

二苯基二氯硅烷与双酚-A的 縮聚反应动力学*

丁有容 王惠琼 林明德** 鮑孟桥** 李世瑁
(华东化工学院)

近年来,二元酚与有机硅单体的縮聚反应引起了人們的兴趣^[1-5], 縮聚所获得树脂具有良好的热稳定性及水解稳定性^[2-5], 已用作玻璃織物表面处理剂^[6]、耐热涂料^[7]、耐热粘結剂等^[8-11]. 关于合成这类树脂的动力学規律报导极少, 亦未获得有效的結果; 仅在Андрянов 等的論文中^[5], 提到甲基苯基二乙氧基硅烷与双酚-A 进行熔融縮聚时, 起始反应速度很大, 随后逐渐降低, 致所获数据无法定量处理. 为了探討这类树脂的合成規律及提供系統数据, 本文旨在研究二苯基二氯硅烷与双酚-A 的縮聚反应, 利用惰性溶剂稀释以探討其反应規律, 并研究了溶剂稀释程度、溶剂极性、反应温度、反应体系的极性改变及催化剂等因素对反应速率的影响.

实 驗 部 分

試剂

所用試剂均經精餾或重結晶法精制并进行主要指标測定. 二苯基二氯硅烷——沸点 158—160°C/10 毫米汞柱, 含氯量 28.08%; 双酚-A——熔点 156—158°C, 与文献^[12]相符; 二苯醚——熔点 26°C, 含水量 0.04% 以下; 苯乙酮——沸点 77—78°C/10 毫米汞柱, 含水量 0.05% 以下; 萘——基准試剂, 含水量 0.03% 以下; 氮气——經銅氨脫氧液处理至不显蓝色; 其他均为国产二級試剂.

仪器裝置

由氮气脫氧器、反应器、恆温油浴及吸收器組成, 連接后裝置均經检查密封. 恆温油浴温度恆定至 $\pm 1^\circ\text{C}$. 反应器为 100 毫升梨形长頸磨口三口瓶, 各口依次安放加料漏斗、溫度計、出气管. 加料漏斗是带有平衡管的 25 毫升分液漏斗, 兼作进气管之用, 純化的氮气由平衡管导入, 經分液漏斗放料管鼓泡进入反应器. 若在反应过程中加料, 打开分液漏斗旋塞即可.

预备試驗

在上述裝置中, 称入給定量的双酚-A 及溶剂, 加热至反应温度, 鼓入氮气并投入二苯基二氯硅烷后, 每隔一定時間測定吸收裝置中排出的氯化氫量. 共进行了十五次試驗, 其中十二次为三个不同温度下四种不同氮气流速的試驗, 証明当氮气流速在 200—240 毫升/分以上时, 体系中排出的氯化氫速度几乎一致; 还有三次是固定流速下的平行試驗, 重

* 1964.8.14 日收到. 本文曾在 1963 年 11 月上海市化学化工学会年会上宣读.

** 1963 年本院毕业生; 参加工作的还有汤珍珏、项慧卿.

現性良好。

实验操作

精确称取 5.000×10^{-2} 克分子双酚-A 及溶剂于反应器中, 5.000×10^{-2} 克分子二苯基二氯硅烷于加料漏斗中, 将反应器浸于恒温油浴中, 升温至液相, 导入氮气, 流速为 240 毫升/分左右。当反应器内达反应温度时, 立即投入二苯基二氯硅烷, 投料时间共 15 秒, 待最后一滴料加完时开始计算反应时间。加料后反应体系温度下降, 经 1—3 分钟回升并稳定在反应温度。反应开始后每隔一定时间, 用碱滴定法测定吸收装置中排出的氯化氢量。测定准确性符合常规定量分析要求。

实验数据处理

$$\text{反应程度 } p = \frac{\text{反应掉的官能团数}}{\text{反应物总官能团数}} = \frac{\text{反应析出 HCl 量}}{\text{反应完全时析出 HCl 量}}$$

$$\text{起始官能团浓度 } c_0 = \frac{\text{双酚-A 克分子数} + \text{二苯基二氯硅烷克分子数}}{\text{反应物及溶剂总重(以公斤计)}}$$

