

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544:547.415.3

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ОЛИГОМЕРОВ ЭТИЛЕНИМИНА

Г. Л. Громова, В. Г. Березкин, П. А. Гембцицкий, Д. С. Жук

Разработан газохроматографический метод количественного анализа (точность 5,0 отн.%) этиленимина и его олигомеров, включая пентамеры. Метод использован при исследовании механизма полимеризации этиленамина кислотой. Показана возможность ГЖХ исследования изомерного состава тетрамеров и пентамеров этиленимина, в том числе в полимеризационных смесях на различных стадиях процесса.

Полиэтиленимин (ПЭИ) находит все возрастающее применение в различных отраслях техники [1, 2]. Основным способом получения ПЭИ является полимеризация этиленимина в присутствии кислот или алкилирующих агентов. Она протекает по конденсационному ступенчатому механизму, характерной особенностью которого является накопление олигомерных продуктов, которые постепенно превращаются в полимер [2, 3].

Для более глубокого исследования механизма этой реакции, а также в связи с потребностью промышленного производства в методе контроля полимеризационного процесса представлялось целесообразным использовать метод ГЖХ для анализа продуктов полимеризации этиленимина. Таким образом, задача настоящего исследования сводилась к разработке точного и быстрого метода ГЖХ для анализа низших продуктов полимеризации этиленимина, кипящих в широком интервале температур, в присутствии нелетучего полимера. В литературе имеется лишь указание о возможности такого анализа [4].

Анализ проводили в стеклянной U-образной колонке длиной 1,0 м, диаметром 0,4 см; сорбент – целик-545, обработанный щелочью (10,0% массы носителя); неподвижная жидккая фаза – апизон L (10,0% массы носителя, обработанного щелочью); хроматограф – «Цвет-3» с дифференциальной схемой; газ-носитель – азот, 25 мл/мин. Нагревание – линейно-программированное (150–240°) со скоростью 12 град/мин, объем пробы 1,0 мкл, продолжительность анализа 8 мин. Хроматограмма представлена на рис. 1. Для линейных олигомеров этиленимина вплоть до пентамера была установлена линейная зависимость между числом мономерных звеньев в молекуле и температурами поддерживания соответствующих продуктов (рис. 2). При проведении этой работы использовали индивидуальные олигомеры этиленимина (димер, тример, линейный и разветвленный тетрамеры и изомерные пентамеры), синтезированные торможением полимеризации этиленимина твердой щелочью на разных стадиях с последующей фракционированной перегонкой полимеризационных смесей [3]. Специальными опытами было установлено, что олигомеры этиленимина достаточно стабильны в условиях ГЖХ анализа (нагревание димера, тримера и тетрамеров в течение 15 мин. при 200° не изменяло их показателя преломления).

Для оценки точности количественного определения методом ГЖХ отдельных олигомеров при их совместном присутствии был составлен и проанализирован ряд модельных смесей, имитирующих полимеризационные смеси на различных стадиях процесса. При этом содержание мономера в смесях варьировали от 0 до 60%, димера от 8 до 40%, тримера и тетрамеров от 3 до 15%, полимера от 15 до 90%. Согласно нашим предыдущим исследованиям [3], эти интервалы покрывают практически все возможные полимеризационные смеси этиленимина.

Принимая во внимание резкое различие компонентов смеси по температурам кипения, для калибровки применяли метод двух внутренних стандартов. Первым стандартом, использованным для определения мономера и димера, служил β-пико-

лин. Второй стандарт (хинолин) использовали для количественного определения тримера, изомерных тетрамеров и пентамеров*.

Значения относительных калибровочных коэффициентов, приведенные в таблице, рассчитывали по формуле

$$K = \frac{P_i S_{ct}}{P_{ct} S_i},$$

где P_i — вес анализируемого олигомера, г; P_{ct} — вес стандартного соединения, г; S_i — площадь пика анализируемого олигомера, мм^2 ; S_{ct} — площадь пика стандартного соединения, мм^2 .

Ошибка в определении этиленимина, димера, тримера и двух изомерных тетрамеров в соответствии с приведенной методикой составляет 10,0; 5,0; 5,0 и 5,0 отн.%

