

研究简报

聚对苯二甲酸乙二酯的羧端基测定法的改进

朱 大 岡

(上海合成树脂研究所)

聚对苯二甲酸乙二酯的羧端基含量的变化与分子量、热稳定性、催化剂、聚合条件、干燥条件及大气中日光照射影响等,都有密切关系^[1-5]。其测定方法在器械分析方面有红外线分光光度法^[6],在化学分析方面有以苯甲醇为溶剂、酚红为指示剂^[7],或以苯胺为溶剂、酚酞为指示剂^[8]。由于化学法较为简便,故多采用之。但上述二化学法,皆需在高温溶解,往往因热裂解而产生新的羧基,这样就严重地影响了数据的准确性与精确度,不能得到聚酯在热裂解前的原来真实的羧端基含量。至所产生新的羧基多少,又受加热的温度、时间及速率、插入热浴的深度、溶解的搅拌速度、容器大小及骤冷速率等外界因素而变化,不易控制;且在高温溶解时,又往往因热裂解及氧化而使溶液由无色渐泛橙色^[9],影响滴定时终点。因此很需就下列几点寻求改进: 1. 找出一种新的在较低温度能溶而且不会引起热裂解或变色的溶剂; 2. 溶解后冷至室温不会析出样品而可进行常温滴定; 3. 探索适应的较清晰的指示剂。

实 验 部 分

文献所载聚对苯二甲酸乙二酯的热裂解须在 100℃ 以上^[1],因此首先在 100℃ 范围内比较了几种溶剂对聚合物的溶解情况,发现以苯酚-氯仿的溶解情况较好(表 1),而且对聚合物的热稳定性亦较稳定,即使在 100℃ 水浴中加热数小时,仍不变色。但因苯酚本身有酸性,故希用最少的苯酚比例而得到最有效的溶解速率,因此进一步做了苯酚-氯仿最适当比例的确定试验,结果以苯酚-氯仿 (2:3 V/V) 为最理想。若苯酚比例再少,

表 1 几种溶剂对聚对苯二甲酸乙二酯
的溶解速率

(溶解温度 100℃, 溶质重 0.10 克, 溶剂量 10 毫升)

溶 剂	需 时 分	溶液颜色
苯 胺	不溶	
苯甲醇	不溶	
二甲酚-氯仿 1:4 (V/V)	39	微 黄
邻甲酚-氯仿 1:4 (V/V)	15	微 微 黄
苯 酚-氯仿 1:4 (V/V)	5	无 色

表 2 不同比例的苯酚-氯仿对聚对苯
二甲酸乙二酯的溶解性能

(样品为 0.1 克, 所用溶剂为 10 毫升, 样品大
小约 1 毫米³)

苯酚:氯仿(V/V)	温 度 ℃	需溶时间, 分
2:8	75	125
3:7	75	40
4:6	75	30
5:5	75	26
6:4	75	23

则溶解速率显著下降; 而若苯酚比例再多, 则溶解速率并未显著增进(表 2)。再次, 以此比例, 观察其溶解聚合物的温度与所需时间关系, 从表 3 可见以 80°C 以上为宜, 一般 0.5 毫米³大小之聚合物, 约五分钟以内可溶, 且与其在较低温度溶解后所测羧基无异, 可见在 $80-100^{\circ}\text{C}$ 溶解时, 不致产生热裂解(表 3)。

寻找与此溶剂相适应的指示剂, 是此法成败的一个关键。Pohl 亦曾认为酚类溶剂的溶解性能较好, 但试以他认为较好的酚红指示剂, 简直无从观察终点^[7], 因此当时 Pohl 认为酚类溶剂虽好, 但相应的指示剂不易解决。我们试验了几乎近百种的各种单独和混合(包括不同比例的混合)指示剂, 最后发现四溴酚蓝较为理想, 终点变化由黄至蓝。以 0.02 N KOH 滴定而言, 在微量滴定管内虽一滴之差, 亦易辨别, 但需严格掌握。

