

几种含苯乙炔基的硅-硅链高聚物的研究*

陈剑华 李新华

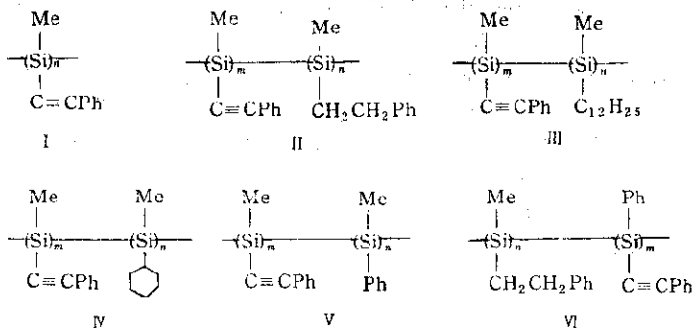
(山东大学化学系, 济南)

摘 要

采用含苯乙炔基的二氯硅烷和另外几种二氯硅烷, 通过在甲苯中钠缩合的方法, 合成了六种含苯乙炔基的聚硅烷。测试了聚合物的红外光谱, 紫外光谱和核磁共振谱, 测定了聚合物本体及掺杂后的电阻率。聚硅烷还可与某些电子受体形成复合物, 形成的复合物在紫外光谱上都有新的吸收峰出现。

关键词 苯乙炔基硅烷、聚硅烷、电荷转移复合物、导电性

早在二十年代, 人们就开始研究聚硅烷, 1924年 Kipping^[1] 合成了第一个硅-硅链聚合物, 即二苯基聚硅烷; 1949年 Burkhard^[2] 合成出了二甲基聚硅烷。然而, 这两种聚合物都是不熔不溶的白色粉末, 无法进行深入研究和应用。到了八十年代, 对聚硅烷的研究有了新的进展^[3-7]。人们发现, 聚硅烷具有许多特殊的性能, 如光敏性, 光导性和导电性等, 这类聚合物可通过高温直接转变成 β -SiC 纤维, 还可用作陶瓷的增强材料。因此, 聚硅烷被认为是一类很有发展前途的新材料。为了改善聚硅烷的各种性能, 采用原料甲基苯乙炔基二氯硅烷, 苯基苯乙炔基二氯硅烷和另外几种二氯硅烷, 通过在甲苯中钠缩合的方法, 合成了六种新型的聚硅烷, 并对它们的结构和性能进行了测试。



实 验 部 分

1. 原料

- (1) 甲基苯乙炔基二氯硅烷按文献[6]方法制备, 沸点为 $89-90^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$ 。
- (2) 苯基苯乙炔基二氯硅烷按文献[6]方法制备, 沸点为 $126^\circ\text{C}/0.2\text{mmHg}$ 。
- (3) β -苯乙基甲基二氯硅烷按文献[7]方法制备, 沸点为 $248-250^\circ\text{C}$ 。

* 本工作接受中国科学院基金资助; 本刊于1986年12月15日收到。

(4) 环己基甲基 二氯硅烷, 十二烷基甲基二氯硅烷参照文献[7]方法制备, 沸点分别为 114—115°C/50mmHg, 156—157°C/3mmHg.

(5) 甲基苯基二氯硅烷, 吉林化工研究院产品, 沸点为 56—58°C/1mmHg.

(6) 甲苯, 加金属钠回流除水, 蒸出后压入钠丝保存.

2. 合成方法

以聚合物 V 为例: 在装有搅拌, 回流冷凝器和滴液漏斗的 250ml 四口瓶中, 加入甲苯 100ml, 金属钠 2.42g (0.105mol), 通 N_2 , 加热至微沸, 激烈搅拌, 把钠块打成很细的钠粒. 从滴液漏斗中滴入 5.38g (0.025mol) 苯乙炔基甲基二氯硅烷和 4.78g (0.025mol) 甲基苯基二氯硅烷与 15ml 甲苯形成的混合物, 15 分钟滴完. 反应液由无色变为棕色, 又逐渐变为棕褐色, 反应 48 小时后, 停止反应. 冷至室温, 滴入 25ml 乙醇与过量的钠反应. 加盐酸中和至中性, 用 250ml 水洗涤两次, 分出有机层, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 蒸去溶剂. 将瓶底聚合物溶于 20ml 四氢呋喃中, 加入 200ml 甲醇与 200ml 异丙醇的混合液, 沉出聚合物, 抽滤, 真空下干燥, 得橙黄色粉末状产品 5.14g, 产率为 77.7%.