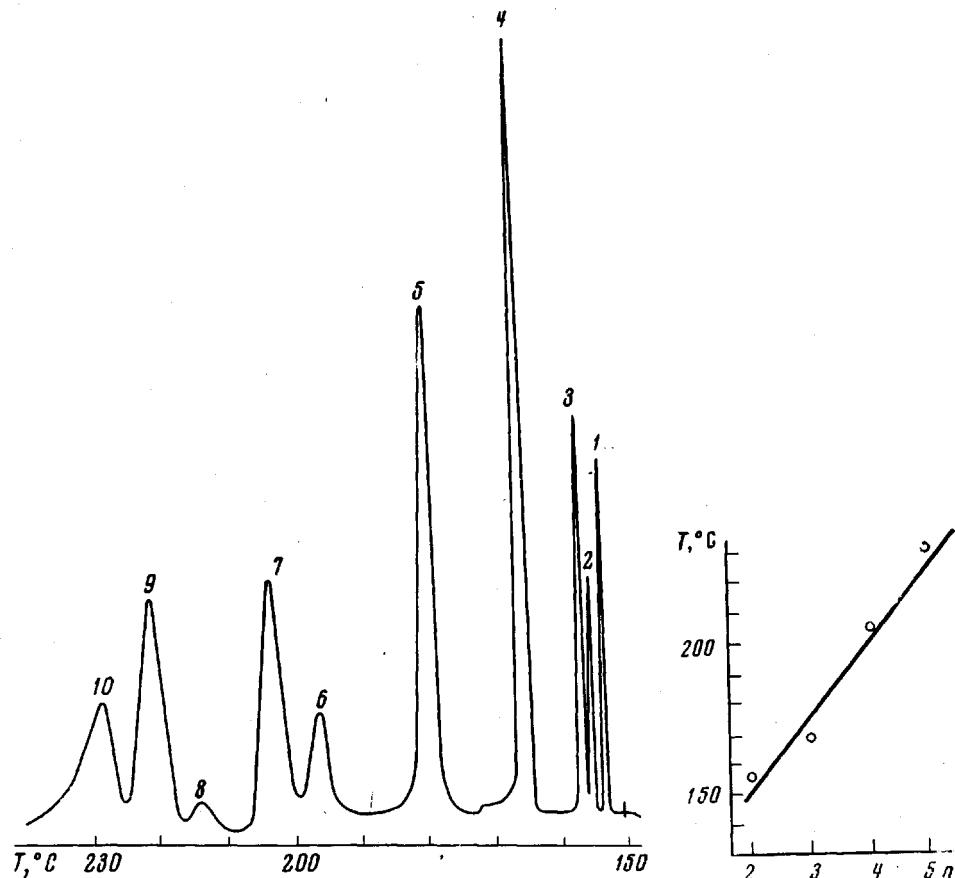


Рис. 1

Рис. 1. Хроматограмма разделения полимеризационной смеси в присутствии двух внутренних стандартов в режиме линейного программируемого нагревания в интервале 150—240° со скоростью 12 град/мин:

1 — этиленимиин, 2 — димер, 3 — β -пиколин, 4 — тример, 5 — хинолин, 6 — разветвленный тетramer, 7 — линейный тетramer, 8—10 — изомерные пентамеры

Рис. 2. Зависимость температур удерживания линейных олигомеров этиленимина от числа мономерных звеньев в молекуле n . Режим линейного программируемого нагревания в интервале 150—240° со скоростью 12 град/мин

соответственно. При понижении начальной температуры программы до 70° точность в определении этиленимина повышается до 4,0 отн.%. Количественное определение изомерных пентамеров проводили при постоянной температуре колонки 215°. Хроматограмма разделения изомеров пентамеров представлена на рис. 3. Она содержит

* Практически каждое из использованных соединений (β -пиколин и хинолин) в рамках данного анализа может служить общим внутренним стандартом для любого олигомера этиленимина. Использование двух внутренних стандартов представляет определенные методические удобства.

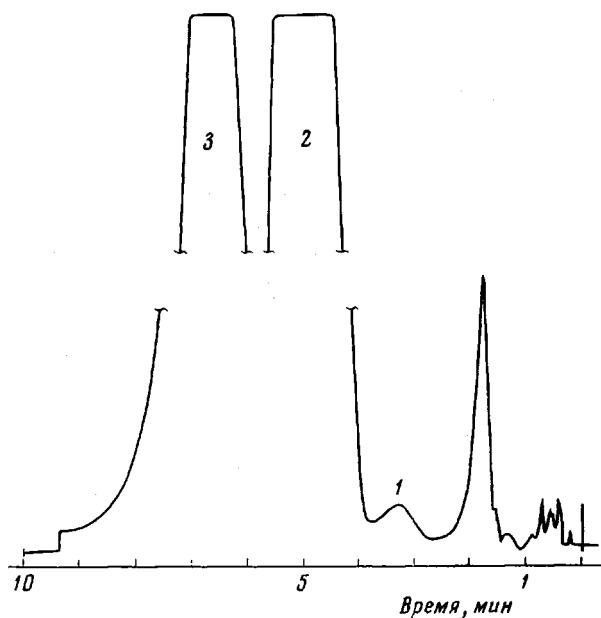


Рис. 3. Хроматограмма разделения изомеров пентамера в изотермическом режиме. Температура колонки 215, испарителя 240°

