

硅氧烷的水解-缩聚反应动力学

梁志超¹, 詹学贵², 单国荣^{1*}, 邵月刚², 翁志学¹

(1. 浙江大学化工系化学工程联合国家重点实验室(聚合反应工程实验室), 杭州 310027;

2. 浙江新安化工集团股份有限公司, 建德 311600)

摘要:综述了硅氧烷的水解动力学的主要影响因素(硅氧烷上的基团和水解反应催化剂等)、单组分以及多组分硅氧烷缩聚反应动力学、硅氧烷共缩聚产物结构控制策略。

关键词:硅氧烷;水解;缩聚;反应动力学

硅氧烷的应用相当广泛,通常作为交联剂、偶联剂、粘接促进剂等用于陶瓷、催化剂制备、光学器件制备、光学器件表面改性^[1~3]。关于硅氧烷水解与缩聚反应的研究经历了两个阶段:经验性的定性研究和更加本质的定量研究。硅氧烷水解与缩聚反应动力学的研究对于硅氧烷工业化应用、反应过程的设计、反应装置的安全性很有意义。

1 硅氧烷的水解动力学

20 世纪 80 年代以前,由于检测技术的欠缺,研究停留在经验性的定性研究上^[3]。80 年代中后期以后,研究者们运用¹³C-NMR 及²⁹Si-NMR 直接检测低浓度的中间产物,为反应动力学的定量研究提供重要手段^[3]。

1.1 硅氧烷的基团对硅氧烷水解动力学的影响

$R'_3\text{SiOR}$ 单硅氧烷体系的水解和缩聚反应较简单,可简化动力学分析,为常见的研究对象^[4]。而 $R'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ ($0 \leq n < 3$) 多硅氧烷体系的水解过程存在多步、逐步的特性,不同学者对多硅氧烷水解反应速率的变化趋势的研究结果不一。

Keefe 等^[5]认为:OH 基团的吸电性比 OR 更强,水解导致 Si 原子上其它 OR 基团的电荷密度下降,则 Si 原子上的 OH 越多,其上的 OR 基团反应活性越低,因此 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 的 4 个烷氧基团水解速率依次减小,因而水解多不完全,导致低度支化 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 网络的形成。该假设得到了一些研究者的认同^[6,7]。Kay 等^[6]采用统计学模型,假设四甲氧基硅烷(TMOS)上各官能团在水解反应中是等活性而又相互独立的,忽略反应的可逆性,发现 TMOS 的水解速率常数随 OR 基团的减少线性递减。Ro 等^[7]采用类似的模型,发现四乙氧基硅烷(TEOS)的各步水解反应速率常数逐渐减小,逆反应速率常数逐渐增大。

McNeil 等^[8]发现 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OR})_3$ 的水解速率逐步增大。杨辉等^[9]和 Pouxviel 等^[10]的研究显示,TEOS 水解反应速率常数逐步增大,其中杨辉等认为水解反应不可逆,而 Pouxviel 等则认为水解反应可逆。在 Sanchez 等^[11]的研究中,TEOS 和 TMOS 的第一、第二步水解不可逆,随后的水解步骤中,反应的可逆性逐步增强,正、逆反应的速率常数均逐步增大。水解速率常数逐递增大,表明水合质子对烷氧基团的亲电进攻并非反应动力学的控制因素^[11]。Sanchez 等^[11]的研究认为反应按双分子亲核取代机理($\text{S}_\text{N}2$)进行:先是烷氧基团的快速质子化,然后是 H_2O 对 Si 原子慢速的亲核进攻(反应控制步骤),最后是醇的消去反应。

当 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 的水解反应按 $\text{S}_\text{N}2$ 机理进行时,基团对反应进程的影响主要有两个方面:电荷感应效应和空间位阻效应。从电荷感应效应来看,由于 OH 基团的吸电性比 OR 强,随着 Si 原子上 OH 基团的增

基金项目:杭州市重大高新技术研究项目(2003111A03) Copyright © 2006 by Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

作者简介:梁志超(1982—),男,浙江大学化工系研究生,研究方向为功能有机硅涂料的合成及研究;