3. 聚硅烷复合物的形成

聚硅烷与 TCNQ, 三硝基苋酮形成复合物. 聚硅烷与一定量的电子受体 (TCNQ 或三硝基苋酮) 共溶在 THF 中, 放置过夜, 溶液颜色由无色或淡黄色变为粉红色或橙红色, 颜色的变化表明复合物已在溶液中形成, 可取此溶液做紫外光谱分析.

聚硅烷与 I_2 形成复合物, 将 I_2 和聚硅烷同时放入一真空干燥器中, 其中 I_2 放在一小烧杯中, 聚硅烷粉末很薄的涂在另一烧杯底部. 抽真空, 加热到 40—50°C, 放置 5 小时, 靠 I_2 的升华渗透, 可得到复合物.

4. 分子量的测定

以凝胶渗透色谱测定分子量, 以聚苯乙烯标准样品进行标定, 溶剂为甲苯或 THF.

5. 红外光谱和核磁共振

用 Nicolet 5DX 型红外光谱仪测定红外光谱, 用 FX-90Q 型核磁共振谱仪, D-氯仿作溶剂测定 H^1 核磁共振谱.

6. 紫外光谱

四氢呋喃作溶剂, 在 UV-240 光谱仪上测定.

7. 分子量分级

取聚合物少量, 溶在大量的甲苯中, 配成稀溶液. 用沉淀剂甲醇和异丙醇的混合物, 在 30°C 沉淀分级. 测定了各级分的分子量, 分子量分布, 熔化温度, IR 谱和 H^1 NMR 谱.

8. 导电性的测量

在石英玻璃片上, 镀铝条作电极, 四氢呋喃作溶剂涂膜, 待溶剂挥发完全后, 测定两铝条间聚合物的电阻, 计算得出聚合物的电阻率 ρ , 电阻值用“ZC-39”型直流微电流高阻测量仪测定. 聚硅烷与少量 TCNE 共溶在 THF 中, 涂膜后, 测定掺杂后的电阻率. 与制备复合物同样的方法, 在聚硅烷中掺入 I_1 , 溶剂涂膜后, 测定聚合物掺入 I_2 后的电阻率.

结果与讨论

1. 聚硅烷的产率, 分子量和组成

表 1 聚硅烷的产率,分子量和组成

聚硅烷	产率 (%)	外观	投料比 (m/n)	产物组成比 (m/n)	熔化温度 (°C)	$\bar{M}_n (\times 10^{-3})$	R
I	34.7	土黄色粉末			320 (部分熔化)	38 6.8	0.17
II	27.4	橙黄色粉末	1	0.84	100—145	42 1.8	0.28
III	62.7	棕色粘稠	1	1.36		90 30	0.49
IV	79.5	橙黄色粉末	1	0.50	220—265	4.5	
V	77.7	橙黄色粉末	1		145—155	90 5	0.34
VI	62.5	橙黄色粉末	1	0.53	135—157	2.4	

产物组成比 m/n 由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图计算得到, R 值为 GPC 曲线中高分子量部分峰面积与低分子量部分峰面积之比, GPC 曲线一般为双峰, 如图 1, 高分子量部分为长链聚合物, 低分子量部分应为环体。共聚物 IV 和 VI 分子量比较低, 大部分也应该是环体, 很难得到高分子量的链状聚合物。

本实验条件下, 以 R_2SiCl_2 为原料, 只能得到不溶不熔的固体, 这是因为双键容易被打开, 使聚合物发生交联。实验结果表明, 苯乙炔基甲基二氯硅烷均聚时, 只有少量不溶物生成, 而苯乙炔基甲基二氯硅烷与其它二氯硅烷共聚时, 无不溶物生成。说明在实验过程中会有极少量的 $\text{C}=\text{C}$ 被打开, 导致聚合物交联, 但与 $\text{C}=\text{C}$ 相比要稳定的多。

