

AB₃型超支化聚(酰胺-酯)的合成及缩聚动力学研究*

王素娟¹ 巴信武^{1,2**} 赵宝辉¹ 张书文¹ 侯文龙²

(¹ 河北大学化学与环境科学学院 保定 071002) (² 河北科技师范学院化学系 秦皇岛 066600)

摘 要 采用丁二酸酐、三羟甲基氨基甲烷为主要原料,在冰水浴条件下,合成 AB₃ 型单体,然后进行熔融缩聚制得超支化聚(酰胺-酯),没有出现凝胶现象.采用 Fourier 变换红外谱仪(FTIR)、粘度测试、端基分析等方法对其结构、特性粘数进行了表征.同时对 AB₃ 型超支化聚(酰胺-酯)的缩聚反应动力学进行了研究,得出了 130℃、140℃和 150℃时的缩聚反应速率常数,并进一步得出了缩聚反应活化能.实验结果证明缩聚过程为自催化过程,且为三级反应.

关键词 超支化聚(酰胺-酯), 速率常数, 活化能

超支化聚合物是一类高度支化的具有三维准球状立体构造的大分子.由于具有低熔体粘度、高流变性、良好的溶解性以及大量末端官能团等一系列独特的物理化学特性,预计其将在医药载体^[1]、大分子筑构的“砌块”(Building block)、紫外光固化涂料^[2]和流变添加剂^[3,4]等诸多领域得到广泛的应用.自 20 世纪 80 年代末在杜邦公司诞生以来,相继由 AB_x 型单体合成出了一系列超支化聚合物^[5-8].在该研究领域,我国科学家也报道了一批有价值的研究成果,如由二乙烯基砜(A₂)与 1-(2-胺乙基)哌嗪(BB'₂)通过不饱和双键与胺基活泼氢加成共聚合成超支化聚合物^[9,10],以及采用丙烯酸甲酯和二乙醇胺为原料,由 Michael 加成反应制备 N,N-二羟乙基-3-胺基丙烯酸甲酯单体合成超支化聚(胺-酯)^[11]等.

超支化聚合物一般是由 AB_x 型单体合成,但是这些单体的合成过程繁琐,从而限制了超支化聚合物的研究和应用.1999 年 Kakimoto^[12]报道了“A₂ + B₃”型反应体系合成超支化聚合物,但由于凝胶点的限制,使聚合反应不易控制.本文利用一种简便方法,采用商品化的三羟甲基氨基甲烷、丁二酸酐为原料,通过简单的条件控制,合成了 AB₃ 型单体,然后进行熔融缩聚制得超支化聚(酰胺-酯),克服了“A₂ + B₃”型反应体系的凝胶点限制,使聚合反应过程更加容易控制.采用 Fourier 变换红外谱仪(FTIR)、粘度测试、端基分析等方法对其结构、特性粘度进行了表征.同时对 AB₃ 型超支

化聚(酰胺-酯)的缩聚反应动力学进行了研究,得出了 130℃、140℃和 150℃时的缩聚反应速率常数,并进一步得出了缩聚反应活化能.实验结果证明此缩聚过程为自催化过程,且为三级反应.

1 实验部分

1.1 原料

丁二酸酐(天津市巨能化学有限公司),三羟甲基氨基甲烷(北京益利精细化工化学有限公司),甲醇(天津市医药公司),所有试剂均为分析纯.

1.2 表征

1.2.1 FTIR 谱图测试 在 FTS-40 型傅利叶变换红外分光光度计上进行,使用 KBr 压片.

1.2.2 特性粘数测定 采用乌氏粘度计在恒温 30℃水浴条件下逐步稀释法测定.

1.2.3 转化率及分子量的测定 超支化聚(酰胺-酯)羧基转化率的测定系准确称量一定量的超支化聚(酰胺-酯)溶解在适量的去离子水中,以酚酞为终点指示剂,用 0.1 mol/L 氢氧化钾水溶液滴定至浅红色,得聚合物羧基含量 c (mol/g),则 $P_a = (1 - c/c_0) \times 100\%$, $\overline{M}_n = 1/c$,其中 P_a 为羧基转化率, $\overline{M}_n$ 为数均分子量, c_0 为单体的羧基含量.

