

紙上层析法检定聚酰胺*

張德和 乐慧娟 錢人元

酰胺类高聚物之間的差別，仅在于大分子鏈上亚甲基与酰胺基的相互排列位置 and 比例不同。这些差別在物理或化学性質上的反映并不显著。因此，在鉴别这类聚合物时，有一定的困难。

1949 年，Clasper 与 Haslam^[1] 从聚酰胺的水解产物中提取单体，然后以测定单体熔点等方法进行检定，可以得到可靠的結果，但是步骤过于繁复。1951 年 Zahn^[2] 始用紙上层析法来检定聚酰胺的水解产物，方法就簡易多了。

紙上层析法的主要关键是在于选择合适的展开剂。Zahn^[2] 用仲丁醇-甲酸(88%)-水(75:15:10)混合液为展开剂，能将己二胺盐酸盐与氨基己酸盐酸盐分开，但是癸二酸与己二酸的 R_f 值很接近，难以区别。后选用正丙醇-氨水-水(6:3:1)^[3] 为展开剂，才能将这两种二元酸分开。Stühlen^[4] 以及 Clasper^[5] 又先后在 Zahn 的工作基础上，用同样方法，同样展开剂(正丙醇-氨水-水)，进行紙上层析，并观察各种聚酰胺水解产物的特征，区分了十几种聚酰胺。然而水解产物的特征对共聚酰胺并不适用，而且氨基庚酸、氨基壬酸等的 R_f 值亦未曾测定。

我們亦曾試用正丙醇-氨水-水的混合液为展开剂，测定并比較尼龙 6、7、9、11 及 66 五种聚酰胺水解产物的 R_f 值，实验結果說明，这些水解产物的 R_f 值都很接近，不宜用作检定。见表 1。

表 1 各种聚酰胺水解产物的 R_f 值(以正丙醇:氨水:水 = 6:3:1 之混合液为展开剂)*

尼 龙	6	7	9	11	66
水 解 产 物	氨基己酸盐酸盐	氨基庚酸盐酸盐	氨基壬酸盐酸盐	氨基十一酸盐酸盐	己二胺盐酸盐
R_f 值	0.70	0.71	0.81	0.93	0.75

同时发现不同作者所得到的 R_f 值相差很大。见表 2。

表 2 不同作者，用同样展开剂(正丙醇:氨水:水 = 6:3:1)测得之 R_f 值

作 者	氨基己酸盐酸盐的 R_f 值	己二胺盐酸盐的 R_f 值	参 考 文 献
Stühlen, F.	0.53	0.87	4
Clasper, M.	0.47—0.52	0.81—0.86	5
Zahn	0.61	0.79	3
本 文 作 者	0.59—0.70	0.70—0.77	

因此必需另行选择展开剂。

經過多次試驗，我們找到一种合适的展开剂，它的組成为正丁醇:正丙醇:氨水 = 5.2:1.8:3，测得各聚酰胺水解产物的 R_f 值差別很显著。其次，我們研究了温度、氨水浓度、展开方法对 R_f 值的影响，并以二向展开法分离水解产物的混合物，均得到滿意的結果。对于显色剂，亦作了适当改进，我們用 pH = 8.9 的甲基紅-硼酸盐緩冲試剂代替 Clasper^[5] 所用 pH = 8 的試剂，可使二元酸的显色更为清晰。

* 1960 年 3 月 4 日收到。

实 驗 部 分

实验材料

尼龙 6、尼龙 7、尼龙 9、尼龙 11——由純单体以醋酐为稳定剂，在封管内，在氮气保护下加热至 230°C — 250°C 进行縮聚得到聚合物。

尼龙 66——美国商品。

稀盐酸——35%分析純，加蒸餾水稀释至 1:1。

正丁醇——分析純(北京化学試剂厂)。

正丙醇——层析用(E. Merck)。

氨水——25—27%分析純(北京化工厂)。

苯并戊三酮(ninhydrin)試剂——称取 0.3 克苯并戊三酮溶于下述混合液中：95 毫升正丁醇加入 5 毫升 2N 醋酸。

甲基紅-硼酸盐緩冲試剂——称取 1.2368 克硼酸与 1.4912 克氯化鉀，置于 100 毫升容量瓶中，加水使之溶解，再加入 10 毫升 1 N NaOH，然后稀释至刻度，即得 $\text{pH} = 8.9$ 的緩冲溶液。称取 0.03 克甲基紅，溶于上述溶液，即得甲基紅-硼酸盐緩冲試剂。

