

三甲基硅基取代聚硅烷的合成与性能研究*

邢 欣 李效东** 刘 琳 方庆玲 王 军

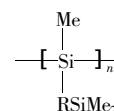
(国防科技大学航天与材料工程学院 长沙 410073)

摘 要 利用聚甲基硅烷(PMS)的高分子反应合成三甲基硅基取代聚硅烷(SPS),研究其分子组成与结构,热分解性能和导电性能等. FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、UV 和 GPC 分析表明,SPS 具有 Si—Si 相连的主链结构,侧链的部分取代基中含有三甲基硅侧基. SPS 可溶于一般常见的有机溶剂,其热分解特性表明,陶瓷产率为 44%,可用作 SiC 陶瓷先驱体. 通过热交联反应可以有效提高其分子量,将其与碘掺杂,电导率为 10^{-6} S/cm 量级,在半导体范围.

关键词 三甲基硅基取代聚硅烷,聚甲基硅烷,高分子反应,半导体性能

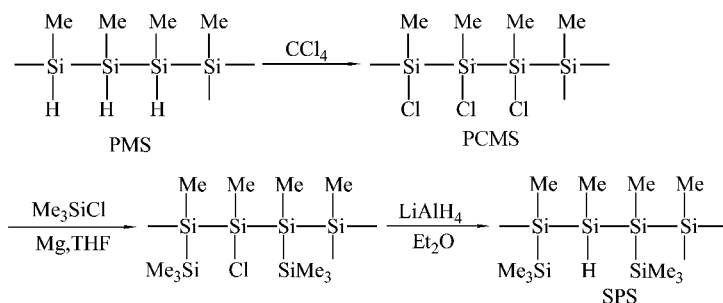
聚硅烷($-\text{SiR}_2-\text{SiR}_2-$)是一类主链完全由硅原子组成的聚合物,硅原子的 3d 轨道为空轨道,这种结构的特殊性,导致了 σ 电子在聚合物主链上显著的非定域作用^[1,2],从而赋予聚硅烷许多优异的光电性能. 聚硅烷的性能可以通过引入不同的侧链取代基而改变,目前的研究大多集中于烷基、苯基取代的线型聚硅烷^[3],含有硅侧基的支化聚硅烷,具有二维结构,扩大了主链的离域体系,因此支化聚硅烷可望具有独特的光电性能^[4]. 本文所研究的支化聚硅烷即三甲基硅基取代聚硅烷(trimethylsilyl substituted polysilane, SPS)是一类侧取代基中含有硅且硅原子与 Si—Si 主链直接相连的聚硅烷,其合成最早见于 Watanabe^[3]的报道,

结构为:



R 可以是烷基、苯基等其它基团. 合成所用到的氯甲基二硅烷主要是从甲基氯硅烷直接合成法(Rochow 法)的高沸物(70℃ 以上的副产物)中提取,工艺路线复杂,成本高,鲜见后续报道.

本文是以聚甲基硅烷(polymethylsilane, PMS, $[(\text{MeHSi})_x(\text{MeSi})_{1-x}]_n$)^[5,6]作为母体,利用其 Si—H 活性基团,通过高分子反应引入含硅侧基,合成获得目标聚合物 SPS. 此方法鲜见报道. 反应式见示意图 1.



Scheme 1 Synthesis of SPS

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PMS,自制^[6] 四氢呋喃、甲苯(长沙有机试剂厂),分析纯,使用前经氢化钙和金属钠脱水回流

24 h 后蒸馏备用. 四氯化碳(上海试剂公司),分析纯,使用前经氯化钙干燥 24 h 后蒸馏备用;三甲基氯硅烷(Aldrich 公司),纯度为 99%;氢化锂铝(Aldrich 公司),纯度为 99%.

FT-360 型傅立叶变换红外光谱仪(美国

Nicolet 公司);UV-3100 型紫外分光光度计(日本岛津公司);Breeze-1515 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司),流动相为四氢呋喃,流速为 1 mL/min,聚苯乙烯为标样;AC-300 型核磁共振仪(CDCl₃ 为溶剂,TMS 作内标)和 DSX-300 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司).元素分析采用化学分析法.热重分析采用 NETZSCH STA 449C 型热重分析仪(TGA),测试条件为样品 8~10 mg,量程 10 mg,升温速率 10 K/min,N₂ 流速 40 mL/min,最终温度 1000℃.采用二电极法测试导电聚合物的体积电导率.所用仪器为经过改装的 DDS-11 型电导仪.

