

文章编号: 1005-0523(1999)01-0056-04

# 对苯二甲酰氯的纯度分析

张 玲

(南昌有色金属工业学校 基础科, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 1) 用氯离子选择性电极测定活氯方法对对苯二甲酰氯进行了纯度分析, 与熔点法、气相色谱法、示差扫描量热法(DSC) 比较对照, 证明该法准确可靠, 重复性好, 简便、快速、易行; 2) 用 DSC 考察了高纯度对苯二甲酰氯的热行为, 与文献[4]不同的是发现其在 59~70°C 之间有 2 个小的吸热峰, 通过热重分析(TGA)、X-射线等确定了这 2 个峰为不可逆晶形转变峰, 初步认为可作为纯度分析的依据<sup>19</sup>。

**关键词:** 对苯二甲酰氯; 示差扫描量热法; 纯度分析

**中图分类号:** O 64      **文献标识码:** A

## 0 引言

对苯二甲酰氯(Terephthaloyldichloride, 简称 TPC) 是白色或无色片针状结晶, MP: 83~84°C, 分子式为 C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>19</sup>。对苯二甲酰氯是合成高强度模和耐高温等优良性能材料: 聚芳酰胺、聚酯酰胺、聚芳酯、聚芳砜纶等的主要单体之一<sup>[1~4]</sup>, 它的纯度直接影响到聚合物的分子量, 进而影响后续加工产品如纤维、薄膜等的机械物理性能<sup>[5]</sup><sup>19</sup>。因此 TPC 的纯度分析尤为重要<sup>19</sup>。由于 TPC 是一种活性化合物, 易吸潮水解, 而聚合要求 TPC 的纯度很高(聚合级), 其中杂质含量甚微, 所以采用一般常规方法难以达到精度要求<sup>19</sup>。TPC 纯度分析方法很多<sup>19</sup>。文献[6]采用凝固点降低法, 南昌农药厂用气相色谱(GC) 法来测定其纯度兼以监控生产过程, 南通实验材料厂采用熔点(MP) 法, 上海化纤八厂采用容量滴定法, 游安基<sup>[4]</sup>等认为 DSC 法(示差扫描量热法) 准确度高, 样品用量少, 但其仪器及其精度要求较高<sup>19</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和样品

分析纯的 NaOH、CH<sub>3</sub>COOH、NaCl(120°C 干燥); TPC 样品由江西南昌农药厂和上海浦东群立化工厂生产并提供<sup>19</sup>。

### 1.2 仪器

1) pH 计(ZD-2 型)、氯离子选择性电极, 参比电极为甘汞电极(217 型)、玻璃电极(221 型)<sup>19</sup>。

收稿日期: 1998-05-05; 修订日期: 1998-07-05

作者简介: 张 玲(1963-) 女, 湖南宁乡人, 南昌有色金属工业学校基础科讲师<sup>19</sup>。

2) 热分析仪(DF-40型)、升温速度  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{N}_2$ :  $50\text{ ml}/\text{min}$ , 量程均为  $3\text{ mJ}/\text{s}$ <sup>19</sup>。用铟( $99.999\text{ }9\%$ )来校正温度和热量<sup>19</sup>。考虑到样品的吸湿性,故采用密封式样品池<sup>19</sup>。样品用量均为  $1.5\sim 3\text{ mg}$ <sup>19</sup>。

### 1.3 实验原理及方法

#### 1) 离子选择性电极法

a. 根据能斯特公式,当温度为  $298\text{ K}$  时,氯离子选择性电极所测电位观测值

$$E = \text{常数} - 0.059 \lg(a_{\text{Cl}^-} + k_{\text{Cl}^-/\text{OH}^-} \times a_{\text{OH}^-})$$

当  $R_{\text{Cl}^-}$  一定时,作  $E - \text{pH}$  值之间的关系图即可求得当氯离子无影响时,  $R_{\text{OH}^-}$  对溶液电位测定的  $\text{pH}$  值范围,即选择性系数<sup>(13)</sup>

b. 在上述测定的选择性系数平稳范围内,(用  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{NaOH}$  缓冲溶液来调节),取不同氯离子浓度的标准溶液,则有

$$E = \text{常数} - 0.059 \lg(a_{\text{Cl}^-} + k_{\text{Cl}^-/\text{OH}^-} \times \text{常数})$$

