

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕВЫХ ГРУПП В ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДАХ

Емелин Е. А., Лепина Т. В., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М.

Разработаны методы определения концевых амино- и карбоксильных групп в поли-*n*-фенилентерефталамидах. Определение аминогрупп основано на получении и последующем фотометрировании окрашенных соединений по реакции с N,N-диметиламино-*n*-бензальдегидом в среде DMAA+гексаметилфосфортриамид+LiCl. Концевые карбоксильные группы предложено находить прямым потенциометрическим титрованием суспензии измельченного полимера в ДМФ, содержащем 2% хлорида лития.

Особенностью поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) является то, что готовый полимер не растворяется в известных органических растворителях. В то же время полимер, взятый сразу после завершения синтеза в виде реакционной массы, может быть растворен в смешанном амидном растворителе, содержащем DMAA, гексаметилфосфортриамид (1:1 по объему) и LiCl (4% по весу). Получаемая концентрация полимера в растворе при этом составляет 2–4 г/л, которая, однако, является недостаточной для того, чтобы использовать потенциометрический метод, разработанный ранее [1] применительно к анализу растворимых ароматических полiamидов. В связи с этим параллельно с определением концевых групп в гетерогенной среде нами была предпринята попытка разработки более чувствительного фотоколориметрического метода, предусматривающего проведение анализа в гомогенном растворе. Это оказалось возможным в отношении аминогрупп.

В случае анализа ПФТА в гетерогенной среде концевые карбоксильные группы определяли прямым потенциометрическим титрованием суспензии полимера в среде DMAA+2% LiCl (вместо ДМФ возможно использование также ДМСО). Определение аминогрупп осуществляли обратным титрованием по избытку соляной кислоты. В качестве титранта использовали спиртовый раствор щелочи.

Влияние диаметра частиц d_q полимера на определение концевых групп показано на рис. 1. На примере определения карбоксильных групп видно, что с увеличением степени измельчения полимера находимое количество концевых групп увеличивается и начиная с $d_q < 0,1 \text{ мкм}$ стремится к пределу. Понижение определяемого содержания концевых аминогрупп с уменьшением d_q свидетельствует, по-видимому, о частичном их окислении в процессе измельчения полимера. Из этого следует, что анализ в гетерогенной среде применительно к определению карбоксильных групп более надежен.

Методика определения. 1 г измельченного до $d_q < 0,1 \text{ мкм}$ полимера обрабатывают 25 мл растворителя, содержащего 2% LiCl, выдерживают при перемешивании 1 час и проводят потенциометрическое титрование с хлорсеребряным и стеклянным электродами 0,1 н. спиртовым раствором KOH. С целью лучшего выявления перегиба на кривой титрования перед проведением анализа в суспензию вводят в небольшом количестве слабую кислоту (1 мл 0,1 M раствора *n*-нитрофенола, $K_D = 7,1 \cdot 10^{-8}$), которую учитывают холостым титрованием.

Установлено, что обработка полимера растворителем в течение более продолжительного времени (до 3 час), а также повышение температуры до 60° уже не приводит к изменению определяемого содержания концевых групп.

С целью определения концевых аминогрупп была использована реакция с N,N-диметиламино-*n*-бензальдегидом с образованием окрашенного соединения [2]. Этот реагент уже применяли ранее для определения концевых групп в полимерах [3, 4].

На рис. 2 приведены зависимости, показывающие влияние концентрации альдегида на полноту завершения реакции с ароматическими дигидами в среде смешанного растворителя (измерения проводили на приборе ФЭК-56М). Из рис. 2 видно, что наиболее оптимальная концентрация альдегида в растворе – 0,6–0,8 моль/л. В этих условиях реакция исследуемых соединений с альдегидом протекает количественно и мольные коэффициенты поглощения растворов практически одинаковы.

Влияние концентрации кислоты на величину оптической плотности растворов ароматических аминов на примере *n*-фенилендиамина (*n*-ФДА), как это видно из рис. 3, в пределах 0,05–0,6 н. несущественно. В случае фотометрирования раствора *n*-ФДА с увеличением концентрации альдегида происходит смещение максимума оптической плотности в более длинноволновую область, поэтому измерения необходимо проводить при $\lambda = 490 \text{ нм}$.

