

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

聚矽氧烷胺解反應動力模式之探討

A Kinetic Study on the Aminolysis Reaction of Polysiloxanes

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2216-E-032-005-

執行期間： 88年 08月 01日至 89年 7月 31日

計畫主持人： 張 正 良

共同主持人： 李 世 仁

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位： 淡 江 大 學 化 工 所

中 華 民 國 89年 10月 31日

聚矽氧烷胺解反應動力模式之探討： A Kinetic Study on the Aminolysis Reaction of Polysiloxanes

計劃編號：NSC 89-2216-E-032-005-

執行期限：88/8/1-89/7/31

主持人：張正良

淡江大學化工系 副教授

一、中文摘要(關鍵詞：胺解、聚矽氧烷、反應機構)

本研究係以 Tetrakis(trimethylsiloxy)-silane 作為室溫硬化型矽橡膠之模式物，模擬室溫硬化型矽橡膠交聯點在鹼催化下行親核性裂解的反應行為，探討鹼觸媒濃度、裂解劑濃度及溫度對反應速率的影響。並做醇解與胺解同時存在時對裂解速率影響的探討。

模式物醇解反應結果顯示裂解劑與鹼觸媒濃度愈高裂解速率愈快。模式物濃度隨反應時間逐漸減少，而反應時間較長時模式物濃度消耗速率趨於平緩。裂解產物有聚合成高分子產物的現象，且時間愈長高分子產物愈多；昇溫會增快反應的進行。

探討醇解與胺解同時裂解模式物的快慢時，由實驗結果發現醇解為主要的裂解反應，其產物與醇解反應產物一致。

由所假設的反應機構及推導的反應速率式，使用擬線性法，配合最小平方法求得不同溫度下醇解反應之反應速率常數，再以 Arrhenius law 求得鹼觸媒系統之醇解活化能為 21.97 kJ/mole。

Abstract (Keywords : Aminolysis, silicone rubber, mechanism)

Base catalysts enhanced ethanolysis and aminolysis reactions of room temperature vulcanized polydimethylsiloxane network were studied with the aid of a model compound. Tetrakis(trimethylsiloxy)-silane (M_4Q) was chosen as a model for the PDMS network. Experimental results showed that the rate of disappearance of M_4Q decreased with increasing concentrations of base catalyst and ethanol. The reaction rate was enhanced by increasing the reaction temperature. Products of high molecular weight were also found when the reaction proceeded. Ethanolysis was the main reaction when ethanol and diethylamine coexisted in the reaction system.

Mechanism and rate law of the ethanolysis reaction were proposed. A quasilinearization method was employed to determine the best set of the kinetic parameters. The activation energy was affected by the basicity of base used. The activation energies of the reaction was 21.97 kJ/mole.

二、計劃緣由與目的簡介

高分子材料在當前材料研究日盛、科技日新月異的時代，性質及運用的廣泛性與日俱增，但在資源的逐漸減少及環境意識抬頭的情況下，如何回收利用高分子廢料的重要性也相對提昇。聚矽氧烷化合物為 1940 年代出現的一種功能性高分子材料，具有耐候性、抗氧化性、低毒性、透氣性、低表面張力、生理

與化學安定性以及氣體選擇性等優良性質使用量逐年劇增。目前而言，國內並無生產聚矽氧烷化合物原料的技術與能力，所以工業上所需要的原料完全依賴進口，故矽氧烷高分子材料的來源皆為國外廠商所壟斷。在不願意提供技術且出售高價位的反應性單體之下，國內廠商僅能在半成品加工以及二次合成加工方面有所發展，對於產品的應用與改善將有所限制。因此如何建立矽橡膠交聯結構裂解反應的反應機制，進一步尋求高效益裂解製程及測試裂解產物的再使用性，實在是值得深入研究的題目。

造成矽氧鍵斷裂的反應方式有很多【1】【2】【3】，其中以在酸或鹼催化下的親核性裂解反應最具商業化的潛力，而室溫下胺解或醇解具有低耗能的優點，其後續的產物純化也容易進行【4】【5】。

本研究以低分子量之矽氧烷化合物四-(三甲基矽氧基)矽烷(tetrakis(trimethylsiloxy)-silane, 或簡稱 M_4Q) 為主要研究對象，由於其分子結構近似於室溫硬化型矽橡膠之交聯結構，故以其為室溫硬化型矽橡膠之模式物(model compound)，模擬室溫硬化型矽橡膠在鹼觸媒催化下之醇解反應，並進一步探討兩裂解劑系統，醇解與胺解，同時存在時對胺解聚矽氧烷化合物裂解速率的影響，並對裂解系統加以修正，以評估在不同條件下的裂解機制與反應性。由推測的反應機構所得之反應速率式為非線性聯立微分方程式，將所得之數據以擬線性法求得鹼催化胺解矽氧鍵結之反應動力參數與活化能。對模式物胺解的反應機制有所了解後，方能進一步對胺解室溫硬化型矽橡膠的操作條件有較可靠之評估依據，並據此尋找最適化的裂解條件。

