

不同结构的硅氮烷与羟基硅油的本体反应^{*}

王清正 谢择民^{**} 师 彤 王金亭 李光亮

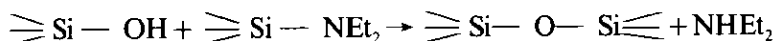
(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 讨论了不同结构的硅氮烷与羟基硅油的反应,研究了反应动力学,结果表明该本体反应为二级反应,其反应活化能约为 44 kJ/mol; 硅氮烷中的氮含量愈高, N/Si 比愈大, 结构中环张力的存在等都使反应速度加快, 硅原子上引入苯基取代基会使反应速度减慢, 同时也讨论了温度对反应速度的影响。

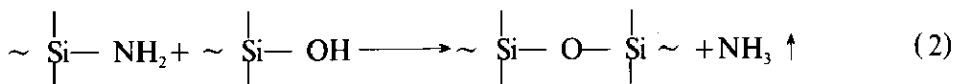
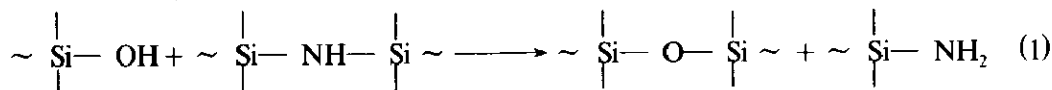
关键词 硅氮烷, 羟基硅油, 反应速度, 本体反应

硅氮烷是很重要的有机硅化合物, 它被用作耐热涂料、消泡剂、固体表面处理剂、交联剂、烷基化试剂及硅橡胶的热稳定性添加剂等, 也是橡胶工业中重要的添加剂, 硅氮烷与羟基硅油反应可以扩链形成较高分子量的聚硅氧烷、嵌段共聚物或交联网络, 以上这些应用绝大部分都涉及到硅胺基与硅羟基的反应, 因此研究硅氮烷与羟基硅油的反应是很有意义的。

对 $\text{Si}-\text{NR}_2$ 与硅醇 $\text{Si}-\text{OH}$ 的反应, 文献^[1~3]上是在溶剂存在下以酸滴定法测定氮来研究的, 这种方法不能完全反映出硅氮烷与羟基硅油本体反应的规律, 而且其中使用的硅氮烷种类较少:



本文通过利用库仑滴定法^[4]测定氮来研究多种结构的硅氮烷与羟基硅油的本体反应:



1 实验部分

1.1 硅氮烷样品及制备方法^[5~6](表 1)

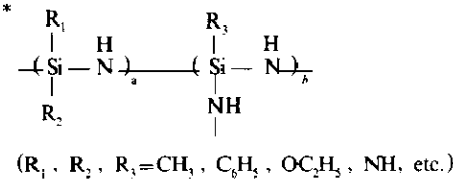
1.2 实验方法

在干燥洁净的船形反应器中准确称量好羟基硅油, 将已经准确称量的硅氮烷加入其中, 迅速调匀后, 立即放入恒温加热管中, 在指定温度(控温误差 $\pm 0.5^\circ\text{C}$)下反应, 通

^{*} 1996-01-07 收稿, 1996-05-24 修稿; 国家自然科学基金资助课题; ^{**} 通讯联系人

Tab.1 Silicon-nitrogen samples and their components

No.	Structure ^{(5-6)*}			Mole ratio of N to Si	Nitrogen content (N%)
	a	b	Ph content (%)		
1	1	2	0		20.14
2	1	1	0		16.47
3	1	1	3.42		16.47
4	1	2	0		15.91
5	1	1	0		12.22
6	(Me ₂ SiNH) ₃			1	19.18
7	(Me ₂ SiOMe ₂ SiNH) ₂			0.50	9.52
8	(Me ₂ SiO) ₂ (Me ₂ SiNH)			0.33	6.32
9	(Me ₂ SiO) ₃ (Me ₂ SiNH)			0.25	4.75



入高纯氮气将反应产生的氨及时带出并用 1 mol 硫酸溶液吸收，隔一定的时间后用库仑滴定法测定氮的含量^[4](通过用已知标准物进行实验，体系中带出的氮的量与剩余物中氮的量之和与反应物中氮的含量相符合，表明这种方法能将产生的氨及时有效的带出)，以此来检测反应的进行。