Поскольку растворы аминооснований в амидных растворителях со временем темнеют, что связано с окислением первичных аминогрупп, то добавлять альдегид необходимо сразу же после завершения растворения навески образца.

Реакцию ароматических аминов с альдегидами проводят в кислой среде [2]. Для этой цели обычно используют HCl. Нами было установлено, что вместо HCl можно

применять и другие сильные кислоты. Необходимо отметить, что концентрация кислоты в растворе должна быть не более 0,05 н.; в противном случае происходит помутнение растворов полимеров, что приводит к неправильным результатам при измерении оптической плотности.

При фотометрическом определении полимерных концевых аминогрупп очень существенным является вопрос выбора соединения, используемого для построения градиуровочного графика. На рис. 4 представлены зависимости оптической плотности растворов от концентрации аминосоединений, полученные в разных условиях. Концентрации альдегида и кислоты брали такими же, как предложено в работах [5] (рис. 4, б) и [3] (рис. 4, в).

На рис. 4, б и в видно, что в условиях не полностью завершенной реакции конденсации *m*- и *n*-изомеры ФДА, а также соответствующие им олигомеры при одинаковой их концентрации в растворе дают разные значения оптической плотности.

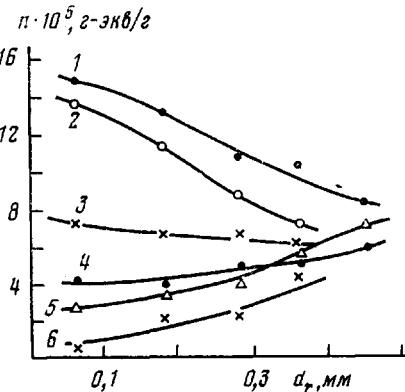


Рис. 1

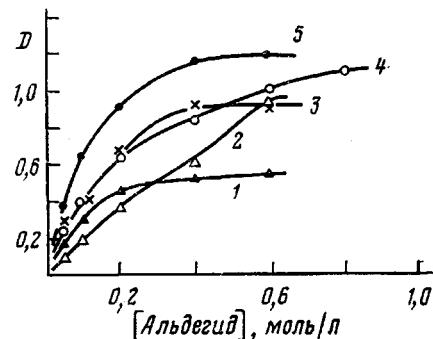


Рис. 2

Рис. 1. Влияние степени измельчения на определение содержания концевых групп *n* в ПФТА:
1—3 — группы $\sim \text{COOH}$, 4—6 — $\sim \text{NH}_2$. Значение $\eta_{\text{уд}}$: 1, 4 — 2,6; 2, 5 — 3,8, 3, 6 — 10,5

Рис. 2. Влияние концентрации альдегида на оптическую плотность окрашенных растворов ($\lambda_{\text{макс}}=440 \text{ нм}$, $c_{\text{НСI}}=0,2 \text{ н.}$):
1, 2 — *n*-ФДА ($2 - \lambda_{\text{макс}}=490 \text{ нм}$); 3 — *m*-ФДА; 4 — *m*-, 5 — *n*-олигомеры $\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}-\text{NHCO}-\text{Ar}-\text{CONH}-\text{Ar}-\text{NH}_2$ ($\text{Ar} = \text{m}$ - и $n=\text{C}_6\text{H}_4$ соответственно); 1—3 — с диамина $= 1,85 \cdot 10^{-4}$, 4, 5 — $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

Из этого можно сделать вывод, что при анализе полимеров на содержание концевых аминогрупп по реакции с N,N-диметиламино-*n*-бензальдегидом необходимым условием является концентрация последнего в растворе не менее 0,6 моль/л. В этом случае для построения градиуровочного графика можно с одинаковым успехом использовать или исходные мономеры, или олигомерные соединения.

Из-за наличия окраски, поглощающей при $\lambda=440 \text{ нм}$, фотометрирование необходимо проводить по отношению к раствору этого же полимера. Поглощение альдегида учитывается холостым опытом.

