

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※ 酸催化醇解室溫硬化型矽橡膠反應機構之研究 ※

※ A Study on the Mechanism of Acid-Catalyzed Ethanolysis ※

※ of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber ※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2216-E-032-003-

執行期間：90年8月1日至91年7月31日

計畫主持人：張正良

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 91 年 10 月 31 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 酸催化醇解室溫硬化型矽橡膠反應機構之研究

### A Study on the Mechanism of Acid-Catalyzed Ethanolysis of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber

計畫編號：NSC 90-2216-E-032-003-

執行期限：90年08月01日至91年07月31日

主持人：張正良 淡江大學化工系 副教授

計畫參與人員：仇家琪 詹智勳 研究生

#### 一、中文摘要 (關鍵辭：矽橡膠、模式物、醇解、酸催化)

本研究是利用 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之催化醇解反應行為，探討酸觸媒濃度、乙醇濃度及溫度對真實反應速率的影響，進而評估質傳對醇解矽橡膠的影響。

以不同酸觸媒催化醇解模式物時，發現醇解速率快慢順序為硫酸 > 二氯乙酸 > 氯乙酸。由所假設的反應機構推導反應速率式，使用擬線性法並配合最小平方方法求得不同溫度下醇解反應之反應速率參數，得知氯乙酸、二氯乙酸與硫酸三種觸媒系統之醇解活化能為 47.2、31.3 與 12.5 kJ/mole。而以 Power law 數學模式所求得乙醇醇解矽橡膠之活化能為 22.6 kJ/mole，因此推測質傳對矽橡膠醇解有重大影響。

#### Abstract

Acid catalysts enhanced ethanolysis reaction of room temperature vulcanized polydimethylsiloxane network was studied with the aid of a model compound. Tetrakis(trimethylsiloxy)-silane ( $M_4Q$ ) was chosen as a model compound for the PDMS network.

When various acids were employed as catalysts, the rate of disappearance of  $M_4Q$  decreased in the order: sulfuric acid > dichloroacetic acid > chloroacetic acid. 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 acidity of acid used. The activation energies were 47.2, 31.3 and 12.5 kJ/mol for chloroacetic acid, dichloroacetic acid and sulfuric acid respectively. Power law method was

employed to set up the rate expression of silicone rubber ethanolysis reaction, and the activation energy was obtained to be 22.6 kJ/mol.

**Keyword:** Silicone rubber, Model compound, Ethanolysis, Acid catalysts

#### 二、計畫緣由與目的簡介

資源回收利用對資源缺乏的我國而言是兼具環保與經濟意義的重要課題。聚矽氧烷高分子材料因為性質特殊，應用層面廣泛，使用量與日俱增但價格偏高，如能回收再利用矽橡膠廢料，不但符合政府的環保政策，也可因此有效降低原料成本，提高產業競爭力。

在室溫下，以親核取代反應將矽橡膠分解為可利用之矽油【1】【2】【3】，為一可商業化之省能源製程，在酸或鹼的催化下，胺類或醇類證實為有效的親核裂解劑【4】【5】。在國內外技術資料缺乏下，高效益製程的設計窒礙難行，因此瞭解反應機構及建立動力模式的基礎研究有其必要性。

在高分子量且結構複雜的矽橡膠中，不易有效地探討裂解反應機構及反應動力式；我們可以利用裂解一結構相似之小分子量矽氧烷化合物來推測可能的反應機構及動力參數，其結果將可幫助我們對矽橡膠高分子的催化醇解反應有基本的了解。本研究以低分子量之模式物，模擬室溫硬化型矽橡膠在酸觸媒催化下之醇解反應，而經由推測的反應機構所得之反應速率式，求得酸催化醇解矽氧鍵結之反應參數與活化能。對模式物醇解的反應機制有所了解後，方能進一步對醇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、實驗步驟及成果

