

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 11

УДК 541.64 : 547.415

## О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА И ЕГО ОЛИГОМЕРОВ

Гембцик Н. А., Клещева Н. А., Чмарин А. И., Жук Д. С.

Изложены результаты исследования свойств линейного полиэтиленимина (ПЭИ). Методом ЯМР  $C^{13}$ -спектроскопии показано линейное строение полимера. Осуществлено фракционирование трех образцов указанного полимера с разной молекулярной массой. Определены значения  $M_w$  и  $M_n$  и коэффициентов Куна — Марка — Хаувинка для их спиртовых растворов. По методу Киркуда — Райзмана рассчитана средняя длина статистического сегмента линейного ПЭИ ( $A=11 \text{ \AA}$ ). Определена основность аминогрупп полимера и его олигомеров и показано, что электроотрицательное азотное окружение в наименьшей степени оказывается на концевых первичноаминных группировках. Нуклеофильная реакционность аминогрупп изменяется в том же направлении. При исследовании свойств водных растворов полиэтиленимина и его олигомеров отмечены максимумы на кривых концентрационной зависимости плотности, вязкости и энергии активации вязкого течения. Кристаллический гидрат линейного ПЭИ изучен с помощью построения изотерм адсорбции воды, спинового эха ЯМР, калориметрии и рентгеноскопии. Строение гидрата расшифровано методом молекулярного моделирования.

Ранее нами была описана полимеризация этиленимина и его олигомеров в линейный полиэтиленимин (ПЭИ) [1]. В настоящей работе излагаются результаты исследования свойств этого полимера: молекулярно-массового состава, зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы, гибкости и подвижности цепей, основности и некоторых физических свойств водных растворов. Свойствам ПЭИ (в особенности линейного) в литературе до сих пор уделялось весьма мало внимания; линейный ПЭИ, полученный полимеризацией оксазолинов [2], несколько отличается по свойствам от продукта прямой полимеризации мономера или олигомеров.

Строение линейного ПЭИ с наглядностью вытекает \* из сравнения его ЯМР  $C^{13}$ -спектра (рис. 1) со спектром разветвленного ПЭИ [3]. В отличие от весьма сложного спектра разветвленного ПЭИ спектр линейного ПЭИ чрезвычайно прост — состоит из одного пика углеродных ядер  $-\text{H}_2\text{C}-\text{NH}-$ . Три частоты малой интенсивности, отвечающие соответствующим пикам в спектре разветвленного ПЭИ (рис. 1), свидетельствуют о наличии небольшого количества разветвлений (оценивается в несколько процентов) в полимерных цепях исследованного линейного ПЭИ. Все полосы в спектре разветвленного ПЭИ были ранее идентифицированы [3] путем исследования специально синтезированных олигомеров и модельных соединений.

ММР линейного ПЭИ изучено \*\* для трех образцов разной молекулярной массы. Фракционирование полимера осуществляли с помощью гель-фильтрования через «Сефадекс G-50» (грубый) в водном растворе. Поскольку линейный ПЭИ образует кристаллогидрат, нерастворимый в холодной воде, гель-фильтрование проводили при температуре 60–70°; полученные фракции обезвоживали в вакууме и исследовали.

Оценка полидисперсности линейного ПЭИ по методу Шульца показала, что все исследованные образцы достаточно однородны. Для первого образ-

\* Большую помощь в исследовании строения линейного ПЭИ оказал нам Г. М. Луковкин (кафедра высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ). \*\* Определение молекулярных масс выполнено в ИНЭОС АН СССР при поддержке и помощи С. А. Павловой и Г. И. Тимофеевой.