Методика определения. К 5 мл раствора полимера (готовят путем растворения 0,2 г реакционной массы в 25 мл смешанного растворителя) приливают 1,5 мл 2,8 M раствора N,N-диметиламино-*n*-бензальдегида в этом же растворителе и 0,3 мл 1 M раствора *n*-толуолсульфокислоты в ДМАА. Раствор перемешивают и по истечении 20 мин фотометрируют в кювете толщиной 1 мм со светофильтром №4 ($\lambda=440 \text{ нм}$).

Результаты анализа образцов ПФТА

Образец, №	$\eta_{\text{уд}}$	Содержание концевых групп, $[\text{КГ}] \cdot 10^5, \text{г-экв/г}$		$M \cdot 10^{-3} (\text{расчет})$
		$\sim \text{NH}_2$	$\sim \text{COOH}$	
1	1,1	9,1	28,4	5,3
2	3,6	8,8	10,2	10,5
3	5,1	7,7	9,3	11,8
4	6,2	4,7	8,2	15,5
5	10,4	3,5	7,5	18,2
6	11,5	3,7	6,0	20,6
7	18,2	1,0	4,7	35,1

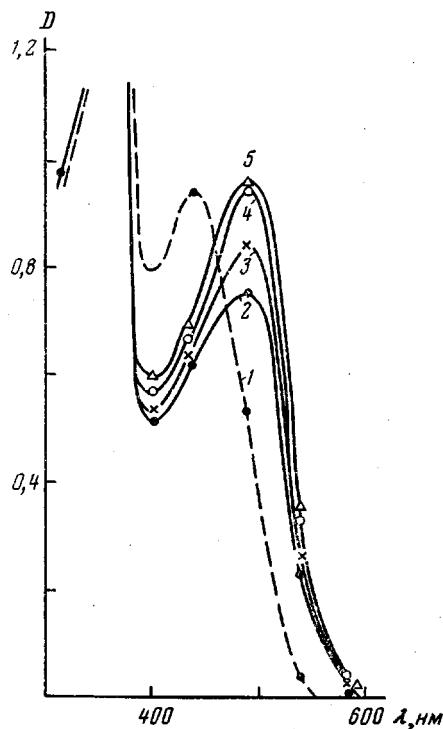


Рис. 3. Спектры растворов *m*-
(1) и *n*-ФДА (2–5) при кон-
центрации альдегида 0,6 моль/л.
Концентрация НСl: 1 – 0,2; 2 –
0,03; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,6 н.

Рис. 4. Зависимость оптиче-
ской плотности растворов от
концентрации концевых ами-
ногрупп:

1, 4 – *m*- и *n*-олигомер, 2, 3 – *n*-
и *m*-ФДА. Концентрация альде-
гида, моль/л: а – 0,6; б – 0,03;
в – 0,005. Концентрация кислоты:
а – 0,05 (*n*-толуолсульфокислота),
б – 0,55 и в – 0,044 н. НСl. *t*,
мин: а – 1, б – 5, в – 30

Рис. 3

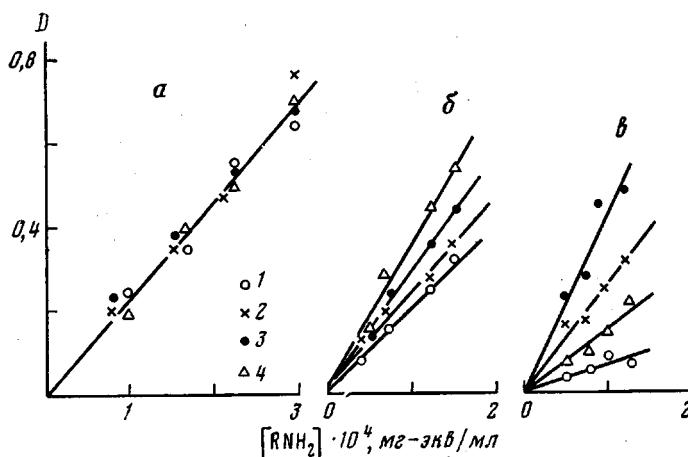


Рис. 4

В случае наличия мутн раствор фильтруют. Параллельно проводят фотометрирование холостого опыта, находят ΔD и, используя градуировочный график (рис. 4, а), рас-
считывают содержание концевых аминогрупп в полимере.

