

setzung wurde durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, der Verzweigungsgrad der erhaltenen Polyimine durch konduktometrische Titration der schwachen Basen mit HCl und Aminogruppenbestimmung nach VAN SLYKE ermittelt.

Bei der Gefrierpunktmessung wurde die Temperatur auf $\pm 10^{-3}$ °C abgelesen und bei Vergleichsmessungen traten Abweichungen von $6 \cdot 10^{-3}$ °C auf, so daß der maximale Temperaturablesfehler 10^{-2} °C betrug. Bei Molekulargewichten von 100 beträgt demnach der Fehler 2%.

Das Verhältnis des tertiären zum sekundären Stickstoff kann ohne Abtrennung der Polyäthylenimine aus dem Reaktionsgemisch nur bestimmt werden, wenn die Konzentration an nicht umgesetztem Äthylenimin bekannt ist. Sie wird durch Molekulargewichtsbestimmung festgelegt und nach folgendem Weg berechnet.

Als Voraussetzung wird angenommen, daß jedes Katalysatormolekül (HCl) eine Polymerisationskette auslöst. Die umgesetzten Mole Äthylenimin (n_u) sind:

$$n_u = n_i + n_k - n_v. \quad (1)$$

(n_i = Mole eingesetztes Äthylenimin, n_k = Mole Katalysator und n_v = Gesamtmole, die in der Lösung vorhanden sind, also der Quotient von Einwaage m zu gemessenem mittlerem Molgewicht \bar{M} .)

$$n_v = \frac{m}{\bar{M}}$$

Da m_{Katal} gegenüber m_{Imin} sehr klein ist, kann m_{Katal} bei der Berechnung von n_v vernachlässigt werden.

Setzt man in die Gl. (1) für n_v die Werte m und \bar{M} ein, so sind bis auf n_u alle Größen direkt analytisch bestimmbar und man erhält:

$$n_u = n_i + n_k - \frac{m}{\bar{M}}. \quad (2)$$

Der Grad der Umsetzung (U) ergibt sich aus dem Verhältnis polymerisiertes Äthylenimin zu eingesetztem monomeren Imin; der umgesetzte Anteil aus der Anzahl polymerisierter Mole Imin und dem Molgewicht des Äthylenimin (M).

Es gilt also für den Grad der Umsetzung:

$$\bar{U} = \frac{M \cdot n_u}{m} \cdot 100 (\%). \quad (3)$$

Durch Einsetzen des Ausdruckes für n_u Gl. (2) in Gl. (3) erhält man:

$$\bar{U} = \left[\frac{M \cdot n_1}{m} + \frac{M \cdot n_k}{m} - \frac{M}{M} \right] \cdot 100 (\%). \quad (4)$$

Der Ausdruck $\frac{M \cdot n_1}{m}$ in Gl. (4) ergibt sich zu 1, da die Anzahl der Mole mal Molgewicht gleich der Menge eingesetztes Äthylenimin ist. Der zweite Ausdruck in der Klammer Gl. (4) gibt das molare Verhältnis Katalysator zu Äthylenimin an, so daß sich aus der Gleichung ergibt:

$$\bar{U} = \left[1 + \frac{n_k}{n_1} - \frac{M}{M} \right] \cdot 100 (\%). \quad (5)$$

Nach dieser Gleichung wurden die Umsetzungsgrade der Polymerisate berechnet⁵⁾, und dann durch Titration unter Einbeziehung des Umsetzungsgrades der Gehalt an $-\text{NH}-$ Gruppen in Polyimin bestimmt.

