

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1975

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

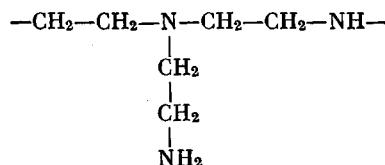
УДК 541.64:542.954

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ РАЗВЕТВЛЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНИМИНЕ

В. Г. Березкин, Г. Л. Громова, Т. Л. Голицына

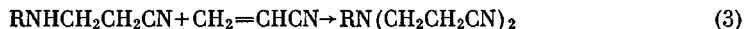
Разработан метод газожидкостной хроматографии для определения степени разветвления в полиэтиленимине (ПЭИ), основанный на реакциях цианэтилирования первичных и вторичных аминогрупп, содержащихся в ПЭИ. Точность определения $\pm 2\%$.

Полимеризация этиленамина приводит к получению разветвленного полиэтиленамина (ПЭИ) [1]



В зависимости от условий полимеризации степень разветвления образцов ПЭИ оказывается различной. Для выяснения механизма полимеризации и строения полимера необходимо иметь количественный метод определения степени разветвления. Применяемые в настоящее время химические методы [2] не обеспечивают необходимой точности. Метод ЯМР на ядрах C^{13} [3] дает хорошие результаты, но не может быть рекомендован для массового анализа, так как требует наличия дорогостоящей и малодоступной аппаратуры.

Цель настоящего исследования — разработка физико-химического метода количественного определения степени разветвления в ПЭИ, основанного на реакциях цианэтилирования



Известно, что для большинства низкомолекулярных аминов реакции (1) и (2) протекают количественно в мягких условиях [4]. Реакция (3) протекает настолько

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов ПЭИ

Мол. вес.	Способ полимеризации этиленамина	[η] раствора ПЭИ в 0,1 N растворе NaCl	$\frac{c_{\text{NH}}^0}{c_{\text{NH}_2}^0}$ (метод ИКС)	Содержание третичного азота (метод ГЖХ), %
600	Инициированная соляной кислотой в присутствии этилендиамина	0,062	2,21	14
14 000	Инициированная хлорной кислотой в этиловом спирте	0,19	1,66	26 *
80 000	В водном растворе, инициированная 1,3-дихлорпропанолом-2	0,75	1,23	31

* Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными методом ЯМР на ядрах C^{13} [3].

медленно, что не мешает определению первого атома водорода. О применении этих реакций к полимерам никаких литературных данных не обнаружено. Наиболее существенным отличием полимера от смеси первичных и вторичных низкомолекулярных аминов является наличие обеих групп в одной молекуле. Поэтому не-

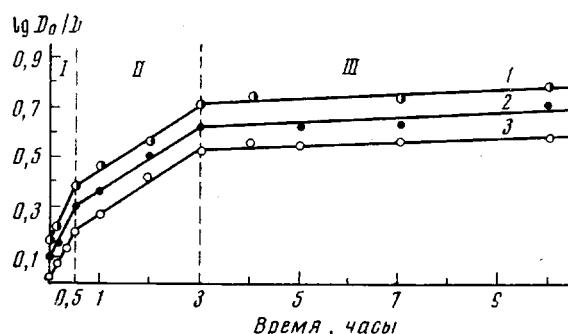


Рис. 1. Кинетические зависимости суммарной убыли первичных и вторичных аминогрупп для полимеров с $M=14\,000$ (1), $80\,000$ (2) и 600 (3)

обходимо было исследовать полноту протекания реакций (1)–(3) в полимере и оценить относительные скорости этих реакций.

В работе были изучены образцы ПЭИ, охарактеризованные в табл. 1. Реакцию ПЭИ с акрилонитрилом (АН) проводили при 38° . На 1 моль ПЭИ брали 5–6 моль АН.

Для исследования кинетики реакции нуклеофильного присоединения АН к ПЭИ был использован метод ИК-спектроскопии. На разных стадиях реакции отбирали

пробы реакционной смеси, из которой удаляли АН. Приготовленный образец в виде пленки анализировали на ИК-спектрофотометре UR-10 в области 2500 – 3600 cm^{-1} с использованием LiF-призм. В этой области в ИК-спектре наблюдаются две полосы поглощения 2952 и 2832 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям групп CH_2 , и широкая полоса в области 3260 – 3440 cm^{-1} (с максимумом 3300 cm^{-1}), которая образуется за счет наложения дублета 3300 и 3400 cm^{-1} (валентные колебания групп NH_2) и полосы 3300 cm^{-1} (валентные колебания групп NH). Из полученных спектров были рассчитаны относительные оптические плотности D/D_0 полосы 3300 cm^{-1} методом базисной линии [5]. В качестве внутреннего стандарта выбрана полоса 2952 cm^{-1} валентных колебаний групп CH_2 , так как в исследуемой реакции оптическая плотность D_0 данной полосы практически не зависит от концентрации групп CH_2 (точность определения $\pm 1,5\%$).