图解法确定反应级数: 以 $\frac{1}{1-p}$ 对 t 作图, 呈线性关系则为二级反应, t 为反应时间。

二级反应速率常数 k_2 : 由图解法中直线部分的斜率, 除以 c_0 即得。这样研究动力学的方法在文献中已有报导^[13]。

实 验 结 果

熔融缩聚的反应速率

二苯基二氯硅烷与双酚-A 在 164°C 进行熔融缩聚时, 如用图解法按二级反应动力学方程式处理结果见图 1 曲线 1。该曲线的斜率随时间的增长不断降低, 即表示速率先大

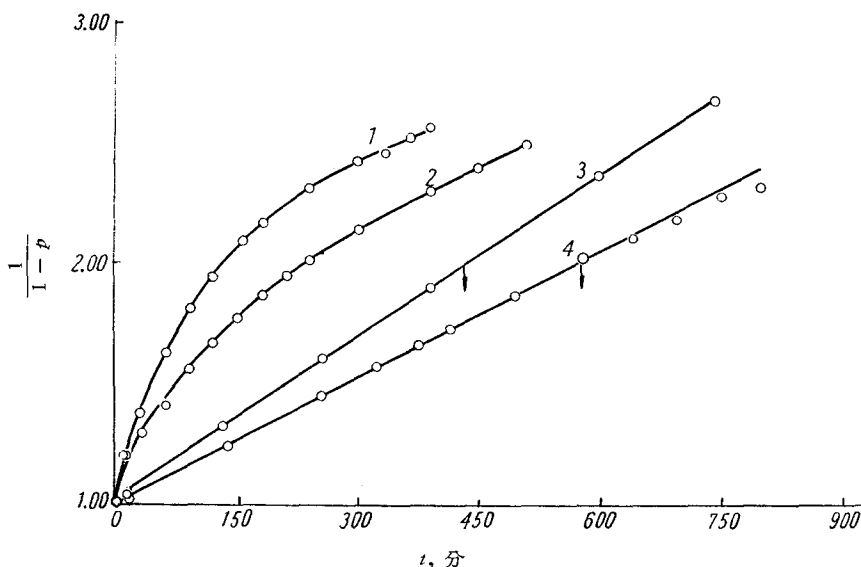


图 1 用蔡稀释对反应级数及反应速率的影响

1, $c_0 = 4.16$ (无溶剂); 2, $c_0 = 2.82$; 3, $c_0 = 1.44$; 4, $c_0 = 1.081$ (克分子/公斤)。

后小。此外,若按一级或三级反应动力学方程式用图解法处理,也不能得到有规律的结果,因此无法求得其反应规律。

溶剂稀释后的反应速率及其反应级数

为了探求缩聚反应的规律性,我们采用惰性溶剂稀释来观察动力学结果。在 164°C 以苯作溶剂时数据见图 1: 曲线 1 为无溶剂时 $c_0 = 4.16$ 克分子/公斤; 曲线 2, $c_0 = 2.82$ 克分子/公斤; 曲线 3, $c_0 = 1.44$ 克分子/公斤, 起始反应速率渐趋稳定, 为一直线, 这是二级反应的特征。曲线 4, $c_0 = 1.081$ 克分子/公斤, 线性关系不变。

同时亦可按半衰期法确定反应级数, 即将图 1 中曲线 3 及曲线 4 上反应程度 p 等于 0.5 的反应时间 t 取作半衰期, 如图 1 中曲线 3、4 上箭头所示, 这两个半衰期的比值恰等于起始官能团浓度比值的倒数, 这也是二级反应的证明。

此外, 以二苯醚、苯乙酮为溶剂时, 均发现随稀释程度增加, 前期反应速率趋于稳定, 当 $c_0 = 1.081$ 克分子/公斤时, 反应级数均为二级反应, 数据见图 2、图 3, 即按二级反应处理时, 在反应 $p < 0.5$ 时均呈现线性特征。但必须指出, 在溶剂稀释下, 反应后期仍出现反应速率逐渐降低的现象。即 $p > 0.5$ 后, 直线斜率逐渐下降。其原因将在后面讨论。