实验所涉及的合成、过滤、蒸馏、沉淀等操作都是在高纯氮气的保护下避光进行,所使用玻璃仪器均经过充分干燥.

1.2 PMS 的氯化

在装有通气管、回流冷凝管和尾气吸收装置的 250 mL 三口瓶中加入 4.4 g PMS(0.1 mol)和 50 mL CCl₄,磁力搅拌,在高纯氮气保护下,于室温下反应 72 h 后,减压除去剩余的 CCl₄ 即得聚甲基氯硅烷(PCMS)^[7].

1.3 SPS 的合成

将上述 PCMS1.57 g(20.0 mmol)置入 100 mL 三口瓶中,加入 30 mL THF 和 0.48 g(20.0 mmol) Mg 粉,高速搅拌,保持体系回流 2 h,滴加 2.5 mL(20.0 mmol) Me₃SiCl,回流 6 h 后停止加热,冷却,静置,过滤,滤液除去溶剂后所得聚合物用 50 mL 乙醚溶解,将其以数小时的时间滴入 LiAlH₄ 的乙

醚溶液,搅拌 48 h 后慢慢加入少量水,除去过剩的 LiAlH₄,充分反应几个小时后,所得混合物过滤,滤液以无水 Na₂SO₄ 干燥后加入沉淀剂(体积比为 1:1 的甲醇和异丙醇的混合物),过滤,所得沉淀在真空干燥箱中干燥 4 h,得到浅黄色固体粉末即 SPS,质量为 1.26 g,经计算,反应产率为 61%.

1.4 SPS 的交联反应

将新制的 SPS 置入 100 mL 三口瓶中,于可控温油浴中分别加热至 140,180,220,260℃,恒温 2 h,保持氮气流量为 300 mL/min,反应完毕后,冷却至室温,抽真空以除去小分子物质,看其分子量的变化.

1.5 SPS 的成膜与掺杂

将 SPS 的溶液倾入聚四氟乙烯制的模具中,使其在真空环境(1.5 kPa)下挥发成膜;将 I₂ 和 SPS 的聚合物膜同时放入一真空干燥器中,其中 I₂ 放在一烧杯中,抽真空,在 40~50℃ 环境中静置,靠 I₂ 的升华渗透,可得到复合物.将其在 100 W 低压汞灯下照射 3 h,利用聚合物中过剩的 Si—H,促使其交联.

2 结果与讨论

2.1 SPS 的结构与表征

新制的 SPS 为浅黄色固体粉末,其溶解性见表 1.

Table 1 Solubilities of SPS							
	Toluene	Xylene	<i>n</i> -Hexane	CH ₃ Cl	THF	HMPA	Acetonitrile
FPS	+	+	+	+ / -	+	—	—

+ :Soluble at room temperature ; + / - :Partially soluble on heating ; — :Insoluble

图 1 为 SPS 的 GPC 淋出曲线,曲线呈现双峰状态,分子量分布比较宽,数均分子量为 890,重均分子量达到 2830.

以无水乙醇为沉淀剂,采用逐步分级法^[8]可对 SPS 的分子量分级,得到 4 个组分,结果列于表 2.根据沉淀分级的原理,大分子首先被分离出来,所以随着级分序数的增加,如表 2 所示,其数均分子量、熔点逐渐减小,最后得到的是液态的小分子产物.

图 2 是 PMS 母体聚合物、经过氯化反应的 PCMS 以及引入硅侧基的 SPS 的 FT-IR 谱图.

Table 2 The fractionation of SPS according to its molecular weight					
Fractions	Amount (wt%)	mp(℃)	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
I	14	160~185	1950	2680	1.37
II	41	120~135	820	1190	1.44
III	15	90~102	670	870	1.29
IV	12	66~68	450	830	1.85

2100 cm⁻¹处 Si—H 的吸收峰在 PMS 谱图中强烈而尖锐,在 PCMS 中几乎完全消失,说明经过氯化反应 Si—H 几乎完全被取代;在 SPS 中,弱而宽化,证明在合成 SPS 的过程中部分过剩的 Si—Cl 又通过氢化还原成 Si—H.这 3 种聚合物均在