##### 實驗步驟

## 1. 模式物之催化醇解

- 反應瓶中加入適量的乙醇與酸觸媒。觸媒：氯乙酸、二氯乙酸或硫酸。
- 將反應瓶置於恆溫震盪器中，待其達到反應溫度(25°C、60°C、70°C、80°C)時，加入定量的M<sub>4</sub>Q，再加入甲苯至10 ml。
- 恆溫震盪器轉速調至150 rpm，反應開始計時，記錄時間並每隔10分鐘取出2 μl Sample以氣相層析儀分析之。

## 2. 矽橡膠之動力實驗

- 將矽橡膠放入甲苯中膨潤24小時。
- 固定反應溫度，將適量的硫酸與乙醇混合後，再加入甲苯至100ml使硫酸的濃度為0.1M~0.5M及乙醇的濃度為6M~10M後置於反應瓶中。
- 將矽橡膠固定在攪拌棒上，置於反應瓶中，固定攪拌速度為125rpm，反應時間為30分鐘。
- 中止反應，量測矽橡膠厚度之變化量。
- 改變操作溫度(25°C、60°C、80°C)並重複步B、C及D。

## 成果

- 經由酸催化醇解模式物實驗結果可推得裂解模式物之反應機構。(附錄A-1)
- 由反應機構建立親核性矽氧鍵結裂解之反應速率式。(附錄A-2)
- 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。(表一)
- 由Arrhenius law求得酸觸媒系統醇解反應之活化能。
- 以Power law數學模式( $r=k[\text{acid}]^\alpha[\text{alcohol}]^\beta$ )建立矽橡膠醇解反應速率式，求得矽橡膠醇解活化能。

## 四、結果與討論

- 在相同之反應溫度下比較M<sub>4</sub>Q隨反應時間的消耗，硫酸系統之醇解反應速率較氯乙酸、二氯乙酸來得快。(圖一)
- 在固定反應物與觸媒初濃度之條件下，反應溫度越高反應速率越快。(圖二)
- 當裂解劑或觸媒濃度越高時，M<sub>4</sub>Q濃度隨時間的消耗越快。(圖三及圖四)
- 由擬線性法可求得反應速率參數，表一為不同溫度下硫酸系統醇解速率決定步驟的反應參數。由不

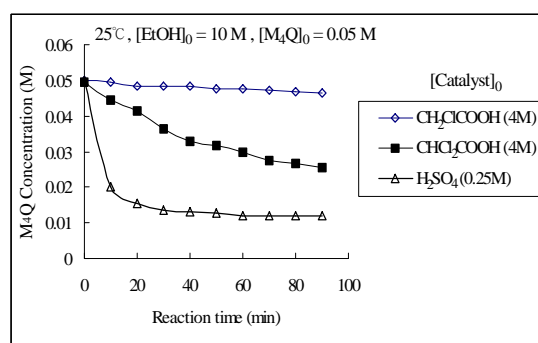
同溫度下的反應速率常數( $kr=k_3K_{12}$ )可估算活化能，由圖五、圖六、圖七可得知硫酸、氯乙酸及二氯乙酸之活化能分別為12.5、47.2與31.3 kJ/mol。

- 以矽橡膠為反應物時， $r=k[\text{acid}]^{0.3}[\text{alcohol}]^{-0.6}$ ，可求得在硫酸催化下乙醇醇解矽橡膠之活化能為22.6 kJ/mol。(圖八)
- 比較醇解模式物與矽橡膠之活化能，因醇解矽橡膠之反應速率與乙醇濃度的0.6次方成反比，可知醇解矽橡膠乃是受到質傳影響。