三、實驗方法與成果

實驗裝置

1. 實驗材料

- Tetrakis(trimethylsiloxy)-silane (M_4Q)
來源：Riedel-dehaen
等級：97%
- Ethanol Absolute (絕對酒精)
來源：Riedel-dehaen
等級：99.8%
- Diethylamine (二乙基胺)
來源：ACROS
等級：>99%
- p-Xylene (對二甲苯)
來源：ACROS
等級：99%
- Potassium Hydroxide Pellets, p.a. (氫氧化鉀)
來源：ACROS

2. 實驗儀器

- a. 氣體層析儀 (Gas Chromatography, GC)
型號: GC-3800, 烘箱(Oven): 90 for 1min, 90-300 at 30 /min, 偵檢器 (Detector): 火焰離子偵檢器 (FID) 載體 (Carrier): 氮氣, 流速 = 6 ml/min 層析管 (Column): DB-1, 30×0.53mm I.D., 1.5 μm, 製造廠商: 美商亞洲瓦里安科技股份有限公司 (VARIAN)
- b. 恆溫震盪機 (Shake Baths)
型號: Channel SB-12, 轉速 (Speed): L-H rpm 溫度控制器: 0 -100, Volt: 100V, Amp: 15A, 製造廠商: 良有科學儀器有限公司析儀

實驗步驟

1. 鹼性觸媒醇解反應

- a. 反應瓶中加入乙醇 (0.24g 0.1935g 0.1475g) 與觸媒 (0.0006g、0.0003g), 觸媒: 氫氧化鉀。
- b. 將反應瓶置於恆溫震盪器中, 待其達到反應溫度 (30、40、50) 時, 加入 0.5g 的 M_4Q , 再加入對二甲苯至 2 ml。
- c. 恆溫震盪器轉速調至 130 rpm, 反應開始計時, 記錄時間並每隔 10 分鐘取出 0.5 μl Sample 以氣相層析儀分析之。

2. 鹼性觸媒醇解與胺解競爭反應

- a. 反應瓶中加入乙醇 (0.24g 0.1935g 0.1475g), 二乙基胺 (0.2344g, 0.4688g) 與觸媒 (0.0006g), 觸媒: 氫氧化鉀。
- b. 將反應瓶置於恆溫震盪器中, 待其達到反應溫度 (30、40、50) 時, 加入 0.5g 的 M_4Q , 再加入對二甲苯至 2 ml。
- c. 恆溫震盪器轉速調至 130 rpm, 反應開始計時, 記錄時間並每隔 10 分鐘取出 0.5 μl Sample 以氣相層析儀分析之。

成果

- a. 經由鹼催化醇解實驗結果可推得裂解模式物之反應機構。(附錄 A-1)
- b. 由反應機構建立親核性矽氧鍵結裂解之速率式。(附錄 A-2)
- c. 由擬線性法, 配合最小平方方法可求得不同溫度下醇解反應之反應速率常數。
- d. 由 Arrhenius law 求得鹼觸媒系統醇解反應之活化能。(附錄 A-3)
- e. 實驗結果可作為發展高效益裂解矽橡膠技術的參考。

四、結果與討論

1. 在鹼觸媒催化醇解反應系統中, 固定裂解劑及觸媒濃度, 反應溫度越高其反應速率越快。(圖一)
2. M_4Q 之鹼催化醇解反應時, 當裂解劑或觸媒濃度越高時, M_4Q 濃度隨時間的消耗越快。(圖二及圖三)
3. 由反應物與產物矽原子的平衡發現反應掉的莫耳數多於產物之莫耳數, 經氣相層析

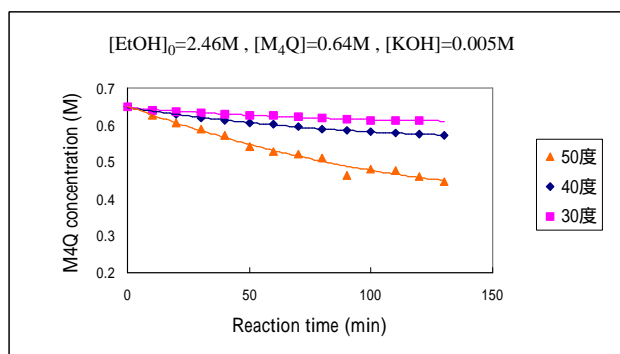
儀之分析, 產物中有分子量較 M_4Q 高者, 且隨時間逐漸增多的趨勢, 所以推斷部分產物有聚合反應之產生。(圖四)

