

УДК 541.64:539.2:543.422.23

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ
МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C**

Бурай А. Х., Слоним И. Я., Урман Я. Г., Вакуленко В. А.,
Четверикова А. Т.

Проведено отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C промышленного образца полиэтиленполиамина и предложена аддитивная схема для расчета химических сдвигов. По спектру определено содержание в техническом продукте всех возможных 18 структурных фрагментов (линейных и циклических). Рассчитано число первичных, вторичных и третичных атомов азота в молекуле полиэтиленполиамина и определена среднечисленная ММ.

Полиэтиленполиамины (ПЭПА) широко применяют в народном хозяйстве в качестве отвердителей при переработке эпоксидных смол и для получения анионообменных смол. Промышленный ПЭПА — смесь полифункциональных этиленаминов линейного, разветвленного и циклического строения [1—3]; качественный и количественный состав этой смеси в значительной степени влияет на реакционную способность ПЭПА как сшивющего агента [4]. Поэтому для совершенствования промышленного производства ПЭПА необходимо детальное изучение структуры этих полимерных отвердителей.

Ранее анализ полифункциональных аминов проводили методом ГЖХ [1], а содержание пiperазиновых циклов в ПЭПА определяли методом ИК-спектроскопии [3]. Метод ЯМР ^1H оказался малочувствительным для анализа ПЭПА вследствие перекрывания сигналов различных линейных гомологов и пiperазиновых циклов [5].

В настоящей работе для изучения структуры промышленных ПЭПА использовали метод ЯМР-спектроскопии ^{13}C , ранее успешно применяющийся для исследования строения высокомолекулярных полиэтилениминов, содержащих линейные и разветвленные структуры [6].

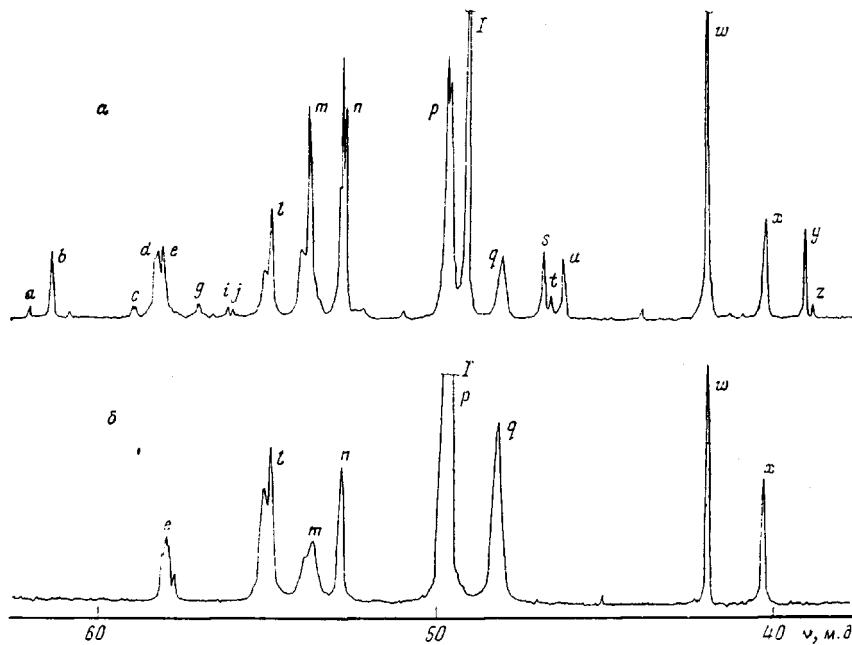
Исследовали промышленные образцы ПЭПА марки А, получаемые из водного амиака и дихлорэтана (ТУ 6-02-594-80).

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре СХР-200 (50,3 МГц) фирмы «Брукер» методом фурье-преобразования с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами. Растворителем служил метанол, внутренним эталоном — гексаметилдисилоксан, хим. сдвиг которого принят равным 1,94 м. д.

Для отнесения сигналов были сняты спектры ряда модельных соединений: пiperазина, этилендиамина (ЭДА) и N-2-аминоэтилпiperазина, полученных ректификацией технического ПЭПА; триэтилентетрамина, полученного многократной перекристаллизацией сернокислых солей аминов. В качестве модели линейно разветвленных структур ПЭПА был использован полиэтиленимин [6].