滤紙——英国 Whatman 1 号滤紙。

操作步骤

称取 25 毫克試样于試管内(試管长 12 厘米，直径 6 毫米)，加入 0.5 毫升稀盐酸后，將試管封口，然后直立置于 120°C 烘箱内，加热水解。14 小时后，取出試管，观察試管内水解产物的形状。

开启封口，將水解产物移置于 10 毫升小烧杯中，加入 1—2 毫升蒸餾水，在水浴上蒸干。重复以上手續二至三次，以除尽多余之 HCl，最后在 105°C 烘箱内干燥 15—20 分钟。在白色剩余物中加入 1 毫升乙醇，并加热使完全溶解。以毛细管吸取此乙醇溶液約 3—5 微升，滴于滤紙上，立即用风吹干，以备以下进行层析之用。滴上試液斑点的直径不宜超过 1 厘米。滤紙大小及斑滴位置如图 1 所示。

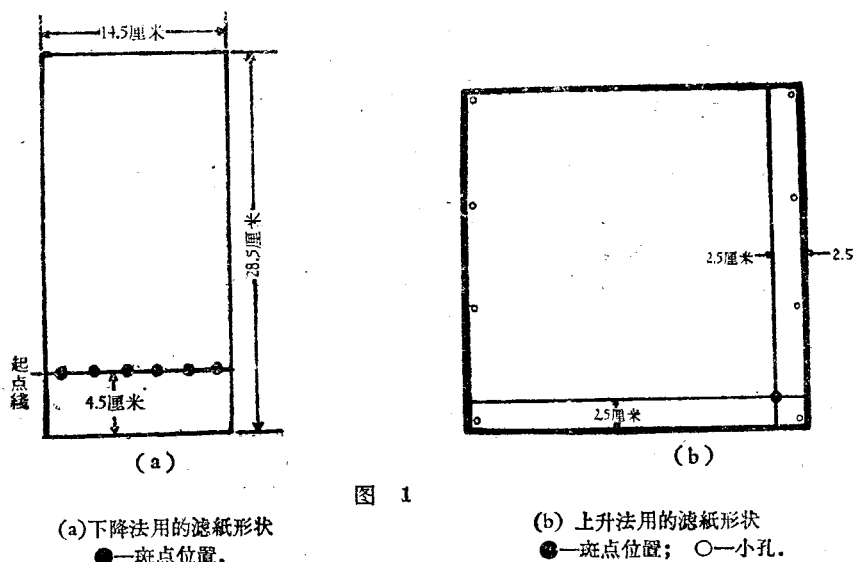


图 1

(一) 下降法 下降法之装置如图 2。

展开前,先取一个盛有 50 毫升展开剂的小烧杯放置于标本瓶內約 1—2 小时,使容器充滿蒸汽(如連續进行实验,由于容器內已有飽和蒸汽,可直接展开,不必再經此步骤)。然后在玻璃槽中倒入 50 毫升展开剂,以二张滴有同样分析試样的滤紙,同时放入槽內,上端侵入展开剂中,使液面离起点綫約 2 厘米。立即盖上容器盖。約 7 小时后,展开剂前緣将离起点綫約 20 余厘米。此时将滤紙取出,放在空气中干燥。其中一张噴以苯并戊三酮試剂,放入 60—80℃ 烘箱內,加热 5 分钟,即有紫色斑点显出。另一张用甲基紅-硼酸盐緩冲試剂显色。10 分钟內即显出粉紅色斑点。数日后或在 120℃ 烘箱內加热 10 小时后,底面由淡黃色变为橙紅色,原来的紅色斑点顏色变得更深,同时显出氨类盐酸盐的黃色斑点。

(二) 上升法

取一个培养皿放入标本瓶中,即可进行上升展开。象下降法一样,首先使容器內充滿展开剂的蒸汽,然后在培养皿中加入 100 毫升展开剂。将滤紙滴上試样,并用玻璃鈎将二边小孔鈎住,使它捲成圓筒,然后直立置于展开剂中(見图 3)。