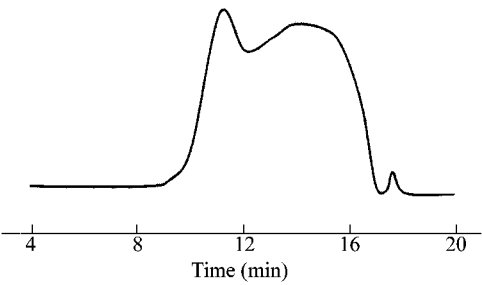


Fig. 1 GPC curve of SPS

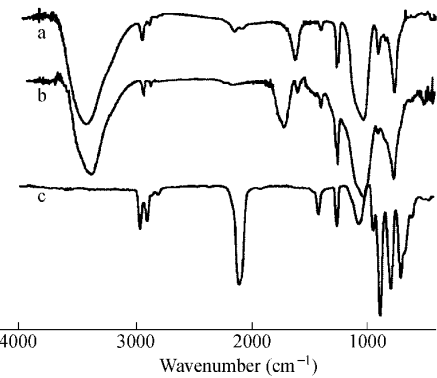


Fig. 2 FT-IR spectra of SPS (a), PCMS (b) and PMS (c)

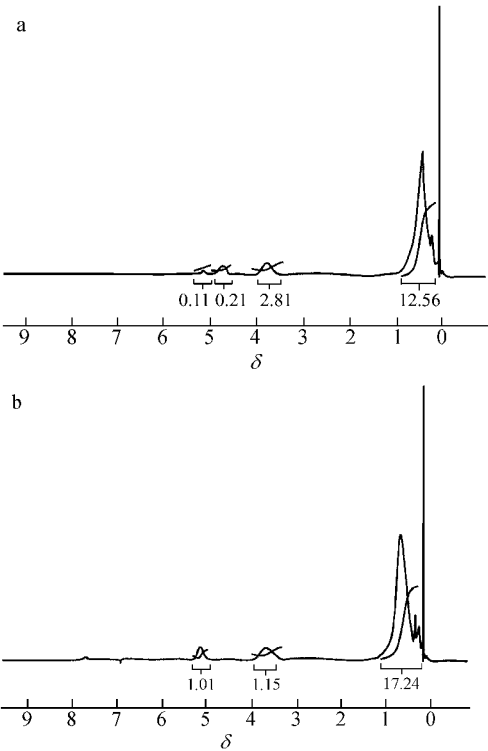


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of PMS (a) and SPS (b)

1050 cm^{-1} 处出现 Si—O—Si 的吸收峰, PMS 对空气非常敏感, 部分 Si—Si 很容易被氧化成 Si—O—Si^[9] 在 PCMS 和 SPS 的谱图中, Si—O—Si 的吸收峰明显增强, 这是由于 Si—Cl 键极性大, 对湿气非常敏感(在 3400 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} 处可观察到明显的水峰), 吸湿水解生成 Si—OH, 2 分子 Si—OH 进一步脱出 1 分子水生成 Si—O—Si; SPS 虽然经过氢化还原但仍然有少量 Si—Cl, 因此对湿气也非常敏感. 此外, PCMS 谱图中 526 cm^{-1} 处对应的谱峰归属于 Si—Cl 的弯曲振动.

图 3 是 PMS 和 SPS 的 ¹H-NMR 谱图, 可见, 母体高分子 PMS 具有复杂的分子结构, SiH ($\delta = 3.7$) 是其特征峰, 4.7 和 5.1 处归属于 SiH₂ 和 Si—OH 的谱峰表明 PMS 有着复杂的端基结构. 在 SPS 的谱图中, Si—H 特征峰的明显减弱和宽化, SiH₂ 谱峰的完全消失, Si—OH 谱峰迁移至 5.0 处, 均表明经过高分子反应, Si—H 得到一定程度的消耗, 端基 H (即 SiH₂) 完全反应, Si—OH 谱峰的迁移和增强证明 SPS 的主链中尚存在没有完全脱去的 Cl, Si—Cl 水解成 Si—OH, 造成其谱峰的增强. 化学位移在 0.25 ~ 0.31 处的 Si—CH₃ 共振峰是一个很宽的峰, 在 SPS 中更加宽化, 这是因为在 PMS 母体聚合物中引入了三甲基硅侧基.