Методы определения концевых групп, предлагаемые нами, отличаются хорошей воспроизводимостью, коэффициент вариации в обоих случаях $<10\%$, чувствительность их – до 10^{-5} е-экв/г.

Ниже приведена статистическая обработка результатов воспроизводимости оп-
ределения концевых групп в ПФТА ($n=8$, $\alpha=0,95$, $t_\alpha=2,4$).

Концевая группа	$\sim \text{NH}_2$	$\sim \text{COOH}$
$x \cdot 10^5$, е-экв/г	8,8	5,9
$s_n \cdot 10^5$	0,7	0,3
V , %	8,0	5,1
$s_{nx} \cdot 10^5$	0,2	0,1
$(M \pm t_\alpha \cdot s_{nx}) \cdot 10^5$	$8,8 \pm 0,5$	$5,9 \pm 0,2$

С помощью разработанных методов был подвергнут анализу ряд образцов ПФТА. Полученные результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, содержание концевых групп в исследуемых образцах ПФТА находится в пределах $(1,0-9,1) \cdot 10^{-5}$ (аминогруппы) и $(4,7-28,4) \cdot 10^{-5}$ г-экв/г (карбоксильные группы). Среднечисленные молекулярные массы полiamидов, рассчитанные на основании концевых групп, лежат в интервале 5000-35000 и согласуются с удельной вязкостью растворов этих полимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
18 X 1979

Литература

1. Е. А. Емелин, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Ж. аналит. химии, 28, 1188, 1973.
2. И. М. Коренман, Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений, «Химия», 1975, стр. 147.
3. В. Геращенко, В. Ф. Блинов, Ю. Б. Зимин, Пласт. массы, 1975, № 12, 50.
4. П. П. Нечаев, Ю. В. Моисеев, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 702, 1973.
5. Е. А. Перегуд, М. С. Быховская, Е. В. Гернет, Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе, «Химия», 1970, стр. 161.

DETERMINATION OF END GROUPS IN POLY-*p*-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDES

Yemelin Ye. A., Lepina T. V., Rotenberg Yu. B., Savinov V. M.

Summary

The methods of the determination of the end amine and carboxyl groups in poly-*p*-phenylene terephthalamides have been proposed. The determination of amine groups is based on the formation and consequent photometration of coloured compounds by the reaction with N,N-dimethyl amino-*p*-benzaldehyde in dimethyl acetamide + hexamethyl phosphotriamide + lithium chloride. The carboxyl end groups are proposed to be determined by the potentiometric titration of powdered polymer suspension in DMFA containing 2% of lithium chloride.

УДК 541.64:543.544

МИКРОКОЛОНОЧНАЯ ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПОЛИМЕРОВ

Кевер Е. Е., Ганкина Э. С., Беленький Б. Г.

Разработан вариант микроколоночной высокоэффективной эксклюзионной хроматографии полимеров с использованием хроматографической колонки $0,6 \times 300$ мм, заполненной смесью сорбентов Лихросфер Si 1000 и Лихросфер Si 100 (в соотношении 3 : 2) с эффективностью по бензолу 7500 теоретических тарелок. Разработанная хроматографическая система позволяет разделять полистирол в диапазоне молекулярных масс $10^3-2 \cdot 10^6$ за 16 мин, при этом расход элюента и сорбента уменьшается в ~100 раз и во столько же раз увеличивается чувствительность анализа.

В настоящее время эксклюзионная (гель-проникающая) хроматография (ЭХ) является общепринятым методом анализа ММР [1]. Однако этот метод имеет следующие недостатки, ограничивающие его применение: необходимость в значительных количествах дорогостоящих сорбентов и использование больших объемов огнеопасных и токсичных растворителей. Последнее ограничение приводит к исключению из круга элюентов для ЭХ таких веществ, как ДМСО, трифторуксусная кислота и трифторэтанол, которые являются хорошими растворителями для ряда полимеров. В результате этого ПЭТФ и поликарбонат практически не анализируются с помощью