

УДК: 543.6:667.6

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).7)В. Старова, канд. хім. наук
starova-v@ukr.net

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

АНАЛІЗ АМІННИХ ЗАТВЕРДЖУВАЧІВ КЛЕЮ МЕТОДОМ рН-МЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ В СЕРЕДОВИЩІ МІЦЕЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ

Досліджено вплив катіонної, неіонної та аніонної ПАР на величину стрибка титрування діетилентриаміну (ДЕТА). Встановлено, що серед досліджених ПАР саме аніонна ПАР додецилсульфат натрію (ДДСН) проявляє найбільший диференціювальний ефект на кислотно-основні властивості аміногруп ДЕТА. На прикладі промислових зразків поліаміду ПО-300 і поліетиленполіаміну (ПЕПА) показана перспективність використання методу рН-метричного титрування у водно-міцелярному середовищі ДДСН для визначення вмісту первинних і вторинних аміногруп у складі затверджувачів клею й епоксидних смол.

Ключові слова: вміст аміногруп, амініні затверджувачі, титрування, водно-міцелярне середовище.

Вступ. Одним із першочергових завдань розвитку лакофарбової промисловості є контроль складу затверджувачів клеїв та епоксидних смол. Властивості затверджувача безпосередньо залежать від його хімічного складу. Так, затверджувачі амінного типу (ПЕПА, триетилентетраамін, аміноакрилати, поліаміни й ін.) дають можливість смолам затверднути за кімнатної температури, і для їхнього використання не потрібне спеціальне обладнання [1]. Основним параметром, який свідчить про швидкість проходження реакції полімеризації та характеризує якість затверджувача є аміне число. Його визначають за кількістю первинних і вторинних аміногруп, що містяться в молекулі затверджувача, оскільки такі функціональні групи беруть участь у реакціях з епоксидними смолами [2].

Найпоширеніші методики аналізу аміних затверджувачів переважно базуються на титруванні у середовищі органічних розчинників і потребують проведення процедури дериватизації первинних і вторинних аміногруп із використанням формальдегіду й оцтового ангідриду [3, 4]. Межа визначення при цьому становить 15–25 мг/л [3]. Пошук простої, дешевої та екобезпечної альтернативи таким титриметричним методикам досі триває. У роботі [5] запропоновано спектрофотометричну методику визначення первинних, вторинних і третинних аміногруп у їхній суміші за реакцією з 2,4-динітрофторбензолом (МВ=0,01–0,1 мг/л). Основними недоліками цієї методики є необхідність постійного контролю за температурою та кислотністю розчину, а також вмістом розчинників у пробі. Вольтамперометрична методика з використанням електродів на основі нанотрубчастих гетероструктур виявилась більш чутливою (МВ=20 нг/л) [5]. Використання методу надшвидкої рідинної хроматографії з мас-детектуванням (UFLC-MS/MS) забезпечує можливість визначення вмісту аміногруп у складі полімерних молекул на рівні 0,02–0,1 мкг/л [6]. Найнижчою межею визначення характеризується метод ВЕРХ із флуоресцентним детектуванням (МВ=0,15–0,65 нг/л) [7]. Однак, необхідність використання високочистих розчинників і дорогого обладнання дещо обмежує можливості використання таких методик.

У титриметричному аналізі, як і в більшості інших методів, поверхнево-активні речовини часто використовуються як модифікатори властивостей середовища [8]. Завдяки явищу солюбілізації водні розчини ПАР є зручною й екобезпечною альтернативою органічним розчинникам під час визначення малорозчинних у воді органічних речовин методом кислотно-основного титрування [9]. Водночас ПАР дають можливість змінювати кислотно-основні властивості визначуваних протолітів у бажаному напрямі, забезпечуючи поліпшення метрологічних характеристик методик порівняно із традиційним титруванням у середовищах неводних розчинників.

Тому використання методу рН-метричного титрування в міцелярному середовищі ПАР для з'ясування складу аміних затверджувачів вбачається раціональним кроком. Мета роботи – використовуючи диференціювальну дію водно-міцелярних середовищ ПАР розробити рН-метричну методику визначення вмісту первинних і вторинних аміногруп у складі аміних затверджувачів клею й епоксидних смол.