2 结果与讨论

2.1 硅氮烷结构的影响

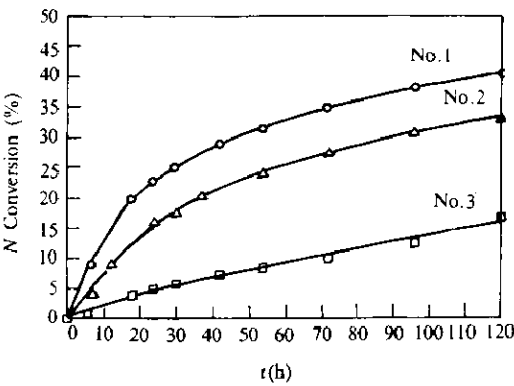


Fig.1 Relationship between N conversion and reaction time

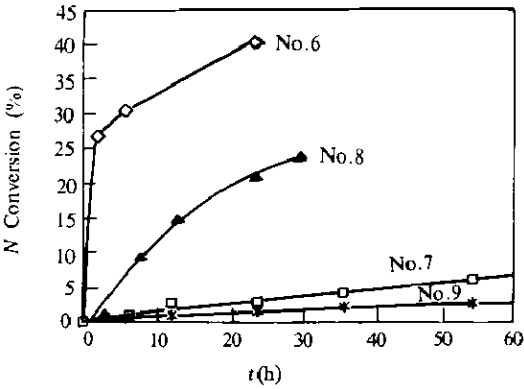


Fig.2 Relationship between N conversion and reaction time

我们选择速度合适的硅氮烷与羟基硅油进行本体反应, 图 1、图 2 为 25 °C 时本体反应中氮转化率与反应时间的关系, 可以看出对聚硅氮烷, 其组成中氮含量愈高则其本体反应速度快(No.1 比 No.2 的反应速度快); 硅原子上引入苯基会使其本体反应速度减小(No.3 与 No.2 相比, 虽然其氮含量相同, 但 No.3 反应速度较慢), 这与苯基有较大的空间位阻有关, 这种取代基的影响效应和文献[3]上对硅氮烷水解反应的研究所得结论是相符合的。

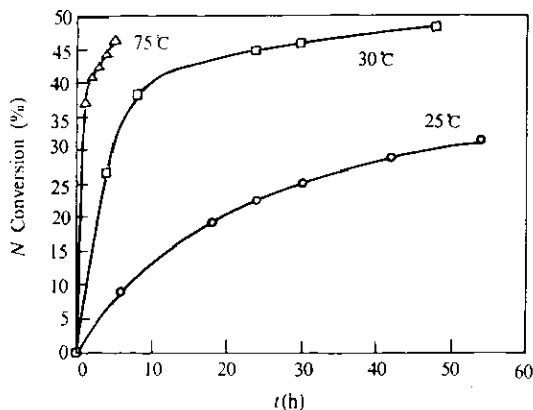


Fig.3 Relationship between N conversion and reaction time for No.1

对小分子的硅氮烷, 同样随着 N/Si 比变大、氮含量的增加, 反应速度变快, 如结构相似的 No.7 比 No.9 反应速度快。而六甲基环三硅氮烷(No.6)和六甲基环三硅氧硅氮烷(No.8)的都远大于 No.7 和 No.9 的反应速度, 除了由于 N/Si 比不同外, 这主要是由于 No.6、No.8 比 No.7、No.9 有较大的环张力^[7](使得 N/Si 比较小的 No.8 比 N/Si 比较大的 No.7 反应速度快); 这种环张力效应与文献[8]上对六甲基环三硅氮烷和

八甲基环四硅氮烷水解反应的研究所得结论是一致的。

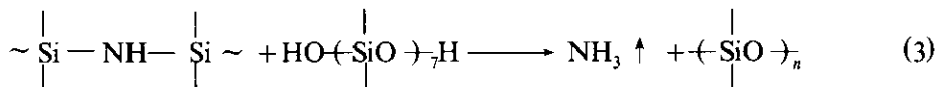
2.2 温度的影响

温度升高, 硅氮烷与羟基硅油的本体反应速度加快(图 3)。

3 动力学研究

3.1 反应速度常数

利用二级反应动力学方程 $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$ 对实验结果进行处理, 以 $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ 对反应时间 t 作图, 得到较好的线性关系(如图 4), 这种处理是基于总反应(3):



可见该反应属二级反应, 由此得到的二级反应速度常数是反应(3)的表观反应速度常数(见表 2)。从表 2 同样可看出聚硅氮烷结构中氮含量增加则其反应速度常数增加(在 25 °C 时 No.1 的 k_2 值大于 No.2; No.1 在 30 °C 的 k_2 值与 No.4 在 50 °C 的 k_2 值相近); 硅原子上引入苯基使 k_2 值变小(No.3 中尽管其氮含量与 No.2 相同, 但其 k_2 值确较小)。对小分子硅氮化合物, No.6 的 k_2 值比 No.8 和 No.7、No.9 都大, 随着 N/Si 比的变大及环张力的存在反应速度常数变大。

