

聚甲基硅烷的合成与封端*

邢 欣¹ 李效东^{1**} 郭爱青² 曹 峰¹ 王 军¹

(¹国防科技大学航天与材料工程学院 长沙 410073) (²湖南师范大学化学化工学院 长沙 410081)

摘 要 利用 Wurtz 反应合成聚甲基硅烷,研究两类溶剂对其组成、分子结构和分子量的影响. FT-IR 和 ¹H-NMR 及 ²⁹Si-NMR 分析表明,以甲苯为溶剂,可以避免在溶剂化过程中 Kumada 重排的发生;而以 THF/正己烷(1:6, V/V)为溶剂,聚甲基硅烷容易支化和形成 Si—CH₂—Si 结构. 研究发现,聚甲基硅烷具有复杂的端基结构,封端剂的加入量影响着最终合成聚甲基硅烷的质量.

关键词 聚甲基硅烷,溶剂化效应, Kumada 重排,封端剂

聚硅烷(—SiR₂—SiR₂—)是一类主链完全由硅原子组成的聚合物,硅原子的 3d 轨道为空轨道,这种结构的特殊性,导致了 σ 电子在聚合物主链上显著的非定域作用^[1,2],从而赋予聚硅烷许多优异的光电性能. 这些性质用于功能材料如电导体、光导体、非线性光学材料等,引起各国科学家的关注. 此外,聚硅烷具有独特的热分解特性,经高温处理可转化成 SiC 陶瓷. 因此,研制收率高、性能优良的聚硅烷成为有机硅合成中的一个热点.

聚甲基硅烷(Polymethylsilane, PMS)^[3-7]是目前存在的组成最简单的聚硅烷,其主要的结构单元为—CH₃SiH—,由于 Si—H 键的活性,直链分子很容易脱氢交联,致使所得聚合物部分支化. Seyferth^[8]最早通过 Wurtz 法合成 PMS:



目前有关 PMS 的研究主要集中于具有化学计量比的 SiC 陶瓷的制备^[9,10],所涉及的高分子反应主要为硅氢化反应. 本文选用两种不同的溶剂体系以 Wurtz 法合成 PMS,研究封端剂的加入对其分子结构的影响,报道在合成的后处理过程中,溶剂化效应对 PMS 分子结构的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂

甲基二氯硅烷(mp 41℃,纯度 99%),三甲基氯硅烷(mp 57℃,纯度 99%),Aldrich 公司;甲苯、正己烷、四氢呋喃,分析纯,长沙市有机试剂厂,使

用前经氢化钙和金属钠脱水回流 24 h 后蒸馏;金属钠,化学纯,湖南化学试剂厂.

1.2 分析测试

FT-IR 使用 Nicolet-360 型红外分析仪测定,固体试样采用 KBr 压片法,液体样品采用 KBr 压片表面涂敷法. UV 光谱分析使用美国 PE Lamada-20 型紫外-可见分光光度计(溶剂 THF). GPC,美国 Waters-1515 型高效液相色谱仪,流动相为四氢呋喃,流速为 1 mL/min,聚苯乙烯为标样. ¹H-NMR 和 ²⁹Si-NMR 使用瑞士 Bruker AC-300 型核磁共振波谱仪,以 CDCl₃ 为溶剂, TMS 作内标. 热重分析(TGA)采用 Hi-Res TGA 2950 型热重分析仪,在氮气条件下进行测定,氮气流速 60 mL/min,升温速率 10 K/min. 氮含量测定采用水解滴定的方法^[11].

1.3 PMS 的合成

本实验所涉及的合成、过滤、蒸馏等都是在高纯氮气的保护下避光进行.