Матеріали й методика досліджень. Міцелярні ~2 М розчини аніонної ПАР додецилсульфату натрію (ДДСН), неіонної ПАР Triton X-100 і катіонної ПАР цетилпіридинію хлориду (ЦПХ) готували розчиненням їх точних наважок у бідистильованій воді. Робочі розчини діетилентриаміну ДЕТА, затверджувачів поліаміду ПО-300 і поліетиленполіаміну ПЕПА готували розчиненням їх точних наважок у 20 мл міцелярного розчину ПАР. Величини наважок ДЕТА, ПЕПА та ПО-300 становили 0,0200 г, 0,0225 г і 0,1040 г, відповідно. Титрування одержаних 20 мл розчинів затверджувачів проводили 0,05 М розчином НСІ. Робочий розчин НСІ готували за фіксаналом. Для приготування розчину кислоти використовували бідистильовану воду, звільнену від розчиненого у ній CO₂ кип'ятінням. Точку еквівалентності встановлювали графічно за даними побудованих диференціальних кривих. Для цього в програмі Origin 5.0 будували криву титрування, далі в меню програми обирали команди Analysis→Calculus→Diff/Smooth, у спливаючому вікні задавали задачу обчислення першої похідної й обирали кількість точок для розгладження лінії (Number of points – 9).

Для маскування вторинних аміногруп, що містились у складі ПО-300, використовували 37 % розчин формаліну (ООО "Реагент", Україна). До розчину затверджувача поступово додавали 0,2 мл розчину формальдегіду, постійно перемішуючи розчин на магнітній мішалці без нагрівання.

Відсотковий вміст аміногруп у складі затверджувача та його аміне число розраховували за формулами:

$$W = \frac{C_{\text{НСІ}} \cdot V_{\text{НСІ}} \cdot M}{1000 \cdot g};$$

$$\text{Аміне число} = \frac{V_{\text{заг}} \cdot C_{\text{НСІ}} \cdot M_{\text{КОН}}}{g},$$

де W – відсотковий вміст аміногруп; C_{НСІ} – молярна концентрація соляної кислоти, узятій для титрування; V_{НСІ} – об'єм соляної кислоти, витрачений на титрування, у точці еквівалентності; M – молярна маса аміногрупи; g – наважка затверджувача; аміне число – число мг НСІ, яка зв'язує аміногрупи, що містяться в 1 г полімеру; V_{заг} – загальний об'єм соляної кислоти, витрачений на титрування первинних і вторинних аміногруп; M_{кон} – молярна маса калію гідроксиду; g – наважка затверджувача.

Наважки речовин вимірювали на аналітичних терезах (KERN ABS 220-4, Німеччина). Кислотність

розчинів контролювали за допомогою рН-метру (рН-340) зі скляним електродом ESL-43-07 (Білорусь).

Результати досліджень та їхнє обговорення. Вплив природи поверхнево-активних речовин на величину стрибка титрування аміних затверджувачів оцінили на прикладі мономеру ДЕТА. Одержані криві титрування (рис. 1) свідчать про найбільший диференціальний вплив на протолітичні властивості первинних і вторинної аміногруп ДЕТА саме аніонної ПАР ДДСН. Так, у процесі використання поверхнево-активних речовин ЦПХ і Triton X-100, на кривій титрування спостерігається лише один стрибок. З іншого боку, під час титрування ДЕТА соляною кислотою в середовищі міцел ДДСН на кривій титрування з'являється два стрибки

($V_{т.е.1} = 7,90$ мл, $V_{т.е.2} = 13,5$ мл). Це обумовлено солюбілізуючими властивостями міцелярного розчину ДДСН. Відомо, що протонакцепторна здатність основних субстратів у водно-міцелярному розчині ДДСН зростає, і як наслідок кислотно-основна рівновага зміщується в бік утворення катіонних форм органічних основ і формування асоціатів з АПАР [10]. Саме тому для подальших досліджень було обрано середовище додецилсульфату натрію.

На основі одержаної кривої титрування ДЕТА в розчині додецилсульфату натрію (рис. 3.1а, крива 1) було розраховано відсотковий вміст первинних і вторинних аміногруп та аміне число для ДЕТА. Результати наведені в табл. 1.