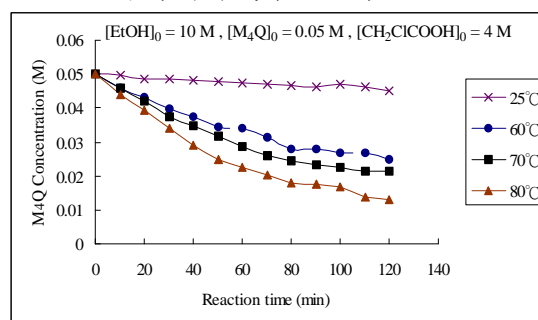
## 五、參考文獻

- Noll, W.J., "Chemistry and Technology of siloxane", Academic press, New York (1968).
- Clarson, S.J. and Semlyen, J.A., "Siloxane Polymers" PTR Prentice Hall (1993).
- Voronkov, M.G. and Basenk, S.V., "Heterolytic Cleavage Reactions of The Siloxane Bond", Sov.Sci.Rev.B, Chem.Rev., Vol.15 (1990).
- 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。
- 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。

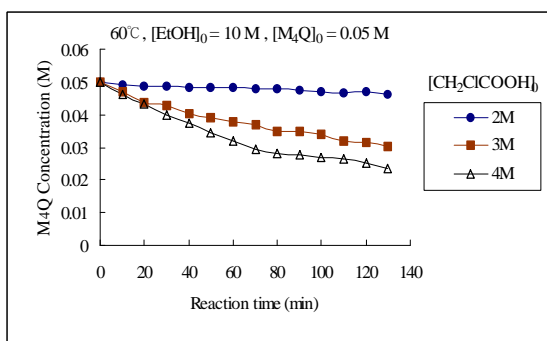
圖一 不同觸媒催化下M<sub>4</sub>Q濃度與反應時間之關係圖(25°C)



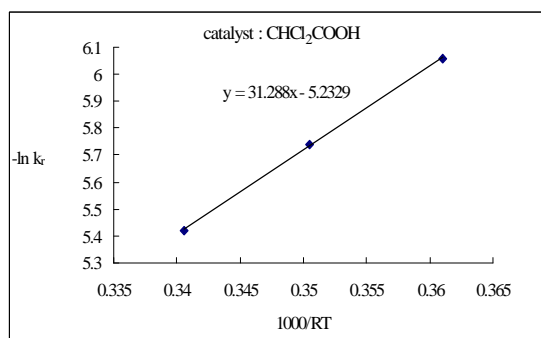
圖二 不同溫度下M<sub>4</sub>Q濃度與反應時間之關係圖(觸媒為氯乙酸)



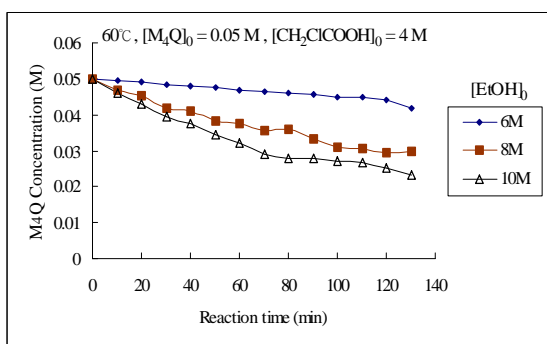
圖三 不同氯乙酸觸媒初濃度下M<sub>4</sub>Q濃度與反應時間之關係圖



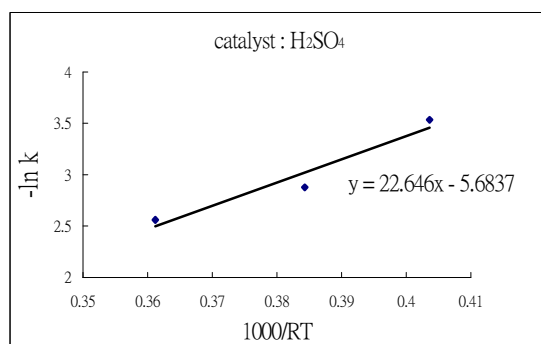
圖七  $-\ln k_r$  與  $1000/RT$  之關係圖 (觸媒為二氯乙酸)



