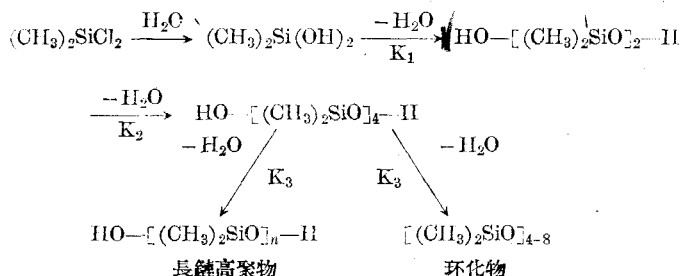


聚二甲基硅氧化合物环化的机理

林 一 孙纯中

(中国科学院化学研究所)

有机硅的工业品如硅树脂, 硅漆等是由各种甲基和苯基氯硅烷经水解和缩聚得来的。由水解和缩聚条件的改变, 生成产物的分子有了不同程度的环化; 这样就影响了产品的性质。所以用同样成份的单体在不同条件下水解和缩聚, 所得产品的性质有显著的不同。这是研究有机硅氧化物化合物的人常常注意到的现象。用二甲基二氯硅烷为例, 它水解和缩聚的过程如下:



Patnode^[1] 从二甲基二氯硅烷的水解和缩聚的实验得出结论: (一) 水解和缩聚进行在酸性介质中比在水中所得的环化物为多; 在碱性介质中则相反; (二) 水中加了极性溶剂可以使环化物增加; 非极性溶剂没有影响。Андрпанов^[2] 的试验也证明了这两点。一般有机化合物的环化程度只受浓度的影响, 浓度越高, 环化越少, 而有机硅氧化物除了浓度之外还受了介质的酸性或碱性和溶剂的极性的影响。这现象是很特别的, 理由何在, 是这研究的目的。

我們用二甲基二羟基硅烷进行縮聚。將縮聚后的产物在 4mm 汞 240°C 下分餾，餾出的部分代表环化物。用二甲基二羟基硅烷或且用它的 20% 的乙醚溶液，通入气体氨，所得的环化物都比通入氯化氢所得的为多。用 6cc 30% 的二甲基二羟基硅烷的水溶液，加入 18cc 6N 氨水，所得的环化物也比用等量的盐酸所得的多。將二甲基二乙氧基硅烷分別用盐酸及氨水来水解和縮聚，結果也是一样。这种結果和 Patnode 氏所述的剛剛相反。我們認為相反的原因是：Patnode 用二甲基二氯硅烷，在氨水下生成了氯化铵。是盐而不是鹼減低了环化的程度。以下的試驗是用来証明这种看法。

將 3cc 50% 的二甲基二羟基硅烷的水溶液加入 7.5cc 6N 盐酸得到 70% 的环化物。若在盐酸中預先溶了 3 克氯化鈣，环化物就降低到 36%。同样用 6N 氨水时得到了 82% 的环化物，若加入氯化鈣，环化物也降到 30%。

曾用大量的鹼水或酸水来稀釋所生的盐的濃度。將 6cc 二甲基二氯硅烷分別滴入 12cc 与 500cc 的 6N 盐酸中，得到 53% 及 57% 的环化物。同样用 6N 氨水时得到 35% 及 65% 的环化物。可見如能將作用所产生的盐稀釋了，在氨水中所得的环化物反比在盐酸中为多。这样証明丁是盐而不是鹼減少了环化物的生成。

研究溶剂的極性对于环化的关系是以 12cc 二甲基二氯硅烷滴于 24cc 在攪拌中的 6N 盐酸中，得到 53% 的环化物。若盐酸中預先加入 12cc 的乙醚，环化物就提高到 81%。若用庚烷代替了乙醚，环化物产量只是 50%。这試驗的結果和 Patnode 的相似。乙醚可以提高环化物的产量，而庚烷不能。这种现象看来好像和一般有机化合物环化的原理不同；我們認為实际上没有什么不同，二甲基硅氧化合物的环化程度是決定于对称八甲基二羟基四硅氧烷的濃度，而不是取決于二甲基二氯硅烷的濃度。不过这现象从表面不太容易看得出。以下是我們所根据的理由：