试剂与仪器

苯酚(A. R.): 重蒸提纯。

氯仿(A. R.): 先与碳酸钠饱和溶液混和, 经分液后, 以无水硫酸钠干燥, 重馏之。

0.2% 四溴酚蓝指示剂: 称取 0.2 克四溴酚蓝(A. R.) 加 0.05 N NaOH 6 毫升, 以苯甲醇稀释至 100 毫升。

苯甲醇(A. R.): 重蒸提纯。

0.02 N KOH 醇溶液: 称取 1.32 ± 0.05 克的 KOH 小粒, 加水约 1 毫升, 移至 100 毫升容量瓶, 以 10 毫升甲醇洗移残液, 最后以苯甲醇稀释至 1000 毫升, 贮于棕色瓶内标定之。

磨口迴流器: 150 毫升之三角烧瓶, 上接磨口的六球迴流冷凝管(顶上再接干燥管, 内置烧碱石棉)。

操作步骤

参照表 4^[10], 称取试样 $0.2-0.8$ 克, 碎之, 放入 150 毫升的三角瓶中, 加苯酚-氯仿($2:3\text{ V/V}$)混合溶剂(预先以棕色瓶将此混合溶剂充分混合, 密封放暗处)。其加入量约每 0.1 克为 10 毫升。三角瓶上接以磨口的迴流冷凝器(顶接含烧碱石棉的干燥管), 通冷凝水后放于 $80-100^{\circ}\text{C}$, 至样品全溶, 冷至室温, 卸去冷凝器, 接于排空气的氮流装置(图 1), 并开始以磁电搅拌器

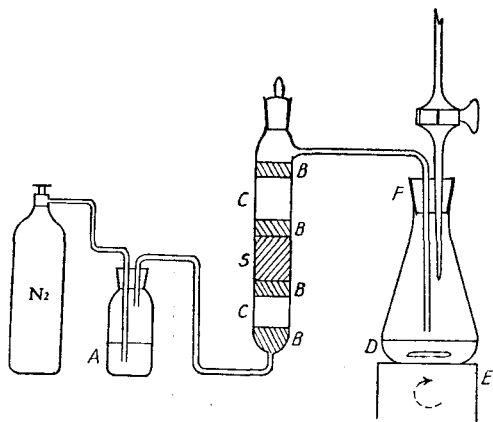


图 1 排气法的羧端基滴定装置

A. 硫酸 B. 玻璃毛及棉花 C. 无水氯化钙 D. 搅拌棒 E. 磁电搅拌器 F. 双孔橡胶所插入玻管稍大的橡皮塞 S. 烧碱石棉

表4 测定聚对苯二甲酸乙二酯羧端基采样参考表

羧端基含量, 克当量/10 ⁶ 克	样 品 称 量, 毫 克
50—90	200—400
30—50	400—600
20—30	600—800
15—20	800—1000

搅拌, 根据溶液多少, 滴加 0.2% 四溴酚蓝指示剂 (每 10 毫升溶液加一滴, 如溶液较多, 则用 0.5% 四溴酚蓝为宜)。溶液开始呈艳黄色, 以微量滴定管缓缓滴入 0.02 N KOH 醇溶液, 至蓝色开始出现, 即为终点。同时进行空白试验 (滴定时, 在瓶底衬以白纸, 旁放已被滴至终点的另一瓶溶液以作终点的参比)。

结 果 和 讨 论

在高温溶解过程中, 因加热温度、时间、容器大小、热浴插入深度及溶质与溶剂用量等不同而产生不同的新羧基, 很难掌握一致, 例如 Pohl 认为

$$\Delta(\text{COOH}) = K\Delta t_g$$

当加热温度为 203°C 时,

$$K = 0.88^{[7]}$$

但另一文献却认为:

$$K = 2.4^{[10]} \quad (\text{条件相同})$$

可见极易引起误差 (且据 Goodings 研究结果^[11]: 聚对苯二甲酸乙二酯热裂解时, 首先成为奶油色, 接着依次变为黄色、褐色及黑色, 因而易淆终点而影响精确度), 详见表 5。为了进一步探索本法的准确度, 由于没有已知羧端基含量的标准样品, 参照 Pohl 采取对硝基苯甲酸来进行测定, 误差为 $\pm 0.81\%$ (而文献所载端基分析误差在 $\pm 10\%$)^[12]。以低温溶解法与高温溶解法比较结果: (一)前者能真实测得羧端基含量而后者则偏高; (二)前者较后者误差小; (三)对样品的处理: 前者可溶小粒而后者只适于溶粉末; (四)后者需

表5 三种化学法测定聚对苯二甲酸乙二酯的羧端基结果的比较

	高 温 法				低 温 法	
	苯 甲 醇 溶 剂*		苯 胺 溶 剂**		苯酚-氯仿 (2:3 V/V) 溶剂***	
	测得端羧基 克当量/10 ⁶ 克	间 差	测得端羧基 克当量/10 ⁶ 克	间 差	测得端羧基 克当量/10 ⁶ 克	间 差
	58.61	+0.80	55.06	+1.41	44.98	+0.10
	60.86	+3.05	53.12	-0.53	44.82	-0.06
	56.52	-1.29	54.36	+0.71	44.90	+0.02
	55.26	-2.55	52.06	-1.59	44.80	-0.08
平均	57.81	± 1.92 ($\pm 3.32\%$)	53.65	± 1.06 ($\pm 1.99\%$)	44.88	± 0.065 ($\pm 0.15\%$)