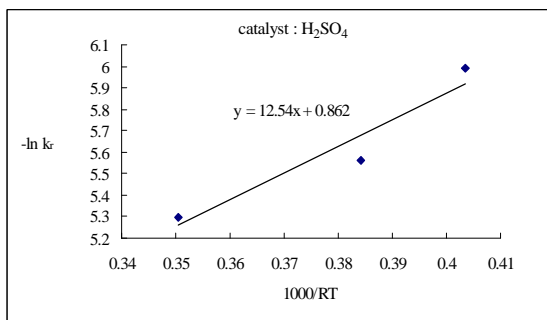
圖四 不同乙醇初濃度下M<sub>4</sub>Q濃度與反應時間之關係圖



圖八 k 值與  $1000/RT$  之關係圖(醇解矽橡膠)



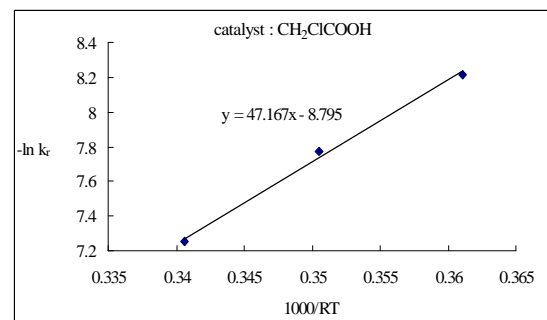
圖五  $-\ln k_r$  與  $1000/RT$  之關係圖 (觸媒為硫酸)



表一 不同反應溫度之反應速率常數及平衡常數(觸媒為硫酸)

	25°C	40°C	70°C
$k_3$	0.688505	1.115367	1.604117
$K_{12}$	0.003622	0.003437	0.003113

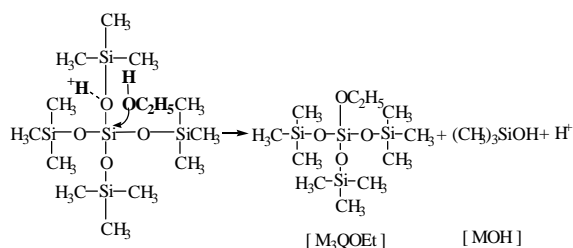
圖六  $-\ln k_r$  與  $1000/RT$  之關係圖 (觸媒為氯乙酸)



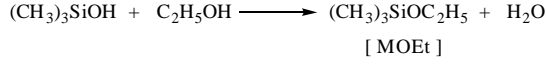
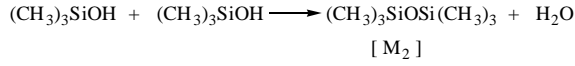
## 附錄

### A-1 酸催化醇解模式物之反應機構

主反應：



副反應：



## A-2 反應式之假設與推導

M<sub>4</sub>Q 酸催化醇解之反應動力式推導如下：

令 M<sub>4</sub>Q = Tetrakis(trimethylsiloxy)-silane

M<sub>3</sub>QOEt = Ethoxyltri(trimethylsiloxy)-silane

M<sub>2</sub>Q(OEt)<sub>2</sub> = Diethoxydi(trimethylsiloxy)-silane

MOH = Hydroxyltrimethyl-silane

MOEt = Ethoxyltrimethyl-silane

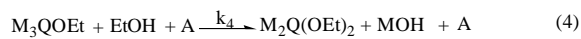
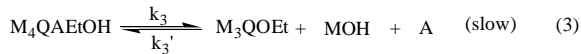
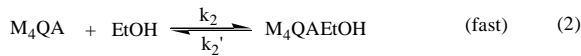
M<sub>2</sub> = Hexamethyldisiloxane

EtOH = Ethanol

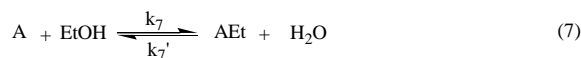
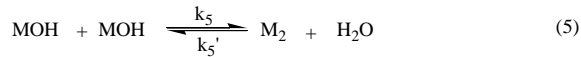
A = Acid

AEt = Ester (formation from esterification of acid)