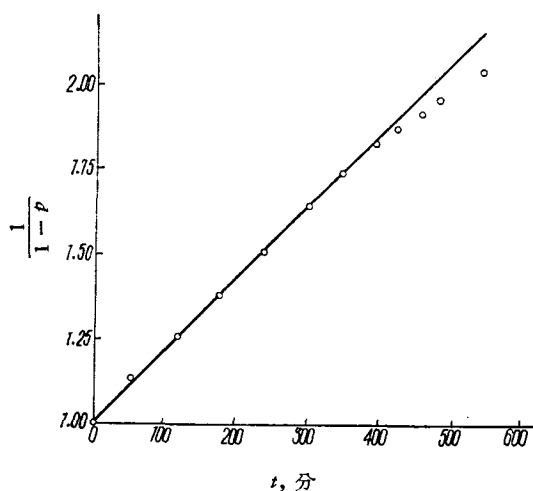


图 2 二苯醚稀释后反应级数的决定
反应温度 164°C

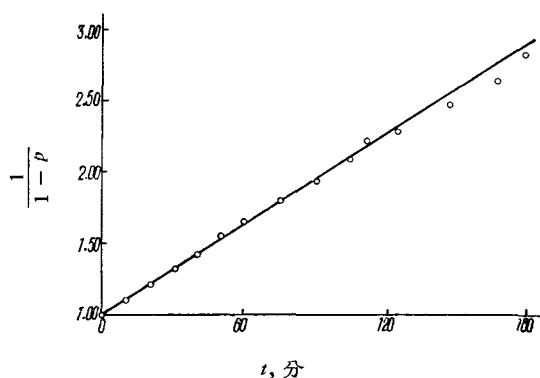


图 3 苯乙酮稀释后反应级数的决定
反应温度 130°C

溶剂极性对反应速率的影响

已知苯在 85°C 时介电常数 $\epsilon = 2.54$, 二苯醚在 28°C 时 $\epsilon = 3.35$, 苯乙酮在 25°C 时 $\epsilon = 17.4$ 。用这三种溶剂在不同温度下反应所获得的动力学数据见图 4—6。由上列各图可见: 当 c_0 均为 1.081 克分子/公斤时, 在不同温度范围内, 反应前期动力学均呈二级反应规律; 当温度相同时, 例如, 174°C 下, 溶剂极性越大, 反应速率常数亦越大。例如, 苯乙酮的介电常数比苯及二苯醚大一个数量级, 在苯乙酮中前期反应速率常数也比它们大一个数量级。

反应温度对反应速率的影响及活化能的测定

在图 4—6 中已经反映出, 在同一种溶剂中, 温度越高, 反应速率越大。将上列各图中

数据,按 Arrhenius 方程式处理,以 $\log k_2$ 对 $1/T$ 作图,对应结果见图 7. 图中 k_2 为二级反应速率常数, T 为绝对温度. 由图 7 可求出用萘作溶剂时,缩聚反应(164—184°C)的活化能为 17.1 千卡/克分子;用二苯醚作溶剂时缩聚反应(158—174°C)活化能为 24.8 千卡/克分子;在苯乙酮中活化能为 10.3 千卡/克分子.

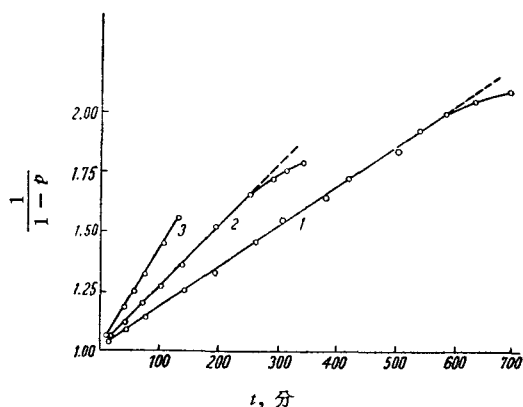


图 4 以萘为溶剂在不同温度下的缩聚反应动力学

$c_0 = 1.081$ 克分子/公斤

1 为 164°C; 2 为 174°C; 3 为 184°C.