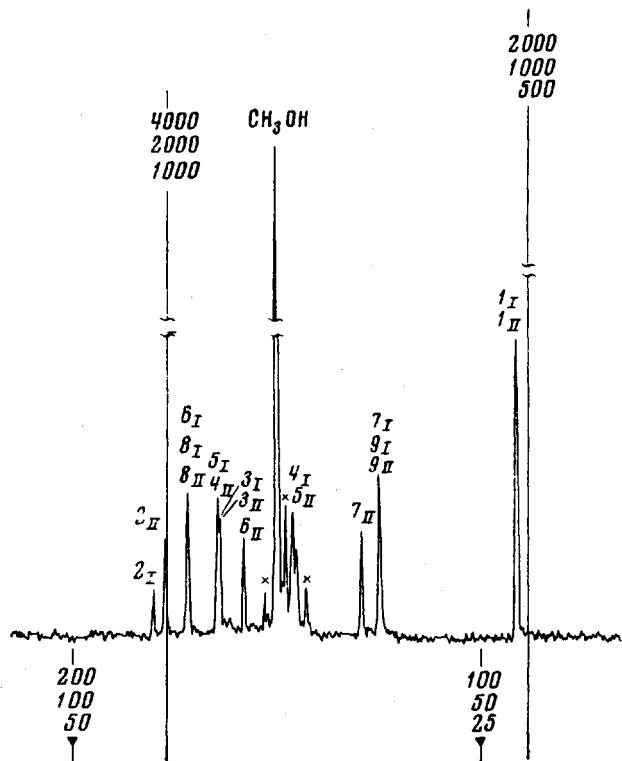
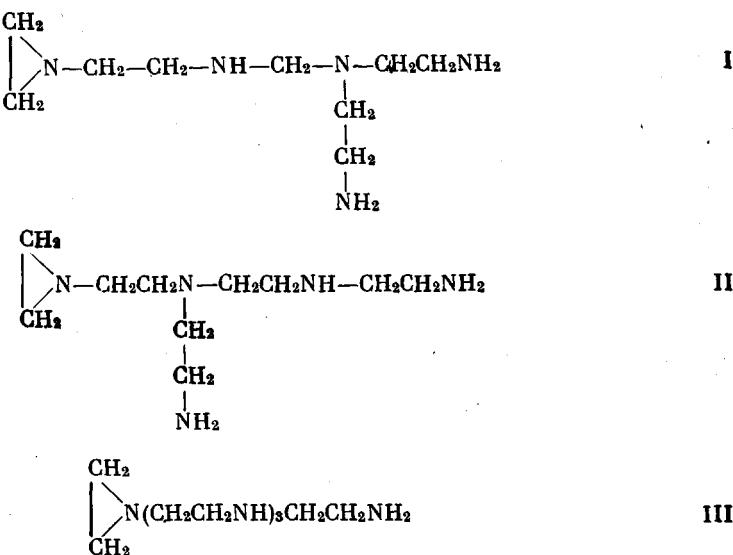


Рис. 4. Спектр ЯМР-¹³С первой пентамерной фракции, выделенной препаративной ГЖХ. X — сигнал дейтерометанола

три пика, отвечающие трем возможным структурным изомерам пентамера I–III:



С целью отнесения пиков 1–3 хроматограммы (рис. 3) изомерным пентамерам было предпринято разделение синтетической пентамерной смеси в условиях микропрепартивной хроматографии на колонке того же состава. При этом было получено две фракции. Первая содержала два изомерных пентамера, соответствующих пикам I и 2 хроматограммы рис. 3; вторая отвечала третьему пiku этой хроматограммы. На рис. 4 приведен ЯМР- ^{13}C спектр первой фракции пентамера, снятый на приборе «Bruker» NH-90 в импульсном режиме. Стабилизацию спектрометра проводили относительно дейтерометанола (сигналы которого обозначены на рисунке крестиком). Химсдвиги отсчитывали от внутреннего стандарта (метанола). Отнесение линий спектра сделано на основании работы [5]. Из рис. 4 видно, что из девяти сигналов каждого изомера, отвечающих девяти типам углеродных атомов в его молекуле, хорошо разделенные в спектре оказались лишь сигналы от вторых углеродных ядер (углеродных атомов непосредственно связанных с трехчленным циклом). Их сопоставление между собой и позволило определить изомерный состав изученной смеси – это разветвленные изомеры пентамера I и II. Очевидно, что вторая, выделенная препаративной хроматографией фракция, соответствующая пiku 3 хроматограммы на рис. 3, отвечает третьему (линейному) изомеру пентамера этиленимины III.

