

ω -氨基酸缩聚反应动力学研究*

王葆仁 施曼丽 钱春琴

(中国科学院化学研究所)

摘 要

前曾报导9-氨基壬酸的缩聚,从开始到反应程度 p 增加到99%左右时止,均遵循二级反应。在这以后,由于体系粘稠的影响,迅速转为三级反应。本文报导在6-氨基己酸和11-氨基十一酸缩聚时,也出现同样现象,即在 p 逐渐到高于99%左右时,反应从二级转变为三级。可以说这一现象是AB型单体聚酰胺化的一般规律,从而澄清了文献中对这一问题的不同论点。

前文^[1]曾报导9-氨基壬酸,用我们设计的缩聚方法,即在惰性烷烃介质的沸点进行反应,由于所形成的水,立即为烷烃的蒸气带走,反应非常迅速。在十五分钟内,反应程度(p)即已超过95%,三小时后, p 达到99.6%,数均分子量(\bar{M}_n)达到40,000,这些都是前所未有的。因用此法能使反应接近完成,有可能研究聚酰胺化的全过程,对于文献上出现的对反应级数的不同说法:二级^[2]、三级^[3]和混合级^[4],有所澄清。我们对9-氨基壬酸的聚酰胺化反应动力学的研究结果是:从开始到 $p=99%$ 左右,都遵循二级反应;而当 p 超过99%以后,体系已非常粘稠,反应级数从二级转变为三级。我们认为这一转变是由于体系粘度很高,分子间碰撞频率降低,反应速度相应降低,而粘度增加与分子量的增加即端基的减少有直接关系。粘度对反应速度的影响(在这样极端粘稠的情况下)与端基浓度大致呈一级关系。因此反应转为三级。

为了验证这一种现象是否为所有 ω -氨基酸缩聚反应的一般规律,我们又挑选了6-氨基己酸和11-氨基十一酸作为对象,进行动力学研究。挑选这两种酸的原因是11-氨基十一酸也和9-氨基壬酸一样,不易环化,但 $-\text{CH}_2-$ 链段比9-氨基壬酸长。6-氨基己酸 $-\text{CH}_2-$ 链段比较短,同时又极易环化为己内酰胺。研究这两种酸的缩聚反应来和9-氨基壬酸相比较,一方面可以观察 $-\text{CH}_2-$ 链段长短有无影响,另一方面可以观察环链平衡是否影响聚酰胺化的动力学反应级数。

实验结果是这两种酸,都和9-氨基壬酸一样,在我们的条件下进行缩聚时,反应均极为迅速,两小时半的缩聚, p 都达到99%以上,聚己酰胺的 \bar{M}_n 达21000,聚十一酰胺的 \bar{M}_n 达47000,这些数字均超过一般文献值。实验数据见表1和表2。

我们将 \bar{M}_n 增加与聚合时间作图,分别得到图1和图2,从图可以看出八条曲线都是折线,转折点均在99%左右,转折点前后都是直线,只是斜率不同,这和9-氨基壬酸缩聚

* 曾在1982年7月IuPAC国际高分子会议(Amherst)上宣读。本刊于1982年5月27日收到。

表 1 6-氨基己酸在不同温度下的缩聚反应

	温度 (°C)	聚合时间(分)							
		15	25	35	45	60	90	120	150
$[\text{NH}_2] \times 10^3$ (当量/克)	220			0.2650*	0.196	0.146	0.104	0.0957	0.0863
p (%)				96.6*	97.90	98.4	98.8	98.9	99.0
\bar{M}_n				3780*	5370	6840	9600	10450	11600
$[\text{NH}_2] \times 10^3$ (当量/克)	235	0.276	0.1900	0.168	0.136	0.110	0.0834	0.0675	0.0619
p (%)		96.9	97.8	98.1	98.5	98.8	99.1	99.1	99.3
\bar{M}_n		3630	5270	5960	7360	9070	12000	14800	16200
$[\text{NH}_2] \times 10^3$ (当量/克)	245	0.204	0.1390	0.112	0.103	0.084	0.0702	0.0604	0.0535
p (%)		97.7	98.4	98.7	98.8	99.1	99.2	99.3	99.4
\bar{M}_n		4910	7190	8950	9760	11900	14300	16500	18700
$[\text{NH}_2] \times 10^3$ (当量/克)	252	0.175	0.131	0.1030	0.0898	0.0751	0.0673	0.0529	0.0481
p (%)		98.0	98.5	98.8	99.0	99.2	99.2	99.4	99.5
\bar{M}_n		5720	7620	9750	11100	13300	14900	18900	20800