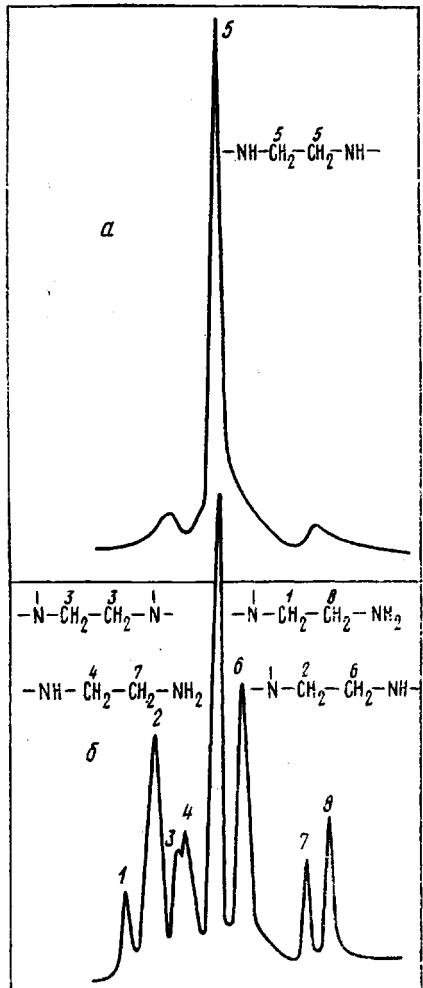


Рис. 1. ЯМР  $C^{13}$ -спектры линейного (а) и разветвленного ПЭИ (б). Цифрами обозначены линии, соответствующие разным типам углеродных ядер

испытывают сильное индукционно-стericкое влияние окружающих группировок, выражющееся в снижении их основности. Поэтому в полиаминах наиболее основными оказываются концевые первичноаминные группировки, испытывающие индукционный эффект лишь одного соседнего электроотрицательного азотного атома. Основности вторично- и третичноаминных группировок значительно ниже, чем первичноаминных. Так, в молекуле диэтилентриамина две концевые первичноаминные группировки титруются первыми и совместно; основность же центральной вторичноаминной группы (протонизирующейся к тому же в поле двух соседних положительных зарядов) оказывается значительно пониженной.

Такое понижение основности с накоплением азотных атомов в поливиниловой цепи на сравнительно близких расстояниях приводит к тому, что, начиная с определенного момента (тетрамеры этиленамина и триэтилентетрамин), точка эквивалентности достигается еще до полного оттитровывания всех азотных атомов в молекуле. При этом степень незавершенно-

ца (табл. 1) непосредственно из седиментационных данных были определены значения среднемассовой и средненесущей молекулярных масс; их отношение составляет 1,2. Бимодальный характер молекулярно-массового состава последнего образца был приписан, так же как и в случае разветвленного ПЭИ [4], особенностям механизма полимеризации в присутствии бис-инициаторов: развитию параллельной copolymerизации мономера параллельной с copolymerизацией его с бициклическим продуктом превращения инициатора.

Образцы линейного ПЭИ с  $M=11,5$  и  $13 \cdot 10^3$  и их фракции использовали для определения коэффициентов уравнения Кунга — Марка — Хаувинка для растворов полимера в абсолютном спирте (в интервале  $M/M = 5-25 \cdot 10^3$  при  $20^\circ$ ) \*. Полученные данные послужили основой для оценки гибкости макромолекулярных цепей линейного ПЭИ. Порядок величины степенного показателя  $a$  характеризует этот полимер как сравнительно гибкий. Качественной мерой гибкости может служить длина статистического сегмента  $A$ . Для ее оценки использовали несколько методов расчета. Полученное (по методу Кирквуда — Райзмана) значение  $A$  ( $\sim 11 \text{ \AA}$ ) характеризует линейный ПЭИ как гибкоцепной полимер.

Основность и нуклеофильность аминогрупп ПЭИ, олигомеров и модельных аминов исследовали для выяснения механизма полимеризации этиленамина. Основности определяли методом потенциометрического титрования. Полученные данные (табл. 2) позволяют заключить, что аминогруппы в поливинилах

\*  $K=3,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $a=0,68$ .