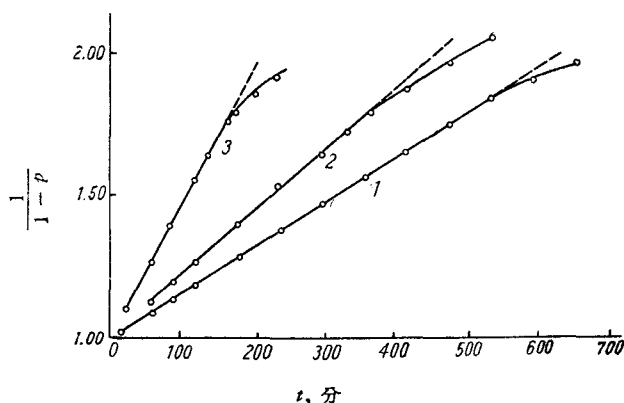


图 5 以二苯醚为溶剂在不同温度下的缩聚反应动力学

$c_0 = 1.081$ 克分子/公斤

1 为 158°C; 2 为 164°C; 3 为 174°C.

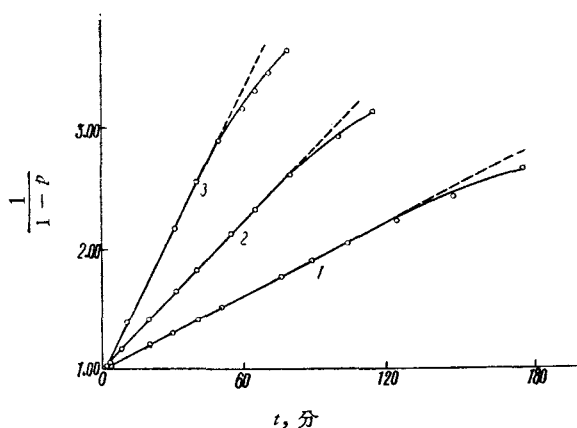


图 6 以苯乙酮为溶剂在不同温度下的缩聚反应动力学

$c_0 = 1.081$ 克分子/公斤

1 为 130°C; 2 为 155°C; 3 为 172°C.

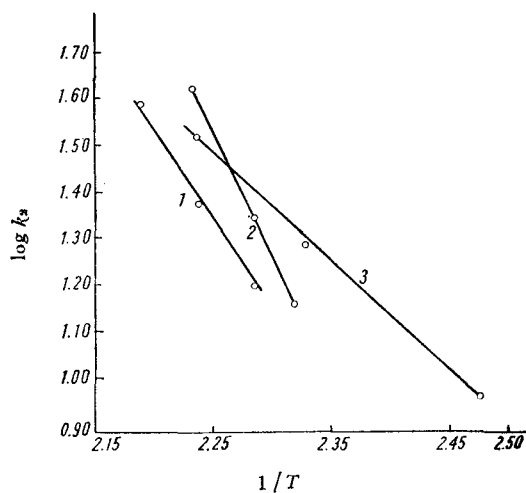


图 7 用不同溶剂时反应温度与反应速率常数的关系

1 为萘溶剂; 2 为二苯醚溶剂;

3 为苯乙酮溶剂.

缩聚反应体系中极性改变对反应速率的影响

前已述及,在研究溶剂极性对反应速率的影响时曾经确定在相同温度下增大反应体系极性,反应速率增加.因而考虑在缩聚过程中改变反应体系的极性以观察动力学的结果.实验在 184°C 下进行,先以萘作溶剂,在反应程度 $p = 0.359$ 时,立即投入苯乙酮,所获数据列于表 1 中.可见:以萘作溶剂时是二级反应,而当加入苯乙酮后总反应程度直至 74% 时仍呈二级反应,不过反应速率发生对应的增加.另一试验使反应先在萘中进行,

呈二级反应,至一定反应程度后,逐渐加入苯乙酮,反应速率虽亦逐渐增加,但反应呈现不规则现象。

表 1 等克分子比的二苯基二氯硅烷与双酚-A 在苯作溶剂, $184 \pm 1^\circ\text{C}$ 下,当反应达 135 分钟时加入溶剂——苯乙酮(0.1 克分子)的缩聚反应*