* 30 分钟

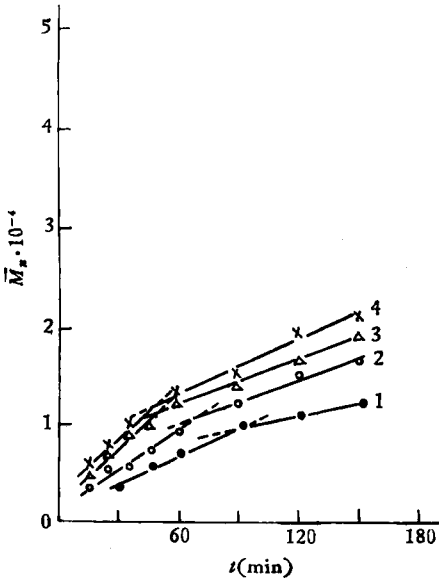


图 1 6-氨基己酸缩聚反应过程中 \bar{M}_n 与 t 的关系
1 220°C; 2 235°C; 3 245°C; 4 252°C

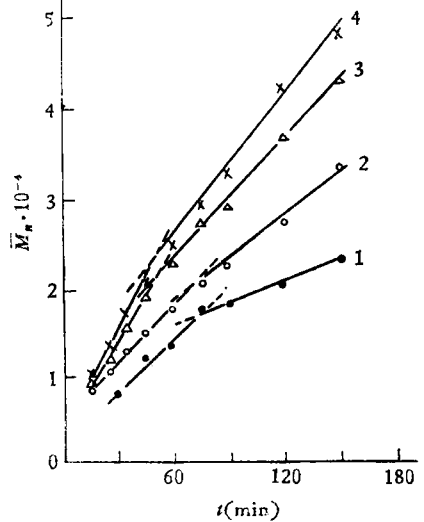


图 2 11-氨基十一酸缩聚反应过程中 \bar{M}_n 与 t 的关系
1 220°C; 2 235°C; 3 245°C; 4 252°C

时 \bar{M}_n 与时间 t 的关系完全一致。

我们又分别将转折点前的数据 $1/(1-p)$ 对 t 作图, 转折点后的数据 $1/(1-p)^2$ 对 t 作图, 得图 3 和图 4, 从两图说明不论 6-氨基己酸或 11-氨基十一酸的缩聚反应, 从开始到 p 达 99% 左右以前, 均为二级反应, 在转折点以后为三级反应, 这可以认为是 ω -氨基酸缩聚反应的一般规律。