Таблица 1  
ММР линейного ПЭИ

Условия получения	$M \cdot 10^{-3}$	ММР		
		число фракций	интервал ММ, $M \cdot 10^{-3}$	положение максимума, $M \cdot 10^{-3}$
Полимеризация в воде (1:1) при 20°, инициатор HCl	13	12	6–28	13
То же в воде (1:2)	11,5	12	6–28	15
То же, инициатор ДХГ*	63	16	14–90	26 и 54

\* ДХГ — 1,3-дихлорпропанол-2-(дихлоргидрина глицерина).

Таблица 2  
Основность и нуклеофильная реакционноспособность разных аминогрупп

полиамин	Основность					амин	Нуклеофильность		
	оттитрованный азот, %			величина $pK_a$			в массе 70°	в воде 20°	
	общий	I скачок	II скачок	I скачок	II скачок				
Тример этиленимины	99 *	33	35	9,2	6,8	Контроль	15,8	13,0	
Линейный тетрамер этиленимины	89 *	50	25	8,7	4,9	Метиламин	6,7	7,9	
Разветвленный тетрамер этиленимины	77	44	33	9,3	6,3	<i>n</i> -Бутиламин	7,9	—	
Диэтилентриамин	100	66	34	9,1	4,3	Диэтиламин	9,3	13,0	
N-метил диэтилентриамина	68	68	—	8,6	—	Триэтиламин	15,8	—	
Линейный триэтилентетрамин	70	44	26	9,3	—	ЭДА **	7,9	—	
Разветвленный триэтилентетрамин	70	47	23	9,2	—	Диэтилентриамин **	7,9	—	
Линейный ПЭИ ( $16 \cdot 10^3$ )	55	55	—	8,0	—	Линейный тетраэтилпентамин **	7,9	—	
Разветвленный ПЭИ ( $11 \cdot 10^3$ )	72	60	12	8,6	3,6				

\* Недостающий азот титруется третьим скачком со значением  $pK_a$  3–4.

\*\* Добавки полиаминов рассчитывались с учетом только концевых первичноаминных группировок и составляли во всех случаях 2,5 мол. %.

сти титрования коррелирует с основностью (за меру которой условно принята величина  $pK_a$  первого скачка титрования) и возрастает с числом звеньев полиаминной цепи.

Реакция обрыва полимеризации этиленимина аминами развивается по тому же механизму, что и сам полимеризационный процесс. Поэтому она была выбрана нами для оценки нуклеофильной реакционности различных аминогрупп по отношению к протонированному этиленимиинному циклу. За основу оценки была принята молекулярная масса ПЭИ, образующегося при полимеризации этиленимина в стандартных условиях в присутствии определенного количества исследуемого амина. Из данных табл. 2 видно, что наиболее эффективным (особенно в условиях максимальной гидратации при низкой температуре) атакующим агентом оказывается первичный амин. Так, введение 5 мол. % метиламина в полимеризационную смесь этиленимина снижает молекулярную массу ПЭИ в ~3 раза при полимеризации в массе при 70° (разветвленного ПЭИ) и в ~1,5 раза при полимеризации в воде при 20° (линейного ПЭИ). Эквивалентное количество вторичного диэтиламина в тех же условиях практически не влияет на ММ