* 通讯联系人。

加, Si 原子上的电荷密度下降, 令其更容易接受水分子的进攻; 从空间位阻效应来看, 因为亲核进攻总是从离去基团的相反方向进行, 基团 OH 比 OR 的空间位阻更小, 更有利于亲核进攻; 从消去基团来看, OR 不易从 Si 原子上消去, 而 O^+RH 基团易于消去, 所以反应进程加快^[11]。

硅氧烷上的有机基团是影响水解动力学的一个重要因素。基团对反应的影响往往是电荷感应效应和空间位阻效应两方面共同作用的结果, 如一些研究表明甲基基团能加速水解反应^[12, 13], 有时其中某一方面的效应可能居主导地位。根据 S_N2 反应机理, 烷基上的吸电子取代基团有利于水解反应的进行。若烷基上的吸电性增强, 则反应速率应明显增大, 如氯甲基和正丙基的空间体积相近, 而 $ClCH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 的水解速率是 $C_3H_7Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 的 1600 倍^[3], 表明在该反应体系中, 电荷感应效应占主导地位。从电荷感应效应出发, 六烷氧基二聚硅氧烷(HEODS)的 Si 原子上的反应活性应比 TEOS 更高, 研究结果却表明其活性更低^[11], 则是由空间位阻效应所致。刘瑞丽等^[14]发现 TEOS、MTEOS(甲基三乙氧基硅烷)、DMDEOS(二甲基二乙氧基硅烷)在碱性条件下的初步水解速率依次增大, 表明在该反应体系中, 空间位阻效应对反应活性的影响占主导。

1.2 硅氧烷水解反应催化剂对硅氧烷水解动力学的影响

常用的硅氧烷水解催化剂主要有酸和碱。TEOS 水解速率常数随着水解程度的提高及酸浓度的增大而增大^[10, 11, 15, 16], 水解活化能为 $11 \sim 16 \text{ kcal/mol}$ ^[7, 11]。Sanchez 等^[11]的研究表明: 酸性条件下 ($[HCl] \approx 1 \times 10^{-3} \text{ M}$), TEOS 水解平衡常数并不随水解程度的提高而明显改变; Šefčík 等^[17]认为酸的浓度 ($[HCl] \leq 1 \times 10^{-2} \text{ M}$) 对水解平衡常数的影响也不明显。理论上, 当酸的浓度很高时, 硅烷醇的质子化及硅正离子的生成可能导致水解平衡常数的改变; 但当酸的浓度达到中等 ($[HCl] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$) 时, 硅正离子浓度并不显著^[17]。

碱比酸更能促进 TEOS 的水解平衡, 如 $[NH_3] = 0.56 \text{ mol/L}$ 时, 几乎观测不到再酯化反应^[18]。在碱催化下, 水解平衡分布的改变可能和硅醇的去质子化反应相关。例如在 TEOS 第一步水解之后, 由于硅醇的去质子化反应, 即使水解平衡常数不变, 水解反应程度却增加^[23]。一些研究表明 TEOS 的水解速率常数随碱浓度的增大而增大^[18~22]。在 TEOS 浓度较高的碱催化体系中, 硅醇去质子化反应的干扰作用可能会导致水解反应方程偏离 $[TEOS]$ 和 $[H_2O]$ 的 1 级反应^[23]。刘瑞丽等^[14]所得 TEOS 完全水解的反应活化能约为 25 kJ/mol 。

催化剂甚至会对反应的机理产生影响。Osterholtz 等^[3]将酸催化和碱催化的速率常数用修正的 Taft 方程拟合, 发现碱性条件下, 空间因子 ρ^* 、电荷分布因子 s 的值越大则反应机理越倾向于具有 5 配位中间体的两步反应机理; 而酸性条件下, ρ^* 、 s 的值越小则反应机理越倾向于 S_N2 反应机理。