1.2.4 FAB-MS 测定 在 VG-70EHF 型质谱仪(美国)上测试,甘油涂靶.

1.3 单体合成

将 12.11 g (0.1 mol) 三羟甲基氨基甲烷置于

* 2003-07-16 收稿, 2003-10-10 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20174008)和河北省自然科学基金资助项目(基金号 B2004000093); ** 通讯联系人

装有电动搅拌和干燥装置的三口瓶中,在冰水浴条件下加入 15 mL 无水甲醇和适量吡啶,搅拌使三羟甲基氨基甲烷溶解,然后维持冰水浴,将丁二酸酐(10.07 g, 0.1 mol)无水甲醇溶液缓慢滴入三口瓶中,滴完后冰水浴条件下继续反应 6 h,减压蒸出甲醇,得浅黄色粘稠物,酸值 253.0 mg KOH/g (理论值:253.4 mg KOH/g)。

1.4 超支化聚(酰胺-酯)合成

将以上制备的单体放入装有电动搅拌和减压装置的四口瓶中,加入 0.2% (W/W) 的对甲苯磺酸,迅速升至所需温度时,开动减压装置 (30×133.322 Pa),通过控制反应时间制得不同反应程度的产物,产物呈浅黄色玻璃状固体,即超支化聚(酰胺-酯)。

2 结果与讨论

2.1 单体的合成

三羟甲基氨基甲烷含有一个胺基和三个羟基,丁二酸酐在室温下对胺基有较高的活性,反应时放出大量的热量,使体系温度迅速升高,会导致丁二酸酐与羟基发生酯化反应,因此,本文单体合成温度控制在 0℃ 左右,以利于反应热的排除,从而抑制酯化反应的发生。当丁二酸酐和三羟甲基氨基甲烷反应后,将生成大量的羧基,这些羧基将会与未反应的三羟甲基氨基甲烷的胺基络合成盐,影响进一步反应,所以在反应体系中加入适量的吡啶,使其与羧基络合成盐,而抑制三羟甲基氨基甲烷的胺基与羧基成盐,使酰胺化反应顺利进行。采用傅利叶红外、质谱和酸值滴定法对产物结构进行了验证,从单体傅利叶红外谱图(图 1a)可以看出,丁二酸酐在 1850 cm^{-1} 处的特征吸收峰消失,在 1710 cm^{-1} 和 1567 cm^{-1} 处分别出现了尖锐的强吸收峰,并且在 1567 cm^{-1} 处吸收峰的左侧出现了一个较大的肩峰,而单体用过量氢氧化钠中和后的傅利叶红外谱图(图 1b)中 1710 cm^{-1} 出的吸收峰消失, 1567 cm^{-1} 附近的吸收峰仍然存在,而在 1657 cm^{-1} 出现了吸收峰,由此可以判断 1710 cm^{-1} 处的吸收峰为单体羧基吸收峰,而 1657 cm^{-1} 处的吸收为酰胺吸收峰, 1567 cm^{-1} 处为羧基络合成盐或羧酸钠基团吸收峰。同时从单体的质谱图(图 2)可以看到荷质比为 222 的准分子离子峰 $[M+H]^+$,没有出现聚物质谱图中荷质比大于 222 的多聚体离子峰。产物的酸值 253.0 mg KOH/g 与理论值 253.4 mg KOH/g 非常接近,从以