以甲苯为溶剂^[12],在 1000 mL 三口烧瓶中加入 350 mL 甲苯和 23 g(1.0 mol)新切割的金属钠块,加热到钠块熔融高速搅拌将其打碎成钠砂,滴加约 52.5 mL(0.51 mol)甲基二氯硅烷(MeSiHCl₂)单体. 保持体系回流约 6 h;停止加热,冷却,静置,待溶液分层后在氮气保护下过滤. 所得滤液减压蒸馏除去甲苯,获得浅黄色粘稠油状液体,称重,计算产率.

以 THF/正己烷为溶剂^[13],将预先打碎的钠砂加入到 490 mL 体积比为 1:6 的 THF 和正己烷的混合溶剂中,处理方式同上,反应时间控制为 18 h.

* 2003-08-15 收稿,2003-12-01 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 0141312CCC);** 通讯联系人

1.4 PMS 的封端

主要研究以甲苯为溶剂 PMS 的封端.按照以上 PMS 的合成步骤,在反应 6 h 后,在溶液中按照一定比例滴加 Me₃SiCl,继续保持溶液回流 2 h,后处理方式同上.

2 结果与讨论

2.1 溶剂对 PMS 分子结构的影响

这两种溶剂体系是 Wurtz 反应合成 PMS 最常用的体系,合成所得聚合物(PMS 1 和 PMS 2 分别对应甲苯和 THF/正己烷的溶剂体系)见表 1. 以

甲苯为溶剂,沸点较高,反应在较高温度下进行,相对比较剧烈,可以在较短的时间内反应完全;以 THF/正己烷为溶剂,反应在较温和的条件下进行,反应时间较长.

图 1 为两种不同溶剂体系下合成的 PMS 的 FT-IR 谱图.从谱图上看,它们的谱带分布和所对应的基团基本相似,但也略有差别,这与合成过程中所使用的溶剂有关.在 2950~2870 cm⁻¹的区域,C-H 的伸缩振动略有区别,PMS 2 有明显的宽化,较为复杂;PMS 2 的 IR 谱带中中出现了在 1455 cm⁻¹的归属于—CH₂—的谱峰,而 PMS 1 的谱图中无此吸收峰.

Table 1 · Synthesis of PMS from different solvent systems

Reaction				Polymer				
Solvent	Temperature(℃)	Time(h)	Yield(%)	Composition ^a	M _n ^a	M _w ^b	M _w /M _n	Appearance
Toluene	110	8	61.8	[(MeHSi) _{0.67} (MeSi) _{0.33}] _n	740	1456	1.97	Yellow, oil
THF/ <i>n</i> -hexane	69	18	60.1	[(MeHSi) _{0.58} (MeSi) _{0.42}] _n	795	1240	1.56	Yellow, oil

^a Obtained by the integration of the ¹H-NMR peaks;^b Obtained by GPC analyses and are relative to polystyrene calibration standards

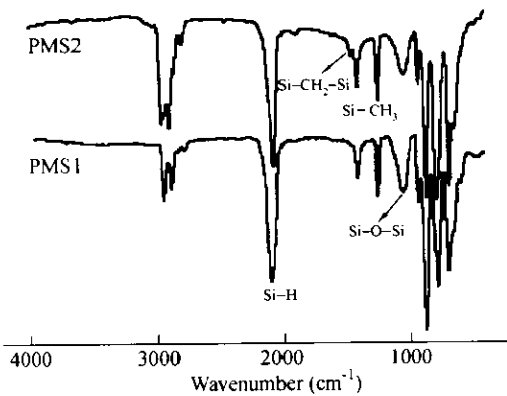


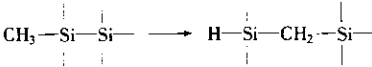
Fig. 1 FT-IR spectra of PMS

从它们的¹H-NMR 谱图(图 2)上看,与 PMS 1 相比,PMS 2 在 δ 0.50 处 Si—CH₃ 的峰明显宽化且变得复杂,δ 0.9~1.4 处谱峰的出现说明了一 CH₂—的存在.但实际上归属于—CH₂—的谱峰并不是简单明晰的单峰,这是因为 Si—CH₂—Si 中氢的化学环境较复杂,其化学位移与硅的取代基的种类有关,这是 PMS 的分子结构造成的.PMS 并不是简单的线型链状结构^[7],由于主链结构的支化和可能存在的链环结构,以及聚合物分子链之间的缠绕,造成—CH₂—谱峰的复杂性.