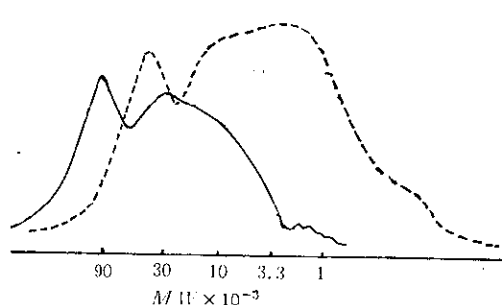


图 1 聚硅烷 GPC 曲线
-----聚硅烷 II ——聚硅烷 III

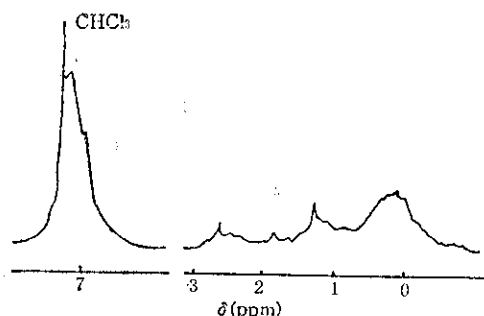
图 2 聚硅烷 II 的 $^1\text{H-NMR}$

表 2 聚合物 II 的分子量分级

级 分	组成 (m/n)	熔化温度 (°C)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
一	3.12	>300	58	1.13
二	1.39	>300	55	1.32
三	1.00	300部分熔化	46	1.13
四	0.87	300熔化	12	1.23
五	0.72	155—170	6.1	1.27
六	0.44	78—80	2.5	1.63

表 3 聚硅烷的红外光谱数据

聚硅烷	I	II	III	IV	V	VI
红	3030(m) C_6H_5-	3030(w) C_6H_5-	3030(w) C_6H_5-	3030(w) C_6H_5-	3030(m) C_6H_5-	3030(m) C_6H_5-
外	2980(s) $\left\{ \begin{array}{l} -CH_3- \\ 2970(m) \end{array} \right\}$	2980(s) $\left\{ \begin{array}{l} -CH_3- \\ 2960(m) \end{array} \right\}$	2980(s) $\left\{ \begin{array}{l} -CH_3- \\ 2960(s) \end{array} \right\}$	2980(vs) $-CH_3-$	2980(m) $-CH_3-$	2980(s) $\left\{ \begin{array}{l} -CH_3- \\ 2960(m) \end{array} \right\}$
光	2150(m) $C \equiv C$	2160(s) $C \equiv C$	2160(w) $C \equiv C$	2160(w) $C \equiv C$	2160(w) $C \equiv C$	2160(w) $C \equiv C$
谱	2100(w) $Si-H$	2100(s) $Si-H$	2100(w) $Si-H$	2100(w) $Si-H$	2100(w) $Si-H$	2100(w) $Si-H$
吸	1450(s) $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5- \\ 1500(m) \\ 1600(m) \end{array} \right\}$	1450(m) $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5- \\ 1500(s) \\ 1600(m) \end{array} \right\}$	1450(s) $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5- \\ 1500(w) \\ 1600(m) \end{array} \right\}$	1450(s) $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5- \\ 1500(w) \\ 1600(w) \end{array} \right\}$	1450(s) $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5- \\ 1500(m) \\ 1600(w) \end{array} \right\}$	1450(m) $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5- \\ 1500(m) \\ 1600(m) \end{array} \right\}$
收	1260(w) CH_3-Si	1230(m) $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-Si \\ 1260(m) \end{array} \right\}$	1280(s) CH_3-Si	1250(s) CH_3-Si	1250(s) $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-Si \\ 1010(s) \end{array} \right\}$	1220(m) $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-Si \\ 1260(m) \end{array} \right\}$
带	840(s) CH_3-	1010(b,s) C_6H_5-	1050(b,s) C_6H_5-	1010(s) $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5- \\ 1100(s) \end{array} \right\}$	1010(s) $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5- \\ 1100(s) \end{array} \right\}$	1010(s) $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5- \\ 1100(sh) \end{array} \right\}$
ν_{max}	760(s) $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-Si, \\ 700(m) \end{array} \right\}$	850(s) $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-Si, \\ 760(vs,b) \end{array} \right\}$	800(b,s) $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-Si \\ 730(m) \end{array} \right\}$	900(s) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cyclohexyl} \\ 840(s) \end{array} \right\}$	900(m) $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-Si \\ 820(sh) \end{array} \right\}$	910(sh) $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-Si \\ 850(sh) \end{array} \right\}$
及	530(w) $Si-Si$	760(vs,b) $\left\{ \begin{array}{l} Si-C \\ 700(s) \end{array} \right\}$	730(m) $\left\{ \begin{array}{l} CH_2 \rightarrow a \\ (n \geq 4) \end{array} \right\}$	760(vs) $\left\{ \begin{array}{l} Si-C \\ 700(m) \end{array} \right\}$	760(vs) $\left\{ \begin{array}{l} Si-C \\ 700(s) \end{array} \right\}$	800(m) $\left\{ \begin{array}{l} CH_2-Si \\ 760(s) \end{array} \right\}$
对		550(w) $Si-Si$	700(s) $Si-C$	530(w) $Si-Si$	460(m) $Si-Si$	700(s) $\left\{ \begin{array}{l} Si-C \\ 520(w) \end{array} \right\}$
应			550(s) $Si-Si$			480(w) $\left\{ \begin{array}{l} Si-Si \end{array} \right\}$
基						
团						