主反應：



副反應：



以反應式(3)為反應之速率決定步驟，而由反應式(1)至反應式(7)可得下列之反應速率式：

$$(1) \text{ 式: } r_1 = k_1 [\text{M}_4\text{Q}] [\text{A}] - k_1' [\text{M}_4\text{QA}] \quad (8)$$

$$(2) \text{ 式: } r_2 = k_2 [\text{M}_4\text{QA}] [\text{EtOH}] - k_2' [\text{M}_4\text{QAEtOH}] \quad (9)$$

$$(3) \text{ 式: } r_3 = k_3 [\text{M}_4\text{QAEtOH}] - k_3' [\text{M}_3\text{QOEt}] [\text{MOH}] [\text{A}] \quad (10)$$

$$(4) \text{ 式: } r_4 = k_4 [\text{M}_3\text{QOEt}] [\text{EtOH}] [\text{A}] \quad (11)$$

$$(5) \text{ 式: } r_5 = k_5 [\text{MOH}]^2 - k_5' [\text{M}_2] [\text{H}_2\text{O}] \quad (12)$$

$$(6) \text{ 式: } r_6 = k_6 [\text{MOH}] [\text{EtOH}] - k_6' [\text{MOEt}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (13)$$

$$(7) \text{ 式: } r_7 = k_7 [\text{A}] [\text{EtOH}] - k_7' [\text{AEt}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (14)$$

因為反應式(1)及反應式(2)為反應物與酸觸媒形成中間複合物之反應，其反應速率較速率決定步驟快許多，在實驗進行中達到平衡，所以假設  $r_1 = r_2 = 0$ ，可導出反應中間複合物與反應物間之關係如下：

$$[\text{M}_4\text{QA}] = K_1 [\text{M}_4\text{Q}] [\text{A}] \quad (15)$$

$$\begin{aligned} [\text{M}_4\text{QAEtOH}] &= K_2 [\text{M}_4\text{QA}] [\text{EtOH}] \\ &= K_1 K_2 [\text{M}_4\text{Q}] [\text{A}] [\text{EtOH}] \\ &= K_{12} [\text{M}_4\text{Q}] [\text{A}] [\text{EtOH}] \end{aligned} \quad (16)$$

其中  $K_1 = k_1/k_1'$ ， $K_2 = k_2/k_2'$ ， $K_{12} = K_1 K_2$

將式(15)與式(16)代入式(10)中，可得：

$$\begin{aligned} r_3 &= k_3 K_1 K_2 [\text{M}_4\text{Q}] [\text{A}] [\text{EtOH}] - k_3' [\text{M}_3\text{QOEt}] [\text{MOH}] [\text{A}] \\ &= k_3 K_{12} [\text{M}_4\text{Q}] [\text{A}] [\text{EtOH}] - k_3' [\text{M}_3\text{QOEt}] [\text{MOH}] [\text{A}] \end{aligned} \quad (17)$$

又  $f(r_3, r_4, r_5, r_6, r_7) = f([\text{M}_4\text{Q}], [\text{M}_3\text{QOEt}], [\text{M}_2\text{Q(OEt)}_2], [\text{MOH}], [\text{MOEt}], [\text{M}_2], [\text{EtOH}])$

各成分濃度隨時間變化之關係式：

$$\frac{d[\text{M}_4\text{Q}]}{dt} = -r_3 \quad (18)$$

$$\frac{d[\text{M}_3\text{QOEt}]}{dt} = r_3 - r_4 \quad (19)$$

$$\frac{d[\text{MOH}]}{dt} = r_3 + r_4 - 2r_5 - r_6 \quad (20)$$

$$\frac{d[\text{MOEt}]}{dt} = r_6 \quad (21)$$

$$\frac{d[\text{M}_2]}{dt} = r_5 \quad (22)$$

$$\frac{d[\text{EtOH}]}{dt} = -r_3 - r_4 - r_6 - r_7 \quad (23)$$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -r_7 \quad (24)$$

$$\frac{d[\text{AEt}]}{dt} = r_7 \quad (25)$$