上数据综合分析,可以判断丁二酸酐与三羟甲基氨基甲烷在本文的实验条件下首先发生的是酰胺化反应,而不是酯化反应,产物为所设计的结构,如图 3 所示。

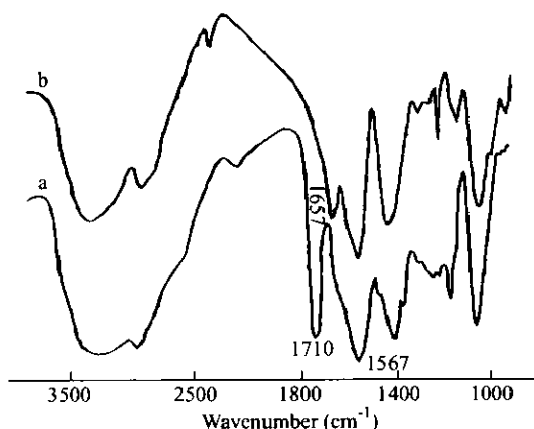


Fig. 1 FTIR spectra of the monomers

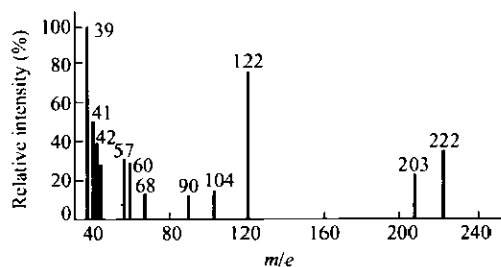


Fig. 2 MS spectra of the monomers

2.2 超支化聚(酰胺-酯)的合成

从聚合产物的傅利叶红外谱图(图 4)上可以发现,在 3300 cm^{-1} 和 1657 cm^{-1} 附近的吸收峰仍然很强,而 1730 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,但是 1710 cm^{-1} 处的吸收峰已经无法看出,这可能是由于在 1710 cm^{-1} 的两侧有酯基和酰胺基团的吸收,产物的羧基吸收峰被酯基和酰胺基团的吸收峰所掩盖,而无法在谱图上显现出来。

2.3 超支化聚(酰胺-酯)的特性粘度与数均分子量的关系

从图 5 中的曲线可以发现,当数均分子量增加至 5000 左右时,聚合物的特性粘度变化开始变得缓慢,几乎处于平台,这可能是由于随着聚合反应不断进行,不断产生支化结构,使得超支化高分子向三维方向生长,当到达一定分子量时,高分子将呈现超支化高分子独特的三维准球形结构,增加分子量对改变其流体力学半径贡献不大,从而表现为特性粘度变化趋势变缓。

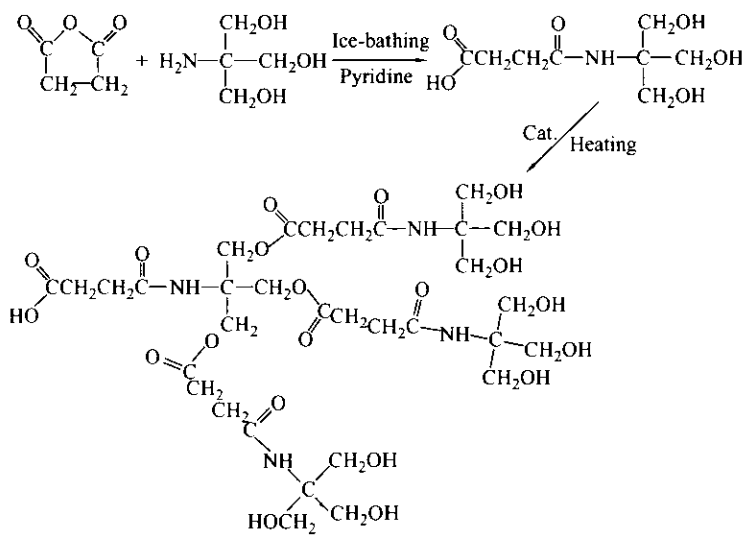


Fig. 3 Schematic synthesis route of the hyperbranched poly(amide-ester)s

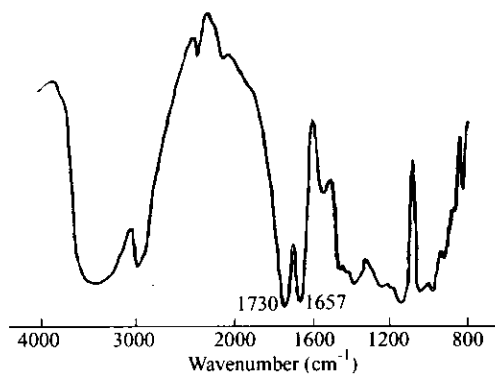


Fig. 4 FTIR spectrum of hyperbranched poly(amide-ester)

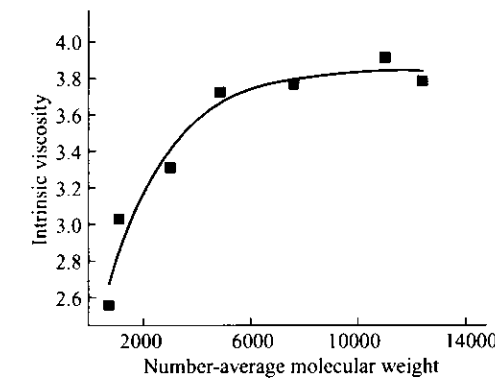


Fig. 5 Intrinsic viscosity versus number-average molecular weight

理,采用 Carothers 计算方法,当两者按摩尔比 1:1 投料时,本文体系的反应程度在 66.7% 时会出现凝胶现象,从此结果也可以证明本文设计的合成路线是正确的,而避免了“ $A_2 + B_4$ ”体系在摩尔比 1:1 时的凝胶现象.