Tab.2 Rate constants k_2 of the reaction of silazane with silicone oil

Sample Number	Temperature (°C)	$k_2 (\times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	Activation Energy E_a (kJ/mol)
No.1	25	5.06	44.24
	30	8.34	
	75	71.40	
No.2	25	3.80	
No.3	25	0.99	
No.4	50	8.78	
No.5	30	4.78	
No.6	25	32.53	
No.7	25	1.87	
No.8	25	8.45	
No.9	25	0.45	

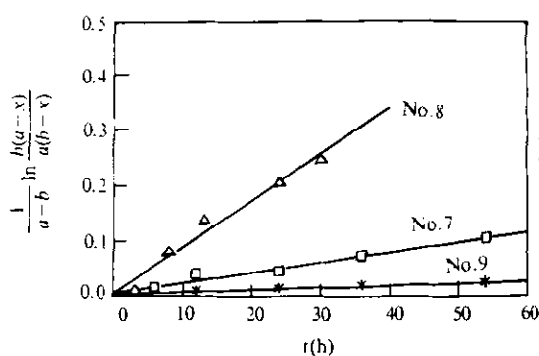


Fig.4 Figure of kinetics equations for the second-order reaction

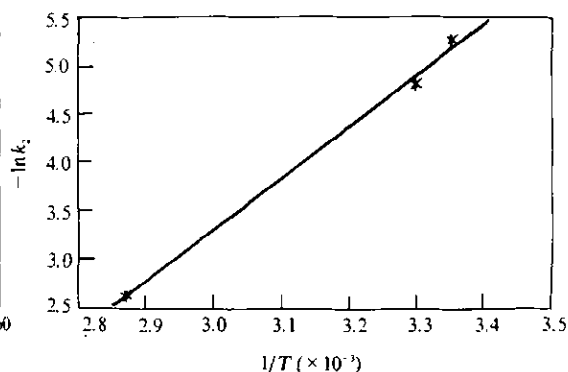


Fig.5 A plot of Arrhenius equation

3.2 反应活化能

由 No.1 的不同温度下的 k_2 值, 利用 Arrhenius 方程:

$$-\ln k = \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + C$$

以 $-\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图可得到较好的线性关系(图 5), 进而得到反应(3)的表观活化能(E_a)为 44.2 kJ/mol, 这种反应的活化能是较小的, 说明硅氮烷中硅-氮键是较活泼的。

综上所述, 硅氮烷与羟基硅油的本体反应属二级反应, 硅氮烷中的氮含量、N/Si 比、环张力及原子上的取代基等对本体反应速度都有影响, 这对硅氮烷结构的设计、进一步利用硅氮烷以及硅氮化学的研究都有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] McManus S P, Patterson W J, Pittman C U. *J Polym Sci (Polym Chem)*, 1974, 12: 825
- [2] Pike R M. *J Org Chem*, 1961, 26: 232
- [3] Pike R M. *J Polym Sci*, 1961, 50: 151
- [4] 谢择民, 王清正, 彭立斌等. 分析化学, 1993, 21(2): 206
- [5] Murray J G, Griffith R K. *J. Org Chem*, 1964, 29: 1215
- [6] 谢择民, 王清正, 王金亭等. 中国专利 93117929.7, 1993
- [7] Kruger C R, Rochow E G. *Inorg Chem*, 1963, 2: 1295
- [8] Breed L W, Elliott R L. *Inorg Chem*, 1964, 3(11): 1622

REACTION OF SILAZANE WITH HYDROXYL-TERMINATED
SILICONE OIL IN THE ABSENCE OF SOLVENT

WANG Qingzheng, XIE Zemin, SHI Tong, WANG Jinting, LI Guangliang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The reaction of silicon-nitrogen compounds with hydroxyl-terminated silicone oil in the absence of solvent is discussed. Studies of reaction kinetics show that the reaction is of second order and the activation energy (E_a) is about 44 kJ/mol. The reaction rate increases with the increase of nitrogen content, the big ratio of N to Si and the large tensility of cyclosilazane. The introduction of phenyl to silicon results in the decrease in the reaction rate. The effect of temperature on the reaction rate is also discussed.

Key words Silazane, Hydroxyl-terminated silicone oil, Reaction rate, Reaction in the absence of solvent