图 4 是 PMS 和 SPS 的 ²⁹Si CP MAS-NMR 谱图, 化学位移在 -55 ~ -65 和 -65 ~ -75 的谱峰分别归属于 Si—(MeSi*H)—Si 和 Si—(MeSi*)Si₂ 的结构单元. 前者是 PMS 的线性分子部分, 后者是其支化的结构. 核磁共振对聚合物的分辨率一般低于对小分子物质的分辨率, 所以两种结构单元的化学位移都表现为宽峰. 由于 SPS 中 Si—H 含量较低, 在其谱图中 -55 ~ -65 处 Si—(MeSi*H)—Si 的谱峰消失; 化学位移 -70 的位置有一宽峰对应着 Si—(MeSi*)Si₂ 结构; 化学位移 -19.8 处的谱峰归属于 Si—Si*Me₃ 结构^[10], 而 PMS 中无此谱峰, 这是 SPS 结构确定的有力证据.

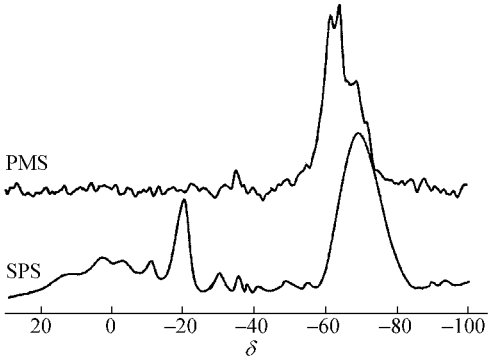


Fig. 4 ²⁹Si CP MAS-NMR spectra of PMS and SPS

从它们的 UV 吸收光谱(图 5)可见,其最大吸收波长($\lambda_{\max}$)分别为 280 和 310 nm,紫外吸收的红移说明 SPS 中离域体系的扩大^[1]。330 ~ 350 nm 之间有一个宽带,这是支化聚硅烷的特征吸收^[4],支化程度越大,这种吸收边界越向长波方向移动。

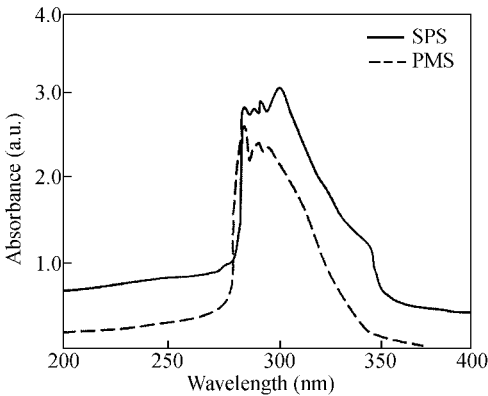


Fig. 5 UV spectra of SPS and PMS

表 3 列出了 SPS 的元素分析数据,并与 PMS 相对照。可见,SPS 的聚合物中还有少量残余氯没有被还原,由于 Si—Cl 很容易在空气中水解,造成 Si—OH 和 Si—O—Si 的生成,因此,相对于 PMS,其氧含量较高。

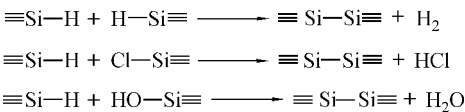
Table 3 Composition and element analyses of SPS in comparison with PMS

	Composition ^a	Element analysis (wt%)			
		Si	C	Cl	O
SPS	$[(\text{MeHSi})_{0.7}(\text{MeSi})_{0.3}]_n$	49.5	31.7	2.8	6.9
PMS	$[(\text{MeHSi})_{0.2}(\text{MeSi})_{0.8}]_n$	58.8	25.7	—	4.8

^a Obtained by the integration of the ¹H-NMR peaks (Fig. 3)

2.2 SPS 的热交联反应与热分解特性

SPS 的聚合物分子中还有一定量的 Si—H, Si—Cl 和 Si—OH,通过交联反应可以在一定程度上提高其分子量。一般聚硅烷在 380℃ 以上发生 Kumada 重排^[11,12],形成—Si—CH₂—Si—的链段,因此,控制 SPS 的热聚合温度,可以避免其共轭体系的破坏,进而发生交联反应,反应式如示意式 2。