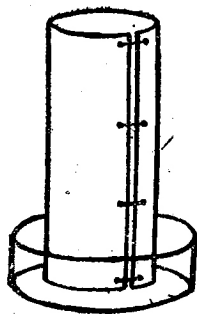


图 3 由图 1 (b) 的滤紙捲成的圓筒
1—滤紙; 2—培养皿。

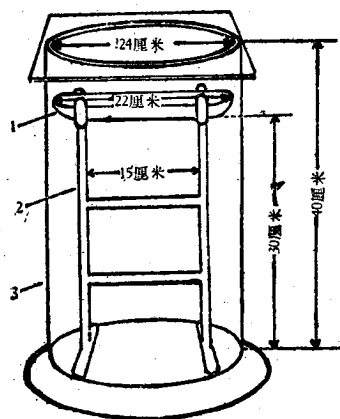


图 2 下降法用的装置
1—玻璃槽; 2—玻璃架; 3—标本瓶。

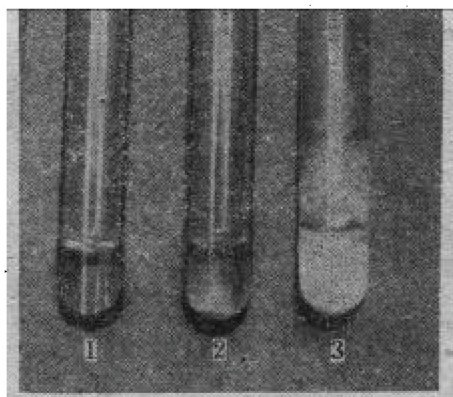


图 4. 各种尼龙水解产物的形状
1—尼龙 9; 2—尼龙 11; 3—尼龙 66.
(尼龙 6、尼龙 7 与尼龙 9 相同)

盖上容器盖,十二小时后,展开剂前緣将离起点綫約 20 余厘米。将滤紙取出,在空气中干燥。噴显色剂显色。如为二向展开,則将滤紙換 90° 方向重新捲成圓筒,再一次展开,然后显色。

結 果 与 討 論

聚酰胺用稀盐酸水解后的形状并不相同。見图 4。

尼龙 6、7、9 都成溶液,尼龙 66 也是溶液,但其中有少量玉色沉淀,尼龙 11 則是白色固体。因此观察水解产物的形状,对分析检定有一定参考价值。

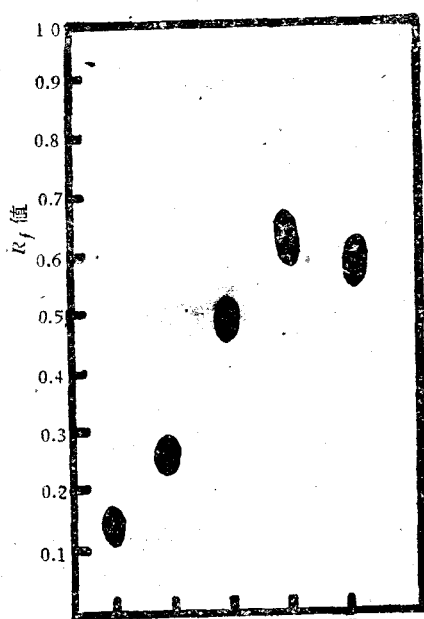
各种聚酰胺水解产物用正丁醇: 正丙醇: 氨水 = 5.2:1.8:3 的混合液为展开剂,用下降法展开得到的色譜图与 R_f 值如图 5、表 3 所示。

表 3 各种聚酰胺水解产物的 R_f 值(以正丁醇:正丙醇:氨水 = 5.2:1.8:3 之混合液为展开剂)

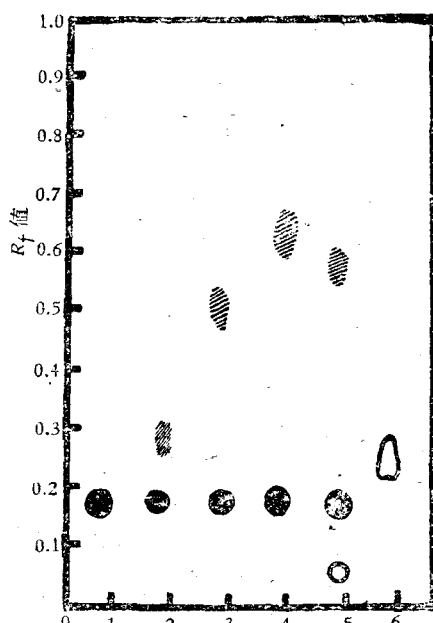
尼 龙	(a) 显色剂:苯并戊三酮试剂		(b) 显色剂:甲基红-硼酸盐缓冲试剂 (pH = 8.9)			
	斑点颜色: 紫色		显色剂喷上后, 10 分钟内显出之红色斑点		120°C 加热 10 小时后, 显出之黄色斑点	
	R_f 值	化 合 物	R_f 值	化 合 物	R_f 值	化 合 物
6	0.12—0.18	氨基己酸盐盐酸盐	0.16—0.23	氯 化 铵		
7	0.25—0.32	氨基庚酸盐盐酸盐	0.16—0.23	氯 化 铵	0.25—0.32	氨基庚酸盐盐酸盐
9	0.45—0.54	氨基壬酸盐盐酸盐	0.16—0.23	氯 化 铵	0.45—0.54	氨基壬酸盐盐酸盐
11	0.60—0.68	氨基十一酸盐盐酸盐	0.16—0.23	氯 化 铵	0.60—0.68	氨基十一酸盐盐酸盐
66	0.57—0.65	己二胺盐酸盐	(1) 0.16—0.23 (2) 0.05—0.07	氯 化 铵 己 二 酸	0.57—0.65	己二胺盐酸盐
癸二酸*			0.23—0.32	癸 二 酸		

