

CHROM. 13,386

QUANTITATIVE BESTIMMUNG VON RESTAMIN IN POLYAMINOAMID- UND POLYAMINHÄRTERN MIT HILFE DER GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHIE

PETER BAUER und MICHAEL RICHTER*

Schering AG Berlin/Bergkamen, Waldstrasse 14, D-4619 Bergkamen (B.R.D.)

(Eingegangen am 3. Oktober 1980)

SUMMARY

Quantitative analysis of free amine in polyaminoamide and polyamine hardeners by means of gel permeation chromatography

Polyaminoamides and polyamines, which are used as epoxy resin hardeners, were reacted with salicylaldehyde to form Schiff bases. These Schiff bases were separated by gel permeation chromatography (GPC). The polyamines, which remain in the polyaminoamide and polyamine hardeners, have been analysed quantitatively. Aromatic amines were separated by GPC without forming derivatives.

EINLEITUNG

Die für die Aushärtungsreaktion von Epoxidharzen eingesetzten Polyaminoamid- und Polyaminhärter werden durch Additions- und Kondensationsreaktionen von Polyaminen mit verschiedenen Reaktionspartnern unter Molekülvergrößerung hergestellt. In den erhaltenen Produkten liegt, je nach Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen, das Ausgangsamin in unterschiedlichen Mengen unumgesetzt vor. Nach der Arbeitsstoffverordnung vom 29. Juli 1980¹ müssen Zubereitungen, die 1–10% der aufgeführten Amine enthalten, als "reizend", solche, die mehr als 10% enthalten, als "ätzend" gekennzeichnet werden. Eine Angabe über den freien Amingehalt setzt eine geeignete Analysenmethodik voraus.

Bisherige Vorgehensweise

Der Gehalt an destillierbaren Aminen in Aminoamidhärtern wurde bestimmt, indem die flüchtigen Anteile mit Hilfe eines Schleppmittels unter Vakuum abdestilliert wurden. Vom Destillat ermittelte man durch Titration mit Perchlorsäure die Aminzahl². Das Schleppmittel Butyldiglykol und die Destillationsbedingungen (Badtemperatur bis 200°C, Vakuum bis 2 mbar) gewährleisteten, dass von den Polyaminen der Äthylenaminreihe alle bis zum Triäthylentetramin (b.p.₇₆₀ 261–280°C; Lit. 3) erfasst wurden. Die nächsten Homologen Tetraäthylenpentamin (b.p.₇₆₀ 332–372°C; Lit. 4)

und Pentaäthylenhexamin (b.p._s 178–254°C, 5–80%; Lit. 5) sind nur zum Teil bzw. gar nicht unter diesen Bedingungen destillierbar.

Der Gehalt an freiem Amin in Polyaminoamidhärtern lässt sich mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmen. Dabei kann die Probe entweder direkt* oder nach vorheriger Derivatisierung mit z.B. N-Methyl-bis-trifluoracetamid (MBTFA)⁶ injiziert werden. Bei beiden Varianten müssen für hochsiedende Polyamine Einspritzblock- und Säulentemperaturen von über 250°C angewendet werden. Unter diesen Bedingungen sind Zersetzungsreaktionen bzw. bei Polyaminoamiden Umamidierungen unter Abspaltung von Polyamin nicht auszuschliessen.

Gelchromatographie von Polyaminoamiden konnte bisher auf mit Polystyrol-Gel gefüllten Säulen nicht erfolgreich durchgeführt werden. Man erhielt nicht reproduzierbare Chromatogramme. Das verwendete Gel wies nicht die nötige Inaktivität gegenüber den Polyaminoamiden auf.

EXPERIMENTELLES

Quantitative Bestimmung des aliphatischen Polyamins in Härter E

Eine Menge von 0.5176 g Härter E wird in einem 25-ml Messkolben (ausgefämlt) eingewogen und in ca. 10 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Nach Zugabe von 0.5993 g Salizylaldehyd und ca. 1 g KOH-Plätzchen wird mit THF bis zur Eichmarke aufgefüllt. Nach 2 h Reaktionszeit unter gelegentlichem Umschütteln filtriert man einen Teil der Lösung durch ein Blaubandfilter. 30- μ l Volumen des Filtrats werden mit einer Dosierschleife auf die Trennsäulen injiziert. Man erhält das in Fig. 5 gezeigte Chromatogramm mit den Flächen $F_i^I = 0.1504$ ME** und $F_x^I = 0.1564$ ME.