1.3 硅氧烷水解反应的水解拟平衡假设

实际上, 对研究的反应体系所采用的模型和所做的假设, 往往对研究结果有显著的影响^[5~7, 9~11, 24]。为了更好地建立水解动力学模型, Rankin 等^[23]提出了水解拟平衡假设: 当正、逆水解反应的速率均远超过缩聚反应速率、硅 i 醇的水解转化率达到一个常值、而硅 $i+1$ 醇的浓度不显著, 则可以认为反应达到水解拟平衡, 在该体系中, 水和醇的浓度快速达到稳定。他们比较了水解拟平衡条件与真实平衡条件下的水解平衡常数, 发现三甲基乙氧基硅烷(TMEOS)的计算结果落在真实水解平衡常数^[4]的值区间内。Rankin 等^[25]还对模型中反应物主要成分的灵敏度进行矩阵分析, 证明水解拟平衡对于 TMEOS 的水解缩聚反应的适用性, 并且提出水解拟平衡的使用准则: (1) 第 i 步水解速率常数须比该水解产物的缩合反应常数至少大一个数量级; (2) 硅 i 醇的水解程度与硅 $(i+1)$ 醇浓度之比在相图中快速达到平衡。

2 硅氧烷的缩聚反应动力学

2.1 单组分的硅氧烷缩聚反应动力学

2.1.1 硅氧烷的缩聚反应研究 硅氧烷的缩聚反应是生成硅氧聚合物骨架的基础, 也是硅氧烷聚合物工业应用的前提。因此, 人们在此领域进行了大量的研究^[3, 26~28]。

Smith 等^[29]研究了甲基三甲氧基硅烷(MTMS)的缩聚反应, 建立了聚合物链的增长和终止反应模型,

并计算了聚合物分子量分布及其他性质。Nishiyama 等^[30]研究了 γ -甲基丙烯酸基丙基三甲氧基硅烷的水解和缩聚反应,得到水解程度不同的水解产物及各种缩聚产物的详细谱图,Savard 等^[26]则发现该硅烷在水溶液中主要的缩聚产物为环状的三聚物或四聚物。Sefcik 等^[4]研究了三甲基硅醇的酯化、缩合、去质子化反应,得到了硅醇在酸性条件下的酯化反应平衡常数、去质子化反应平衡常数,发现了²⁹Si-NMR 化学位移与三甲基硅醇去质子化反应程度之间有良好的线性关联。

Devreux 等^[27]研究了 VTES(乙烷基三乙氧基硅烷)、MTEOS、TEOS 水解后的缩聚反应,而 Vainrub 等^[31]则通过数学拟合得到这些硅氧烷的各种可能的缩聚反应速率常数,发现空间位阻效应导致 Si-OH 之间的缩聚反应与随机聚合反应不同。Rankin 等^[25]研究了系列烷基硅氧烷的缩聚反应,发现甲基取代程度越高,缩聚速率越快,而乙基取代程度越高,缩聚速率下降;并且在相同的取代度下,随着硅氧烷水解程度提高,缩聚速率下降。

2.1.2 硅氧烷缩聚催化剂的影响 Assink 等^[32]的研究表明,在酸催化的 TEOS 反应系统中,不可逆的水缩合反应占据了主要地位。TEOS 在水不足量而酸浓度不高的条件下水解,水被完全消耗,并且部分水解产物的分布迅速达到平衡,许多研究都只考虑水缩合反应,而忽略其逆反应^[10, 16, 32, 33]。而 TMOS 水解产物的缩聚反应既有水缩合反应也有醇缩合反应^[6],并且都是可逆的^[34]。在酸浓度高的情况下,TMOS 水解产物的二缩聚反应快速达到平衡;而酸浓度低时,尽管二缩聚的反应速率降低,缩聚产物分解不如前者明显^[34]。Sefcik 等^[17]发现生成水的二缩聚反应速率常数随[HCl]的增大而增大,酸性体系正硅醇的二缩聚反应平衡常数 $K=40$;在酸浓度很低或碱性溶液中,由于沉淀的影响,不易观测到 TEOS 水解产物的二缩聚反应。而在碱性和中性的水溶液中,硅醇的缩聚反应是可逆的,中性含水体系 $K=20$;在碱浓度高的体系中,TEOS 水解产物的二缩聚反应速率很快,并且缩聚反应过程中伴随着硅酸去质子化反应,加入碱倾向于使二缩聚平衡向单体移动;碱对缩聚反应程度的改变可以理解为其改变了去质子化反应平衡,因此改变了单体和二聚物之间的平衡分布^[17]。