Исследование с помощью разработанного ГЖХ метода блочной полимеризации этиленамина, инициированной HCl, показало, что кривые накопления и расходования димера, тримера и т. д. (рис. 5) повторяют хорошо известные кривые Флори для случая поликонденсации. Накопление в ходе реакции олигомеров этиленамина с большим числом нуклеофильных аминогрупп при одновременной электрофильной активации (вследствие переноса протонов) всех присутствующих трехчленных циклов приводит к тому, что в полимеризационных смесях оказываются представленными все возможные олигомеры этиленамина: линейный и разветвленный тетрамеры, три изомерных пентамера и т. д. Естественно, что при полимериза-

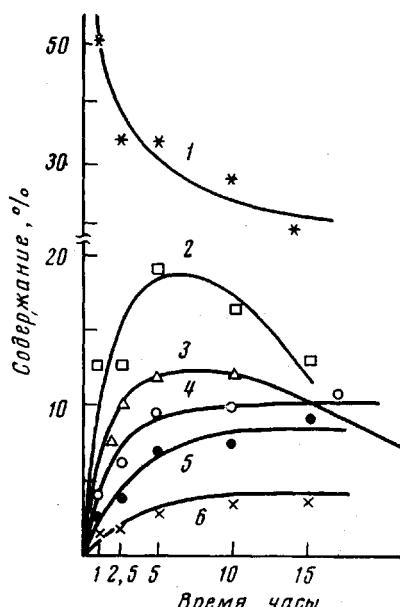


Рис. 5. Изменение содержания олигомеров в реакционной смеси в ходе полимеризации:

1 — этиленимин, 2 — димер, 3 — тример,
4 — суммарное количество тетramerов,
5 — линейный, 6 — разветвленный тетramerы

**Относительные калибровочные коэффициенты
для олигомеров этиленимина**

Внутренний стандарт	Значение R в анализируемом олигомере $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ >\text{NR} \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Относительный калибровочный коэффициент
β -Пиколин	H	1,0
»	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1,0
Хинолин	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1,4
»	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	1,4
»	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1,4

ции таких многокомпонентных смесей образуется полимер сильно разветвленного строения. Возможность ГЖХ определения в полимерных смесях структурно-изомерных олигомеров, показанная в настоящей работе, позволяет исследовать процесс разветвления цепей при полимеризации этиленамина, начиная с самых ранних стадий.

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

Поступила в редакцию
14 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтленимины, «Наука», 1972.
2. Сб. Синтез, свойства и практическое использование полиэтленимина, под ред. Д. С. Жука, П. А. Гембицкого, Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева, 1974.
3. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Д. С. Жук, Химич. пром-сть, 1972, № 7, 502.
4. G. R. Dick, G. E. Hart, J. Macromolec. Sci., A4, 1301, 1970.
5. Г. М. Луковкин, В. С. Пшежецкий, Г. А. Мартазаева, Europ. Polymer J., 9, 559, 1973; Г. М. Луковкин, В. С. Пшежецкий, В. сб. Синтез, свойства и практическое использование полиэтленимина, Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева, 1974, стр. 19.

УДК 541(64+18.043.5)

ДИСПЕРСИЯ СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ ГРАНИЦЫ

П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, Э. У. Уринов

Исследовано расширение седиментационной границы во времени в растворах ряда разнообразных по химическому строению полимеров в зависимости от концентрации и угловой скорости вращения ротора. Показано сильное влияние этих параметров на дисперсию седиментационной границы в растворах как гибкоцепных, так и в особенностях жесткоцепных полимеров. Из экспериментальных данных получено аналитическое выражение, связывающее дисперсию седиментационной границы Δ^2 со временем, коэффициентом диффузии, дисперсией по константам седиментации, скоростью вращения ротора и концентрационным параметром $\Delta S = S_0 - S$. Из этого выражения вытекает, что удобным путем исключения влияния концентрации является экстраполяция значений Δ к $\Delta S = 0$, которая представляется линейной при небольших ΔS и при любых соотношениях диффузионного и полидисперсного расплывания седиментационной границы. В случае больших значений ΔS экстраполяционными параметрами предлагаются $(\Delta S)^{1.5}$ для диффузионного и $(\Delta S)^2$ для полидисперсного расширения седиментационной границы. Одновременно исключается искажающее влияние центробежного поля на определяемые параметры полидисперсности полимерных образцов.

Расширение седиментационной границы (изменение ее дисперсии по смещениям) во времени является источником информации о полидисперсности полимерных образцов. Известно, что на дисперсию седиментационной границы (ДСГ) существенное влияние оказывают также диффузия, концентрационные эффекты и величина центробежного поля, которые при изучении полидисперсности должны быть учтены [1-7]. Диффузионное расплывание седиментационной концентрационной границы исключается экстраполяцией к бесконечному времени. Общей же теории, учитывающей влияние концентрации и скорости вращения ротора на ДСГ, нет. Исключение влияния этих эффектов многоточечной экстраполяцией данных к нулевой концентрации требует большого числа седиментограмм, полученных при различных достаточно малых концентрациях. Ситуация усугубляется тем, что на ДСГ концентрация