In einer zweiten Einwaage werden 0.2688 g Härter E und 0.0283 g des zu bestimmenden Polyamins eingewogen. Man verfährt in der oben beschriebenen Weise. Zugabe: 0.6118 g Salizylaldehyd, ca. 1 g KOH-Plätzchen. Aus dem Chromatogramm Fig. 6 erhält man die Flächen $F_i^{II} = 0.1446$ ME und $F_x^{II} = 0.0781$ ME.

Quantitative Bestimmung des aromatischen Amins in Härter F

Man wägt 0.0210 g Härter F in einen 10-ml Messkolben ein und füllt bis zur Eichmarke mit THF auf. Man filtriert einen Teil der Lösung durch ein Blaubandfilter und injiziert 30 μ l des Filtrats auf die Trennsäulen. Man erhält das in Fig. 9 gezeigte Chromatogramm mit den Flächen $F_i^I = 0.70470$ ME und $F_x^I = 3.73158$ ME.

In einer zweiten Einwaage werden 0.0288 g Härter F und 0.0064 g des zu bestimmenden Amins eingewogen. Aus dem erhaltenen Chromatogramm erhält man die Fläche $F_i^{II} = 7.86354$ ME und $F_x^{II} = 2.8325$ ME.

Instrumenteller Teil

Es wird ein Flüssigkeitschromatograph Modell 1220 und ein UV-Detektor Modell LC 55, dessen Wellenlänge auf 254 nm eingestellt ist, der Fa. Perkin-Elmer benutzt. Es werden vier Trennsäulen aus Edelstahl, 120 cm \times $\frac{3}{8}$ in. O.D. \times 7 mm

* Schering AG, Berlin/Bergkamen. Interne Methode, Glassäulen mit KOH belegtem Carbowax beschichtet.

** ME = Flächwert in g, der erhalten wird, indem man das Chromatogramm fotokopiert, den Peak ausschneidet und wiegt.

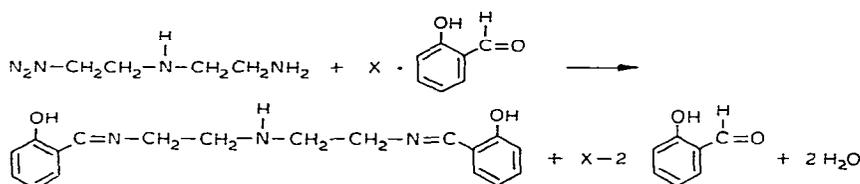
I.D. eingesetzt, mobile Phase war abs. THF; Volumengeschwindigkeit 0.2 ml/min; Arbeitstemperatur: Raumtemperatur.

Die Trennsäulen werden folgendermassen hergestellt: 100 g Bio-Beads SX-2, Korngrösse 200–400 mesh, der Firma Bio-Rad (München, B.R.D.), werden in 1 l abs. THF gegeben und nach ca. 3 Tagen Quellzeit in einen 1-l Schüttelmesszylinder überführt. Nach ca. 15 min Absitzzeit wird die überstehende, trübe Lösung abgesaugt und durch das gleiche Volumen abs. THF ersetzt.

Man schüttelt durch und wiederholt den gesamten Vorgang, bis die überstehende Lösung klar bleibt. Man überführt die Gelsuspension mit Hilfe einer Vorsäule aus Glas in die Trennsäule und pumpt so lange THF mit 0.5 ml/min durch die Säulen, bis die Höhe des Gelbetts in der Vorsäule konstant bleibt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wir konnten eine gelchromatographische Trennung der Aminoamide durchführen, indem wir die aus der Massanalytik von Aminen bekannte Umsetzung von primären Aminogruppen mit Salizylaldehyd⁷ zur Derivatisierung benutzten:



Sekundäre und tertiäre Amingruppen reagieren nicht. Einzelheiten vgl. experimenteller Teil.