Schem 2 Thermal crosslinking reaction of SPS

表 4 为 SPS 在不同反应温度下发生交联反应获得聚合物的分子量。可见,随着热聚合温度的增

加,其分子量(M_w)明显增加,分子量分布也明显变宽。260℃ 获得的聚合物已经高度交联,不溶不熔,不具有加工性能。

Table 4 Molecular weights and their distributions of crosslinked SPS at different temperatures

	SPS (140℃)	SPS (180℃)	SPS (220℃)	SPS (260℃)
M_n	1510	1600	1650	—
M_w	3190	3530	4030	—
M_w/M_n	2.11	2.20	2.44	—

^a From GPC analysis relative to polystyrene calibration standard

聚硅烷具有热分解特性^[2],经高温处理可以转化成 SiC 陶瓷。图 6 是 PMS 和 SPS 的热重分析曲线。PMS 的失重主要发生在 100 ~ 300℃,是由聚合物低分子量部分的逸出以及脱氢交联生成小分子的 H₂ 所致;300 ~ 600℃ 有少量失重,主要是 Si—Si 链断裂重排生成 H—Si—CH₂—Si—链,进一步脱氢交联产生小分子的气体(CH₄, H₂ 等)。而 SPS 的热分解主要在 280 ~ 410℃,主要是由于低分子量的组分分解逸出造成的;410 ~ 600℃ 失重比较缓慢,是由 Si—Si 的断裂重排和进一步脱氢交联产生小分子的气体而导致失重。

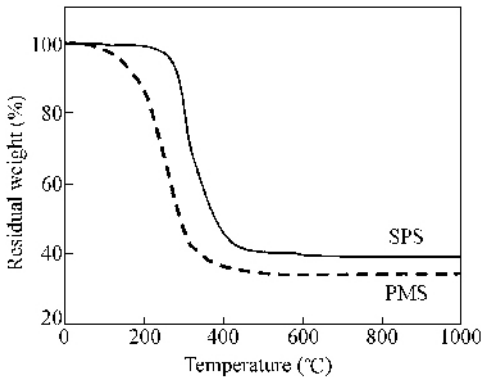


Fig. 6 TGA curves of SPS and PMS

PMS 的陶瓷产率仅为 30%,SPS 的陶瓷产率约为 44%,可用作 SiC 陶瓷先驱体。但是 SPS 在合成的过程中工艺复杂,反应条件要求较高,因此 SPS 用于陶瓷先驱体还存在很多需解决的问题。

2.3 SPS 的导电性能

本文选取 I₂ 为掺杂剂,在真空状态下对 SPS 的聚合物膜进行渗透,可获得聚硅烷的导电复合物 SPS/I₂。

考察掺杂前后 SPS 的半导体性能,表 5 为其电导率(σ)的变化。可见,SPS 经碘掺杂后,其电导率可达 $5.8 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$,在半导体范围内。PMS 由

于分子量低、活性大,氧化掺杂没有改变其导电状态.

Table 5 Conductivities of SPS before and after doping with iodine in comparison to PMS

Film	Doping time (h)	<i>p</i> (kPa)	σ (S/cm)	Appearance
SPS	—	—	$< 1 \times 10^{-12}$	Pale yellow solid
SPS/I ₂	7	2.0	5.8×10^{-6}	Brown solid
PMS	—	—	$< 1 \times 10^{-12}$	Yellow oil-like
PMS/I ₂	7	2.0	$< 1 \times 10^{-12}$	Pale yellow solid

将 SPS 的 THF 溶液在真空状态下成膜,分别将其与 I₂ 渗透掺杂 2、4、6、8 h,所得电导率的变化如图 7.当掺杂时间为 5.5~6.5 h 时,SPS/I₂ 具有较高的电导率,由电导率变化的曲线还可以看出,其电导率的增长较为平缓,达到最大值后,过量的

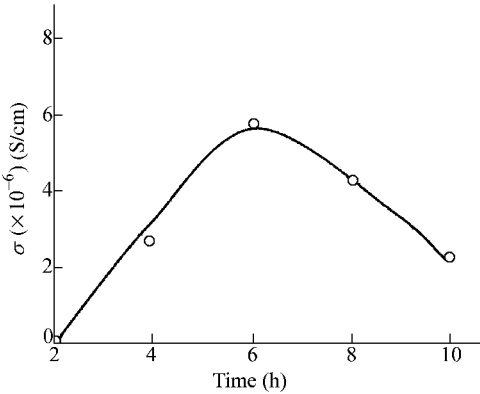


Fig. 7 Influence of doping time on conductivities of SPS/I₂

氧化剂可能造成对于 Si—Si 链的解离,电导率下降.

