

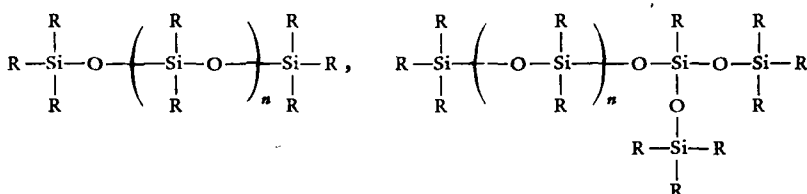
聚有机硅氧烷的研究

III. 甲基苯基硅氧烷的平衡化反应*

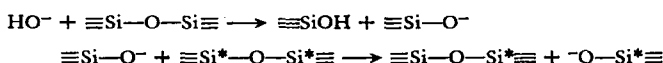
江英彦 林尧昌 林 一

(中国科学院化学研究所)

工业上所用的硅油，系液体的聚有机硅氧烷。按其分子结构可分为綫型及支鏈型两类：

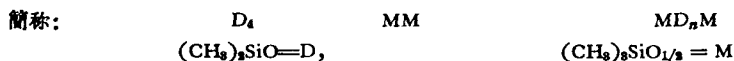
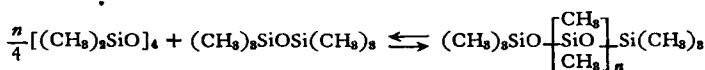


R 为甲基,或其中一部分为苯基。制备硅油的一般方法,系将不同官能度的有机硅氧烷低聚体的混合物在酸或碱催化下进行再分配反应。例如:

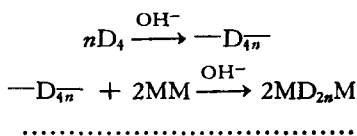


由于各种有机硅氧烷的 Si—O—Si 键对催化剂酸或碱的反应活性不同,在反应过程中反应物的组成及反应物的粘度不断发生变化,最后达到平衡状态。因此这反应也叫做“平衡化反应”(equilibration)。如果能够知道各种有机硅氧烷在酸或碱下的反应活性的大小,在合成硅油时对于选择原料及反应条件和提高硅油的稳定性均具有指导意义。

典型的甲基硅氧烷的平衡化反应如下:



Kantor 等^[1]用等克分子的 D₄ 和 MM 进行反应,测定反应过程中的粘度变化。发现用碱做催化剂时,出现粘度高峰;在酸存在下,就没有这个现象。他们认为,这是因为在碱的催化下, D₄ 比 MM 的反应活性大。在反应初期,有一部分 D₄ 先行开环聚合,变为高分子量的聚合物以致粘度迅速上升,然后这个聚合物和 MM 反应使分子量下降,粘度跟着下降,终于达到平衡:



* 1964年2月21日收到。

与此相反,在酸催化下,MM 比 D_4 的反应活性大,所以不出現粘度高峰。他們将反应初期的产物进行分餾,观察剩下的单体 D_4 与 MM 的比率也証明与上述結果相符合。他們同样进行其他甲基硅氧烷的平衡化反应并提出各种硅氧烷反应性大小的順序如下:

对碱: $D_3 > D_4 > MDDM > MDM > MM$

对酸: $D_3 > MM > MDM > MDDM > D_4$

关于甲基苯基硅氧烷的反应性,文献上未有詳細的报导。我們使用下列有机硅氧烷:

分子式	簡称
$[(CH_3)_2SiO]_3$	D_3
$[(CH_3)_2SiO]_4$	D_4
$[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_3$	D'_3
$[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_4$	D'_4
$[(CH_3)_3Si]_2O$	MM
$[(CH_3)_3SiO(CH_3)_2Si]_2O$	MD_2M
$[(CH_3)(C_6H_5)_2Si]_2O$	$M''M''$
$[(C_6H_5)_3Si]_2O$	$M'''M'''$