Die erhaltenen Schiffischen Basen geben gut reproduzierbare Chromatogramme. Durch Einführung des aromatischen Restes wird die Erfassung UV-inaktiver Substanzen im UV-Detektor möglich.

In Fig. 1 ist das Chromatogramm eines Polyaminoamids aus C₁₈-Monocarbonsäure und Triäthylentetramin wiedergegeben (Polyaminoamid A).

Fig. 2 zeigt das Chromatogramm eines aus technischer dimerer Fettsäure (hauptsächlich C₃₆-Dicarbonsäure) mit Triäthylentetramin erhaltenen Härters der Aminzahl 380 (Polyaminoamid B).

Ein Polyaminoamid aus dimerer Fettsäure und einem Amingemisch aus Diäthylentriamin, Triäthylentetramin und Dimethylaminopropylamin mit einer Aminzahl 225 (Polyaminoamid C) zeigt Fig. 3. Die Amine werden gut getrennt. Der grössere Anteil der Substanz hat (nach Umsetzung mit Salizylaldehyd) ein Molekulargewicht (MG) grösser als das Ausschluss-MG von 2700.

In Fig. 4 ist das Chromatogramm einer isolierten Adduktlösung D wiedergegeben.

Quantitative Bestimmung

Für die quantitative Bestimmung des oder der freien Amins(e) wurde die Methode des "Inneren Standards" nicht angewendet, da es wenig aussichtsreich

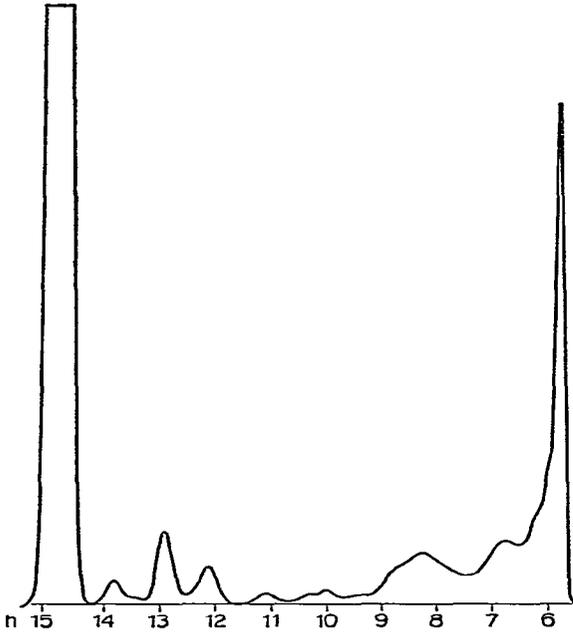


Fig. 3. Polyaminoamid C. Retentionszeit 13.8 h: Schiff'sche Base aus Dimethylaminopropylamin; 12.9 h: Diäthylentriamin; 12.1 h: Triäthyltetramin.

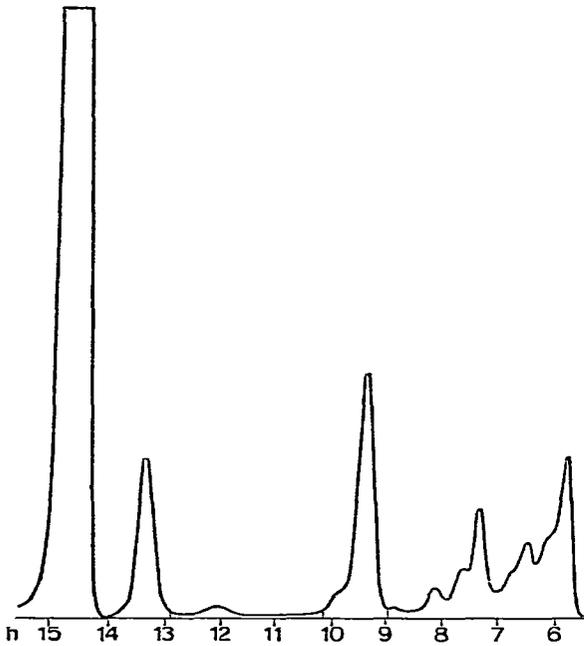


Fig. 4. Lösung von isoliertem Aminaddukt D. Retentionszeit 13.4 h: Schiff'sche Base aus Äthylen-diamin.