注: * 溶解温度 205°C, 冷至 30°C, 加溶液于氯仿中进行滴定。

** 溶解温度 185°C, 在 70°C 左右进行热滴定。

*** 溶解温度 85—100°C, 室温滴定。

一套特殊设备且操作较繁,而前者则无论设备或操作均较后者简便,溶剂亦较经济(且可回收复用)。

一般非水滴定的标准碱液,以 KOH 的乙醇溶液较普遍,但不很稳定且与本法混合溶剂的混和力不佳。又如 KOH 的乙二醇-甲醇溶液,虽较稳定,但与滴定管的附着力较大,影响精确度。KOH 的苯甲醇溶液无上述缺点,故选为本法的标准溶液。

端基滴定的终点变化,须经相当的熟练才能精确掌握,这是文献所公认的^[13];但选择最合适的指示剂,确是值得研究精益求精的工作,如以本法而言,若用一般的羧端基滴定的酚红或酚酞指示剂,则几乎没有终点。不少混合指示剂如甲基橙-靛蓝胭脂红或溴甲酚绿-甲基红等,都较四溴酚蓝逊色,但后者亦有缺点即在未熟练前,不易抓住蓝色终点的“瞬时”突跃,若是用溴酚蓝代替四溴酚蓝,则有时会产生“重光”现象^[14]。为了弥补这些缺点,研究了一些相应的措施:(一)液层使之适当浅薄(若深厚,则会易使视觉混淆),因而将 50 毫升锥形瓶改为 150 毫升锥形瓶;(二)指示剂用量要配合得当,大致每 10 毫升溶液加一滴较妥(特别是以溴酚蓝代用时,过少则色不显,过多则易生“重光”)^[15];(三)留心细察蓝色的初现,必要时先滴一支蓝色终点的标准色液,在旁参比。

致谢 本研究工作承梁光溥、洪明汉、涂克礼及李生柱等同志大力协助,谨表谢忱。

参 考 文 献

- [1] 御船昭、石田进,工业化学杂志(日本) **65**, 405 (1962)。
- [2] 樱井亮一,化学增刊“新高分子合成化学”(日本) **13**, 167 (1964)。
- [3] P. W. Allen, “*Techniques of Polymer Characterization*”, Butterworths, London, 1959, p. 207。
- [4] A. Conix, Makromol. Chem. **26**, 226 (1958)。
- [5] G. Marshall, A. Todd, Trans. Faraday Soc. **73**, 5660 (1951)。
- [6] I. M. Ward, Nature **180**, 141 (1957)。
- [7] H. A. Pohl, Anal. Chem. **26**, 1614 (1954)。
- [8] J. Majewska, J. Warzywoda, Melliand Textilber. **43**, 480 (1962)。
- [9] H. A. Pohl, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5660 (1951)。
- [10] M. J. Maurice, F. Huizinga, Anal. Chim. Acta **22**, 363 (1960)。
- [11] E. P. Goodings, Хим. Техн. Лолимеров **3**, 104 (1961)。
- [12] W. Griehl, S. Neue, Faserforsch. u. Textiltech. **5**, 423 (1954)。
- [13] 钱人元等,“高聚物分子量测定”,科学出版社,北京,1958, 49。
- [14] W. C. Harden, N. L. Drake, J. Am. Chem. Soc. **51**, 562 (1929)。
- [15] I. M. Kolthoff, “*pH and Electro-Titrations*”, Wiley, New York, 2nd ed. 1947, p. 27。

A MODIFIED METHOD FOR THE DETERMINATION OF CARBOXYL END GROUPS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

CHU TA-KONG

(Research Institute of Synthetic Resins, Shanghai)

ABSTRACT

A modified method for the carboxyl end group titration of polyethylene terephthalate is presented. The main features of the method are: i) the use of a mixed solvent consisting of phenolchloroform 2:3 V/V to dissolve the polymer sample at 80—100°C within 2—10 minutes to minimize the error due to thermal degradation of the polymer; ii) direct titration at room temperature; iii) the choice of a suitable indicator, tetrabromophenol blue, to give a very sharp end point; iv) the use of a benzyl alcohol solution of potassium hydroxide as titrant for good miscibility with the solution being titrated.