有兴趣的是 6-氨基己酸在缩合时一部份形成聚合物, 一部份变为己内酰胺以及环状

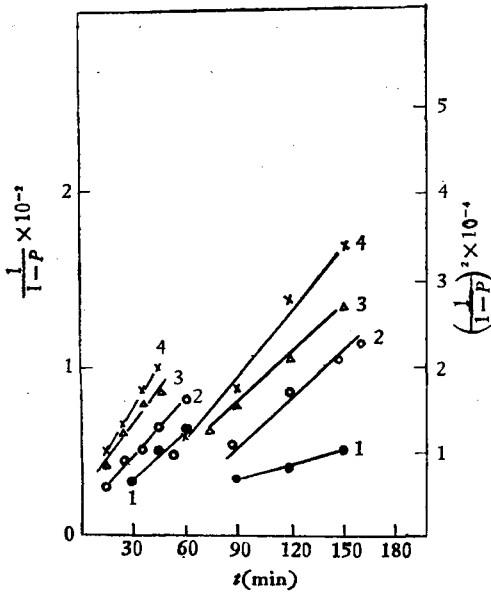


图3 6-氨基己酸缩聚反应动力学曲线
1 220°C; 2 235°C; 3 245°C; 4 252°C

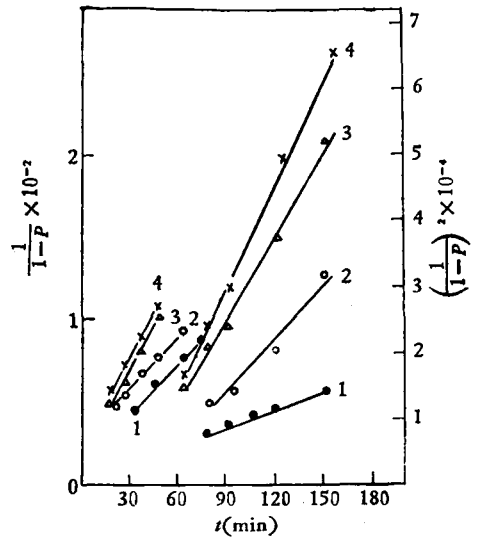


图4 11-氨基十一酸缩聚反应动力学曲线
1 220°C; 2 235°C; 3 245°C; 4 252°C

简聚体。聚合物与己内酰胺又有环链平衡问题存在。尽管如此,聚合过程中的反应级数,并不受影响

表2 11-氨基十一酸在不同温度下的缩聚反应

	温度(°C)	聚合时间(分)							
		15	25	35	45	60	90	120	150
[NH ₂] $\times 10^3$ (当量/克)	220			0.1220*	0.0875	0.0772	0.0573	0.0510	0.0458
p(%)				97.8*	98.4	98.6	99.0	99.1	99.2
\bar{M}_n				8170	11400	13000	17500	19600	21800
[NH ₂] $\times 10^3$ (当量/克)	235	0.112	0.0979	0.0808	0.0670	0.0578	0.0457	0.0381	0.0306
p(%)		97.9	98.2	98.5	98.7	98.9	99.2	99.3	99.4
\bar{M}_n		8900	10200	12400	14300	17300	21900	26300	32700
[NH ₂] $\times 10^3$ (当量/克)	245	0.109	0.0869	0.0682	0.063	0.0450	0.0354	0.0283	0.0241
p(%)		98.1	98.40	98.8	99.0	99.2	99.4	99.5	99.6
\bar{M}_n		9160	11500	15100	18700	22200	28300	36400	41500
[NH ₂] $\times 10^3$ (当量/克)	253	0.0951	0.0753	0.0602	0.0506	0.0421	0.0315	0.0245	0.0213
p(%)		98.3	98.6	98.9	99.1	99.2	99.5	99.5	99.6
\bar{M}_n		10500	13300	16600	19800	23800	31800	40800	47000

* 30 分钟

我们按照 Flory 的方法计算出这两个缩聚反应的二级(\bar{k}_2)和三级(\bar{k}_3)平均反应速度常数(见表3,列入9-氨基壬酸的数值供比较),并按 Arrhenius 公式计算出这两个氨基酸缩聚的二级和三级表观活化能(见表4,并列入9-氨基壬酸的数据以供比较)。

表 3 几种 ω -氨基酸的二级和三级反应速度常数

温度(°C)		220	235	245	252
6-氨基己酸	$\bar{k}_2(\text{g}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	132	213	280	304
	$\bar{k}_3 \times 10^3(\text{g}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	9.4	17.6	23.1	29.0
9-氨基壬酸	$\bar{k}_2(\text{g}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	206	266	366	481
	$\bar{k}_3 \times 10^3(\text{g}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	12.7	21.1	284	45.3
11-氨基十一酸	$\bar{k}_2(\text{g}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	245	336	510	517
	$\bar{k}_3 \times 10^3(\text{g}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	18.9	22.7	62.3	78.6

表 4 几种 ω -氨基酸缩聚反应的二级和三级表观活化能

	二级反应 $E_a(\text{Kal/mol})$	三级反应 $E_a(\text{Kal/mol})$
6-氨基己酸	-13.8	-18.5
9-氨基壬酸	-13.9	-18.6
11-氨基十一酸	-13.1	-25.0

实 验 部 分

6-氨基己酸在水中重结晶两次,熔点 198—201°C (d), 11-氨基十一酸在水中重结晶两次,熔点 176°C.

6-氨基己酸 10 克,放在 $\phi 22 \times 200$ mm 聚合管中,侧管连结分水器和迴流冷凝管,加入适量介质(220°,用正十二烷; 235°,用正十二烷加正十四烷 2:1; 245°,用正十二烷加正十四烷 1:2; 252°用正十四烷). 通入氮气排除空气,在缓慢氮流下加热到介质沸腾. 按时照样,每次约取 1 克,用甲醇抽提己内酰胺及筒聚环状,干燥后,用电位滴定法测定氨基. 仪器装置见文献[1].

11-氨基十一酸的缩聚,与 6-氨基同. 取样不需用甲醇抽提,只需用乙醚洗去介质. 干燥后即可用电位法测定氨基. 分子量较大的样品测定氨基时,由于溶解度较小,溶剂要酌量增加,有时需要用一倍量.

参 考 文 献

- [1] 王葆仁、王幼雄,高分子通讯, 1983, (6), 458.
- [2] Flory, P. J., *U. S. Pat.*, 2,244,192, 1941.
- [3] Korshak, V. V., Frunze, T. M., "Synthetic Polyamides", Pergamon, London 1965.
- [4a] Heikens, D., et al., *J. Polymer Sci.*, 1960, 44, 437.
- [4b] Giori, C., Hayes, B. T., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1970, 8, 335.
- [4c] Saunders, J. H., et al., in C. H. Bamford, et al., "Comprehensive Chemical Kinetics," Vol. 15, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976, p. 527.

RESEARCH ON THE POLYCONDENSATION KINETICS OF ω -AMINOACIDS

Wang Baoren, Shi Manli and Qian Chunqing

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In our previous report, it was discovered that the polycondensation reaction of 9-amino-pelargonic acid followed second order kinetics from the beginning up to an extent of reaction, p , about 99%, after that, the system became very viscous, the reaction changes rapidly to a third order kinetics. In this paper, we wish to report that, this change of the reaction order from second to third occurred also in the polycondensation of 6-amino-caproic acid and 11-amino-undecanoic acid. The transition regions lie again at p about 99%. From these results, it may conclude that this is a general rule in the polyamidation of the ω -amino-acid (monomers of the AB type), and the contradictory results appeared in literature in this field may be settled by our experiment.