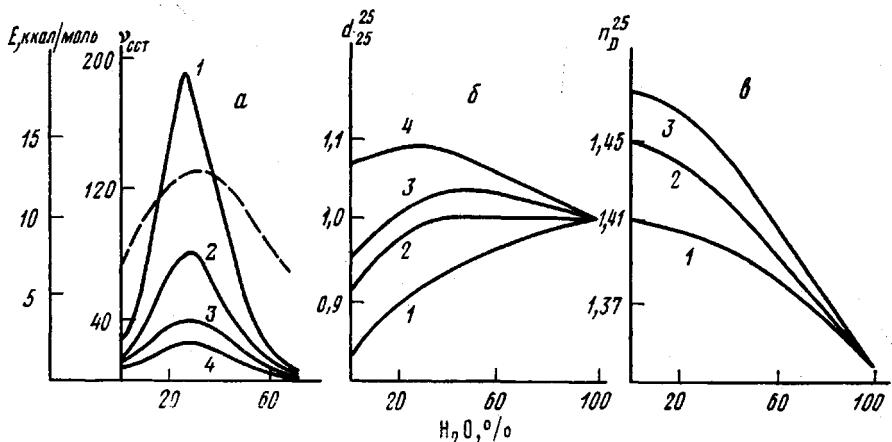


Рис. 2. Изменение физических свойств олигомеров ПЭИ при смешении с водой:  
 а — изотермы вязкости для смесей линейного тетрамера этиленимина с водой при 20° (1), 30° (2), 40° (3) и 50° (4) (пунктир — изменение энергии активации вязкого течения); б — плотности водных растворов этиленимина (1), димера (2), тримера (3) и разветвленного ПЭИ ( $M_w = 1300$ ) (4); в — показатели преломления водных растворов этиленимина (1), димера (2) и тримера (3)

линейного ПЭИ, хотя и снижает вдвое ММ разветвленного ПЭИ. Этот эффект, обнаруженный наmonoаминах, сохраняется и для низкомолекулярных аналогов ПЭИ — диэтилентриамина и тетраэтиленпентамина.

При исследовании физических свойств водных растворов ПЭИ и его олигомеров был обнаружен ряд аномалий, приписанных нами специфической водородной ассоциации аминогрупп с молекулами воды. Так, при добавлении воды вязкость этиленимина, его олигомеров, ПЭИ и полиэтиленполиаминов возрастает (рис. 2), достигает максимального значения при определенном содержании воды в смеси, а затем постепенно снижается с разбавлением. Значения энергии активации вязкого течения ( $E_v$ ), отложенные против соответствующих им концентраций, составляют кривые с максимумами, расположеными вблизи изотерм вязкости.

Подобные же кривые образуют значения плотности соответствующих смесей (рис. 2, б). Кривые же показателей преломления и молекулярной рефракции водоаминных смесей испытывают перегиб при тех же соотношениях компонентов, при которых наблюдаются максимумы вязкости и плотности (рис. 2, в). Протонизация, переход к высоким температурам или замена воды на метанол сопровождаются исчезновением отмеченных аномалий.

Особенно подробно исследовали в работе гидратацию линейного ПЭИ, приводящую к индивидуальному кристаллическому продукту. Так, сопоставление данных, полученных для линейного и разветвленного ПЭИ методом измерения изотерм \* адсорбции воды (рис. 3), показывает, что процесс в обоих случаях протекает по-разному. Для водорастворимого разветвленного ПЭИ увлажнение линейно растет с относительной влажностью, в случае линейного ПЭИ оно сильно замедляется после поглощения одной молекулой воды каждым элементарным звеном полимера. В соответствии с этим образцы воздушно-сухого линейного ПЭИ (полученные исходя из безводного полимера или из переувлажненных образцов) содержат практически эквимольное количество воды. На дифференциально-термической кривой (рис. 4) удалению гидратной воды отвечает резкий минимум (эндоэффект) при температуре 130–150°. Температуры плавления кристаллогидратов проходят максимум (около 75°) при эквимольном обводнении (30 вес. % воды).

\* Большую помощь в проведении этой работы оказал нам Ф. Б. Шерман (ИОХ АН СССР).