erschien, eine Markierungssubstanz zu finden, die in allen Fällen ohne Überlagerung mit Peaks aus der untersuchten Probe angezeigt wird. Es wurde nach der "Zumisch-Methode"⁸ gearbeitet, die ohne Standard auskommt und bei der die Bestimmung von Responsefaktoren entfällt. Dazu wird nach der im experimentellen Teil angegebenen Vorschrift das Chromatogramm I (Fig. 5) des Polyaminoamidhärterers E erstellt. Das zu bestimmende Amin muss bekannt sein. Man wiegt zu der Analysensubstanz soviel

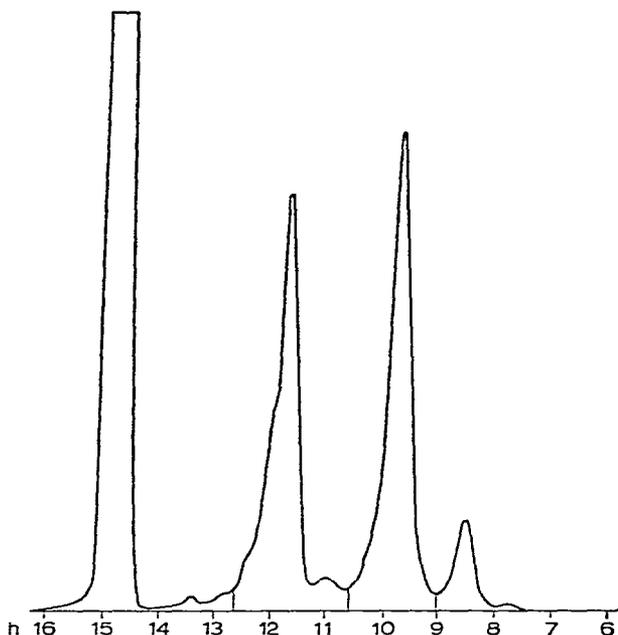


Fig. 5. Polyaminoamid E + Zuwaage. Retentionszeit zwischen 10.6 und 12.6 h: F_i^I der Schiffchen Base des zu bestimmenden Amins; 9.8 h: F_x^{II} .

von dem zu bestimmenden Amin zu, dass es etwa der vorhandenen Aminmenge in der Probe entspricht. Nach der erwähnten Probenvorbereitung fertigt man das Chromatogramm II (Fig. 6) an. Aus der Peakfläche F_i^I des zu bestimmenden Amins aus Chromatogramm I, der entsprechenden Peakfläche F_i^{II} aus Chromatogramm II, aus der Einwaage E , der Zuwaage Z_i und den Peakflächen des Hilfspeaks F_x^I und F_x^{II} errechnet man nach der folgenden Formel den Gehalt in Gew. % m_i

$$m_i = \frac{Z_i \cdot F_i^I \cdot 100}{\left(F_i^{II} \cdot \frac{F_x^I}{F_x^{II}} - F_i^I\right) \cdot E}$$

Der Hilfspeak F_x muss zu einer in der Probe schon ursprünglich vorhandenen Substanz x gehören und darf durch die Zumischung der Analysensubstanz i nicht gestört werden. F_x^I soll ungefähr gleichgroß F_x^{II} sein.