图 3 是两种 PMS 的²⁹Si-NMR 谱图,位于 δ -45~-65 和 -65~-75 的谱峰分别归属于 Si-(MeSi⁺H)-Si 和 Si-(MeSi⁺)₂ 的结构单元.前一种结构单元是 PMS 的线性分子部分,而后者是其

支化的结构.核磁共振对聚合物的分辨率一般不如对小分子物质,所以两种结构单元的化学位移都表现为宽峰.PMS 2 的谱图中 δ -17.5 处的谱峰对应着 Si⁺C₃H 结构,此种结构印证了 Si—CH₂—Si 的存在,而 PMS1 中无此谱峰.

以 THF/正己烷为溶剂合成 PMS 存在着 Si—CH₂—Si 结构,说明合成体系中 Kumada 重排反应^[8,10]的发生:



这种重排反应的发生与甲硅烷自由基的溶剂化作用有关.在 PMS 的后处理过程中,减压蒸馏时 PMS 热引发导致甲硅烷自由基的生成.关于甲苯和正己烷对甲硅烷基自由基的溶剂化作用,Matyjaszewski^[14]研究发现,甲苯对甲硅烷基(Silyl)的溶剂化效应阻止了甲硅烷基自由基发生 Kumada 重排形成—Si—CH₂—Si—结构,因此,以甲苯为溶剂,PMS 能够保持聚硅烷的分子结构.由 FT-IR(表 1, PMS1)和¹H-NMR 谱图(图 1)可以说,以甲苯为溶剂时产物中不存在—CH₂—结构.由图 1(a)来看,并没有出现芳香环上氢的谱峰,因此,甲苯未发生进入聚合物结构的反应.正己烷本身没有对甲硅烷基自由基的稳定化作用^[11],因此以正己烷为溶剂时 Kumada 重排就容易发生,聚合物中出现—Si—CH₂—Si—的链段.

PMS 如其它聚硅烷一样,由于离域的 Si—Si

主链而呈现出紫外吸收特性(图4).PMS1的紫外吸收最大波长约在210 nm,PMS2的最大吸收波长略低于PMS1,吸光度也不及PMS1,这也在一定程度上反映了体系2中,聚合物发生Kumada重排,主链中由于包含 $-\text{CH}_2-$ 而使其离域程度降低, λ_{max} 蓝移.PMS具有复杂的分子结构,这体现在它有一定程度的支化.研究表明,聚硅烷的支化会导致 λ_{max} 蓝移.Seyferth^[8]研究发现,PMS在THF中回流会使其支化度增加,PMS2的支化程度大于PMS1,紫外吸收体现了这一点,从 $^1\text{H-NMR}$ (图2)谱峰所得分子组成(表1)亦可以得到佐证.可见,以甲苯为溶剂,有利于PMS保持较稳定的分子结构.