* 尼龙 610 水解后得到己二胺盐酸盐与癸二酸, 因实验室缺乏尼龙 610, 所以直接测定癸二酸的 R_f 值, 以资比较。

从表 3 中可以看出, 各种化合物的 R_f 值的差别都很显著, 可以用作检定。尼龙 66 水解后生成己二酸与己二胺盐酸盐, 后者的 R_f 值与氨基十一酸盐盐酸盐的 R_f 值很接近, 我们可用二元酸的存在与否来区别之。在表 3 中还可以看到同系的氨基酸盐酸盐的 R_f 值随亚甲基数的增加而增大, 见图 6。



(a)



(b)

图 5

(a) 用基并戊三酮试剂显色所得之色谱图:

1—尼龙 6; 2—尼龙 7; 3—尼龙 9;
4—尼龙 11; 5—尼龙 66。

(b) 用甲基红-硼酸盐缓冲试剂显色所得之色谱图:

1—尼龙 6; 1—尼龙 7; 3—尼龙 9;
4—尼龙 11; 5—尼龙 66; 5—癸二酸。

氢氧化铵非常容易分解, 浓度变化较大, 我们测定了氨水浓度对 R_f 值的影响, 得到的结果汇列于表 4、表 5。

表4 氨水浓度对 R_f 值的影响

药品浓度的规格 (NH ₃ %)	测得比重 (15°C)	氨水浓度 (NH ₃ %)*	R_f 值						
			氨基己酸 盐酸盐	氨基庚酸 盐酸盐	氨基壬酸 盐酸盐	氨基十一 酸盐酸盐	己二胺 盐酸盐	氯化铵	己二酸
25—27	0.922	21	0.14	0.28	0.49	0.61	0.57	0.20	0.05
25—27	0.917	23	0.16	0.31	0.52	0.62	0.62	0.21	0.06
25—27	0.913	24	0.16	0.27	0.45	0.61	0.61	0.16	0.05

* 浓度从比重换算得到,参阅 International Critical Table III, p. 59.

表5 氨水浓度对 R_f 值的影响

氨水浓度	R_f 值							
	氨基己酸 盐酸盐	氨基庚酸 盐酸盐	氨基壬酸 盐酸盐	氨基十一 酸盐酸盐	己二胺 盐酸盐	氯化铵	己二酸	癸二酸
起始浓度 C (23%)	0.16	0.31	0.52	0.62	0.62	0.21	0.06	0.32
$\frac{5}{6}C$	0.14	0.25	0.48	0.54	0.54	0.17	0.04	0.23
$\frac{2}{3}C$	0.11	0.22	0.42	0.51	0.50	0.17	0.04	0.25
$\frac{1}{3}C$	0.09	0.21	0.43	0.54	0.42	0.19	0.03	0.27

由表 4 可見,规格相同的氨水,由于氢氧化铵的分解,实际浓度是不同的,不过当浓度变化在3%之内时,对 R_f 值的影响不大,还在实验误差范围之内。如将氢氧化铵用水作不同程度的稀释,然后配成展开剂,则 R_f 值变化较大,其趋势是随氢氧化铵浓度的减小而降低。以上结果说明,在配制展开剂时,需先测定氨水的比重,保持在 0.913—0.922 之間,以保証数据的重演性。

各种聚酰胺水解产物的 R_f 值不受展开温度的影响,见表 6。

表6 温度对 R_f 值的影响

温度 °C	R_f 值							
	氨基己酸 盐酸盐	氨基庚酸 盐酸盐	氨基壬酸 盐酸盐	氨基十一 酸盐酸盐	己二胺 盐酸盐	氯化铵	己二酸	癸二酸
15	0.16	0.27	0.45	0.61	0.61	0.16	0.05	0.23
20	0.15	0.25	0.48	0.61	0.56	0.18	0.05	0.25
30	0.16	0.27	0.46	0.63	0.59	0.22	0.06	0.28

