

9-氨基壬酸缩聚反应的动力学研究*

王葆仁 王幼雄

(中国科学院化学研究所)

摘 要

9-氨基壬酸在恒沸的惰性介质中进行缩聚反应,生成的水,立即被介质蒸汽带走,用此法,缩聚反应极快。在十五分钟内,反应程度 p , 即已达到 95% 以上,三小时后, p 可达 99% 以上,分子量 \bar{M}_n 可达 40000, 这些都是前人没有做到的。

由于 p 可达 99% 以上, 此法有可能研究缩聚反应的全过程。发现 9-氨基壬酸的缩聚,从开始到 $p=99\%$, 遵循二级反应。此后由于体系过分粘稠,反应速度随分子量增高即端基减少而变慢,反应转变为三级。

缩聚反应是高分子合成的最主要方法之一。对于它的动力学研究,已有多人进行过。可是它的基本问题——反应级数问题,却至今没有定论。在大量文献中可以举出四种有代表性的论点。Flory^[1] 在研究二元酸与二元胺的熔融缩聚时,得出聚酰胺化遵循二级反应的结论。Korshak^[2] 提出聚酰胺化是氢离子催化三级反应。Heikens 等人^[3] 断定聚酰胺化包括二级非催化反应和三级羧基催化反应。Giori 和 Hayes^[4] 还从实验得到二级和三级反应同时存在的分别表现活化能。Saunders 等人^[5] 则认为转化率在 90% 以下时二级反应。在这以上为三级反应。因过去研究方法大多在封管中或熔体中进行,反应所产生的水,不能或不易除去,反应程度 p 很少达到 90% 以上,高转化率时的反应动力学缺乏实验数据,而此时可能正是缩聚反应全过程的最重要阶段。

我们找到一种方法,使缩聚反应在惰性介质的沸点时进行。一方面保证温度的恒定,另一方面,生成的水立即为介质的蒸气带走。因此,反应可以很快进行。

我们选用 9-氨基壬酸为研究对象,因为它以正负双性离子式存在,氨基羧基为等当量,氨基又不受氧化。同时它不会环化为内酰胺,十元环是最难形成的。

将 9-氨基壬酸在 220° 沸腾的正十二烷中进行缩聚。反应进行极快,在十五分钟时,反应程度 p , 即已超过 95%。三小时后, p 超过 99%。在另一实验中,用正十四烷为介质(沸点 252°),三小时后, p 达到 99.6%, 分子量 \bar{M}_n 达到 40000, 这些数据都是以前从未达到过的。

除 220° 和 252° 以外,我们还用十二烷和十四烷的混合物: 1:1, 沸点为 235°; 1:2,

* 曾在 1981 年 10 月中日双边高分子科学与工业讨论会(东京)上宣读。1983 年 5 月 27 日收到。

沸点为 245°。在这四种温度下,进行 9-氨基酸的缩聚,按时取样,用电位滴定法测定氨基,计算出 p 和 \bar{M}_n , 结果见表 1。

表 1 9-氨基酸在不同温度下的缩聚反应

	温 度	聚 合 时 间 (分)						
	(°C)	15	25	40	60	90	120	180
$[\text{NH}_2] \times 10^3$ (当量/克)	220	0.309	0.186	0.127	0.0892	0.0780	0.0696	0.052
$p(\%)$		9520	97.1	98.0	98.6	98.80	98.9	99.2
\bar{M}_n		3240	5380	788	11200	12800	14400	19300
$[\text{NH}_2] \times 10^3$ (当量/克)	235	0.195	0.133	0.965	0.0765	0.0584	0.0491	0.0388
$p(\%)$		97.0	97.9	98.50	98.8	99.1	99.2	99.4
\bar{M}_n		513	75.0	10460	13100	1710	20100	25800
$[\text{NH}_2] \times 10^3$ (当量/克)	245	0.168	0.111	0.0797	0.0661	0.0523	0.0445	0.0335
$p(\%)$		97.4	98.3	98.8	99.0	99.2	99.3	99.5
\bar{M}_n		5950	9040	12550	15100	19100	22500	29800
$[\text{NH}_2] \times 10^3$ (当量/克)	252	0.103	0.0815	0.0607	0.0522	0.0381	0.0319	0.0250
$p(\%)$		98.4	98.7	99.1	99.2	99.4	99.5	99.6
\bar{M}_n		9700	12300	16500	19200	26300	31300	40000

我们将 \bar{M}_n 对缩聚时间作图,发现在每一温度的反应过程,都是折线,即都有一转折点,转折点前后均为直线,斜率不同。各温度转折区在 $p = 98.6-99.0\%$ 之间。见图 1。