Спектры ЯМР ^{13}C . На основании литературных данных [1—3], структурные фрагменты линейно разветвленной цепи ПЭПА можно представить следующим образом: $X_1-\text{CH}_2-\text{CH}_2-X_2$, где $X_1, X_2=\text{NH}_2$, $\text{NH}-$, $\text{N} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$, $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NH}$, $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-$. Количество таких фрагментов 15; кроме того, возможно образование трех циклических структур





Спектры ЯМР ^{13}C растворов в метаноле (рабочая частота 50,3 МГц) технического ПЭПА марки А (число накоплений 2000) (а) и линейно-разветвленного полиэтиленимина (число накоплений 1000) (б). Пик I соответствует CH_3OH

Действительно, спектр ЯМР ^{13}C ПЭПА сложен: в нем наблюдается уже не восемь сигналов, как в спектре линейно разветвленного полиэтиленимина (рисунок, б), а 20 (рисунок, а). Отнесение пиков (таблица) выполнено на основе данных работы [6] и с помощью спектров модельных соединений.

Хим. сдвиги метиленовых групп δ_{CH_2} в линейно разветвленных структурах описываются аддитивной схемой

$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{ЭДА}} + \Delta_{X_1}^{\alpha, \beta} + \Delta_{X_2}^{\alpha, \beta},$$

где $\delta_{\text{ЭДА}}$ – хим. сдвиг ЭДА; $\Delta_{X_1}^{\alpha, \beta}$ и $\Delta_{X_2}^{\alpha, \beta}$ – инкременты замещения NH_2 -группы в ЭДА на X_1 и X_2 в α - и β -положении к CH_2 -группе.

Значения инкрементов, рассчитанные на ЭВМ методом наименьших квадратов, для $\text{NH}-$, $\text{N}-$, $-\text{N}(\text{H})-$, $-\text{N}(\text{H})-\text{N}-$ – Δ^α соответственно равны $7,66 \pm 0,09$; $13,27 \pm 0,10$; $16,54 \pm 0,10$; $17,13 \pm 0,11$ м. д., инкременты $\Delta^\beta = -3,19 \pm 0,09$; $-4,60 \pm 0,10$; $-5,71 \pm 0,10$; $-6,1 \pm 0,11$ м. д.

Величины хим. сдвигов CH_2 -групп, вычисленные на основе инкрементов $\Delta_{X_i}^{\alpha, \beta}$, приведены в таблице. Анализ ее данных свидетельствует о хорошем согласии рассчитанных и экспериментальных значений хим. сдвигов (среднеквадратичное отклонение составляет 0,03 м. д.), что подтверждает приведенное отнесение.

Состав технического продукта и молекулярные характеристики ПЭПА. По соотношению площадей сигналов S_a-S_z можно определить состав технического продукта. Например, долю CH_2 -групп в структуре R рассчитывали по формуле

$$R = \frac{2S_u}{\sum S_{a-z}} = \frac{[2(S_a + S_z) + 2(S_c + S_t) + 4S_j + 2(S_o + S_i) + 2(S_k + S_h)]}{\sum S_{a-z}}$$

Результаты расчета (таблица) показали, что в исследованном ПЭПА содержится 12 линейных структур (доля CH_2 -групп в них составляет 86%) и две циклические структуры (доля CH_2 -групп в них составляет 14%); такие соединения, как ЭДА и пиперазин не обнаружены.

Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C и состав технического ПЭПА марки А

Обозначение структурных фрагментов	X_1	X_2	С-1				С-2				Доля CH_2 -групп в структурных фрагментах $A - S$	
			обозначения сигналов в спектре	хим. сдвиги сигналов ^{13}C δ, м. д.		обозначения сигналов в спектре	хим. сдвиги сигналов ^{13}C δ, м. д.					
				эксперимент	расчет		эксперимент	расчет				
В линейно-разветвленных структурах $\text{X}_1 - ^1\text{CH}_2 - ^2\text{CH}_2 - \text{X}_2$												
A	NH_2	NH_2	v	45,0	—	v	45,0	—	0,0			
B		$\text{NH}-$	w	41,9	41,8	n	52,7	52,7	0,260			
C			x	40,2	40,4	e	58,0	58,3	0,110			
D			z	38,8	38,9	a	61,9	62,1	0,008			
E			y	39,0	39,3	b	61,3	61,5	0,030			
F	NH	$\text{NH}-$	p	49,6	49,5	p	49,6	49,5	0,200			
G			q	47,9	48,0	l	54,9	55,1	0,110			
H			t	46,6	46,6	c	58,9	58,9	0,013			
I			s	46,8	46,9	d	58,2	58,3	0,050			
J			m	53,8	53,7	m	53,8	53,7	0,060			
K			o	—	52,2	f		57,5	0,0			
L			n	52,7	52,6	g	57,0	56,9	0,013			
M			i	56,2	56,1	i	56,2	56,1	0,002			
N			k	—	55,4	h	—	56,4	0,0			
O			j	56,0	55,8	j	56,0	55,8	0,0016			
В циклических структурах $\text{X}_1 - \text{C}_6^1\text{H}_4 - \text{C}_6^2\text{H}_4 - \text{X}_2$												
P	NH	NH	r	46,9	—	r	46,9	—	0,0			
R	HN	>N	u	46,2	—	m	54,9	—	0,045			
S		>N	m	53,8	—	m	53,8	—	0,098			