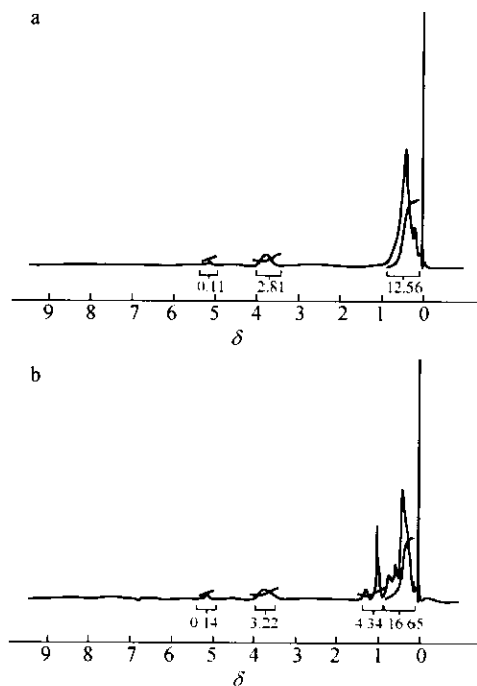


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PMS

a)PMS1, reaction in toluene; b)PMS2, reaction in THF/*n*-hexane

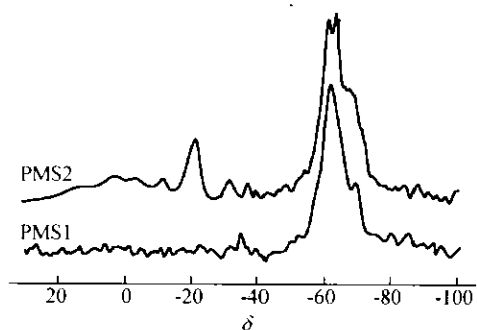


Fig. 3 $^{29}\text{Si-NMR}$ spectra of PMS

从它们的TGA曲线来看(图5),二者的热分

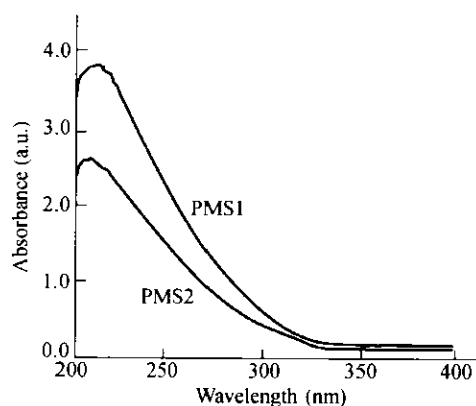


Fig. 4 UV spectra of PMS

解特性几乎完全相同.其失重主要发生在100~300℃温度段,这是PMS的低分子量部分逸出体系的结果.

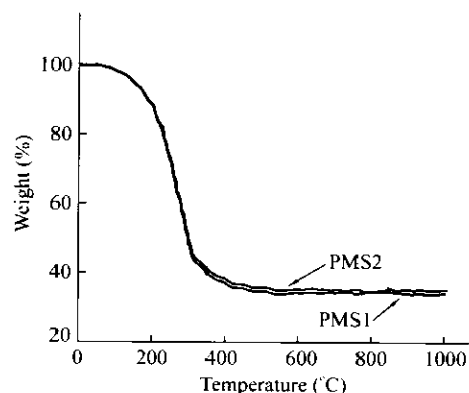


Fig. 5 TGA curves of PMS

PMS1: reaction in toluene; PMS2: reaction in THF/*n*-hexane

2.2 封端剂对PMS分子结构的影响

由图2中 $^1\text{H-NMR}$ 的结果来看, $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$: $\text{Si}-\text{H}$ 所对应的积分面积比为4.5:1,而不是3:1,证明PMS有着复杂的链环式分子结构^[7].信号5.1处的应属于 $-\text{SiHCl}$ 基团中的氢,这说明PMS,是以 $-\text{SiCl}$ 为端基的.

在PMS合成的过程中加入封端剂,可以避免形成端基氯,防止PMS因为 $\text{Si}-\text{Cl}$ 的存在而导致吸湿水解.封端剂用量对封端效果有较大的影响.由表2可知,封端剂用量小于一定值时,端基氯与封端剂之间的脱氯偶合就不完全,反应体系中仍存在较多含端基氯的链段,未起到封端效果;封端剂过量,使得 Me_3SiCl 之间脱氯偶合生成一定量低分子的二聚物,导致聚合物的分子量分布(M_w/M_n)明显增大,由于低分子量组分的增多,聚合物数均分子量(M_n)明显降低,而重均分子量(M_w)

