

聚对-苯二甲酸乙二醇酯的分子量测定

I 端基测定法

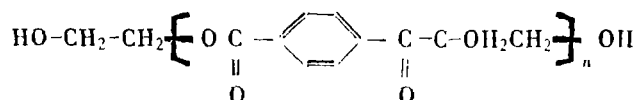
杨始堃 刘美凤 梁蔚熙 李焕文 李卓美

我国在制取聚对-苯二甲酸乙二醇酯的技术上,已接近成熟,沈阳等地已进行了扩大试验^{[1][2]}。分子量是作为鉴定产品质量的数据之一,所以分子量测定的问题是须解决的问题。粘度法有一定的优点,然而文献所载的聚对-苯二甲酸乙二醇酯的特性粘度—分子量关系式^{[3][4][5]}所适用的分子量范围、所用的溶剂、温度等都不甚适合我们目前的情况。因此结合生产的需要我们进行端基测定法的研究,并准备在此基础上继续做粘度法测定聚对-苯二甲酸乙二醇酯分子量的工作。文献上介绍的端基测定法,主要的有:

表一:

作 者	测 定 方 法	引用文献
H. A. Pohl	羧基测定: 苯甲醇-氯仿为溶剂, 酚红为指示剂, 用KOH-乙醇溶液滴定。	[6]
W. Griehl 等	羟基测定: I 用 CH_2BrCOBr 使 $-\text{OH} \longrightarrow \text{O} \parallel \text{OC}-\text{CH}_2\text{Br}$ 然后纯化后定 Br 含量。 II. 用 Ph-NCO 使 $-\text{OH} \longrightarrow$ 苯胺基甲酸酯, 纯化后用 Kjeldahl 法定 N 含量。 溶剂都是用硝基苯。	[3]
A. Conix	羧基测定: 用丁二酸酐将 $-\text{OH}$ 酯化, 使两端转变为 $-\text{COOH}$, 后按 Pohl 法测定 $-\text{COOH}$ 。	[4]
I. M. Ward	测定羟基或羧基中 $-\text{O}-\text{H}$ 键的键向振动红外吸收谱带的强度。	[5][7]

现工业上生产聚对-苯二甲酸乙二醇酯的主要方法,是酯交换法。由于反应时加入的乙二醇是过量的,所以制得的聚合物二端应当是 $-\text{OH}$ 基团;



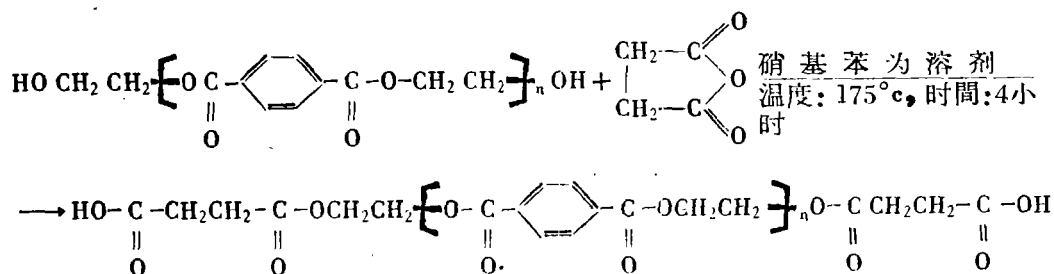
直接测定 $-\text{OH}$ 是不容易的,通常是把它变为能测定的基团(见表一)。

我们认为 A. Conix^[4]的方法是较简便的,因此选取此法为基础。然而他所用的溶剂 α -甲基萘国内不易得到,所要求的操作条件也较高。我们进行研究的結果,以较

便宜和易得到的硝基苯代替了 α -甲基萘, 效果很好。同时改进了操作, 降低了溶解温度等, 使它适宜于一般实验室使用。

原 理

分析的原理是将聚对苯二甲酸乙二醇酯二端的-OH, 在175°C左右用丁二酸酐酯化, 使二端成为-COOH:



将酯化后的高聚物, 用硝基苯纯化一次, 除去杂质后, 溶解于热苯甲醇, 骤冷数秒即加入氯仿^[6], 在室温下, 以酚红为指示剂, 用KOH-乙醇溶液滴定酸值, 按下式计算 $\overline{M}_n$:

$$\overline{M}_n = \frac{2 \times 1000 \times W}{N(V-U)}$$

$\overline{M}_n$: 聚-对苯二甲酸乙二醇酯的数均分子量。

W: 样品的重量。

N: KOH-乙醇溶液的克当量浓度。

V: 滴定试样苯甲醇-氯仿溶液所消耗的KOH-乙醇溶液的体积。

U: 滴定苯甲醇-氯仿溶剂所消耗的KOH-乙醇溶液的体积。

实验部分

I. 样品:

将对苯二甲酸二甲酯(D.M.T.)和乙二醇, 在190°C、N₂气保护下进行酯交换反应, 以Zn(Ac)₂为催化剂。D.M.T.: 乙二醇: Zn(Ac)₂ = 1:2.5:0.5×10⁻³(克分子比)。反应至甲醇不再馏出为止。蒸去过量的乙二醇后, 在275°C, 压力为1mmHg柱以下进行缩聚反应数拾分钟^[2]。

本实验所用样品, 有来自北京(A)、沈阳(B.C.F)和自制(D)等三种。样品为微黄透明的无定形物质(迅速冷却所得), 或乳白色的结晶(缓慢冷却所得)。使成颗粒(~0.1克), 用甲醇在索氏抽提器中抽提10—12小时, 除去杂质。取出, 干至恒重备用。

II. 端基测定:

(一) 药品: 硝基苯: A.R. 含酸 0.003%。未经处理。(北京化学试剂厂)。

丁二酸酐: A.R. (英国)

乙醇: 无水, d_{4}^{17} : 0.795 (本校试剂厂)

苯甲醇: 减压蒸馏一次。(英国)。

氯仿: 经蒸馏处理, 沸点: 61—62°C (上海试剂厂)

指示剂: 新配酚红乙醇溶液 (0.1%)

KOH-乙醇溶液: 浓度 0.005—0.01N, 新配制; 以 A.R. KOH 溶解于乙醇, 以酚酞为指示剂, 用浓度相当的邻苯二甲酸氢钾基准溶液标定其浓度。

(二) 仪器: 微量滴管, 细密滤纸, 瓷三角漏斗 (4 Cm, 底有细孔), 以及一般分析用仪器。

(三) 操作过程:

1. 酯化: 称取样品 0.1000—0.2000 克于 100 毫升锥形瓶中, 加硝基苯 10 毫升, 置于 175°C—180°C 甘油浴中摇动至样品完全溶解, 加入比样品稍重的丁二酸酐, 装上回流管, 在 170°C—180°C 的甘油浴中加热四小时, 取出稍冷 (别让高聚物析出), 即加入过量 (20—25 毫升) 乙醇使高聚物析出。溶液初呈乳状, 随后高聚物即以粉末状沉淀下来。经一定时间陈化后, 用瓷三角漏斗过滤 (用密滤纸, 进行抽滤), 用乙醇洗涤三次 (每次 10 毫升)。抽干, 滤饼和滤纸很易分开, 将沉淀完全转入原锥形瓶; 附于漏斗之沉淀可用小玻璃棒轻轻擦动, 用硝基苯洗入锥形瓶, 补足硝基苯到 10 毫升, 于 170°C—180°C 溶解, 重复上述操作, 将样品再纯化一次。

2. 羧基滴定: 将上述已酯化的样品, 完全转入原锥形瓶后, 加入苯甲醇 5 毫升, 在 170°C—180°C 甘油浴中摇动, 使迅速溶解, 骤冷至 140°C 左右 (迅速放于室温水里约 5 秒钟), 即加入 10 毫升氯仿, 在室温 (酯化完全的不应有沉淀析出) 进行滴定; 加入新配制的酚红指示剂 2—3 滴, 用 KOH-乙醇溶液进行滴定, 溶液由黄色变为浅红色为滴定终点。酚红指示剂不稳定, 配制后贮藏过久, 终点不明显, 甚至失效。苯甲醇易氧化为苯甲酸, 所以必须同时进行苯甲醇氯仿溶剂的酸值测定 (空白试验)。

(四) 实验结果:

表二:

样品编号	W (克)	酸酐量 (克)	N (N)	V (毫升)	U (毫升)	Mn	平均 Mn	百分偏差
A	1	0.1080	0.20	6.385×10^{-3}	3.06	0.38	1.26×10^4	-4.6%
	2	0.1692	0.20	6.385×10^{-3}	4.05	0.14	1.36×10^4	+3.0%
	3	0.1638	0.20	6.385×10^{-3}	4.00	0.14	1.33×10^4	+0.8%
D	1	0.1434	0.30	9.055×10^{-3}	2.47	0.17	1.38×10^4	+3.0%
	2	0.1355	0.30	9.055×10^{-3}	2.36	0.17	1.37×10^4	+2.5%
	3	0.1061	0.15	9.228×10^{-3}	2.00	0.17	1.26×10^4	-6.0%

通常端基測定的誤差10—20%^[8]。由結果看來，實驗的重复性很好，分析方法是令人滿意的。

III 机械損失對測定結果的影響：

測定過程中，需要進行沉淀、過濾、沉淀的轉移等操作。我們發現：當析出沉淀的條件控制不好時，儘管應用密濾紙反復過濾，仍不免有極少量細的沉淀通過濾紙。為估計機械損失所造成的誤差，我們按上述操作進行實驗，並在每次過濾後，將沉淀在110—120°C烘乾稱重，結果如下：

表三：

樣品 編號	樣品重 W (克)	沉淀重(克)			機械損失(克)		總失重 (克)	KOH-乙醇 消耗 V (毫升)	Mn	Mn*	誤 差	
		第一次 過濾後	第二次 過濾後	第三次 過濾後	每次 平均	總					$\frac{Mn-Mn^*}{Mn^*}$	平均
C	1	0.1443	0.1384	0.1365	—	0.0019	0.0038	0.0089	1.37	2.65×10^4	2.59×10^4	2.3%
	2	0.1521	0.1454	—	0.1427	0.0014	0.0042	0.0107	1.63	2.30×10^4	2.24×10^4	2.7%

KOH濃度： $9.055 \times 10^{-3}N$ 空白試驗消耗KOH-乙醇U：0.17毫升

Mn計算示例： $\frac{0.1365}{0.0038} = \frac{1.37 - 0.17}{X}$ X = 0.03毫升

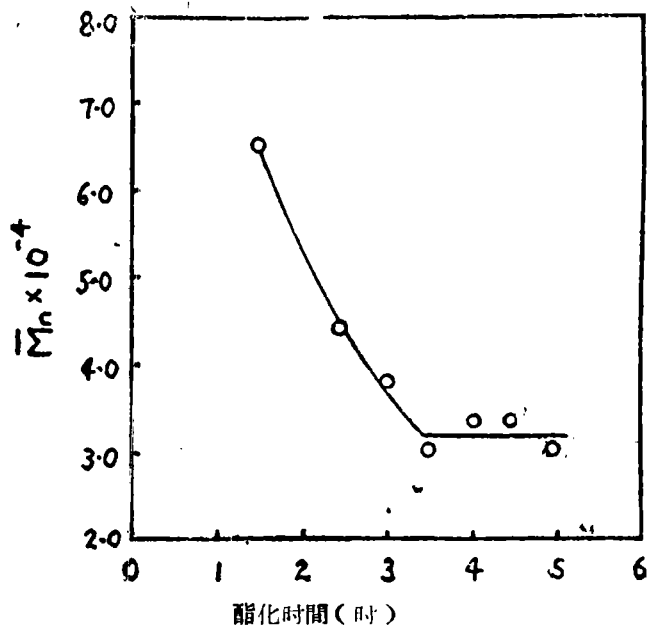
$$\overline{Mn}^* = \frac{2 \times 1000 \times 0.1443}{(1.37 + 0.03 - 0.17) \times 9.055 \times 10^{-3}} = 2.59 \times 10^4$$

結果表明機械損失引起的誤差是2.5%，我們認為如果小心操作，控制好沉淀條件，以及用离心机代替沉淀、過濾等操作，這方面的誤差還可以降低。除機械損失外，還有些低分子或環狀的^[9]低聚物，在硝基苯—乙醇溶液中溶解，使總失重比機械總損失大，這樣引起的誤差估計至少4%。

IV 酯化時間對測定結果的影響：

稱取樣品B1.576克于錐瓶中，加入80毫升硝基苯，按酯化操作進行酯化，但每隔一定時間吸取10毫升溶液，沉淀出高聚物，經純化後，進行羧基滴定，計算分子量。結果見右圖：