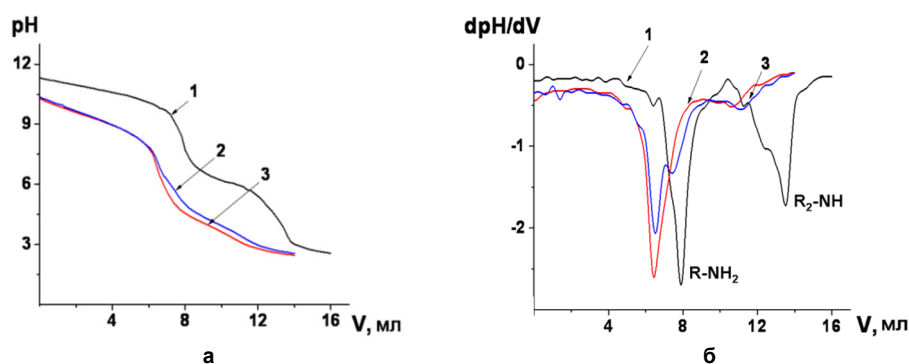


Рис. 1. Криві рН-метричного титрування ДЕТА соляною кислотою (а) у міцелярному розчині ДДСН (1), ЦПХ (2) і Triton X-100 (3) і їх перша похідна (б)

Таблиця 1

Результати титрування аміних затверджувачів у середовищі міцел ДДСН				
Затверджувач	Аміногрупи	$V_{НСБ}$, мл	w, %	Аміне число
ДЕТА	Первинні	7,90	31,6	1890
	Вторинні	5,60	19,6	
ПЕПА	Первинні	6,60	23,6	1381
	Вторинні	4,50	15,0	
ПО-300	Первинні	7,10	5,46	302
	Вторинні	4,20	3,03	

Крива титрування соляною кислотою промислового зразка затверджувача ПЕПА у водно-міцелярному розчині ДДСН характеризується двома стрибками титрування ($V_{т.е.1} = 6,60$ мл, $V_{т.е.2} = 11,1$ мл), що відповідає титруванню первинних і вторинних аміногруп, рис. 2а. Розрахунки у програмі ACDLabs свідчать, що первинні аміногрупи титруються насамперед. Справді, під час титрування розчину ПЕПА у присутності формальдегіду

спостерігається лише один стрибок ($V_{т.е.1} = 6,60$ мл), який може обумовлюватися титруванням продукту реакції первинних аміногруп ПЕПА із формальдегідом ($R-NH-CH_2-OH$), рис. 2б. Реакція формальдегіду із вторинними аміногрупами відбувається з утворенням позитивно зарядженого продукту $R_2N(+) = CH_2$, що не титрується розчином соляної кислоти [11].

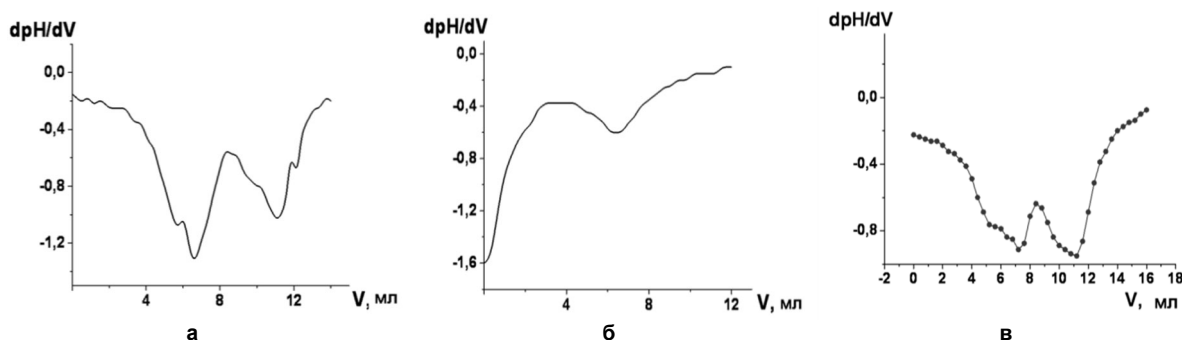


Рис. 2. Диференційні криві рН-метричного титрування чистого розчину ПЕПА (а) і його суміші із формальдегідом (б), а також розчину ПО-300 (в) соляною кислотою у середовищі міцел ДДСН

На кривій титрування розчину ПО-300 у середовищі міцел ДДСН також наявні два стрибки ($V_{т.е.1} = 7,10$ мл, $V_{т.е.2} = 11,2$ мл), рис. 2в. Перший стрибок характерний для первинних аміногруп ПО-300, другий – для вторинних.

На основі отриманих даних (рис. 2) розраховано відсотковий вміст первинних і вторинних аміногруп у зразках затверджувачів ПЕПА та ПО-300. Отримані результати наведено в табл. 1. На жаль, встановити наявність і кількість третинних аміногруп у зразках затверджувачів клею

даною методикою не вдалося. Розраховані значення амінного числа ДЕТА, ПЕПА та ПО-300 (табл. 1) добре узгоджуються з даними літератури [12, 13].