时 间, 分	$p \%$	$\frac{1}{1-p}$	$k_2 \times 10^8$
15	5.005	1.053	3.27
30	10.57	1.119	3.67
45	15.71	1.187	3.84
60	20.08	1.252	3.87
75	23.95	1.315	3.87
90	27.39	1.377	3.87
105	30.58	1.441	3.89
135	35.90	1.560	3.84

时 间, 分	$p' \%$	$\frac{1}{1-p'}$	$k_2' \times 10^8$
145	7.185	1.078	12.7
154	12.75	1.146	12.5
165	18.21	1.223	12.4
175	22.62	1.293	12.0
185	27.02	1.376	12.1
195	31.33	1.456	12.4
205	34.42	1.525	12.3
215	38.32	1.621	12.4

$$* \quad c_0 = \frac{\frac{12.65}{253.1} + \frac{11.41}{228.3}}{\frac{12.65 + 11.41 + 68.44}{1000}} = 1.081 \text{ 克分子/公斤}$$

$$p = \frac{\text{析出 HCl 克分子数}}{\frac{12.65}{253.1} + \frac{11.41}{228.3}}$$

$$c_0' = \frac{\left[\left(\frac{12.65}{253.1} + \frac{11.41}{228.3} \right) (1 - 35.9\%) \right]}{\frac{12.65 + 11.41 + 68.44 + 12.10}{1000}} = 0.6126 \text{ 克分子/公斤}$$

$$p' = \frac{\text{加苯乙酮后析出 HCl 克分子数}}{\left(\frac{12.65}{253.1} + \frac{11.41}{228.3} \right) (1 - 35.9\%)}$$

其中, 12.65, 11.41, 68.44, 12.10 依次为二苯基二氯硅烷(分子量 = 253.1); 双酚-A (分子量 228.3)、苯及苯乙酮之投料量, 以克计; 35.9% 为加入苯乙酮时之反应程度。

总反应程度为 p 与 p' 的累积数。

催化剂对反应速率的影响

在二苯基二氯硅烷与双酚-A 的缩聚反应中, 当有 Lewis 碱存在时, 反应速率急剧增加, 甚至加快几十倍。所用 Lewis 碱如吡啶、喹啉、硫杂茚等效果都很好。以喹啉等为催化剂时的数据见图 8。反应温度为 164°C , $c_0 = 1.081$ 克分子/公斤, 溶剂为苯。

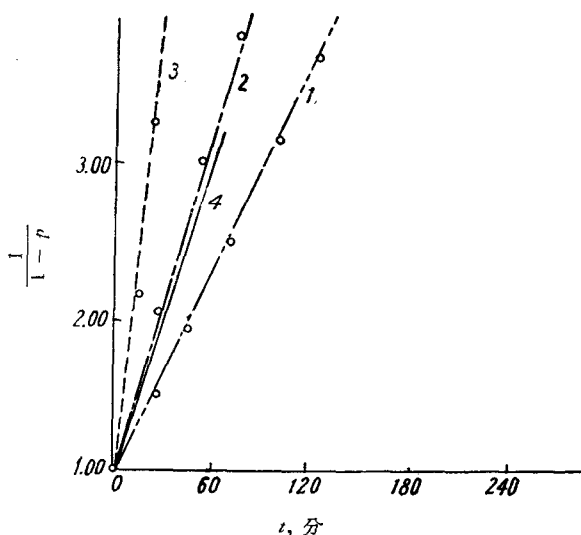


图 8 催化剂对反应速度的影响

苯作溶剂: 1. 喹啉浓度 0.005 克分子/公斤; 2. 喹啉浓度 0.01 克分子/公斤;