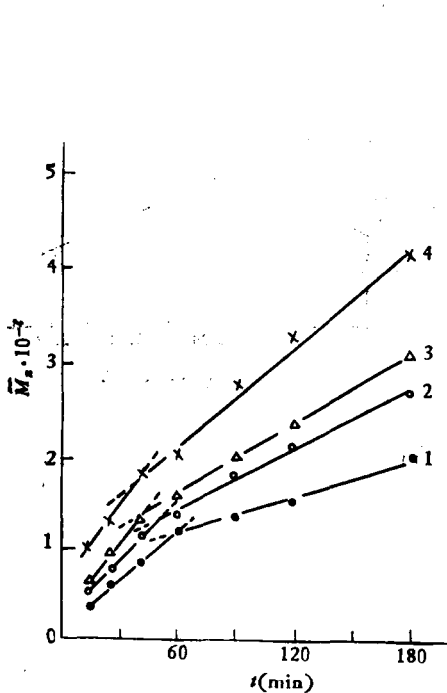


图 1 缩聚过程中 \bar{M}_n 的时间变化

1 220°C; 2 235°C; 3 245°C; 4 252°C

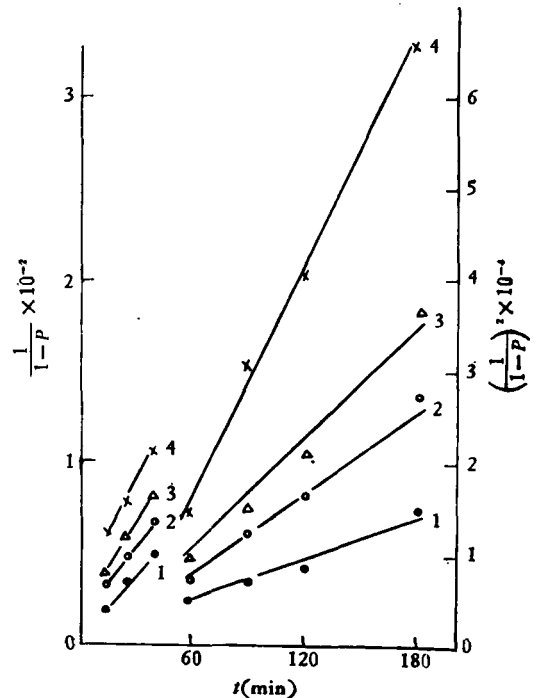


图 2 缩聚动力学曲线

1 220°C; 2 235°C; 3 245°C; 4 252°C

我们将转折区前后的各个数据, 分别按二级反应和三级反应处理, 即在转折点前以 $1/(1-p)$ 对 t 作图, 转折点后以 $1/(1-p)^2$ 对 t 作图, 均得到直线, 见图 2。这说明在转折点前, 缩聚反应按二级反应进行, 转折点后按三级反应进行。

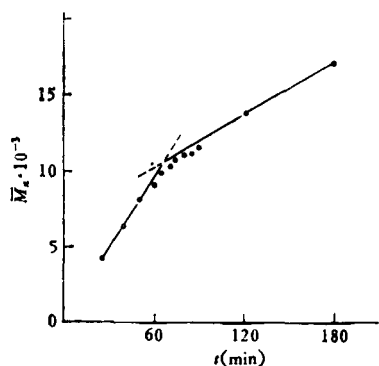


图 3 在转折点附近的缩聚反应转变(220°)

仔细观察缩聚在转折区的转变, 并不是突变而是渐变的。在 220° 时进行缩聚, 转折点前后每五分钟取样一次, 分析氨基, 以 \bar{M}_n 与 t 作图, 结果可看到转折是渐变的, 见图 3。

根据 Flory 动力学方程, 采用线性回归法求得在不同缩聚温度, 二级反应和三级反应的平均速度常数 k_2 和 k_3 , 列于表 2。

以 $\ln k_2$ 与 k_3 分别对温度倒数作图 (见图 4, 5) 从而分别求得二级反应和三级反应的表观活化能为 13.9 和 18.6 千卡/克分子。

表 2 缩聚反应的二级和三级平均速度常数

温度(°C)	220	235	245	252
平均速度常数				
$k_2(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	206	266	364	480
$k_3(\text{g}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	12.7	21.1	28.4	45.3