但是,有些化合物的 R_f 值却随展开方法不同而有改变。上升法测得之 R_f 值都较高,其中尤以己二胺的情况为最特殊。在下降法中,它的 R_f 值稍低于或等于氨基十一酸盐酸盐的 R_f 值,而在上升法中,却始终高于氨基十一酸盐酸盐的 R_f 值,结果见表 7。

表7 展开方法对 R_f 值的影响

展开方法	R_f 值							
	氨基己酸 盐酸盐	氨基庚酸 盐酸盐	氨基壬酸 盐酸盐	氨基十一 酸盐酸盐	己二胺 盐酸盐	氯化铵	己二酸	癸二酸
上升法	0.23—0.29	0.36—0.37	0.52—0.57	0.61—0.63	0.79—0.81	0.20—0.24	0.10—0.14	0.27—0.32
下降法	0.12—0.18	0.25—0.32	0.45—0.54	0.60—0.68	0.57—0.65	0.16—0.23	0.05—0.07	0.23—0.32

对一般聚酰胺的检定,用下降法单向展开就可以了。但是如遇到由 R_f 值很接近的氨基酸或二元酸及二元胺制成的共聚酰胺,或遇到聚酰胺的混合体时,可能会出现斑点重迭区分不够清晰的情况,此时可采用上升法进行二向展开,能得到很好的分离效果。我们曾配制了一个尼龙 6,11 及 66 水解产物的混合物,用上升法进行二向展开得到完全的分离。如图 7 所示。

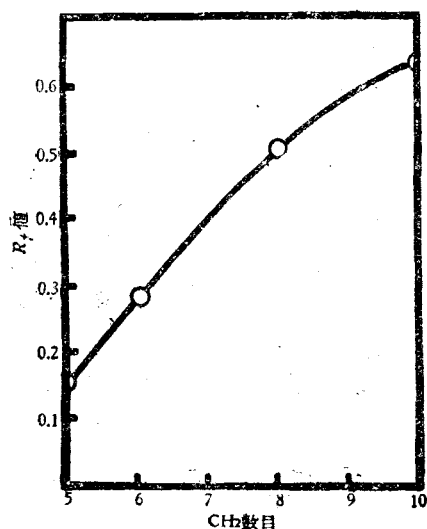


图 6 同系氨基酸盐酸盐中的亚甲基数目与 R_f 值的关系

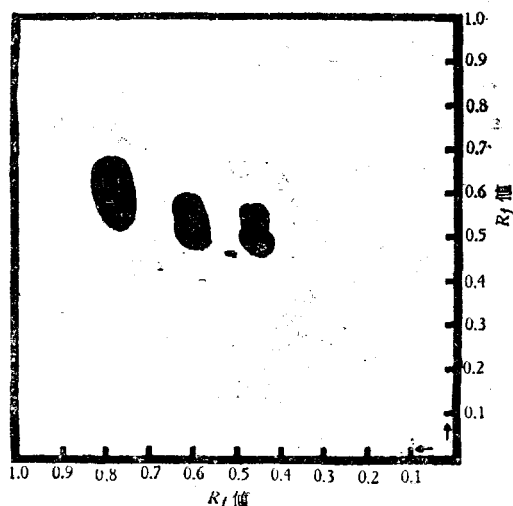


图 7 用上升法经二向展开后得到尼龙 9,11 及 66 水解产物混合物的色谱图

经二向展开后, R_f 值变化幅度较大,所以需用已知物来进行对比,才能可靠地确定各个组份。

结 论

1. 比较水解产物的形状与层析后的 R_f 值(用正丁醇:正丙醇:氨水 = 5.2:1.8:3 的混合液为展开剂),可以正确地地区分尼龙 6,7,9,11,66 及 610,如为共聚酰胺或聚酰胺混合物,可以用上升法经二向展开将各个组份分离后再作检定。
2. 所有化合物之 R_f 值都不受温度的影响。
3. 氨水浓度对 R_f 值有一定影响,但在变化较小时,可以不必考虑。
4. 同系氨基酸盐酸盐的 R_f 值,随亚甲基数增多而变大,但不是直线关系。

志謝: 邹紹明同志协助测定实验数据,附此志謝。

参 考 文 献

- [1] M. Clasper and J. Haslam, Analyst **74**, 224 (1949).
- [2] H. Zahn and H. Wolf, Melliand Textilber **32**, 317 (1951).
- [3] H. Zahn and B. Wollemann, Melliand Textilber **32**, 927 (1951).
- [4] F. Stühlen and H. Horn, Kunststoffe, **46**, 63(1956).
- [5] M. Clasper, J. Haslam and E. F. Mooney, Analyst **82**, 101 (1957).