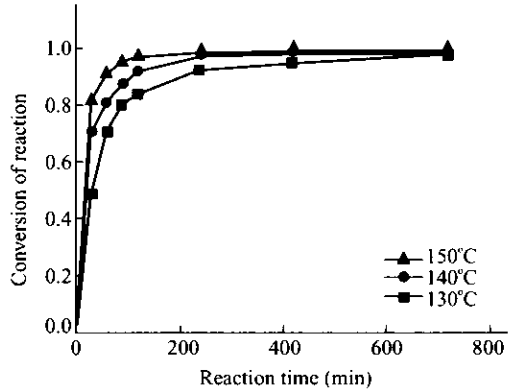
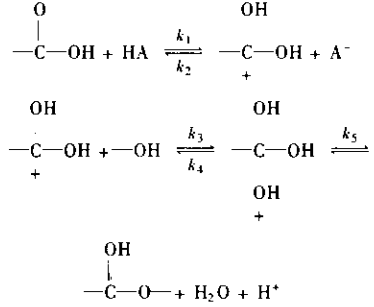


Fig. 6 Conversion of reaction versus reaction time

2.5 缩聚反应动力学方程的建立及数据处理
2.5.1 缩聚反应动力学方程的建立^[13] 在 AB_3 型单体的缩聚反应体系中,通过不断排除低分子副产物,使反应不断向正方向进行,符合不可逆的条件,酯化过程为酸催化反应,其过程如下:



在上述反应中, k_1, k_2, k_5 都比 k_3 大,在不可

2.4 聚合过程中反应程度的变化

由图 6 可以看出,在 3 个不同温度进行缩聚反应时,反应时间和反应程度的曲线具有相似的形状,但是曲线的起始部分随着聚合温度的提高越来越陡峭,反应程度在 30 min 左右都在 50% 以上,而且 4 h 后反应程度均超过 95%. 体系反应程度高达 99.4% 时,产物仍然具有很好的可溶、可熔性,不产生凝胶. 如果按照“ $A_2 + B_4$ ”体系进行处

逆条件下, k_4 非常小, 可以忽略不计. 所以聚酯化速率就可以用第三步的速率表示, 采用羧基消失速率表示反应速率. 在外加酸存在条件下, 聚酯化反应的反应速率由两项组成, 一项为自催化过程, 另一项为外加酸催化过程, 反应动力学方程为

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k''[\text{COOH}][\text{OH}][\text{COOH}] + k_a[\text{COOH}][\text{OH}][\text{H}^+]$$

(1)

其中 k'' 表示自催化反应速率常数, k_a 表示外加酸催化反应速率常数. 第一种情况, 若缩聚过程为外加酸催化过程, 则在(1)式中的 $k_a[\text{H}^+][\text{COOH}][\text{OH}] \gg k''[\text{COOH}][\text{OH}][\text{COOH}]$, 那么(1)式简写为

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_a[\text{COOH}][\text{OH}][\text{H}^+]$$

(2)

第二种情况, 若缩聚反应属于自催化反应, 则(1)式可以简化为

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k''[\text{COOH}][\text{OH}][\text{COOH}]$$

(3)

令 $K_a[\text{H}^+] = k$, $[\text{COOH}] = c$, 羧基初始浓度为 c_0 , 羧基和羟基在 t 时刻的反应程度分别为 P_a 和 P_b , 则 $[\text{COOH}] = c_0(1 - P_a)$, $[\text{OH}] = 3c_0(1 - P_b)$, 在 AB_3 反应体系中, $P_a = 3P_b$, $-dc = c_0dP_a$, 因此(2)、(3)式可改写为

$$\frac{dP_a}{dt} = kc_0(1 - P_a)(3 - P_a)$$

(4)

$$\frac{dP_a}{dt} = k''c_0^2(1 - P_a)^2(3 - P_a)$$

(5)

(4)、(5)式进行积分得

$$\ln\left(\frac{3 - P_a}{3 - 3P_a}\right) = 2kc_0t$$

(6)

$$\frac{1}{2(1 - P_a)} + \frac{1}{4}\ln\frac{1 - P_a}{3 - P_a} = k''c_0^2t + c'$$

(7)

由式(6)、(7)我们可以看出, 左边与时间 t 呈线性关系, 利用此关系可以判断反应机理, 从其斜率可以求出反应速率常数. 根据 Arrhenius 公式 $\ln k = -E_a/RT + c$ 可以得出缩聚反应活化能.