作有  $E - R_{\text{Cl}^-}$  的关系图,得到标准曲线<sup>(13)</sup>

c. 在上述相同测定条件下,称取  $3\text{ mg}$  TPC 样品,待水解完全后,测定其电极电位  $E_{\text{样}}$ <sup>19</sup>。通过标准曲线找出对应的氯离子浓度  $R_{\text{Cl}^-}$ 。按下式求得 TPC 样品的纯度

$$\text{TPC}(\%) = \frac{203.02 R_{\text{Cl}^-}}{71W} \times 100$$

#### 2) DSC 法

纯度计算方法参见文献[4]<sup>19</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子选择性电极法

1) 选择性系数的测定和标准曲线的制作:实验结果参见图 1<sup>19</sup>。从图中可知  $\text{pH}$  值为  $7\sim 10.5$  之间为一平稳的直线,此即为选择性系数,故标准曲线制作和样品测定时取  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{NaOH}$  为缓冲溶液控制  $\text{pH}$  值在  $7\sim 10.5$  范围内;标准曲线制作所得数据作成图 2<sup>19</sup>。其中  $R_{\text{Cl}^-} < 2.5\text{ mg}/\text{L}$  时为一条直线,说明在此范围内  $E - R_{\text{Cl}^-}$  成线性关系可作为标准曲线<sup>19</sup>。

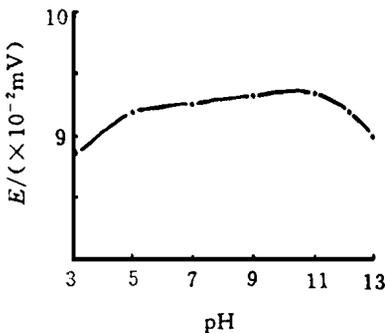


图 1  $\text{pH} - E$  值的关系 ( $R_{\text{Cl}^-} = 1\text{ mg}/\text{L}$ )

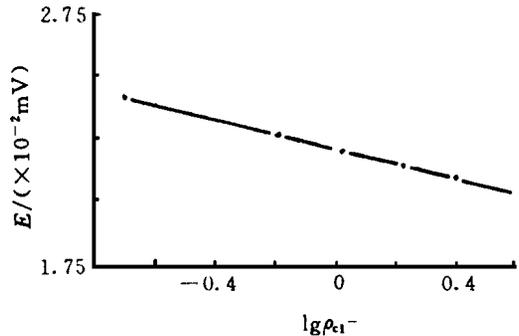


图 2  $R_{\text{Cl}^-} - E$  之间的关系,标准曲线

#### 2) 样品纯度分析

分析了样品 1 和样品 2 两个不同纯度的 TPC 样品, 结果列于表 1, 同时也列出了 GC 法、MP 法、DSC 法的实验结果, 从表 1 中可知离子选择性电极法所测试的数据重复性好, 数据可靠, 平均误差  $\pm 0.003\%$  以下, 而且与 DSC 法所测得的结果一致, 数值非常接近, 有别于其它方法, 离子选择性电极是将活性氯全部转换成  $\text{Cl}^-$ <sup>19</sup> 这样, 含非活性氯的杂质和其它杂质就检测不出来<sup>19</sup> 该法准确地反映了 TPC 的含量, 简便快速易行又用量少, 可作为高纯度 TPC 的纯度分析方法之一<sup>19</sup>.

## 2.2 TPC 的热行为

参见图 3 当 TPC 开始熔融时, 受结晶颗粒大小, 升温速度, 气氛等影响有一小拐点, 达到热平衡后迅速全部溶解并吸热<sup>19</sup>. 但是, 在  $59\sim 70^\circ\text{C}$  之间出现了 2 个吸热峰, 而文献<sup>[1]</sup> 没有这些峰, 为了确定这 2 个峰的归属, 我们作了如下几方面的工作:

1) 以不同样品池 (Pt 池, Ni 池, 石英池, Al 池) 重复同一样品试验, 实验结果排除了 TPC 样品池反应或吸附的可能性;

2) 图 3(d) 的 TGA 样品结果表明试样在熔融之前未发生任何失重, 从而排除了杂质挥发的可能性;