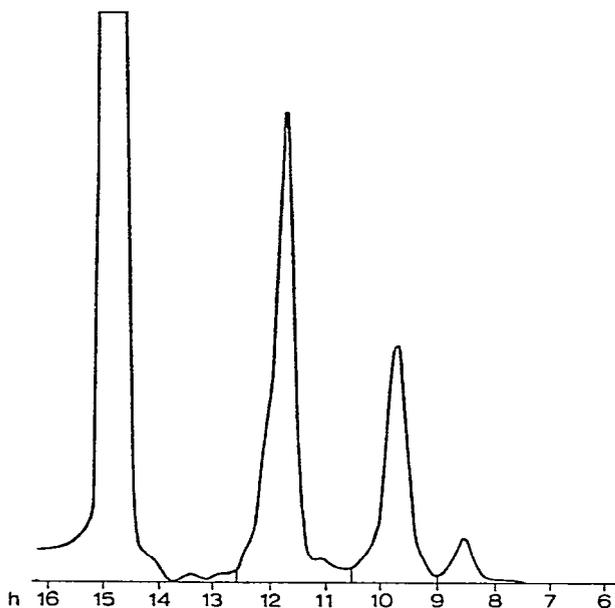


Fig. 6. Polyaminoamid E + Zuwaage. Retentionszeit zwischen 10.6 und 12.6 h: F_1^{II} der Schiffischen Base des zu bestimmenden Amins; 9.8 h: F_2^{II} .

Wir überprüften die Frage, ob die "Zumisch-Methode" bei der Bestimmung der Polyamine zutreffende Resultate liefert. Dazu wurden zu einem aminfreien Polyaminoamid (Fig. 7) unterschiedliche Mengen Triäthylentetramin zugewogen. Nach

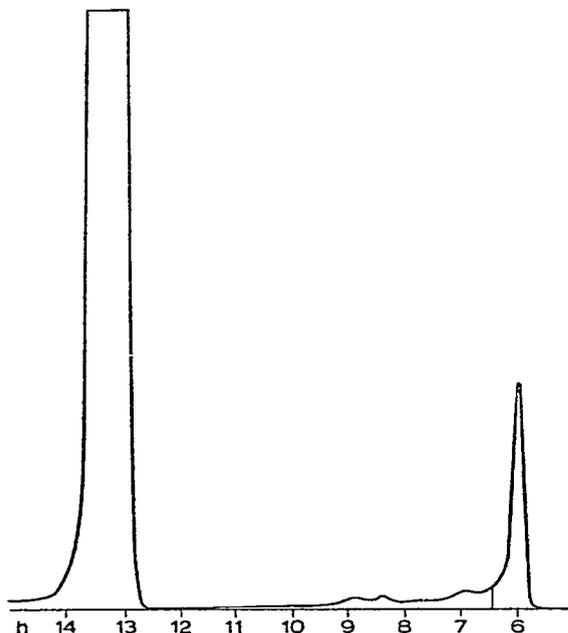


Fig. 7. Aminfreies Polyaminoamid.

der genannten Probenvorbereitung sind die Chromatogramme I aufgenommen worden. Nach der "Zumisch-Methode" wurde der Gehalt an Teta bestimmt. In Tabelle I und Fig. 8 sind die aus den Einwaagen berechneten Gewichts-Prozente den aus den Chromatogrammen II bestimmten gegenübergestellt.

TABELLE I

GEGENÜBERSTELLUNG VON EINGEWOGENEN UND BESTIMMTEN AMINMENGEN

Gew. % Teta	
Soll	Ist
0.57	0.42
2.19	2.72
5.40	5.49
8.90	9.10

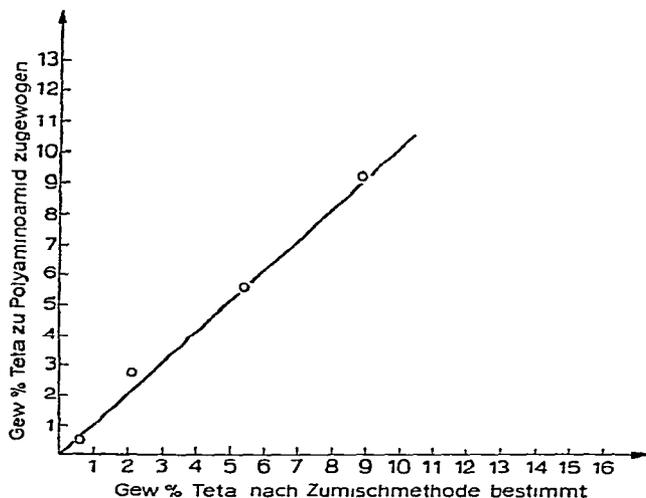


Fig. 8. Graphische Darstellung von Tabelle I.