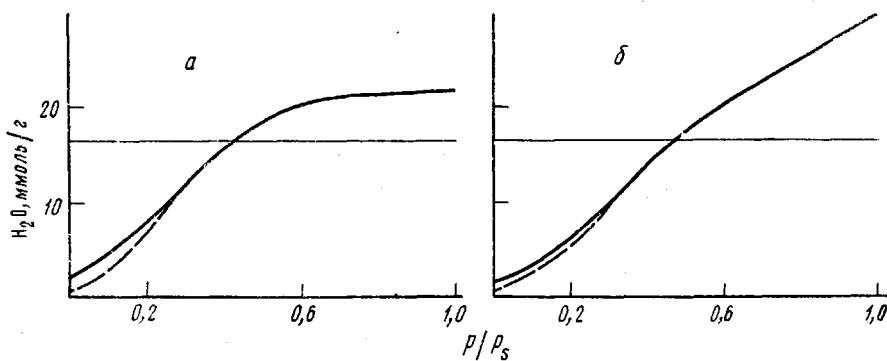


Рис. 3. Изотермы сорбции воды образцами линейного (а) и разветвленного ПЭИ (б) при 25°. Пунктир – изотерма десорбции. Прямая, параллельная оси абсцисс, соответствует моногидрату

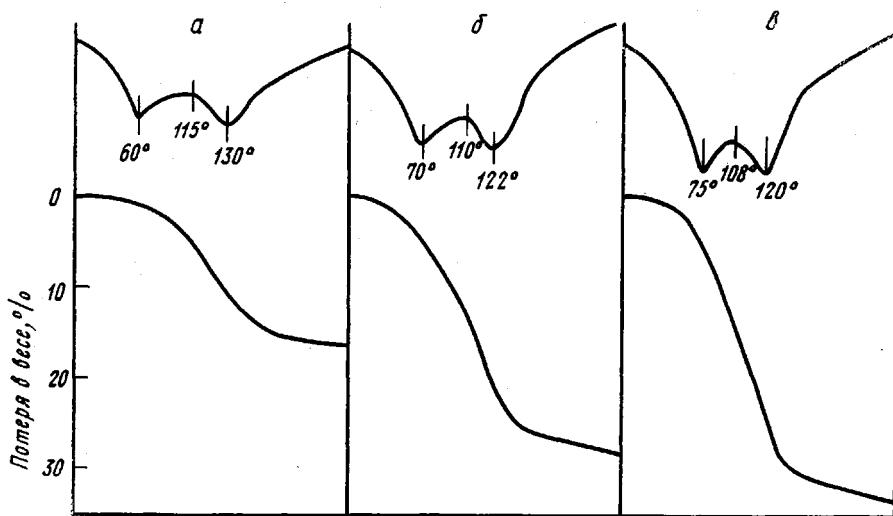


Рис. 4. Кривые ДТА и ТГА для образцов линейного ПЭИ со степенью обводнения 10 (а), 20 (б) и 30% (в)

Тот факт, что линейный ПЭИ практически нерастворим в холодной воде в отличие от превосходно растворимого в ней разветвленного ПЭИ, мы связываем с образованием этим полимером с водой трехмерного кристаллогидрата (рис. 5). Растворимость линейного ПЭИ в горячей (70° и выше) воде отвечает разрушению такого гидрата; аналогичное объяснение дано для увеличения водорастворимости частично нейтрализованного HCl линейного ПЭИ.

Степень протонирования линейного ПЭИ	0	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4
Соотношение полимера в растворе и осадке	0	0,1	0,33	0,5	0,67	3,0	$\infty$

Характерная картина кристаллизации гидрата линейного ПЭИ прослеживается в спектрах спинового эха ЯМР [5]: протоны добавленной воды не проявляются в спектрах гидратов полимеров вплоть до эквимольного; после завершения кристаллизации избыточная вода может быть обнаружена в спектре ЯМР спинового эха образца. Такой эффект можно связать с малой подвижностью молекул воды, включенных в кристаллическую структуру надмолекулярного гидрата. Кроме того, в спектрах гидратов,

близких к эквимольному, исчезает сигнал протонов аминогрупп, что можно связать с их активным участием в процессе кристаллизации. Совершенно иное поведение было отмечено для спектров гидратов разветвленного ПЭИ.