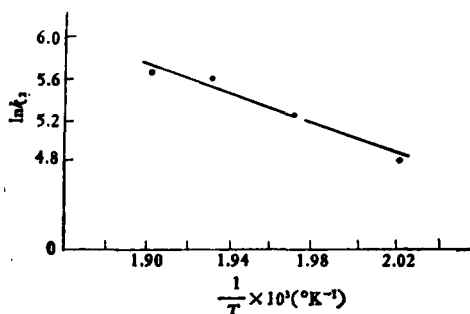


图 4 二级反应表观活化能曲线

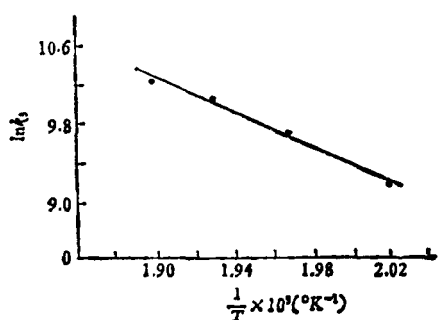


图 5 三级反应表观活化能曲线

我们实验所得的结果, 有两个要点:

(1) 反应速度很快, 我们认为 9-氨基壬酸以两性离子 (Zwitter-ion) 形式存在, 不但在晶体中, 而且在熔体中, 也按正负吸引方式形成有序的排列如:



因此在正负离子间起脱水反应非常方便, 不需要再有氢离子或其它催化剂。所以 Flory 关于聚酰胺化为二级反应的论点, 可以一直推到 $p=98.5-99$, 均属正确。

(2) 反应进行到 98.5—99 以后, 体系粘度过高, 速度除了与二种官能团的浓度有关

外, 还将随粘度增大而减低。由于粘度是随分子链的增长而增加, 聚合物的分子量又与端基浓度成倒数关系。这样, 粘度对反应速度的影响, 近似地可以端基当量浓度变化来表示。因而反应呈现三级关系。

实 验 部 分

1. 实验装置如图 6 所示, 图中 1 为 $\phi 22 \times 200\text{mm}$ 的带侧管 2 的试管, 2 连接一自动

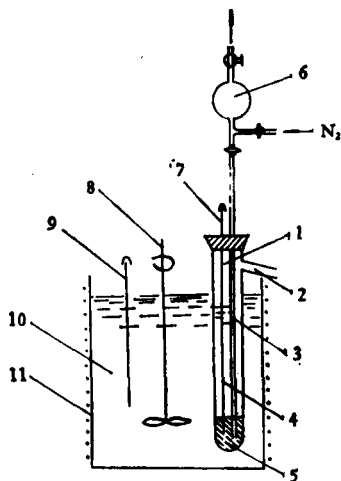


图 6 缩聚装置示意图

分水器, 3 为一取样管, 也作充氮和抽真空之用, 4 为介质, 5 为聚合物熔体, 7, 9 为温度计, 8 为搅拌器, 10 为盐浴 ($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$), 11 为电热夹套。

2. 纯 9-氨基壬酸 7—10 克, 放入试管中, 加入适量介质 (介质为正十二烷, 正十四烷, 或它们的两种混合物, 其各自沸点见前)。通氮排去空气, 缓缓加热, 在缓慢氮流下, 加热到介质沸点 (约需三十分钟), 经一定时间从 6 处减压, 约吸取 0.3—0.5 毫升熔体, 冷后, 用乙醚洗去介质, 切碎, 水洗一次, 干燥 (105° , 一小时)。取样, 用电位滴定法, 测定聚合物数均分子量。测定结果, 和计算得反应程度 p 以及数均分子量 \bar{M}_n 均列在表 1。

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., *U. S. pat.*, 2, 244, 192, 1941.
- [2] Korshak, V. V., Frunze, T. M., "Synthetic Polyamides", Pergamon, London, 1965.
- [3] Heikens, P., Hermans, P. H., van der Want, G. M., *J. Polymer Sci.*, 1960, 44, 437.
- [4] Giori, C., Hayes, B. T., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1970, 8, 335.
- [5] Saunders, J. H., et al., in C. H. Bamford, et al "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 15, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976, p. 527.

KINETIC STUDY ON THE POLYCONDENSATION OF 9-AMINO-PELARGONIC ACID

Wang Baoren and Wang Youxiong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

9-Amino-pelargonic acid was polycondensed in boiling inert paraffin hydrocarbon medium. The water formed during the reaction was immediately carried away by the vapor of the medium. By using this method, the polycondensation, ran very rapidly, and the extent of reaction p , reached more than 95%, within 15 min, and after three hours heating, p surpassed 99%. The average molecular weight became over 40,000. These results have never been achieved by other authors reported in literatures.

Because p can be pushed to over 99%, it is possible to study the complete course of this polycondensation reaction. It was found that the reaction followed a second order kinetics from the beginning up to $p=99\%$, beyond which the system became so viscous that a viscosity factor should be considered. Since the increase of viscosity will decrease the reaction rate, and the increase of molecular weight, i.e. a decrease of the concentration of the end group, will increase the viscosity, it follows that the decrease of the concentration of the end group will decrease the reaction rate, such that, the reaction changes into a third order kinetics as the extent of reaction goes over 99%.