4. 在鹼觸媒下醇解與胺解競爭反應的研究結果顯示: 醇解反應為主導反應, 系統之裂解產物皆為醇解產物。且由乙醇與模式物裂解速率圖得到此一推論結果。(圖五)
5. 由擬線性法求得之反應速率參數詳見(表一), 裂解速率控制步驟之活化能由(圖六)估算出, 其值為 21.97 kJ/mole。

五、參考文獻

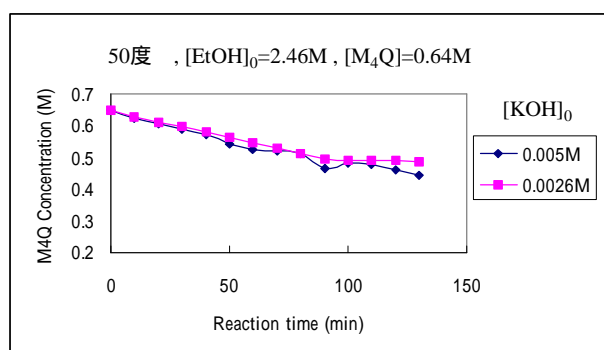
1. Noll, W.J., "Chemistry and Technology of siloxane", Academic press, New York (1968).
2. Clarson, S.J. and Semlyen, J.A., "Siloxane Polymers" PTR Prentice Hall (1993).
3. Voronkov, M.G. and Basenk, S.V., "Heterolytic Cleavage Reactions of The Siloxane Bond", Sov.Sci.Rev.B, Chem.Rev., Vol.15 (1990)
4. 陳正國, "常溫胺解室溫熱化矽橡膠之研究", 淡江大學化工研究所碩士論文, 1996 年 6 月
5. 黃信友, "室溫硬化型矽橡膠醇解之研究", 淡江大學化工研究所碩士論文, 1999 年 6 月