Die Katalysator- bzw. Iminkonzentration und die Polymerisations-

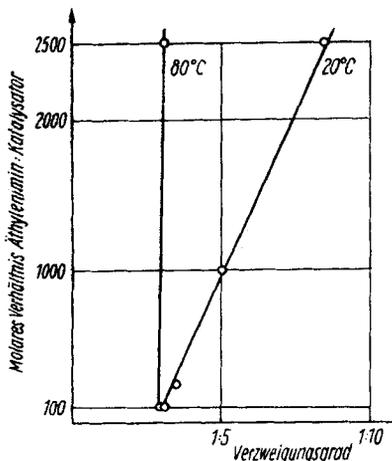


Abb. 1. Abhängigkeit des Verzweigungsgrades von Polyäthylenimin von der Katalysatorkonzentration [$C_A = 50\%$ Äthylenimin]

Tabelle 1
Verzweigungsgrad von Polyäthylenimin in Abhängigkeit von der Iminkonzentration
(Polymerisationstemperatur = 20°C , Verhältnis Imin:Katalysator = 100:1 molar)

	20proz. Iminlösung	50proz. Iminlösung
Verzweigungsgrad	1:2,9	1:2,9
	1:2,9	1:3,1
	1:2,9	1:3,1
	1:2,7	1:2,9

temperatur sind die maßgeblichen Parameter der Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylenimin²⁾, was in früheren Untersuchungen durch die Änderung der Viskosität festgelegt wurde. Die in Tab. 2 und Abb. 1 gegebenen Werte zeigen die Beeinflussung der Katalysatorkonzentration auf den Verzweigungsgrad der Polyäthylenimine, die bei 20°C aus einer 50proz. Iminlösung erhalten wurden.

⁵⁾ M. HEISE, Diplom-Arbeit, Univ. Leipzig 1959.

Tabelle 2

Grad der Verzweigung von Polyäthyleniminen in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration und der Temperatur

Molares Verhältnis Imin:Katal.	25	100	250	1000	2500
Temperatur (°C)	20	20 80	20 80	20 80	20 80
Verzweigungsgrad der Polyimine	1:2,2	1:3 1:2,8	1:3,6 1:3,0	1:4,8 1:3,0	1:8,5 1:3,2

Es folgt aus den Messungen, daß der Verzweigungsgrad der Polyimine mit abnehmender Konzentration an HCl soweit abnimmt, daß nicht mehr 38% sondern nur noch 12% des im Polyimin enthaltenen Stickstoffes tertiär gebunden sind, also für Austauschreaktionen bei Polyiminharzen als Kapazität entfallen. Dagegen bleibt der Verzweigungsgrad bei erhöhter Polymerisationstemperatur (80° C) unabhängig von der Katalysatorkonzentration konstant. Zum gleichen Ergebnis führt eine Nachpolymerisation der Polyimine bei erhöhter Temperatur, d. h. der Verzweigungsgrad eines Polyimins von 1:8,5 steigt bei nachträglichem Erhitzen auf 80° auf 3 an.

VON JONES und LANGSJÖEN⁶⁾ wird ein Kettenabbruch als Ursache für die Verzweigungsreaktion angenommen. Unsere Ergebnisse der Zunahme des Verzweigungsgrades bei der Nachpolymerisation zwingen jedoch zu dem Schluß, daß die Seitenketten nachträglich zusätzlich durch Kondensationsreaktion geändert werden, da bei der Nachpolymerisation auch der Umsetzungsgrad noch ansteigt. Nach JONES und LANGSJÖEN tritt bei Zugabe von Säure zum monomeren Äthylenimin nicht sofort die Bildung von β -Chloräthylamin ein und trotzdem erfolgt eine Polymerisation. Die Bildung von Polyiminen erfolgt also nicht durch Polymerisation von β -Chloräthylamin, was durch Versuche in abs. Äther bewiesen wurde.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß der Reaktionstemperatur und der Konzentration des HCl auf den Verzweigungsgrad der Polyäthylenimine, die durch Polymerisation des Äthylenimin erhalten werden, untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß unter den Versuchsbedingungen (max. Temp. = 80° C, molare Katalysatorkonzentration im Polymerisationsgemisch $4 \cdot 10^{-2}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$) der Verzweigungsgrad bei 20° C mit ab-

⁶⁾ G. D. JONES u. A. LANGSJÖEN, J. org. Chem. 9, 125 (1944).

nehmender Katalysatorkonzentration von 1:3 auf 1:8,5 absinkt, bei 80° C jedoch unabhängig von der Konzentration des Chlorwasserstoffs 1:3 beträgt.

*Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie,
Forschungsgemeinschaft der wissenschaftl., techn. und medizin. Institute,
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1959.