3) 程序升降温  $10^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}} 90^\circ\text{C} \xrightarrow{-1^\circ\text{C}/\text{min}} 30^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}} 90^\circ\text{C}$  第二阶段降温, 参见图 3(b) 到  $59\sim 70^\circ\text{C}$  未出现对应的结晶峰, 再次升温, 参见图 3(c), 也只出现单一熔融峰, 说明为不可逆转变;

4) 将样品加热到  $75^\circ\text{C}$  淬冷, 得到的 TPC 样品进行 X-衍射分析, 前后样品衍射峰基本一致, 参见图 4;

5) 以不同结晶性的样品进行 DSC 扫描见图 3(a), 发现  $59\sim 70^\circ\text{C}$  范围内的吸热峰的形状, 大小和位置变化明显<sup>19</sup>. 结晶性越好, 纯度越高, 两峰分离越清晰, 初步实验结果表明可以作为 TPC 纯度分析的依据, 量化工作有待于进一步研究<sup>19</sup>.

综上所述, 离子选择性电极法不仅能准确地反映 TPC 的含量, 而且简便快速易行, 用量少<sup>19</sup>. 可作为高纯度 TPC 的纯度分析方法之一<sup>19</sup>. TPC 热行为在  $59\sim 70^\circ\text{C}$  范围内的吸热峰, 为不可逆晶形转变峰, 初步结果表明可据此来判断和测定其纯度<sup>19</sup>.

表 1 4 种分析方法得到的 TPC 样品纯度

分析方法		样品纯度	
		样品 1	样品 2
离子选择性电极法	1	99.720	99.455
	2	99.710	99.500
	3	99.680	99.470
	平均值	$99.703 \pm 0.020$	$99.475 \pm 0.025$
GC 法		99.959	100
MP 法		99.881	99.867
DSC 法		99.725	99.501

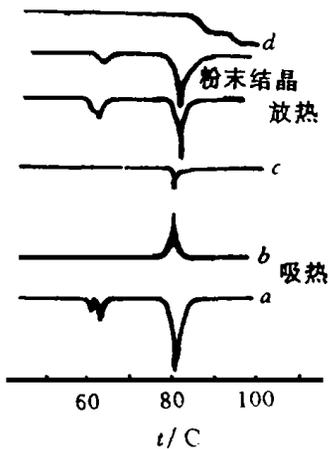


图 3 TPC 的 DSC 曲线

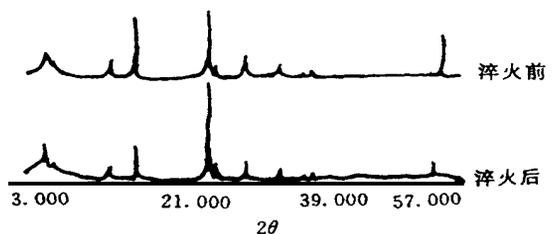


图 4 对 TPC 的 X-衍射

## [ 参 考 文 献 ]

- [1] P W Morgen· Polymer Reviews· Condensation Polymers[J]· New York Ed· 1964, 12  
[2] Morgen P W J Polymer· Sei· C4· 1963, 1075  
[3] 游安基, 陆道惠, 宝净生等<sup>19</sup>.对苯二甲酰氯纯度分析[J]<sup>19</sup>.合成纤维工业, 1982, ( 1 ) :32  
[5] 宝净生等<sup>19</sup>.J· Applied Polymer· SCI, 1981, 26: 1211

## Analysis of Terephthaloyldichloride with High Purity

ZhANG Ling

(Foudation Depart·, Nanchang Nonferrous Metallurgical Industry School, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** This paper falls into three parts· 1) terephthaloyldichloride with high purity is analyzed by measuring the chloride concentration  $\rho_{Cl^-}$  and the quantity of active chlorine atoms with high sensitive selective electrode· Compared to melten point(mp), gas chromatography (GC), different scanning calorimetry (DSC), this method is proved to be simple, convenient, reliable and feasible and have high repetition· 2) the thermal behaviour of terephthaloyldichloride with high purity was studied by DSC· Two endotherm peaks of crystal change within  $59 \sim 70^{\circ}\text{C}$  were observed and demonstrated by thermogravimetric analysis (TGA) X-ray scattering analysis·

**Key words:** terephthaloyldichloride; different scanning calorimetry; purity analysis