3. 喹啉浓度 0.025 克分子/公斤; 4. 吡啶盐酸盐浓度 0.01 克分子/公斤。

反应温度 164°C; $c_0 = 1.081$ 克分子/公斤。

由图 8 可见,以苯作溶剂有 Lewis 碱或盐存在时仍按二级反应规律进行,曲线斜率大,显示催化效果良好,且随催化剂用量增加,反应速度几乎按比例增加。若将 Lewis 碱作成对应的盐加入,催化效果同样显著。曲线 4 为吡啶盐酸盐催化的结果。考虑在缩聚过程中有 HCl 产生,在加入 Lewis 碱作催化剂时,也很可能形成盐而起催化作用。Lewis 碱对于双分子脱氯化氢的催化作用,不仅在二苯基二氯硅烷与双酚-A 中存在,在我们的其他工作中也曾观察到^[14],其他作者也报导过^[15]。可以推测,这些反应具有类似的反应机理。

讨 论

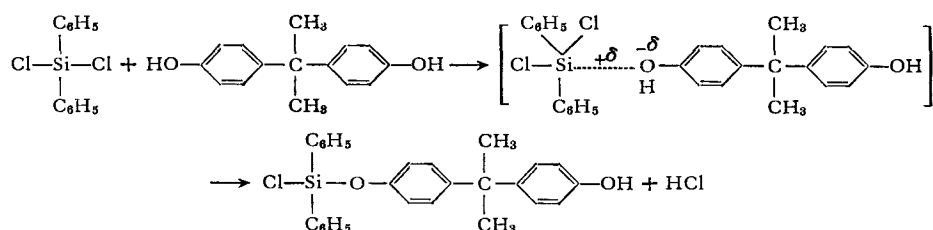
1. 关于熔融缩聚与稀释后反应速率规律不同的原因。

含硅单体熔融缩聚时反应速率不符合一级或者二级反应简单规律,这说明含硅单体缩聚反应与碳链单体缩聚反应区别很大。在本文实验中已经验证了缩聚反应体系的极性改变时,反应速率伴随着对应的改变;而且,如果缩聚反应体系的极性呈突变时,反应速率伴随着对应的突变,反应的动力学规律仍然保持;如果缩聚反应体系的极性呈渐变时,反应速度伴随着对应的渐变,反应动力学呈现不规则现象。因而,可以想象,缩聚开始时有较多的氯原子连接于硅原子,较多的羟基连于苯环。当反应一开始,这些极性较大的官能团立即转变为极性较小的硅—氧—碳键,反应体系的极性显著减小,这种减小是按渐变的趋势进行的,故反应速率的规律性复杂。而在溶剂大量稀释的情况下,因大量溶剂分子的存在,使缩聚过程中由反应物本身引起的极性变化对整个反应体系的影响较熔融缩聚时小得多,故在实验中观察到溶剂稀释下起始反应速率降低,当稀释至一定程度时前期反应速率渐趋稳定而获得有规律的结果。至于后期反应速率逐渐降低的原因有待于进一步的研究。从实验数据看来,溶剂稀释程度增加,反应速率趋于稳定,这就说明溶剂用量多对

反应体系极性所作的贡献也较大。但由于动力学测定精确性的要求, 只能稀释至一定程度, 因而无法完全排除反应过程中反应体系的极性变化, 故后期反应速率仍存在下降现象。文献中^[16]曾经提到多官能硅单体上的氯原子具有不同的活性, 这种见解也可供解释熔融缩聚时反应速率规律复杂的现象。实际上文献中对多官能硅单体上不同氯原子活性的测定也只是在不用溶剂稀释的条件下由醇解法脱氯化氢进行测定的, 在该种测定条件下体系的极性也是渐变的; 但在大量惰性溶剂稀释条件下进行硅单体上氯原子活性测定的数据尚未见报导, 故对比无法进行讨论。

2. 关于反应机理的假设

鉴于二苯基二氯硅烷与双酚-A 在惰性溶剂中反应按二级反应规律进行, 且在溶剂中随溶剂极性增加而速率加快。我们假设反应是按双分子亲核反应机理进行, 如下式所示:



以下类推。

至于有催化剂存在下的反应机理比较复杂, 可能形成络合物, 增大了反应物的极性, 而加速了亲核反应; 前面已经提到, Lewis 碱与氯化氢形成盐再起催化作用, 可能性很大, 详细机理尚待进一步的研究来探明。