Висновок. Отже, одержані дані безумовно свідчать про перспективність використання додецилсульфату натрію як середовища для титриметричного аналізу амініх затверджувачів клеїв та епоксидних смол. Розроблена методика визначення первинних і вторинних аміногруп у складі амініх затверджувачів характеризується простотою у виконанні, дешевизною й екобезпечністю.

Список використаної літератури

1. Hara O. Curing Agents for Epoxy Resin / O. Hara // Three Bond Technical News. – 1990. – № 32. – Р. 1–10.
2. "Отвердители аминные смесевые" ТУ 2433-065-04689375-2003. / А. М. Иванов, Г. С. Бондаревский. – Электронный ресурс : (технические условия). – Режим доступа : <http://www.remochlor.ru/files/ty-otverd.pdf>.
3. Жуковская Л. Н. Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности / Л. Жуковская, Т. Ярошевская. – М. : НИИТЭХИМ, 1981. – № 7. – С. 15.
4. ГОСТ 17444-76. Реактивы. Методы определения основного вещества азотсодержащих органических соединений и солей органических кислот. – Электронный ресурс : (ГОСТ). – Режим доступа : <http://docs.cntd.ru/document/gost-17444-76>.
5. Al-Sabha T. N. Selective spectrophotometric determination of some primary amines using 2,4-dinitrofluorobenzene reagent / T. N. Al-Sabha, I. A. Hamody // Arab. J. Chem. – 2015. – Vol. 8. – Р. 465–473.
6. Determination of primary and secondary aliphatic amines with high performance liquid chromatography based on the derivatization using 1,3,5,7-tetramethyl-8-(N-hydroxysuccinimidyl) butyric ester)-difluoroboradiazas-indacene / P.-F. Gao, Z.-X. Zhang, X.-F. Guo, H. Wang // Talanta. – 2011. – Vol. 84. – Р. 1093–1098.
7. Determination of secondary and tertiary amines as N-nitrosamine precursors in drinking water system using ultra-fast liquid chromatography – tandem mass spectrometry / Q. Wua, H. Shia, Y. Ma, C. Adams, T. Eichholz, T. Timmons T., N. Jiang // Talanta. – 2015. – Vol. 131. – Р. 736–741.
8. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге ; науч. ред. Л. П. Зайченко ; пер. с англ. Н. Зорина. – М. : Профессия. – 2005.
9. Демьянцева Е. Ю. Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ. [Электронный ресурс] : (учебно-методическое пособие) /

V. Starova, PhD

starova-v@ukr.net

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

ANALYSIS OF AMINE HARDENERS FOR ADHESIVE USING pH-METRIC TITRATION IN MICELLAR MEDIA OF SODIUM DODECYLSULFATE

One of the primary tasks in the development of amine hardeners for adhesive and epoxy resins is the control of amino group quantities in their composition. The main parameter that indicates the rate of the polymerization reaction and characterizes the quality of the hardener is the amine number. It is determined by the number of primary and secondary amino groups contained in the hardener molecule, because these functional groups are involved in reactions with epoxy resins. The most common methods of analysis of amine hardeners are mainly based on titration in organic solvents and require a procedure of derivatization of primary and secondary amino groups using formaldehyde and acetic anhydride. The search for a simple, cheap and environmentally friendly alternative to such titrimetric methods is still ongoing.

In this paper on the example of industrial samples of polyamide PO-300, polyethylene polyamine (PEPA) and diethylenetriamine (DETA) shows the prospects of using the method of pH-metric titration in water-micellar medium of sodium dodecylsulfate (SDS) to determine the content of primary and secondary amino groups in the adhesive hardeners. According to the developed techniques, working solutions of PO-300, PEPA and DETA were prepared by dissolving their exact mass in 20 ml of 2.0 M SDS solution. The values of PO-300, PEPA and DETA samples were 0.1040 g, 0.0225 g and 0.0200 g, respectively. Titration of the obtained solutions was performed with 0.05 M HCl solution. The percentage of primary amino groups, calculated on the basis of the obtained differential titration curves, is equal to 5,56% for PO-300, 23,6% for PEPA and 31,6% for DETA. The content of secondary amino groups in PO-300, PEPA and DETA samples is 3,03%, 15,0% and 19,6%. Founded amine number for PO-300, PEPA and DETA is well correlated with data declared by the manufacturer and equals to 302, 1381 and 1890, respectively. Unfortunately, it was not possible to establish the presence and quantity of tertiary amino groups in the samples of adhesive hardeners by this technique.