(一个“,”代表每一个D或M中有一个苯基),在四甲基氫氧化鉍,氫氧化鉀或硫酸下进行平衡化反应。除采用 Kantor 等^[1]的方法观察反应过程中的粘度变化外,在一部分的实验中,还测定了生成的高聚物的量及其折射率,和两种二官能度有机环硅氧烷在共聚合反应初期的組成的变化^[2]。由此确定了它們的反应活性大小的順序。

将含有三官能度的有机硅氧烷混合物进行平衡化反应可得支鏈型硅油。文献只报导^[3-5]用硫酸为催化剂的方法。我們用四甲基氫氧化鉍为催化剂,研究了与平衡化反应过程有关的一些因素。

实 驗 部 分

1. 原料

所用有机硅氧烷都按照文献方法制备,它們的物理常数如下:

有机硅氧烷 (簡称)	沸点, °C		熔点, °C	
	測定值	文献值	測定值	文献值
D_3	134	134 ^[6]	63.9	64 ^[6]
D_4	175	175 ^[6]	—	—
D'_3	165—190 (1.5 毫米汞柱)	165—190 ^[7] (1.5 毫米汞柱)	—	—
D'_4	237 (1.5 毫米汞柱)	237 ^[7] (1.5 毫米汞柱)	—	—
MM	100	100 ^[6]	—	—
MD_2M	194	194 ^[6]	—	—
$M''M''$	—	—	49.8	50 ^[8]
$M'''M'''$	—	—	224	222 ^[8]

2. 平衡化反应

将一定克分子比的二官能度有机硅氧烷, D_3 , D_4 , D'_3 或 D'_4 与一官能度有机硅氧烷, MM , MD_2M , $M''M''$ 或 $M''M'''$ 的混合物放进具有电动搅拌器的反应器中, 加热到所需要的温度后, 加入适量 0.1% 的四甲基氢氧化铵或氢氧化钾(为了分散均匀起见, 预先将碱与

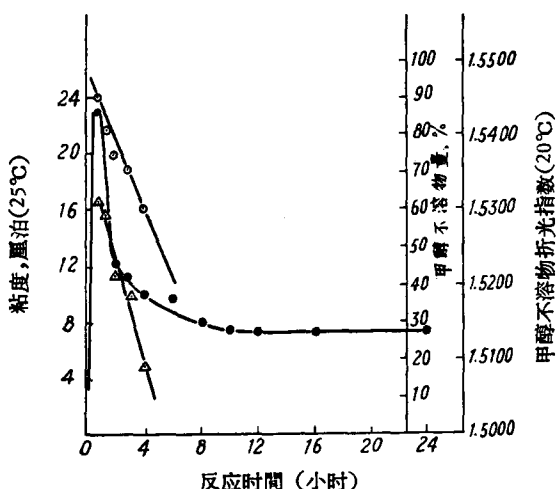


图1 D_4 和 MM 的平衡化反应

$D'_4/MM = 0.5$

0.1% $(CH_3)_4NOH$, $80^\circ C$.

● 粘度 ▲ 甲醇不溶物 ○ 甲醇不溶物折光指数

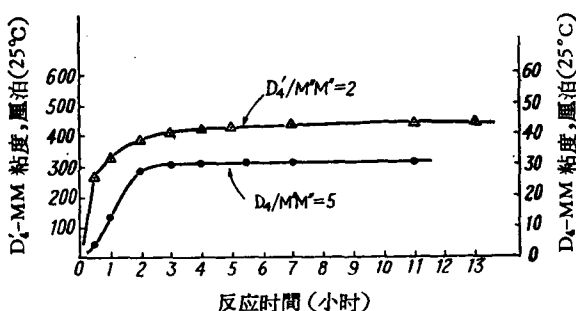


图2 D_4 和 $M''M''$ 及 D_4 和 $M''M'''$ 的平衡化反应

0.1% $(CH_3)_4NOH$, $80^\circ C$.