2.1.3 硅氧烷的缩聚反应中的成环反应 硅氧烷的缩聚反应产物中通常含有环状聚合物。Kelts 等^[35]通过²⁹Si-NMR 在硅氧烷的反应体系中发现了环状三元、四元聚合物。Sanchez 等^[36]证实了在 TEOS 的缩聚反应过程中,线性的三聚物快速成环。Baney 等^[37]则发现烷基三烷氧基硅烷(T)反应体系易生成“笼状”结构聚合物。Zhang 等^[38]在 MTEOS 乙醇反应体系中,也发现了“笼状”聚合物。Brus 等^[39]发现反应体系中环状物的生成反应可以用来解释 TEOS 缩聚反应过程中低聚物的分布。Ng 等^[40]在四烷氧基硅氧烷(Q)体系中发现有强烈的环化反应。Ng 等^[41]认为包括环化反应的模型比不包括环化反应的模型更符合实验情况。

Rankin 等^[25]研究了在二烷基二烷氧基硅烷(D)和 T 反应体系中的生成四硅氧环的情况,发现甲基取代加速缩聚反应,使成环反应的动力学趋势增强,但对于环状三聚体稳定性不利。Ng 等^[41]发现 D、T、Q 三个反应体系的环化反应速率递减,表明甲基基团对于四硅氧环的形成有促进作用。Q 反应体系中,三硅氧环的生成速率相当可观,而 T 体系的情况与 Q 体系相当^[36]。D 体系中,生成三硅氧环的动力学上的趋势更强,然而在热力学上不稳定^[25]。对于双乙基取代的硅醇体系,三硅氧环快速生成并且累积,表明 $[(Et)_2SiO]_3$ 比 $[(Me)_2SiO]_3$ 稳定或前者的净分解速率比后者小^[32]。D 体系中,四硅环的形成在动力学上是有利且热力学上稳定^[25]。

2.2 共缩聚

两种或多种硅氧烷的共缩聚反应常用于制备有机-无机匀质杂化材料,而影响多组分杂化材料均匀性的主要因素包括:单体间相对水解速率及自缩聚与共缩聚反应的竞争^[42]。

Rankin 等^[43]研究了水解拟平衡后的 MTEOS/DMDEOS 共缩聚反应,发现共缩聚速率由单体的自缩聚速率决定,接近较大的自缩聚速率,认为这导致共缩聚产物中单体的分布不均匀。Prabakar 等^[44]通过²⁹Si-NMR 和¹⁷O-NMR 检测了酸催化的 TEOS(Q)和 RTEOS(T)(烷基三乙氧基硅烷)的反应体系中的自缩聚和共缩聚产物,并研究了水解拟平衡后的 T/Q 共缩聚体系,发现共缩聚速率介于两种自缩聚反应速率之间($k_{TT} > k_{TQ} > k_{QQ}$),共缩聚产物的浓度是相关单体的自缩聚速率的弱关联函数^[42]。Fyfe 等^[45]研究了 TEOS

与 MTEOS 在自缩聚和共缩聚反应体系, 计算得到共缩聚反应中反应活性比率, MTEOS 为 0.80 ± 0.15 、TEOS 为 1.0 ± 0.2 , 接近理想共聚。

当烷基硅氧烷的水解平衡常数较相近时, 在水解拟平衡的条件下, 共缩聚单体的一OH 基团应随机分布; 当水解达到拟平衡状态后, 共聚物结构由缩合动力学决定, 则可以根据反应的趋势来决定反应策略; 若硅氧烷单体间的水解速率差距太大, 则应采取与前者不同的策略^[25]。Sugahara 等^[46]发现在不同的条件下, T 和 Q 在共聚反应过程中的水解反应速率差别明显, Rankin 等^[25]也发现: T 单体水解迅速达到拟平衡而 Q 水解则较慢。