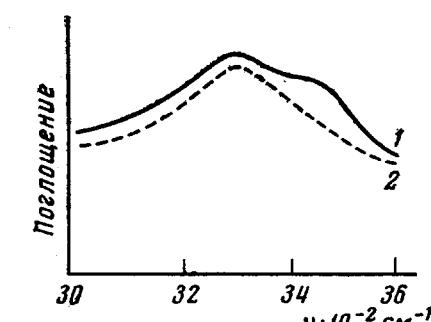


Рис. 2. ИК-полосы валентных колебаний групп NH и NH_2 для исходного образца (1) и через 30 мин. после начала реакции (2)

На рис. 1 представлена кинетическая зависимость величины $\lg D_0/D$ во времени для всех исследованных полимеров. Полученные прямые свидетельствуют о том, что реакция протекает по первому порядку, причем скорость реакции меняется дважды — через 30 мин. и через 3 часа. Кроме этого, через 30 мин. в ИК-спектрах наблюдаются качественные изменения, связанные с исчезновением в области 3400 cm^{-1} составляющей полосы дублета валентных колебаний групп NH_2 (рис. 2).

Таким образом, за 30 мин. при выбранных условиях практически полностью протекает реакция (1). Аналогичным образом можно считать, что за 3 часа почти полностью протекает реакция (2). В таком случае тангенс угла наклона прямой на участке I (рис. 1) представляет собой эффективную константу скорости k_1 совместных реакций (1)–(3); на участке II — эффективную константу скорости k_{12} совместных реакций (2) и (3); на участке III — константу скорости k_3 реакции (3). Полученные значения констант представлены в табл. 2.

На основании кинетических данных время проведения реакции 4 часа. При этом полностью протекают реакции (1) и (2). Для количественного определения степени разветвления реакцию ПЭИ с АН проводили в запаянных ампулах при 38° 4 часа. Непрореагировавший АН анализировали хроматографический. В качестве внутреннего стандарта использовали пиридин, который добавляли по окончании

реакции. Условия хроматографического анализа: колонка $l=1,5$ м; $d=0,4$ см; носитель — хромосорб W; неподвижная жидкость — полиэтиленгликоль ($M=3000$), 10 вес.%; детектор — катарометр; скорость газа-носителя (Не) 60 мл/мин.

АН, вступивший в реакцию с ПЭИ, вычисляли по разности между исходным количеством АН и акрилонитрилом, определенным хроматографически, далее определяли процент связанного АН. Приняв за 100% сумму всех аминогрупп (первичных, вторичных и третичных), рассчитано содержание третичного азота, т. е. степень разветвления полимера. Полученные данные представлены в табл. 1.

При расчете не учитывали реакцию (3). Погрешность, вносимая реакцией (3), не превышала ошибки хроматографического анализа $\pm 2\%$. Этот вывод основан на анализе полученных кинетических данных (рис. 1 и табл. 2).

В процессе определения ошибки хроматографического анализа оказалось возможным вычислить величину отношения концентрации вторичных аминогрупп к концентрации первичных $c^0_{\text{NH}}/c^0_{\text{NH}_2}$ и тем самым проверить результаты, полученные методом ГЖХ. Действительно, так как реакции (2) и (3) являются параллельными и k_3 меньше, чем k_{11} в ~ 10 раз, то на участках II и III можно использовать метод графической экстраполяции [6, 7] для определения величины относительной концентрации группы NH через 0,5 часа от начала реакции c^0_{NH} и k_2 (табл. 2). Зная значения c^0_{NH} и k_2 , были получены относительные величины c^0_{NH} и, следовательно, $c^0_{\text{NH}_2}$, так как значение $(c^0_{\text{NH}}+c^0_{\text{NH}_2})$ известно из кинетического графика (рис. 1) в нулевой момент времени. Полученные результаты подтверждают вывод о том, что для ПЭИ $M < 2000$ содержание первичных аминогрупп практически равно содержанию третичных аминогрупп независимо от способа получения полимера. Для полимеров $M > 2000$ процент первичных аминогрупп становится существенно больше, чем третичных, за счет концевых первичных аминогрупп.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан достаточно точный и доступный хроматографический метод количественного определения третичного азота в ПЭИ, основанный на реакции цианетилирования.

Авторы выражают благодарность Д. С. Жуку за постоянное внимание к работе и участие в обсуждении результатов.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
14 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембциккий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленамин, «Наука», 1971, стр. 67.
2. C. D. Dick, G. E. Ham, Polymer Preprints, 10, 729, 1969.
3. Г. М. Луковкин, В. М. Пшежецкий, Г. А. Муртазаева, Europ. Polymer J., 9, 559, 1973.
4. С. И. Обгемперанская, Н. Д. Хоз, Ж. аналит. химии, 24, 1588, 1969.
5. Прикладная инфракрасная спектроскопия, ред. Д. Кендалл, «Мир», 1970, стр. 203.
6. Г. Марк, Г. Рехниц, Кинетика в аналитической химии, «Мир», 1972, стр. 293.
7. J. Gordon Hanna, Sidney Siggia, J. Polymer Sci., 56, 277, 1962.

УДК 541.64:534

УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ВЫНУЖДЕННЫХ РЕЗОНАНСНЫХ КОЛЕБАНИЙ

A. И. Брагинский, Ю. В. Зеленев

Описаны метод и установка для определения динамического модуля упругости Юнга и фактора механических потерь полимерных материалов в широком интервале температур. Приведена схема установки, методика измерения динамических характеристик полимеров и получены экспериментальные данные для полимерной композиции на основе эпоксидной смолы и гетинакса.

При исследовании свойств полимерных материалов важно измерение динамических характеристик, определяющих рассеяние колебательной энергии в полимерном материале: логарифмического декремента затухания колебаний δ , коэффициента механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и т. д., для измерения которых применяются различные методы [1–3].