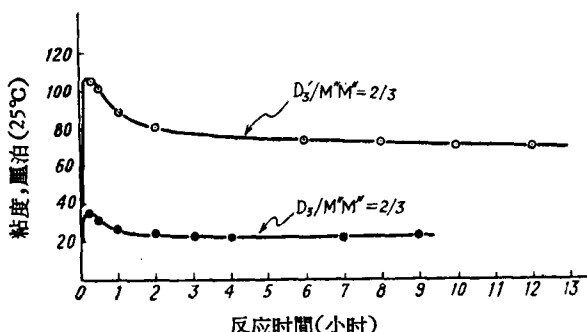


图3 D_3 和 $M''M''$ 及 D_3 和 $M''M'''$ 的平衡化反应

0.1% $(CH_3)_4NOH$, $80^\circ C$.

所用硅氧烷反应, 做成碱含量约 10% 的硅醇盐^[10], 保持恒温, 搅拌, 在不同时间取出一部分样品, 用干冰来中和碱, 过滤, 在 $25^\circ C$ 测定粘度。实验结果见图 1—5, 图中的 D'_4/MM 系克分子比。

图 1 中的实验, 除了测定粘度外, 还在一部分样品中, 加入 3 倍量的甲醇, 测定甲醇不溶物的量及其折射率。这不溶物系高分子量的聚合体。因所用的有机硅氧烷原料及反应达到平衡后的产物, 在这情况下, 会完全溶解。

3. 共聚合

将一定克分子数的 D_3 与 D'_3 或 D_4 与 D'_4 的混合物, 用四甲基氢氧化铵或硫酸为催化剂进行共聚合。一定时间后把产物溶于 5 倍量的甲苯, 再加入 10 倍量的甲醇使聚合物沉淀。溶解和沉淀反复进行三次。加热及减压除去聚合物中的溶剂后, 测定聚合物的重量及其折射率。这聚合物是二甲基硅氧烷与甲基苯基硅氧烷的共聚物。已经知道了聚二甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷的折射率, 并假定这共聚物的折射率和它的苯基含量成正比, 就可以计算出共聚物中的甲基苯基硅氧烷的成分。实验结果见表 1。

4. 含三官能度甲基硅氧烷的制备及其平衡化和脱水

在装有电动搅拌器及滴液漏斗的一升三颈瓶中, 放入 131 毫升甲苯, 131 毫升乙醇和 262 毫升水。在搅拌下, 从滴液漏斗徐徐滴入 15 克 (0.1 克分子) 甲基三氯硅烷和 116 克 (0.9 克分

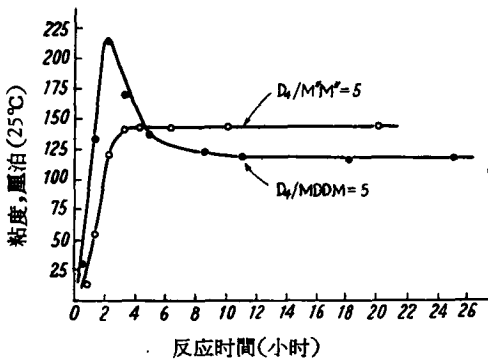


图4 D_4 和 MD_2M 及 D_4 和 $M''M''$ 的平衡化反应
 $0.05\%(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, 80°C .