由圖可看到當時間短酯化不完全時，計算所得分子量偏高。酯化時間在3½—4小時後，分子量介於 3.0×10^4 — 3.4×10^4 之



圖： $\bar{M}$ 的計算值隨酯化時間的變化

間,基本上已經恒定,可以認為已酯化完全,这和A.Conix^[4]用 α -甲基苯为溶剂时所用的酯化時間相同。

V 高聚物在硝基苯中的热稳定性:

我們在175°C恒温槽中,用未經处理的A.R.硝基苯(含酸0.003%)为溶剂,测定了溶液粘度随時間的变化,結果如下:

表四:

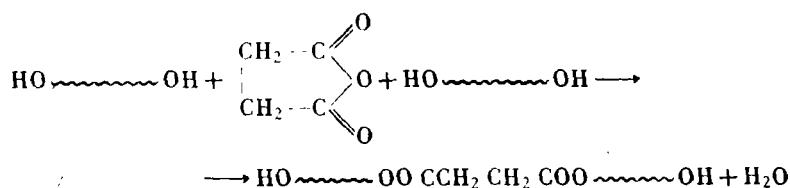
時間* (分)	0	15	30	60	90	150	180
η_r	1.146	1.147	1.125	1.127	1.127	1.126	1.126

* 未計算溶解時間 4 分鐘和加入粘度計恒溫 3 分鐘
样品: F.
溶剂流出時間: 49.4 秒

結果說明,在實驗的数小时內降解的情况并不显著,硝基苯可作为酯化时的溶剂。

VI 酸酐用量对測定結果的影响:

高聚物的二端是羥基,而酸酐是二元酸,因此我們应考察在酯化的过程中,高聚物分子是否会与酸酐分子进行縮聚,而使分子量增大,簡單示意如下:



此过程将使羧基数减少,測定結果偏高,而且酸酐用量越多,偏高越多,因此我們从改变酸酐用量对測定的結果的影响,来观察以上反应是否存在。由表二的結果說明,酸酐用量对測定結果无影响,所以在我們的实验条件下上述反应不存在。

VII 滴定終点准确性:

为了确定用酚紅为指示剂,在苯甲醇中測定的酸值的准确性,我們用已知分子量的苯甲酸进行試驗:將0.0508克苯甲酸溶解于苯甲醇,进行羧基測定,測得分子量为122.2,前人观测值是122.12^[10]。两数值相符,酚紅可作为指示剂。

摘 要

在175°C把聚对苯二甲酸乙二醇酯溶在硝基苯中与正丁二酸酐进行酯化,酯化产物純化后,175°C下溶在苯甲醇中,驟冷,加入氯仿,以酚紅为指示剂,用氢氧化鉀乙醇溶液来滴定,計算其分子量

文 献

- [1] 林华 北京化工研究院 院报 2, 第一期 1 (1959)
[2] 杨煥兴等 北京化工研究院 院报 2, 第一期 82 (1959)
[3] W. Griehl and S. Neue, *Faserforsch. u. Textiltech.* 5, 423—9 (1954)
[4] A. Conix, *Makromolek. Chem.* 26, 226—35 (1958)
[5] I. M. Ward, *Nature* 180, 141 (1957); *Trans. Faraday Soc.* 53, 1406—12 (1957)
[6] H. A. Pohl, *Anal. Chem.* 26, 1614 (1954)
[7] D. Patterson and I. M. Ward, *Trans. Faraday Soc.* 53, 291 (1957)
[8] 錢人元等 高聚物的分子量测定 (1958)
[9] S. D. Ross, E. R. Coburn, W. A. Leach, W. B. Robinson, *J. Polymer Science* 13, 406 (1954)
[10] Hodgman: *Handbook of Chemistry and Physics* 39th ed. 1958

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

І. МЕТОД КОНЦЕВЫХ ГРУПП

Ян Ши-кунь и др

РЕЗЮМА

Растворяясь в нитробензоле при температуре 175°C, полиэтилентерефталат вступает в реакцию этерификации с ангидритом янтарной кислоты. После очищения продукты этерификации растворяются в безводном спирте, полученный раствор быстро охладить и к нему добавить хлороформ, в качестве индикатора применить феноловый красный и титровать раствором спирта КОН, затем вычислить их молекулярный вес.