Рентгенограммы гидратов линейного ПЭИ с различным содержанием воды\* состоят из серии кристаллических рефлексов, максимальное развитие которых и наибольшая кристалличность отвечают эквимольному гидрату.

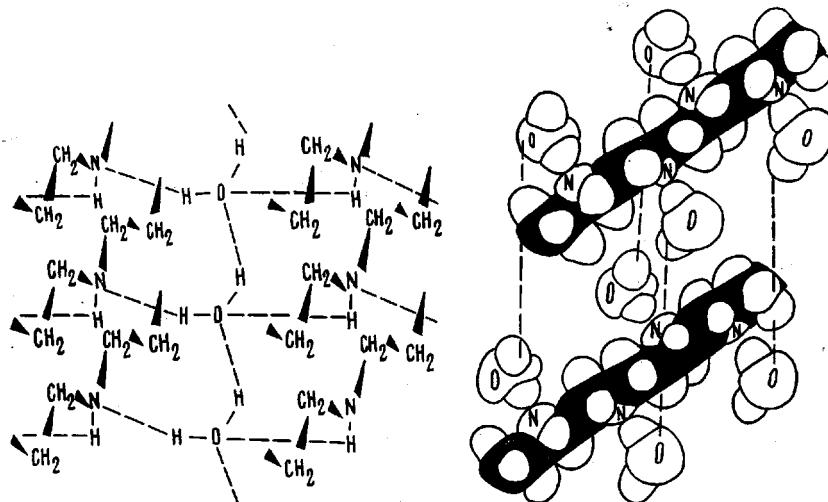


Рис. 5. Схема построения и молекулярная модель кристаллогидрата линейного ПЭИ

По данным калориметрических измерений [6], образование кристаллогидрата линейного ПЭИ сопровождается экзотермическим эффектом в 4,5 ккал/звено, более чем вдвое превышающим теплоты гидратации соответствующих олигомеров и разветвленного ПЭИ (2 ккал/звено).

С учетом описанных выше результатов исследования различных свойств гидратов линейного ПЭИ была построена (по Стюарту — Бриглебу) молекулярная модель эквимольного кристаллогидрата (рис. 5). Согласно этой модели, молекулы воды посредством водородных связей OH...N связывают параллельные участки цепей линейного ПЭИ. Дополнительные водородные связи NH...O образуют протоны аминогрупп полимера. Третий тип водородных связей H...OH соединяет в цепи молекулы гидратной воды и завершает пространственное структурирование полимера. Такая структура может образоваться уже для гидратов триэтилентетрамина и тетраэтиленпентамина, однако она приобретает стабильность лишь в результате «кооперативного» сложения большого числа водородных связей в гидратах линейного ПЭИ.

Рассмотренная структура гидрата согласуется с его свойствами: водонерастворимостью, кристалличностью, постоянным составом, спектральными характеристиками. При повышении температуры, протонизации азотных атомов или обезвоживании в вакууме отмеченные свойства исчезают, что доказывает их гидратную природу.

ЯМР C<sup>13</sup>-спектры снимали на спектрометре «Вариан XL-100-15». Для снижения вязкости полимеров при съемке использовали их 50%-ные растворы в метаноле.

Образцы линейного ПЭИ фракционировали в водном растворе при 60–70° на колонке ( $d_2 = 2 \text{ см}$ ,  $l = 80 \text{ см}$ ), заполненной набухшим гелем «Сефадекс G-50» с размером зерен 100–300 мкм. Собирали 15–20 приблизительно равных (в отношении содержания линейного ПЭИ, которое оценивали по показателю преломления элюата)

\* Выражаем благодарность И. А. Литвинову (ИНХС АН СССР) за проведение рентгенографических исследований.