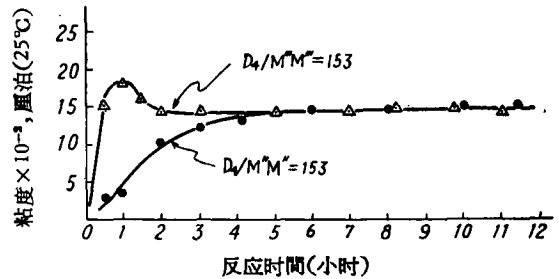


图5 D_4 和 $M''M''$ 及 D_4 和 $M'''M'''$ 的平衡化反应

表1 D_3 和 D'_3 及 D_4 和 D'_4 的共聚合

反应条件	单体对	单体配料		聚合体		
		重量, 克	成份%	折射率 n_D^{20}	成分**%	重量, 克
0.1% $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 70°C, 5 分钟	D_3	0.687	35.3	1.5403	8.4	0.548
	D'_3	1.257	64.7		91.6	
0.1% $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 70°C, 10 分钟	D_4	1.919	55.3	1.5355	12.0	0.855
	D'_4	1.547	44.7		88.0	
0.6% H_2SO_4 (91.5%) 70°C, 10 分钟	D_3	0.910	35.0	1.4135	94.4	0.699
	D'_3	1.691	65.0		5.6	
0.6% H_2SO_4 (91.5%) 70°C, 1 小时	D_4	1.089	35.3	1.4804	49.1	1.114
	D'_4	1.992	64.7		50.9	

* 聚二甲基硅氧烷的 $n_D^{20} = 1.4050$.

聚甲基苯基硅氧烷的 $n_D^{20} = 1.5527$.

** 指两个单体在聚合体中的百分率。

子) 二甲基二氯硅烷混合物, 进行水解。反应温度保持在约 30°C , 一小时内加完氯硅烷。然后将有机溶液水洗到中性, 在约 10 个理论板的小型分馏柱中分出甲苯, 瓶底剩下透明的油状物。这油状物简称为 $[D_2T]\text{-OH}$ ($T = \text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$)。将 $[D_2T]\text{-OH}$ 与 MD_2M 用上述方法进行平衡化反应的结果见图 6 中的曲线 1。

将上面所得的 20 克 $[D_2T]\text{-OH}$ 溶解于 200 毫升甲苯中, 并加入 0.25 重量百分数的四甲基氢氧化铵, 置于 500 毫升蒸馏瓶中, 在油浴中加热, 保持在 110°C 左右。这时由于 $[D_2T]\text{-OH}$ 中的羟基起缩合反应产生少量的水, 利用甲苯将水馏出。8 小时内蒸出约 20 毫升甲苯和水的混合物。冷却后用蒸馏水洗至中性, 再用分馏柱蒸出甲苯, 得到透明的油状物。这产物称为 D_2T 。 D_2T 与 MM , $MDDM$ 或 $M''M''$ 进行平衡化反应的结果见图 6 中的曲线 2 及图 7。

需要说明的是, 四甲基氢氧化铵可以由于提高温度而使它变成对于硅氧烷不再起催化作用的不活泼物质^[10]。但因本工作的要求在一定温度下和一定时间内立刻停止反应,

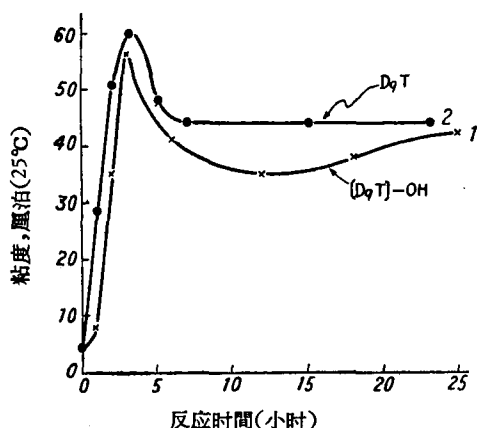


图6 二甲基二氯硅烷和甲基三氯硅烷共水解产物, D_4T , 与 MDDM 的平衡化反应
 $MDDM/T = 0.64$ $0.05\%(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, 80°C .