甲基取代对于水解和缩聚反应的速率均有加速作用, 则最常用的策略是, 甲基取代较少的单体先水解一段时间, 而后加入甲基取代较多的单体; 在一定的时间内, 前者在水解同时缩聚较少, 而后者在加入后水解和缩聚反应能较快达到前者的程度^[25]。然而烷氧基对缩聚反应活性的影响, 可能导致上述的两步法生成的产品的光学均匀性不佳。另一个策略是通过减少甲基取代较多的单体的含量来减少其自聚反应; De Witte 等^[47]在其研究中得到甲基均匀分布的 TQ 和 DQ 凝胶, 证明该策略的可行性。另一个常规的策略是采用半间歇反应器装置: 先把反应活性较低的单体全部加入, 而后连续加入活性较高的单体, 通过控制后者加入的时间程序来得到最佳的光学均匀性^[25]。对于乙基取代硅氧烷, 采用该策略可能会因为乙基取代较少的单体缩聚速率太慢而使其难于与其它组分相融。有机取代基团越大将导致单体缩合反应活性越低, 则两步半间歇反应过程可能难于改善这些单体共聚物的光学均匀性, 所以通过预水解方法制备 TEOS 和有机基团取代的三乙氧基硅烷的共聚物在改善其光学均匀性方面存在困难^[48]。若两种单体的水解速率均较快, 则在半间歇反应过程中把有机基团取代度较高的单体一次性加入^[25]。

3 结束语

硅氧烷(包括烷基硅氧烷)的水解-缩合反应体系不同、采用的动力学模型不同, 所得到的结果也往往不同。硅氧烷的水解、缩聚反应动力学研究所提供动力学数据、变化规律、影响因素, 为硅氧烷的工业化应用提供了依据。影响硅氧烷水解主要因素包括内部因素即基团的影响, 外部因素即催化剂的影响。缩聚过程往往包括线性缩聚和环化缩聚, 这些反应的动力学受基团和催化剂的影响。根据反应体系的不同, 共缩聚反应所采取的策略往往也不同。所以, 针对具体的体系, 选择合适的动力学模型和反应策略进行深入的动力学研究对于工业化应用过程是很有意义的。

参考文献:

- [1] Nikolic L, Radonjic L. *Ceramics International*, 1998, 24; 547.
- [2] 高长有, 杨 柏, 沈家骢. *高分子通报*, 1996, 2; 120.
- [3] Osterholtz F D, Pohl E R. *J Adhesion Sci Technol*, 1992, 6; 127.
- [4] Sefcik J, Rankin S E, Kirchner S J, McCormick A V. *J Non-Cryst Solids*, 1999, 258; 187.
- [5] Keefer K D. *Better Ceramics Through Chemistry*, Elsevier North-Holland; New York, 1984, p15.
- [6] Kay B D, Assink R A. *J Non-Cryst Solids*, 1988, 99; 359; 1988, 104; 112; 1988, 107; 35.
- [7] Ro J C, Chung J. *J Non-Cryst Solids*, 1989, 110; 26.
- [8] McNeil K J, DiCapri J A, Walsh D A, Pratt R F. *J Am Chem Soc*, 1980, 102; 1859.
- [9] Yang H, Ding Z, Jiang Z, Xu X. *J Non-Cryst Solids*, 1989, 112; 449.
- [10] Pouxviel J C, Boilot J P. *J Non-Cryst Solids*, 1987, 94; 374.
- [11] Sanchez J, McCormick A V. *J Phys Chem*, 1992, 96; 8973.
- [12] Hook R J. *J Non-Cryst Solids*, 1996, 195; 1.
- [13] Schmidt H, Scholze H, Kaiser A. *J Non-Cryst Solids*, 1984, 63; 1.
- [14] Liu R L, Xu Y, Wu D, et al. *J Non Cryst Solids*, 2004, 343; 61.
- [15] Damrau U, Marsmann H C. *J Non-Cryst Solids*, 1994, 168; 42.
- [16] Fyfe C A, Aroca P P. *Chem Mater*, 1995, 7; 1800.
- [17] Sefcik J, McCormick A V. *Catalysis Today*, 1997, 35; 205.
- [18] Bakali I, Rhess E, Rousselot C, Mercier R. *Can J Chem*, 1992, 70; 1612.