Für den Polyaminoamid-Härter, dessen Chromatogramm Fig. 5 zeigt, bestimmten wir mit den im experimentellen Teil angegebenen Ein- und Zuwaagen einen Gehalt an freiem Amin von 11.4 Gew.%. Um die Reproduzierbarkeit der Gehaltsbestimmung zu überprüfen, wurden sieben Einwaagen gemacht und eine Standardabweichung von $\sigma = 0.64$ gefunden. Darin enthalten sind die Schwankungen bei der Einwaage, bei der chemischen Umsetzung, beim chromatographischen Prozess und bei der Auswertung der Peakflächen.

Für die oben genannten Polyaminoamide A, B, C, E und den Addukthärter D fanden wir die in der Tabelle II angegebenen Werte für den Gehalt an freiem Amin.

Aromatische Amine

Die aus aromatischen Aminen hergestellten Härter verhalten sich bei der Gelchromatographie anders als entsprechende aus aliphatischen Aminen erhaltene

TABELLE II

FREIER AMINGEHALT DER UNTERSUCHTEN HÄRTER

Härter	Gehalt freies Amin (Gew. %)
A	6.7
B	8.3
C	2.5
D	0.7
E	11.4
F	1.6

Produkte. Wegen der geringen Basizität der aromatischen Amine (Anilin pK_a 4.6 in Wasser bei 20°C) erfolgen keine Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial. Man erhält ohne Derivatisierung reproduzierbare Chromatogramme. In Fig. 9 ist das Chromatogramm eines isolierten Addukthärters auf Basis Methylendianilin (Härter F) dargestellt. Die quantitative Aminbestimmung erfolgt in der oben beschriebenen Weise.

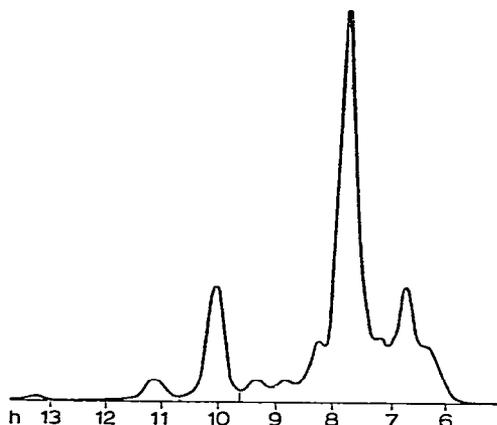


Fig. 9. Isoliertes MDA-Addukt F. Retentionszeit 11.3 h: Methylendianilin.

ZUSAMMENFASSUNG

Polyaminoamide und Polyamine, die für die Härtung von Epoxidharzen Einsatz finden, wurden mit Salizylaldehyd zu den Schiffischen Basen umgesetzt. Diese Schiffischen Basen wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) aufgetrennt. Die in den Polyaminoamid- und Polyaminhärttern enthaltenen Restamine sind nach der "Zumischmethode" quantitativ bestimmt worden. Aromatische Amine konnten ohne Derivatisierung durch GPC getrennt werden.

LITERATUR

- 1 *Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe vom 29. Juli 1980*, Deutscher Bundes-Verlag, Bonn, Anhang Nr. 2.2, S. 251.
- 2 *Technische Lieferbedingungen der Deutschen Bundesbahn, TL 918 300, Blatt 33*, Deutsche Bundesbahn, München, 1971.

- 3 *Produktinformation No. 125-587*, Dow Chemical, Midland, MI, 1966.
- 4 *Lexikartei der Kunststoffrundschau, DKI Nr. 395*, Verlag Brunke Garrels, Hamburg-Wandsbeck, 1965.
- 5 *Produktinformation No. 113-1180*, Dow Chemical, Midland, MI, 1980.
- 6 W. Peters, Hoechst AG, Hamburg, persönliche Mitteilung.
- 7 W. Huber, *Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1964.
- 8 R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, BI-Hochschultaschenbücher IV, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1965.