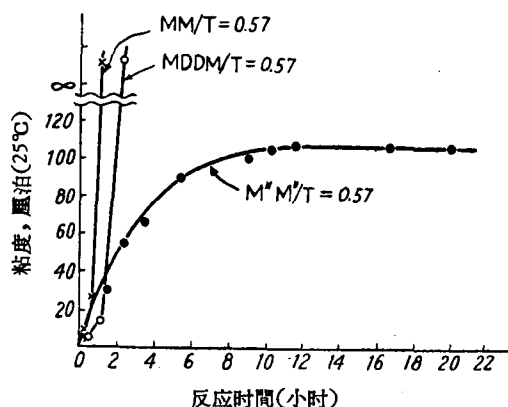


图7 D_4T 分别与 MM, MDDM 及 $M''M''$ 的平衡化反应
 $0.05\%(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, 80°C .

所以只能采取中和的方法来破坏这催化剂。

結果和討論

1. 有机硅氧烷的反应活性

图1系在四甲基氢氧化铵下进行 D_4' 和 MM 的平衡化反应的结果。可以看出在反应开始阶段,生成甲醇不溶物,亦即高分子量的聚合体很多。聚合体的折射率最高时接近于 D_4' 的聚合体的折射率, 1.5527。在反应过程中,甲醇不溶物的产量逐渐降低,它的折射率也跟着下降。可见在反应开始时大部分的 D_4' 是经开环聚合生成聚合体的。在继续反应中,这聚合体再和 MM 重排,成分子量较小的分子。这较小的分子中 M 的成分逐渐增加,因此折射率相应下降。 D_4'/MM 为 1 时如果能出现粘度高峰,说明 D_4' 的反应性比 MM 大。 D_4'/MM 越小,越不容易出现高峰。在本试验中 D_4'/MM 是小于 1 的,仍然能出现粘度高峰。这一切都证明 D_4' 比 MM 的反应活性大。

由图2可以看出,虽然 $D_4'/M''M''$ 和 $D_4'/M'''M'''$ 的克分子比大于 1,但是都没有出现粘度高峰,可见 $M''M''$ 的反应活性比 D_4' 和 D_4 都大。相反, $D_3'/M''M''$ 和 $D_3/M''M''$ 的克分子比小于 1,还能够出现粘度高峰,这说明 D_3' 和 D_3 都比 $M''M''$ 的反应活性大(见图3)。 $D_4'/\text{MD}_2\text{M}$ 和 $D_4'/M''M''$ 的克分子比等于 5 时,前者出现了很明显的粘度高峰,后者却没有,也就是 $M''M''$ 比 MD_2M 反应活性大的证据(见图4)。在比较 $M''M''$ 和 $M'''M'''$ 的反应活性时,发现 $M'''M'''$ 在 D_4 中的溶解度很小,为了增加溶解度必须提高温度。提高温度,四甲基氢氧化铵容易分解,所以这试验改用氢氧化钾做催化剂。从图5可以看出 $D_4'/M''M''$ 和 $D_4'/M'''M'''$ 的克分子比皆等于 153,只在后者出现粘度高峰。可见 $M''M''$ 比 $M'''M'''$ 反应活性大。

从上面的实验结果,还不能看出 D_3 和 D_3' 及 D_4 和 D_4' 的反应活性的大小。因此我们将这两对单体分别进行共聚。在反应初期停止反应,测定未反应的单体的量及聚合体的折射率,并计算出聚合体的组成。催化剂除了四甲基氢氧化铵外,还使用硫酸。由表1可以看出在碱催化下, D_3' 的反应活性比 D_3 大,和 D_4' 比 D_4 大。在酸催化下,结果相反。

另一实验是将等克分子的 D_4 和 $M''M''$ 的混合物在 70°C 用 0.6 重量百分数的 91.5% 硫酸进行平衡化反应, 10 小时后, 停止反应, 冷却后, $M''M''$ 几乎全部沉淀出来。这说明在酸催化下 $M''M''$ 很难进行反应。

