剂用 0.02 N HCl 滴定氨基。

致谢: 特性粘度是章婉君同志测定的,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 参阅钱人元等“高聚物的分子量测定”, 科学出版社, 1958, 页 48; P. W. Allen, "Techniques of Polymer Characterization", Butterworth, London, 1959, p. 207; С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, "Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений" Изд. АН СССР, Москва, 1963, стр. 255.
- [2] 王有槐、陈康、张德馥、杨涵美、钱人元、王葆仁, 化学学报 **22**, 308(1956).
- [3] J. E. Waltz, G. B. Taylor, Anal. Chem. **19**, 448 (1947).

- [4] B. B. Коршак, С. Р. Рафииков, ДАН СССР **48**, 36 (1945).
[5] A. M. Liquori, A. Mele, Gazz. chim. Ital. **83**, 941 (1953).
[6] W. Griehl, Faserforsch. Textiltech. **6**, 260 (1955).
[7] 张德舜, 乐慧娟, 李卓美, 阮梅娜, 钱人元, 高分子通讯 **3**, 39 (1959).
[8] P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci. **A1**, 1147 (1963).

A MICRO-METHOD FOR THE END-GROUP TITRATION OF POLYAMIDES

YUAN MEI-NA, MU PI-LU AND CHENG YUNG-SHIH

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A micro-method for the molecular weight determination of polyamides by the end-group titration has been studied. A sample of 10—20 mg was dissolved in 4 ml of neutral benzyl alcohol at 120—170° and then titrated under bubbling of nitrogen with 0.02 N methanol-water solution of potassium hydroxide and hydrochloric acid, by using the syringe-micrometer type ultramicro burettes which read to $3 \cdot 10^{-4}$ ml. The indicators used were phenolphthaleinthymol blue (6:1) for carboxyl-group and bromophenol blue for amino-group. The anhydrous neutral benzyl alcohol may be prepared by the adsorption chromatographic method with Al_2O_3 -CaO- $NaHCO_3$ as adsorbents. The oxidation of benzyl alcohol to acids may be avoided in the absence of oxygen and light.