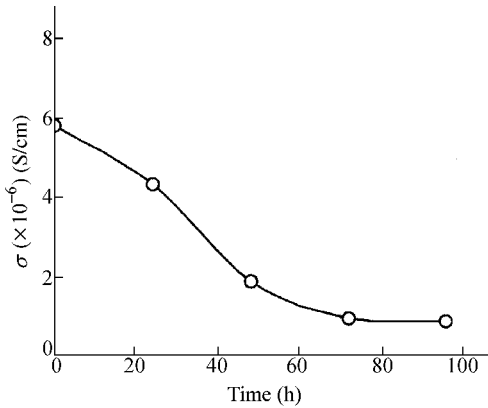


Fig. 8 Changes of conductivities of SPS/I₂ with time duration

图 8 是掺杂聚硅烷 SPS/I₂ 在空气中放置 96 h 电导率的变化.可见,掺杂聚硅烷一遇到空气其电导率就开始下降,且下降速率较快,达到 $9.3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以后,电导率变化趋于平缓,但电导率仍保持在半导体范围. SPS/I₂ 在空气中电导率的变化可能是由于空气中的氧对 SPS/I₂ 复合物的破坏,特别是氧对于 Si—Si 键的破坏. Si—O—Si 的形成促进了脱掺杂作用,致使其电导率迅速降低^[3,13].此外,SPS/I₂ 长时间在空气中放置,I₂ 的挥发导致 SPS 恢复到未掺杂前的状态,这也使其电导率迅速下降.

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),Zhu Bing(朱冰). Chin J Mater Res (材料研究学报),2002,16(4) 337~340

3 Li Guangliang(李光亮). Organosilicon High Polymer Chemistry(有机硅高分子化学). Beijing(北京) Science Press(科学出版社),1999.258~272

4 Watanabe A,Miike H,Tsutsumi Y,Matsuda M. Macromolecules,1993,26 2111~2116

5 Gozzi M F,Yoshida I V. Macromolecule,1995,28 7235~7240

6 Xing Xin(邢欣),Li Xiaodong(李效东),Guo Aiqing(郭爱青),Cao Feng(曹峰),Wang Jun(王军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(5) 705~708

7 Xing Xin(邢欣),Li Xiaodong(李效东),Guo Aiqing(郭爱青),Cao Feng(曹峰),Wang Jun(王军). Journal of Fuctional Polymers(功能高分子学报),2004,17(2) 181~184

8 Feng Kaicai(冯开才),Li Gu(李谷),Fu Ruowen(符若文),Liu Zhenxing(刘振兴). Polymer Physical Experiments(高分子物理实验). Beijing(北京) Chemical Industry Press(化学工业出版社),2004.29~30

9 Chatgililoglu C,Guerrini A,Lucarini M. Organometallics,1998,17 2169~2172

10 Richter R,Roewer G,Böhme U,Busch K,Babonneau F,Martin H P,Müller E. Appl Organomet Chem,1997,11 71~106

11 Kumada M,Tamao K. Adv Organomet Chem,1968,6 19~117

12 Boury B,Bryson N,Soula G. Appl Organomet Chem,1999,13 419~425

13 Kobagashi T,Hatayama K,Suzuki S. Organometallics,1998,17 1646~1649

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRIMETHYLSILYL-SUBSTITUTED POLYSILANE

XING Xin, LI Xiaodong, LIU Lin, FANG Qingling, WANG Jun

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

Abstract A new class of polysilane polymers containing pendant silyl substituents, named trimethylsilyl-substituted polysilane (SPS), was prepared by polymer reaction of polymethylsilane and characterized by means of FT-IR, ^1H -NMR, ^{29}Si CP MAS-NMR, UV and GPC, respectively. This polymer is soluble in common organic solvents, and its molecular weight can be increased by crosslinking reaction. The property of pyrolysis shows that its ceramic yield is 44%, and it is a potential preceramic polymer. The conductivity of SPS can be as high as 10^{-6} S/cm in the range of semi-conductor after being doped with iodine due to the possibly wider σ -delocalized system caused by the silicon substituents.

Key words Trimethylsilyl-substituted polysilane, Polymethylsilane, Polymer reaction, Semiconductive properties