Данные таблицы позволяют (и это особенно важно при оценке реакционной способности ПЭПА как сшивающего агента) рассчитать содержание в ПЭПА (на одну CH_2 -группу в системе) различных атомов азота: первичных $N_{\text{п}}$, вторичных в линейных и циклических структурах $N_{\text{вп}}$ и $N_{\text{вн}}$ и третичных $N_{\text{тп}}$ и $N_{\text{тн}}$.

$$N_{\text{п}} = \frac{2A + B + C + D + E}{2}, \quad N_{\text{вп}} = \frac{B + 2F + G + H + I}{4},$$

$$N_{\text{вн}} = \frac{2P + R}{4}$$

$$N_{\text{тп}} = \frac{C + G + 2J + K + L}{6}, \quad N_{\text{тн}} = \frac{R + 2S}{4}$$

В молекуле ПЭПА имеются разветвления N_p — третичные атомы азота в линейных структурах и концы N_k — первичные атомы азота и вторичные в циклических структурах.

$$N_k = N_n + N_{\text{вн}}, \quad N_p = N_{\text{тл}}$$

Линейная молекула имеет два конца, каждое разветвление прибавляет еще один конец, и поэтому число CH_2 -групп в одной молекуле ПЭПА составляет

$$n_{\text{CH}_2} = \frac{2}{N_k - N_p} \quad (1)$$

Зная n_{CH_2} , находим число различных атомов азота в одной молекуле ПЭПА и рассчитываем среднечисленную молекулярную массу \bar{M}_n .

В молекуле технического ПЭПА марки А, спектр которого приведен на рисунке, *a*, число первичных атомов азота составляет 2,6; вторичных в линейных и циклических структурах соответственно 2,6 и 0,17; третичных в линейных и циклических структурах 0,73 и 0,78; величина $\bar{M}_n = 300$.

Величины N_k и N_p рассчитываются по спектру с точностью 2–5 %. Для слабо разветвленных ПЭПА ($N_k \gg N_p$) с такой же точностью определяется и величина \bar{M}_n . Для сильно разветвленных ПЭПА ($N_k \approx N_p$) расчет \bar{M}_n по формуле (1) становится ненадежным.

Таким образом, по одному спектру ЯМР ^{13}C можно получить такую полную структурно-аналитическую характеристику ПЭПА, которую без применения ЯМР-спектроскопии обеспечивает лишь комплекс различных химических и физико-химических методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлова Т. А., Завадский Д. З., Кротова В. К. Завод. лаб., 1972, № 2, с. 153.
2. Четверикова А. Т., Перевозкина Г. А., Четвериков А. Ф., Вакуленко В. А. В кн.: Методы синтеза и пути использования ПЭИ в народном хозяйстве. М.: Наука, 1976, с. 45.
3. Четверикова А. Т., Гусева Е. А., Перевозкина Г. А., Самборский И. В., Вакуленко В. А. В кн.: Современное состояние и перспективы развития НИР и производства эпоксидных смол и материалов на их основе. Донецк, 1975, с. 44.
4. Четверикова А. Т., Четвериков А. Ф., Вакуленко В. А., Поликарпенко В. П., Пашков А. Б. Пласт. массы, 1979, № 5, с. 6.
5. Плиев Т. Н., Мысак А. Е. Журн. прикл. спектроскопии, 1973, т. 19, № 6, с. 1075.
6. Луковкин Г. М., Пшежецкий В. С. В кн.: Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленимина. М.: Изд-во ИНХС АН СССР, 1974, с. 19.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
26.XI.1984

^{13}C NMR STUDY OF THE STRUCTURE OF POLYETHYLENE-POLYAMINES

Bulai A. Kh., Slonim I. Ya., Urman Ya. G., Vakulenko V. A.,
Chetverikova A. T.

Summary

The signals in the ^{13}C NMR spectrum of the commercial sample of polyethylene-polyamine have been referred and the additive scheme for the calculation of chemical shifts has been proposed. The content of all possible 18 structural fragments (linear and cyclic) was determined from the spectrum. The number of primary, secondary and tertiary nitrogen atoms in the polyethylene-polyamine molecule was calculated and the number-average MM was found.