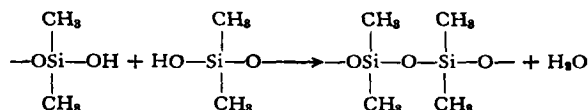
从以上实验的结果, 得出有机硅氧烷对碱的反应性大小的顺序如下:

$$D'_3 > D_3 > M''M'' > \frac{D'_4}{M''''M''''} > D_4 (> MD_2M > MM)$$

其中 $D_4 > MD_2M > MM$ 的反应性的顺序系采用 Kantor 等^[1]的数据。由这结果容易看出甲基苯基硅氧烷, D'_3 , D'_4 及 $M''M''$ 比相应的甲基硅氧烷 D_3 , D_4 及 MM 反应活性大。这可能是苯基拉电子的效应使硅原子的正电荷比全部为甲基的大, 容易受亲核试剂所攻击, 使 $\text{Si}-\text{O}$ 键断裂。这和 Merker^[2] 等的结果符合。如果这是对的, 在用酸做催化剂时, 反应活性的顺序应该相反^[1]。实验结果证明了这一点。按上述原理苯基越多在碱的催化下, 硅氧烷的反应活性应该越大, 但是 $M''M''$ 反而此 $M''M''$ 的反应活性小。可能是由空间效应所致。硅原子上的甲基全部为体积较大的苯基所取代时, 会妨碍亲核试剂的进攻。

2. 支链型硅油的制备

二甲基二氯硅烷和少量的甲基三氯硅烷的共水解产物 $[D_2T]-\text{OH}$, 实际是各种环状硅氧烷的混合物^[5,6]。将这混合物与 MM , 在硫酸下进行反应, 可得支链型硅油^[3-5]。我们改用四甲基氢氧化铵为催化剂, 把它与 $MDDM$ 进行平衡反应。由图 6 曲线 1 可以看出这反应不但很难达到平衡, 而且在反应过程中, 粘度一度下降到比平衡时的粘度还低的程度。继续反应中逐渐恢复到平衡的粘度。这种现象可以作如下的解释: $[D_2T]-\text{OH}$ 混合物中, 有一部分分子含有羟基, 在平衡化反应时, 这些羟基成了高聚物的末端封锁剂。所以在反应 6—20 小时的时间内, 产物的粘度比平衡时的粘度低。延长加热时间后, 羟基进行缩合, 产生水, 水逐渐挥发。水挥发后, 粘度上升到平衡粘度。水的存在会使反应速

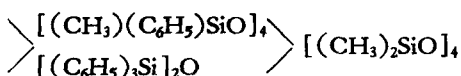
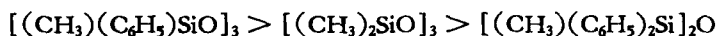


度变慢。这现象我们在链型的硅油的工作中也曾观察到。为了进一步证明这种看法, 必须先将 $[D_2T]-\text{OH}$ 中的羟基除掉。除掉羟基要用碱催化缩合, 这样会引起开环聚合和交联。为了避免开环聚合, 我们在大量溶剂中进行脱水, 同时使硅氧烷保持环状不变, 得到了不含羟基的 D_2T 环状混合物。 D_2T 与 $MDDM$ 在四甲基氢氧化铵下进行平衡化反应的结果见图 6 中的曲线 2。这曲线和以前其他的曲线一样, 反应很快达到平衡。这就证明 $[D_2T]-\text{OH}$ 的反常现象是由于羟基的存在所引起的。

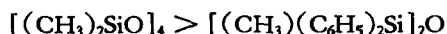
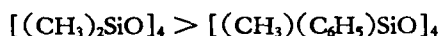
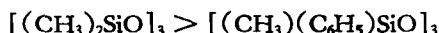
D_2T 中含有三官能度的 T 。在碱催化下, T 的反应活性大大超过 M 。虽然这配料里的 M 比 T 的克分子大, 反应过程中仍然有交联现象。在同样情况下, 用 $M''M''$ 就不发生交联。比较了图 6 中的曲线 2 和图 7, 不难看出 MD_2M/D_2T 略低于 0.6 时就会出现凝胶。