фракций, обезвоживали их в вакууме до постоянного веса и определяли значения характеристической вязкости в растворе абсолютного спирта при 20°. На основе полученных данных строили интегральные и дифференциальные кривые ММР и рассчитывали по методу Шульца значения полидисперсности полимеров. Для ряда фракций ультрацентрифугированием по методу Арчибальда определяли среднемассовые значения молекулярной массы, которые использовались при выведении уравнения Куна — Марка — Хаувинка.

Потенциометрическое титрование линейного ПЭИ, его олигомеров и модельных полиаминов проводили в термостатируемой ячейке в растворе водного метанола (3:2), содержащем нейтральную соль (0,1 N KCl).

Вязкость (кинематическую) определяли в капиллярном вискозиметре; плотности измеряли пикнометрическим методом; показатели преломления — на рефрактометре ИРФ-22. Для определения точек перегиба кривых  $n_D^{25}$  — состав использовали метод касательных.

Равновесное обводнение и обезвоживание образцов линейного и разветвленного ПЭИ проводили в термостатируемом приборе с регулируемой относительной влажностью газа-носителя; процесс контролировали периодическим титрованием образцов реагентом Фишера. ДТА и ТГА осуществляли на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдэ в условиях линейно-программированного нагревания со скоростью 3—4 град/мин.

Спектры спинового эха ЯМР снимали на установке с рабочей частотой 17 МГц. В связи со сложным характером кривых спада эхо-сигналов производили их разделение на отдельные составляющие по методике, применяемой для обработки кривых радиоактивного распада [5].

Теплоты гидратации линейного ПЭИ и его олигомеров определяли в калориметре с изотермической оболочкой. Ампулу с образцом раздавливали мешалкой в присутствии большого объема воды; исследование подвергали как безводные полимеры, так и их гидраты с расчетным количеством воды.

Рентгенограммы линейного ПЭИ и продуктов его обводнения снимали в капиллярах на установке УРС-60 и фотометрировали на приборе МФ-4.

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

Поступила в редакцию  
1 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембцицкий, А. И. Чмарин, Д. С. Жук, Высокомолек. соед., **B14**, 599, 1972.
2. T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, Polymer J., **3**, 35, 176, 1972; Macromolecules, **5**, 108, 359, 1972.
3. Г. М. Луковкин, В. С. Пшежецкий, Г. А. Муртазаева, Европ. Polymer J., **9**, 559, 1973.
4. А. И. Чмарин, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР, 1974.
5. С. И. Аксенов, Г. М. Николаев, Н. А. Клещева, П. А. Гембцицкий, Биофизика, **21**, 44, 1976.
6. Г. З. Аксельрод, П. А. Гембцицкий, Н. А. Клещева, Сб. Исследования в области химии ПЭИ и его применения в промышленности, ИНХС АН СССР, 1977.

#### ON SOME FEATURES OF LINEAR POLYETHYLENE IMINE AND ITS OLIGOMERS

Gembitsky P. A., Kleshcheva N. A., Chmarin A. I., Zhuk D. S.

#### Summary

The results of the study of the linear polyethylene imine (PEI) properties are set forth. The polymer linear structure is shown. The fractionation of three samples of the said polymer has been made. The values  $M_w$  and  $M_n$  and the Kuhn — Mark — Hauwink coefficients have been determined for their alcohol solutions. The average length of the linear PEI statistical segment ( $A=11$  Å) has been calculated using the Kirkwood — Reizman method. The basicity of polymer aminogroups and its oligomers has been determined and it is shown that electrical negative nitrogen environment to the least extent affects the terminal initial amine groups. Nucleophilic reactivity of aminogroups varies in the same direction. In investigating the properties of the water solutions of polyethylene imine and its oligomers the maxima are marked at the curves for the concentration relationship of density, viscosity and activation energy of viscous flow. The crystalline hydrate of linear PEI has been studied using the water adsorption isotherms, NMR spin echo, calorimetry and X-Ray analysis. The hydrate structure has been decoded by the method of molecular modelling.