圖一 不同溫度下 M_4Q 濃度與反應時間之關係圖



以乙醇初濃度=2.46M, M_4Q =0.64M, KOH=0.005M 為例, 隨著溫度越高, 裂解反應速率越快。

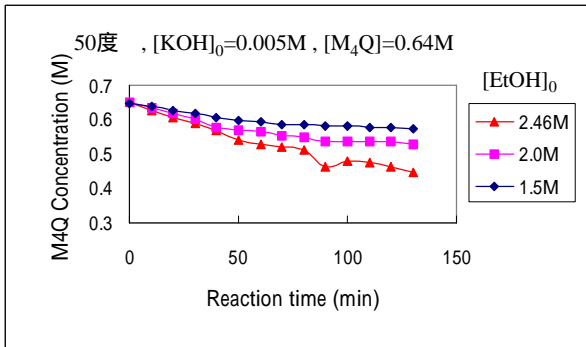
圖二 不同氫氧化鉀觸媒初濃度下 M_4Q 濃度與反應時間之關係圖



在固定乙醇初濃度(2.46M)和 M_4Q 初濃度(0.64M), 溫

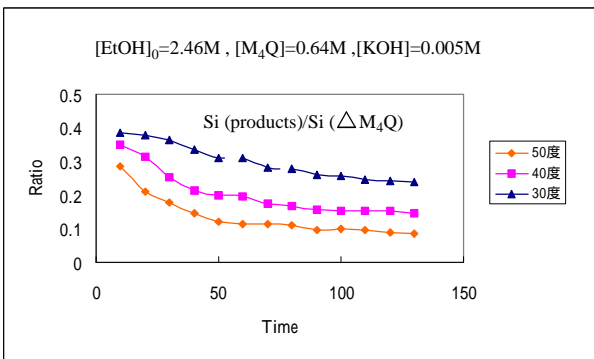
度為 50 下為例，隨著觸媒初濃度的增加，M₄Q 裂解反應越快。

圖三 不同乙醇初濃度下 M₄Q 濃度與反應時間之關係圖



在固定氫氧化鉀觸媒初濃度(0.005M)和 M₄Q 初濃度(0.64M)，溫度為 50 下為例，隨著裂解劑初濃度的增加，M₄Q 裂解反應越快。

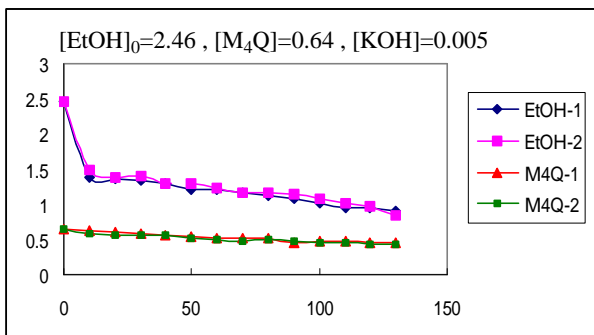
圖四 生成物與反應物矽原子之莫耳數與反應時間之關係圖



以乙醇初濃度=2.46M，M₄Q=0.64M，KOH=0.005M 為例；從圖上可知產物的矽原子莫耳數低於反應掉 M₄Q 的矽原子莫耳數，減少的矽原子量應是形成了高分子。

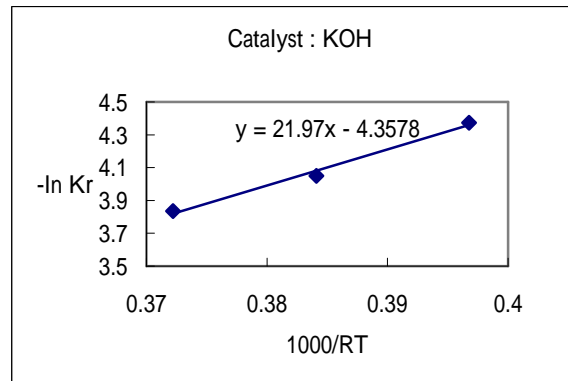
圖五 鹼觸媒下醇解與胺解競爭反應之反應物與反應時間之關係圖

(其中，[物種-1]鹼觸媒下醇解，[物種-2]鹼觸媒下醇解與胺解競爭反應)



由圖五，鹼觸媒下醇解與胺解競爭反應之乙醇與模式物裂解速率差異不大，且由 GC 圖上發現兩個反應的產物一致，所以初步推測此裂解反應為醇解主導。

圖六 ln K_r 與 1000/RT 之關係圖 (觸媒為氫氧化鈉)，其中 K=K_r=k₃*K₁₂



由圖六可得到鹼觸媒系統下之醇解活化能為 21.97 kJ/mole

表一 不同反應溫度之反應速率常數及平衡常數 (觸媒為氫氧化鈉)

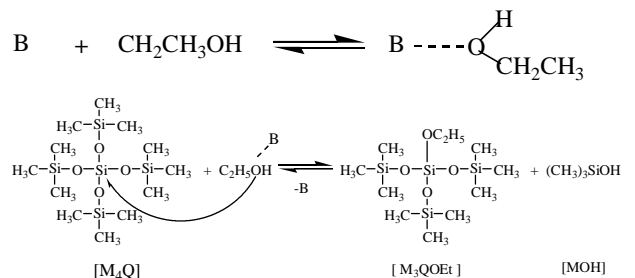
[EtOH]₀ = 2.46 M, [M₄Q]₀ = 0.64 M, [Catalyst]₀ = 0.005

	30	40	50
k ₃ (min ⁻¹)	0.912315	1.52365	2.753624
k ₃ ' (M ⁻² min ⁻¹)	0.420345	0.432438	0.448613
k ₄ (M ⁻² min ⁻¹)	0.253482	0.311886	0.422021
k ₅ (M ⁻¹ min ⁻¹)	0.501221	0.620579	0.870332
k ₅ ' (M ⁻¹ min ⁻¹)	0.010401	0.012294	0.015578
k ₆ (M ⁻¹ min ⁻¹)	0.071523	0.081612	0.087967
k ₆ ' (M ⁻¹ min ⁻¹)	0.008522	0.009532	0.009921
K ₁₂ (M ⁻²)	0.005805	0.004948	0.003517

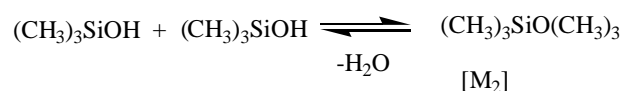
附錄

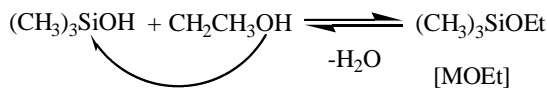
A-1 鹼催化醇解實驗之裂解模式物之反應機構(其中 B=KOH)