2.5.2 数据处理 分别根据式(6)、(7)进行数据处理, 从图 7 可以看出, 按外加酸催化机理处理实验数据, $\ln[(3 - P_a)/(3 - 3P_a)]$ 与聚合时间 t 不是简单的线性关系, 因此外加酸催化机理不符合实验结果; 而从图 8 明显看出 $\frac{1}{2(1 - P_a)} + \frac{1}{4}\ln\frac{1 - P_a}{3 - P_a}$ 与聚合时间 t 存在良好的线性关系, 自催

化机理很好地符合实验结果, 从其直线斜率得到反应速率常数 k , 结果见表 1.

Table 1 Reaction rate constant at different temperatures			
Temperature	130℃	140℃	150℃
$k((\text{kg/mol})^2\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$	1.697	2.625	5.679

为了验证上述结论, 本文在无外加对甲苯磺酸的情况下, 使单体在 130℃ 熔融缩聚, 并测定了不同反应时间的反应程度. 同样根据式(7)进行数据处理, 从图 9 可以看出, $\frac{1}{2(1 - P_a)} + \frac{1}{4}\ln\frac{1 - P_a}{3 - P_a}$ 与聚合时间 t 存在很好的线性关系, 所以实验证明自催化机理是合理的.

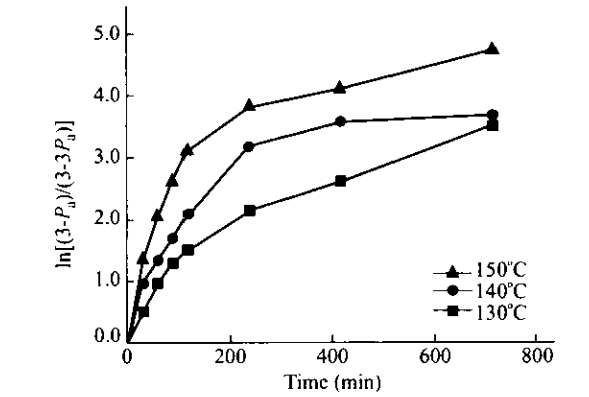


Fig. 7 Poly of $\ln[(3 - P_a)/(3 - 3P_a)]$ versus reaction time

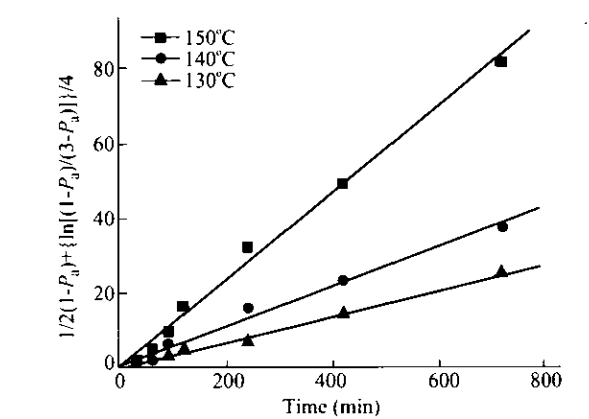


Fig. 8 Poly of $1/[2(1 - P_a)] + \frac{1}{4}\ln[(1 - P_a)/(3 - P_a)]$ versus reaction time

对于聚酯化反应, 一般只是在一定的范围内符合动力学方程, 但是本文的反应体系在广泛的范围内符合所给的动力学方程, 可能是由于超支化聚(酰胺-酯)本身具有很强的极性, 在聚合过程中反应介质的极性变化不大, 而线性聚酯的聚合过程中, 介质的极性变化很大, 反应初期为极性较强的酸和醇, 而随着缩聚反应的进行, 逐渐变为极

性很弱的酯,介质极性的变化影响反应速率常数.同时超支化聚合物具有较低的熔融粘度,即使在反应后期粘度也不是很大,小分子水的排除也不是很困难,整个缩聚过程符合起始的不可逆反应和官能团等活性假设.