Table 2 Effect of the Me₃SiCl/MeHSiCl₂ molar ratio on the polymer product

Me ₃ SiCl/MeHSiCl ₂ (mol/mol)	Polymer				Appearance
	Cl (wt %) ^a	M _n ^b	M _w ^b	M _n /M _w	
0/1	7.60	740	1456	1.97	Yellow, oil
0.030/1	2.75	796	1680	2.11	Yellow, oil
0.045/1	0.33	821	1742	2.12	Yellow, oil
0.060/1	—	322	1207	3.75	Pale yellow, liquid
0.075/1	—	313	1340	4.28	Pale yellow, liquid

^a Obtained by chemical analysis; ^b Obtained by GPC analyses and are relative to polystyrene calibration standard

变化不大.一般封端剂与单体的摩尔比为 0.045:1 子量分布.
为佳,此时,聚合物具有较高的分子量和较窄的分

REFERENCES

1 Miller R D, Michl J. Chem Rev, 1989, 89(6): 1359 ~ 1410
2 Li Xiaodong(李效东), Xing Xin(邢欣), Feng Chunxiang(冯春祥), Deng Rui(邓睿), Song Yongcai(宋永才). Chin J Mater Res(材料研究学报), 2002, 16(4): 337 ~ 343
3 Gozzi M F, Yoshida I V. Eur Polym J, 1997, 33(8): 1301 ~ 1306
4 Masaki N, Satoshi O, Takashi I, Kiyohito O, Kunio O, Takaaki D. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1998, 106(2): 220 ~ 223
5 Masaki N, Takeshi Y, Takashi I, Yoshiro K, Kiyohito O, Kunio O, Takaaki D. Chem Mater, 2000, 12: 2686 ~ 2692
6 Hurwitz F I, Kacik T A, Bu X Y, Masnovi J, Heimann P J, Beyene K. J Mater Sci, 1995, 30: 3130 ~ 3136
7 Zhang Z F, Scotto C S, Laine R M. J Mater Chem, 1998, 8: 2715 ~ 2724
8 Seyferth D, Timothy G, Henry J. J Am Ceram Soc, 1992, 75(5): 1300 ~ 1302
9 Bours B, Bryson N, Soula G. Appl Organometal Chem, 1999, 13: 419 ~ 430
10 Hemida A T, Birot M, Pillot J P. J Mater Sci, 1997, 32: 3475 ~ 3483
11 Zhou Ninglin(周宁琳). Introduction of Organosilicon Polymer(有机硅聚合物导论). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2000. 199
12 Gozzi M F, Yoshida I V. Macromolecules, 1995, 28: 7235 ~ 7240
13 Scarlete M, Brienne S, Butler I S, Harrod J F. Chem Mater, 1994, 6: 977 ~ 982
14 Matyjaszewski K. Polym Prepr, 1990. 31(2): 224 ~ 229

STUDY ON SYNTHESIS AND END-BLOCKING OF POLYMETHYLSILANE

XING Xin¹, LI Xiaodong¹, GUO Aiqing², CAO Feng¹, WANG Jun¹

(¹ College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract Polymethylsilane (PMS) is the simplest polysilane; it can be synthesized by Wurtz reductive coupling reaction of methylchlorosilane in different solvent systems. The FT-IR, UV, ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR spectra of PMS indicated that the resulting polymers showed Si—CH₂—Si segments formed by the Kumada rearrangement when THF/*n*-hexane was used as solvent, and the Kumada rearrangement can be avoided by the stabilization effect on the silyl radicals when toluene was used as solvent. End-group of the polymer is changeable, and it is optimal to use Me₃SiCl as end-blocking agent at a ratio of Me₃SiCl/MeHSiCl₂ = 0.045:1.

Key words Polymethylsilane, Solvent effect, Kumada rearrangement, End-blocking agent