我們观察到当一滴二甲基二氯硅烷加入水时，經水解后全部溶于水中，几分鐘后水中呈现乳白色；这是因为水解生成的二甲基二羟基硅烷和經縮聚生成的对称四甲基二羟基二硅氧烷都能溶于水中。但再进一步縮合生成的对称八甲基二羟基四硅氧烷則不大溶于水；就水中沉淀出来。这时它的濃度極高，所以縮聚反应極快，同时容易成为鏈型的高聚物 $\text{HO}-(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n\text{-H}$ 。若水中有極性溶剂如乙醚能将二甲基二羟基硅烷及对称四甲基二羟基二硅氧烷抽取溶解，当它們繼續縮合到对称八甲基二羟基四硅氧烷时还是溶解在溶剂中；它的濃度小所以容易环化。水中加入了大量可溶性的極性溶剂如乙醇也可以增加环化程度，这是因为乙醇在水中使对称八甲基二羟基四硅氧烷的溶解度增大它就不沉淀出来。用非極性溶剂如庚烷就不一样，它不能溶解二甲基二羟基硅烷和对称四甲基二羟基二硅氧烷。虽然它能溶解对称八甲基二羟基四硅氧烷，但是当对称八甲基二羟基四硅氧烷沉淀出来的时候，濃度極高，反应十分迅速，来不及被庚烷溶解，因此这溶剂对环化就不發生影响了。这情况是和二甲基二羟基硅烷及对称四甲基二羟基二硅氧烷的被極性溶剂所抽取是不同的。它們溶在水中，濃度很低，縮合反应进行慢得多，所以有充分時間被極性溶剂所抽取。

另外一个实验：將 6cc 二甲基二氯硅烷在 2 分鐘內加入 18cc 6N 盐酸中所得产物中有 50% 环化物，若加入的时间延長到 160 小时，环化物就提高到 77%。这现象可用上面同样的原理解釋。在很短時間內將二甲基二氯硅烷加入盐酸中，所产生的对称八甲基二羟基四硅氧烷的濃度很快超过饱和点而沉淀出来。但在慢慢地加入时，对称八甲基二羟基四硅氧烷的濃度很低，在沒有达到饱和状态前就可以在水溶液中縮合起来；这样环化的程度就提高了。

用同样的理由也可以解釋为什么在酸性触媒作用之下环化的程度会提高。若將二甲基二氯硅烷在一定的速度之下加入，因为酸加速了縮聚反应，这样对称八甲基二羟基四硅氧烷溶在水中的濃度无形中就降低了（因此物一面在生成而同时在水中进行縮聚）。所以环化物的生成也就增

加了。

上面所述的盐妨碍环化作用的现象现在也得到解释。盐析作用减低了对称八甲基二羟基四硅氧烷在水中的溶解度,减少了它在水中进行缩聚的机会;也就是增加了它在沉淀析出的情况下缩聚的机会,这就降低了环化的程度。

上面说过环化的程度是取决于对称八甲基二羟基四硅氧烷的浓度,这浓度的高低决定于溶剂的多少和在水溶液中的缩聚速度。因为对称八甲基二羟基四硅氧烷是一个“过渡”的产物,它由对称四甲基二羟基二硅氧烷缩聚而来,同时也继续缩聚成高聚物或环化物。所以它的浓度也取决于对称四甲基二羟基二硅氧烷的缩聚速度系数 K_2 (见图解)和它自身的缩聚速度系数 K_3 的对比。 K_2/K_3 越大,它的浓度也越大。从分子的构造,我们可以这样假定: K_1, K_2, K_3 的大小是顺序的,能够知道 K_1 与 K_2 的比较关系,就可以推测到 K_2 和 K_3 的比较关系。将 5cc 3.3% 的二甲基二羟基硅烷与对称四甲基二羟基二硅氧烷分别加入 5cc 1N 氨水或醋酸中,然后观察这溶液开始呈现混浊的时间,这混浊代表着对称八甲基二羟基四硅氧烷及高聚物的生成。结果见表 1。

表 1

	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	$\text{HO}-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-\text{H}$
NH_4OH	5.5 分	3.5 分
CH_3COOH	6 分	5.5 分

由表 1 可以知道用醋酸时从二甲基二羟基硅烷缩聚成对称四甲基二羟基二硅氧烷的时间只要半分钟,而从对称四甲基二羟基二硅氧烷缩聚到呈现混浊的时间为 5.5 分;在氨水中前一步要二分钟,后一步

只要 3.5 分,可见 K_1/K_2 在酸介质中比在碱介质中为大。同样我们可以推测到 K_2/K_3 在酸介质中会比在碱介质中大。这样对称八甲基二羟基四硅氧烷的浓度在酸介质中会比在碱介质中大。这就可解释了环化程度在酸介质中比在碱介质中少的缘故。

环化物中最主要的是环八甲基四硅氧烷。此外尚有五到八个硅的环化物。我们相信它们的环化原理和上述是一样的。

从以上初步的试验,知道二甲基硅氧化合物的环化程度是决定于对称八甲基二羟基四硅氧烷的浓度,而不是决定于二甲基二氯硅烷的浓度。这样解释了許多有机硅氧化物关于环化所呈现的特殊现象。

参 考 文 献

- [1] W. Patnode, D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc., **68**, 358 (1946).
 [2] К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Доклады АН СССР, **101**, 81 (1955).