主反應



副反應





A-2 反應式之假設與推導

M_4Q 鹼催化醇解之反應動力式推導如下：

令 $M_4Q = \text{Tetrakis(trimethylsiloxy)-silane}$

$M_3QOEt = \text{Ethoxyl,tri(trimethylsiloxy)-silane}$

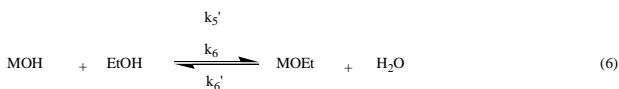
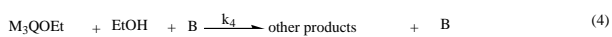
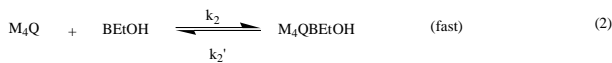
$MOH = \text{Hydroxyl,trimethyl-silane}$

$MOEt = \text{Ethoxyl,trimethyl-silane}$

$M_2 = \text{Hexamethyldisiloxane}$

$EtOH = \text{Ethanol}$

$B = \text{Base}$



步驟(3)為速率決定步驟，

$$(1) \text{ 式： } r_1 = k_1 [EtOH] [B] - k_1' [BEtOH]$$

$$(2) \text{ 式： } r_2 = k_2 [M_4Q] [BEtOH] - k_2' [M_4QBEtOH]$$

$$(3) \text{ 式： } r_3 = k_3 [M_4QBEtOH] - k_3' [M_3QOEt] [MOH] [B]$$

$$(4) \text{ 式： } r_4 = k_4 [M_3QOEt] [EtOH] [B]$$

$$(5) \text{ 式： } r_5 = k_5 [MOH]^2 - k_5' [M_2] [H_2O]$$

$$(6) \text{ 式： } r_6 = k_6 [MOH] [EtOH] - k_6' [MOEt] [H_2O]$$

假設 $[H_2O] = [M_2] + [MOEt]$

$$\Rightarrow r_5 = k_5 [MOH] - k_5' [M_2] \{ [M_2] + [MOEt] \}$$

$$r_6 = k_6 [MOH] [EtOH] - k_6' [MOEt] \{ [M_2] + [MOEt] \}$$

以式(3)為速率決定步驟，又式(1)與式(2)反應相當快，於系統中達平衡。

故 $r_1 = r_2 = 0$

可得 $[BEtOH] = K_1 [B] [EtOH]$

$$[M_4QBEtOH] = K_1 K_2 [B] [EtOH] [M_4Q]$$

$$= K_1 [B] [EtOH] [M_4Q]$$

由觸媒初濃度與觸媒濃度及其中間場濃度之關係：

$$[B]_0 = [B] + [BEtOH] + [M_4QBEtOH]$$

可得

$$r_3 = \frac{[B]_0 \{ k_3 K_1 K_2 [M_4Q] [EtOH] - k_3' [M_3QOEt] [MOH] \}}{1 + K_1 [EtOH] + K_1 K_2 [M_4Q] [EtOH]}$$

$$r_4 = \frac{[B]_0 k_4 [M_3QOEt] [EtOH]}{1 + K_1 [EtOH] + K_1 K_2 [M_4Q] [EtOH]}$$

又 $f(r_3, r_4, r_5, r_6) = f([M_4Q], [M_3QOEt], [MOH], [MOEt], [M_2], [EtOH])$

各成分濃度隨時間變化之關係式：

$$\frac{d[M_4Q]}{dt} = -r_3$$

$$\frac{d[M_3QOEt]}{dt} = r_3 - r_4$$

$$\frac{d[MOH]}{dt} = r_3 + r_4 - 2r_5 - r_6$$

$$\frac{d[MOEt]}{dt} = r_6$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = r_5$$

$$\frac{d[EtOH]}{dt} = -r_3 - r_4 - r_6$$

A-3 醇解活化能之估算

根據 Arrhenius Law 反應速率常數為溫度的函數，反應活化能 (activation energy) E_a 為一常數，反應速率常數正比於反應溫度；利用此一關係便可求得反應之活化能。

$$k = k_0 \exp(-1000E_a/RT)$$

$$\Rightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1000}{T} \right)$$

$$\Rightarrow -\ln k = -\ln k_0 + E_a \left(\frac{1000}{RT} \right)$$

k : 反應速率常數

k_0 : 指數前因素 (pre-exponential factor)

E_a : 活化能 (kJ/mole)

R : 理想氣體常數 (8.314 J/mol-K)

T : 絕對溫度 (K)