- [19] Bailey J K, Mecartney M L. Colloids Surf, 1992, 63; 151.
- [20] Matsoukas T, Gulari E. J Colloid Interface Sci, 1988, 124; 252.
- [21] Bogush G H, Zukoski C F. J Colloid Interface Sci, 1991, 142; 1.
- [22] Yoon H S, Park H S, Kim S H. Hwahak Konghak, 1994, 32; 557.
- [23] Rankin S E, Macsko C W, McCormick A V. AIChE J, 1998, 44, 1141.
- [24] Jada S S. J Am Ceram Soc, 1987, 70; 298.
- [25] Rankin S E, McCormick A V. Chem Eng Sci, 2000, 55; 1955.
- [26] Savard S, Blanchard L P, Leonard J, Prud'homme R E. Polym Composites, 1984, 5; 242.
- [27] Devreux F, Boilot J P, Chaput F. Phys Rev Lett, 1990, 65; 614.
- [28] Brinker C J. J Non-Cryst Solids, 1988, 100; 31.
- [29] Smith K A. Macromolecules, 1987, 20; 2514.
- [30] Nishiyama N, Horie K, Asakura T. J Colloid Interface Sci, 1988, 124; 14; 1989, 129; 113.
- [31] Vainrub A, Devereux F, Boilot J P, et al. Mater Sci Eng B, 1996, 37; 197.
- [32] Assink R A, Kay B D. Colloids Surf A, 1993, 74; 1.
- [33] Sanchez J, Rankin S E, McCormick A V. Ind Eng Chem Res, 1996, 35; 117.
- [34] Assink R A, Kay B D. Better Ceramics through Chemistry IV, 1990, p21.
- [35] Kelts L W, Armstrong N J. J Mater Res, 1989, 4; 423.
- [36] Sanchez J, McCormick A V. J Non-Cryst Solids, 1994, 167; 289.
- [37] Baney R H, Itoh M, Sakakibara A, Suzuki T. Chem Rev, 1995, 95; 1409.
- [38] Zhang Z, Tanigami Y, Terai R. J Non-Cryst Solids, 1995, 189; 212.
- [39] Brus J, Karhan J, Kotlík P. Collec Czech Chem Commun, 1996, 61; 691.
- [40] Ng L V, Thompson P, Sanchez J, et al. Macromolecules, 1995, 28; 6471.
- [41] Ng L V, McCormick A V. J Phys Chem, 1996, 100; 12517.
- [42] Parbakar S, Assink R A. J Non-Cryst Solids, 1997, 211; 39.
- [43] Rankin S E, Macosko C W, McCormick A V. J Polym Sci Part A: Polymer Chemistry, 1997, 35; 1293.
- [44] Parbakar S, Assink R A, Raman N K, et al. J Non-Cryst Solids, 1996, 202; 53.
- [45] Fyfe C A, Aroca P P. J Phys Chem B, 1997, 101; 9504.
- [46] Sugahara Y, Tanaka Y, Sato S, Kuroda K, Kato C. Mater Res Soc Symp Proc, 1992, 271; 231.
- [47] De Witte B M, Commers D, Uytterhoeven J B. J Non-Cryst Solids, 1996, 202; 35.
- [48] Kim J, Plawskey J L, Van Wagenen E, Korenowski G M. Chem Mater, 1993, 5; 1118.

Kinetics of the Hydrolysis and Polycondensation of Alkoxysilanes

LIANG Zhi-Chao¹, ZHAN Xue-Gui², SHAN Guo-Rong¹, SHAO Yue-Gang², WENG Zhi-Xue¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Polymer Reaction Engineering Division

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Zhejiang Xin'an Chemical Industry Group Co. LTD, Jiande 311600, China)

Abstract: In this paper, a review of the literatures is presented for the kinetics of the hydrolysis of alkoxysilanes and the condensation of homo- and hetero-alkoxysilanes. The main factors that affect the kinetics of hydrolysis of alkoxysilanes are discussed.

Key words: Alkoxysilanes; Hydrolysis; Polycondensation; Kinetics