The effect of cationic surfactant cetylpyridinium chloride, nonionic Triton X-100 and anionic surfactant SDS on the value of the pH jump of diethylenetriamine (DETA) was also studied. It was found that anionic SDS has the greatest differentiating effect on the acid-base properties of amino groups DETA in comparison with other studied surfactants. At that, the primary amino groups are titrated in the first place.

Keywords: amino group quantities, amine hardeners, titration, aqueous micellar media.

V. Старова, канд. хим. наук

starova-v@ukr.net

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

АНАЛИЗ АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ КЛЕЯ МЕТОДОМ pH-МЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ В СРЕДЕ МИЦЕЛЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Исследовано влияние катионного, неионного и анионного ПАВ на величину скачка титрования диэтиленetriамина (ДЕТА). Установлено, что среди исследованных ПАВ именно анионное ПАВ додецилсульфат натрия (ДДСН) проявляет наибольшее дифференцирующее действие на кислотно-основные свойства аминогрупп ДЕТА. На примере промышленных образцов полиамида ПО-300 и полиэтиленполиамида (ПЭПА) показана перспективность применения метода pH-метрического титрования в водно-мицеллярной среде ДДСН для определения количества первичных и вторичных аминогрупп в составе отвердителей клея и эпоксидных смол.

Ключевые слова: количество аминогрупп, аминные отвердители, титрование, водно-мицеллярная среда.

Е. Ю. Демьянцева, Р. А. Копнина. – СПб. : СПбГТУРП, 2015. – Режим доступа : <http://nizrp.narod.ru/metod/kafobshineorgh/11.pdf>.

10. Куліченко С. А. Застосування супрамолекулярних систем на основі поверхнево-активних речовин / С. А. Куліченко, В. О. Дорошук, Г. М. Шевченко // Титування основних субстратів у водно-мицеллярному розчині ДДСН / С. А. Куліченко. – К. : Поліграфсервіс, 2008. – С. 29–32.

11. Титце Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М. : Мир, 2004.

12. Amine hardeners PEPA, TETA, DETA, EDA. General description. [Electronic resource] : (Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins). – Access mode: <http://all-epoxy.ru/%D0%9F%D0%AD%D0%9F%D0%90.htm>

13. Polyamide hardener PO-300. [Electronic resource] : (technical conditions for PO-300). – Access mode: <http://www.spetskontract.com/index.php/2013-04-08-10-35-26/name/25-produktsiya-po-nazvaniyu/88-otverditel-poliamidnyj-po-300m>.

References

1. Osamu Hara. Three Bond Technical News. Tokio, Japan. 1990. 32. P. 1–10.
2. "Mixed amine hardeners" TC 2433-065-04689375-2003. [Electronic resource], URL: <http://www.remochlor.ru/files/ty-otverd.pdf>.
3. Zhukovskaya L.N., Yaroshevskaya T.M. Methods of analysis and quality control of products in the chemical industry. Moscow, NIITEKHIM, 1981, No 7, p. 15. (in Russian).
4. ГОСТ 17444-76. Reagents. Methods for determination of the basic substance of nitrogen-containing organic compounds and salts of organic acids. [Electronic resource], URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-17444-76>.
5. Al-Sabha T.N., Hamody I.A. Arab. J. Chem., 2015, 8, 465–473.
6. Gao P.-F., Zhang Z.-X., Guo X.-F., Wang H. Talanta, 2011, 84, 1093–1098.
7. Wua Q., Shia H., Ma Yi., Adams C., Eichholz T., Timmons T., Jiang H. Talanta, 2015, 131, 736–741.
8. Lange K.R. Surfactants. Synthesis, properties, analysis, application. Moscow, Professiya, 2005. (in Russian).
9. Demyantseva E.Yu., Kopnina R.A. Solubilization in solutions of surfactants. St. Petersburg, 2015.
10. Kulichenko S.A., Doroshchuk V.O., Shevchenko G.M. Stagnation of supramolecular systems on the basis of surface-active speech. Kyiv, Poligrafservis, 2008, p. 29–32. (in Ukrainian).
11. Tietze L., Aikher T. Preparative organic chemistry. Moscow, Mir, 2004.
12. Amine hardeners PEPA, TETA, DETA, EDA. General description. [Electronic resource], URL: <http://all-epoxy.ru/%D0%9F%D0%AD%D0%9F%D0%90.htm>
13. Polyamide hardener PO-300. [Electronic resource], URL: <http://www.spetskontract.com/index.php/2013-04-08-10-35-26/name/25-produktsiya-po-nazvaniyu/88-otverditel-poliamidnyj-po-300m>.

Надійшла до редколегії 15.10.2020