摘 要

研究了二苯基二氯硅烷与双酚-A 在等克分子比条件下的缩聚反应动力学。采用熔融缩聚时反应速率规律性复杂, 结果无法处理; 而用苯、二苯醚、苯乙酮等溶剂稀释至一定程度后, 前期反应动力学呈现二级反应规律。当温度相同时, 溶剂极性越大, 反应速率越快; 在一定温度范围内反应速率常数的对数与绝对温度的倒数标绘呈线性关系, 获得在苯、二苯醚、苯乙酮中缩聚反应的活化能分别为: 17.1 千卡/克分子, 24.8 千卡/克分子, 10.3 千卡/克分子。Lewis 碱及其盐对此反应有显著的催化效应。验证了缩聚反应过程中体系极性改变时, 反应速率即发生对应的变化, 阐明了熔融缩聚反应速率不稳定的原因。提出了反应系按 S_N2 机理进行。

参 考 文 献

- [1] M. E. Jacovic, Z. anorg. allg. Chem. 288, 324 (1956).
- [2] F. Weigel, Ger. P. 1,009,813. (1957); C. A. 54, 9359 b (1960).
- [3] H. Hopff, R. Egli, Kunststoff-plast. 6, 433 (1959).
- [4] K. A. Андрианов, A. A. Жданов, Т. С. Бакшеева, Пласт. массы 1960, № 5, 18.
- [5] K. A. Андрианов, М. А. Голубенко, Пласт. массы 1961, № 11, 21.
- [6] E. L. Strauss, Mat. & Meth. 43, 106 (1956).
- [7] S. Sterman, Brit. P. 797,598 (1958); C. A. 52, 21163i (1958).
- [8] E. C. Janis "Symposium on Adhesion and Adhesive", N. Y. 18 (1959).

- [9] H. H. Levine, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. & Devel. **1**, 96 (1962).
[10] H. H. Levine, J. Appl. Polymer. Sci. **6**, 184 (1962).
[11] H. H. Levine, Ind. Eng. Chem. **54**, No. 3, 22 (1962).
[12] И. М. Билик, Р. Л. Глобус, В. Г. Брудзь, Пласт. массы **1961**, № 3, 69.
[13] В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомол. соед. **2**, 427 (1960);
С. В. Виноградова, В. В. Коршак, ДАН СССР, **123**, 849 (1958).
[14] 吳叙勤、高敏之, 高分子通讯 **7**, 229 (1965).
[15] С. Г. Энтелис, Г. П. Кондратьева, Н. М. Чирков, Высокомол. соед. **3**, 1044 (1961).
[16] 江英彦、林 一、王葆仁, 化学学报 **25**, 197 (1959).

KINETICS OF POLYCONDENSATION BETWEEN DIPHENYL-DICHLOROSILANE AND BISPHENOL-A

DING YOU-RONG, WANG HUI-QIONG, LING MIN-DE,

BAO MENG-QIAO AND LI SHIH-TSIN

(Huadong Institute of Chemical Technology)

ABSTRACT

The kinetics of the polycondensation between diphenyl-dichlorosilane and bisphenol-A in equal mole ratio has been studied. As the velocity of the polycondensation in the molten state is unstable, the kinetic order can not be evaluated. However, after dilution with solvents such as naphthalene, diphenyl ether, acetophenone, etc. to certain degree, the kinetics of the polycondensation in the initial stage followed a second order reaction. Furthermore, at the same temperature, the stronger is the polarity of the solvent, the greater is the reaction rate. By plotting the logarithm of rate constants in certain range of temperatures against the reciprocal of the absolute temperature, a linear relationship is obtained. The activation energy of the polycondensation in naphthalene, diphenyl ether, and acetophenone was found to be 17.1, 24.8 and 10.3 kcal/mole respectively. The reaction may be catalysed by the Lewis bases and their salts. It is assumed that the complexity of the polycondensation kinetics in the molten state is a manifestation of the changing reaction rate due to the changing polarity of the polycondensation system. An S_N2 mechanism for the reaction has been suggested.