摘 要

(1) 研究了甲基苯基硅氧烷在碱及酸存在下的平衡化反应, 得到有机硅氧烷的反应性的顺序如下: 在碱的催化下,



在酸的催化下,



(2)由 CH_3SiCl_3 与 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 共水解及共缩合所得的环状聚合体在平衡化反应中出现了特殊的现象,就是聚合体的粘度低于平衡时的粘度,而且达到平衡的时间很长。其原因系环状聚合体中含有 SiOH 。这羟基可用大量溶剂在碱催化下加热去掉。这种含有三官能度的环状聚合体与 MD_2M 或 MM 进行平衡化时容易出现凝胶。改用 M''M'' 可以避免凝胶。

参 考 文 献

- [1] S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5190 (1954).
- [2] R. Merker, M. Scott, J. Polymer Sci. **43**, 297 (1960).
- [3] D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc. **69**, 477 (1947).
- [4] R. Gutoff, Ind. Eng. Chem. **49**, 1807 (1957).
- [5] 馬波久, 小山二郎, 西崎俊一郎, 工业化学杂志(日本) **61**, 219 (1958).
- [6] W. I. Patnode, D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc. **68**, 358 (1946).
- [7] R. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1115 (1948).
- [8] W. H. Daudt, J. F. Hyde, J. Am. Chem. Soc. **74**, 386 (1952).
- [9] 江英彦, 林尧昌, 化学学报 **29**, 390 (1963).
- [10] A. G. Gilbert, S. W. Kantor, J. Polymer Sci. **40**, 35 (1959).

STUDIES ON POLYORGANOSILOXANES

III. THE EQUILIBRATION OF METHYPHENYLSILOXANES

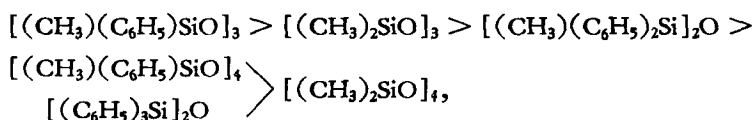
CHIANG YIN-YEN, LIN YAO-CHANG AND LIN I

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

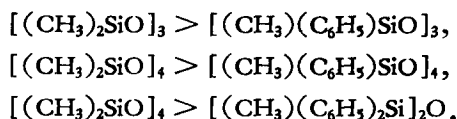
ABSTRACT

(1) The relative reactivities of various methylphenylsiloxanes were studied by the method of equilibration of Kantor using $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ as catalyst. The results are given in Fig. 1—5. The reactivities of the cyclic polyphenylsiloxanes and cyclic polymethylsiloxanes were compared by means of copolymerization in the presence of $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ or H_2SO_4 . See Table 1. From these results, methyl and phenyl siloxanes can be arranged in the following order of decreasing reactivity:

In basic medium,



In acid medium,



Increasing phenyl groups increases the reactivity of siloxanes in basic medium with the exception that $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{O}$ being less reactive than $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$. This is probably due to the steric hindrance of the large number of bulky phenyl groups. On the other hand, phenyl group lowers the reactivity of siloxanes in acid medium.

(2) Cyclic low polymers of polysiloxane containing small amount of trifunctional groups were prepared by cohydrolysis of $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ and CH_3SiCl_3 . When incorporated with $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ and equilibrated in the presence of $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, the equilibrium was reached only after long time of heating, and there was a lowering of the viscosity below that of the equilibrium level (Fig. 6, curve 1). This phenomenon is traced to the presence of OH groups in the cyclic low polymers. Gel formation which is observed when $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ is used in small amount as chain terminating agent can be avoided when $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$ is used in its place (Fig. 6, 7).