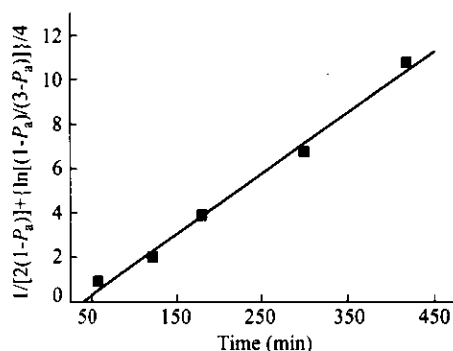


Fig. 9 Plot of $1/[2(1 - P_a)] + \{ \ln[(1 - P_a)/(3 - 3P_a)] \} / 4$ versus reaction time without catalyst

2.5.3 缩聚反应活化能 根据 Arrhenius 公式对 2.5.2 的结果进行处理,结果如图 10 所示直线斜

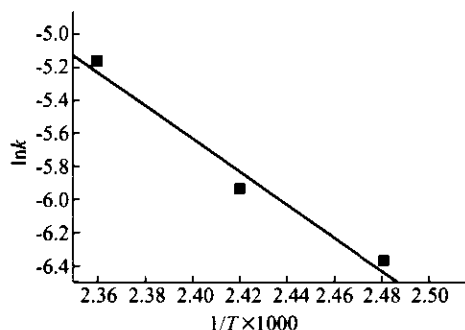


Fig. 10 Logarithm of rate constant versus $1/T$

率为 $k = -10083$,则缩聚反应活化能 $E_a = 83.83$ kJ/mol.

本文利用简便的步骤合成出了 AB_3 型超支化聚(酰胺-酯),分别测定了 130°C 、 140°C 、 150°C 的缩聚反应动力学曲线,通过对数据处理,结果表明,本文的缩聚反应体系属于自催化过程,缩聚反应活化能为 83.83 kJ/mol.

REFERENCES

- 1 Li Y B, Kim S M, Lee Y, Lee W K, Yang T G. J Am Chem Soc, 2001, 123(10): 2460 ~ 2461
- 2 Wei H Y, Kou H G, Shi W F, Nie K M, Zhan Y C. J Appl Polym Sci, 2003, 87(2): 168 ~ 173
- 3 Hong Y, Coombs S J, Cooper-White J J, Mackay M E, Hawker C J, Malmstrom E, Rehnberg N. Polymer, 2000, 41: 7705 ~ 7713
- 4 Hong Ye, Cooper-White J J, Mackay M E, Hawker C J, Malmstrom E, Rehnberg N. J Rheol, 1999, 43: 781 ~ 793
- 5 Hong L, Cui Y J, Wang X L. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(3): 344 ~ 350
- 6 Hawker C J, Lee R, Frechet J M J. J Am Chem Soc, 1991, 113(12): 4583 ~ 4588
- 7 Thomas H, Frank B, Hartmut K, Juraj K. Macromolecular Chemistry and Physics, 1999, 200(1): 126 ~ 133
- 8 Jikei M, Chon S H, Kakimoto M, Kawauchi S, Imase T. Macromolecules, 1999, 200(6): 2061 ~ 2064
- 9 Yan D, Gao C. Macromolecules, 2000, 33(21): 7693 ~ 7699
- 10 Gao C, Yan, D. Macromolecules, 2001, 34(2): 156 ~ 161
- 11 Lu Yu(陆玉), Lin De(林德), Wei Huanyu(魏焕郁), Shi Wenfang(施文芳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (4): 411 ~ 414
- 12 Hao J, Jikei M, Kakimoto M. Macromolecules, 2002, 35(14): 5372 ~ 5381
- 13 Pan Zuren(潘祖仁). Polymer Chemistry(高分子化学), 2nd Ed(第二版). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1997. 191 ~ 195

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION KINETICS OF AB₃ TYPE HYPERBRANCHED(AMIDE-ESTR)S

WANG Sujuan¹, BA Xinwu^{1,2}, ZHAO Baohui¹, ZHANG Shuwen¹, HOU Wenlong²

(¹ College of Chemistry & Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002)

(² Department of Chemistry, Hebei Normal University of Science and Technology, Qinhuangdao 066600)

Abstract The AB₃ type monomer was synthesized by use of succinic anhydride and tri(hydroxymethyl)-aminomethane under the condition of ice-bath. The polymerization was performed at different temperatures, and the analysis techniques FTIR, viscosity and end-groups were used to characterize the products, which have hydroxyl end-groups at the chain extremities. The reaction kinetics was examined to give the reaction rate constant at 130℃, 140℃ and 150℃, respectively, and then the activation energy was obtained. The results showed that the synthesis route was practicable without gelation, and the polymerization process was self-catalytic, and the reaction was a third order.

Key words Hyperbranched polymer, Succinic anhydride, Tri(hydroxymethyl)aminomethane, Kinetics