2. 聚合物的分子量分级

参照文献[9], 采用逐步沉淀法做了聚合物 II 的分子量分级, 得到了六个级分。由表 2 可以看出, 各级分的分子量分布还是比较窄的。这说明得到的聚合物确为共聚物。红外光谱图和 ^1H 核磁共振谱图也表明每一级分中都含有两种链节。但是各级分共聚物的组成是不同的, 随着分子量的升高, 共聚物中所含链节 $\text{phC}\equiv\text{CSiMe}$ 的数目逐渐增多, 并且共聚物的熔化温度也升高很多。

3. 聚合物的红外光谱和核磁共振谱

测定结果见表 3 表 4, 红外光谱吸收峰的位置和 ^1H 核磁共振谱图中质子的化学位移都与聚合物的结构相符。由于聚合物的分子量在 10^3 — 10^4 数量级, 核磁共振谱图中各质子峰都变得很宽。

表 4 聚硅烷的 ^1H 核磁共振化学位移

聚硅烷	$\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$ 及对应质子	聚硅烷	$\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$ 及对应质子
I	0—1.22 $\text{Si}-\text{CH}_3$	IV	0.22 $\text{Si}-\text{CH}_3$
	7.22 $\text{ph}-\text{H}$		1.22—1.66  -H
			7.24 $\text{ph}-\text{H}$
II	0.2 $\text{Si}-\text{CH}_3$	V	0.2 $\text{Si}-\text{CH}_3$
	1.22 $\text{phCH}_2\overset{*}{\text{CH}}-\text{H}$		7.22 $\text{ph}-\text{H}$
	2.6 $\text{ph}\overset{*}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$		
	7.18 $\text{ph}-\text{H}$		
III	0.02—0.20 $\text{Si}-\text{CH}_3$	VI	0.05 $\text{Si}-\text{CH}_3$
	0.85—1.21 $-\text{CH}_2-$		1.22 $\text{phCH}_2-\overset{*}{\text{CH}}-\text{H}$
			2.61 $\text{ph}\overset{*}{\text{CH}}-\text{H}$
	7.22 $\text{ph}-\text{H}$		7.12 $\text{ph}-\text{H}$

* 化学位移对应于 C* 所连质子

4. 聚硅烷本体及聚硅烷与电子受体形成的复合物的紫外吸收光谱

从表 5 数据可以看出, 聚硅烷本体在 250nm 和 290nm 两处有强的吸收, 250nm 处为苯基和苯乙炔基的吸收带, 290nm 处为硅-硅键的紫外吸收, 是由 $\text{Si}-\text{Si}$ 键的 $\sigma-d\pi$ 电子跃迁所致。硅上由于连有苯基和苯乙炔基, 与甲基聚硅烷相比, 紫外吸收波长会向红

表 5 聚硅烷本体及复合物的紫外吸收光谱数据

聚硅烷	聚硅烷本体 $\lambda(\text{nm})$	聚硅烷和三硝基苄 酚 $\lambda(\text{nm})$	聚硅烷和 TCNQ $\lambda(\text{nm})$	聚硅烷和 I_2 $\lambda(\text{nm})$
I	285, 250	440	490, 520(sh)	362
II	290, 250	430	490, 520(sh)	365
III	290, 255	440	485	—
IV	290, 250	440	490, 520(sh)	370
V	290, 250	440	490, 515(sh)	365
VI	290, 250	440	485, 520(sh)	370

注 1. 表中所列复合物的吸收峰为形成复合物后出现的新峰;
2. 电子受体本身的吸收峰; 在同样条件下, 以四氢呋喃作溶剂测定; 三硝基苄酚 (333nm, 250nm); TCNQ (425nm, 379nm, 242nm); I_2 (445nm, 300nm, 200—280nm);

移动.

聚硅烷与三硝基苄酚, TCNQ 和 I_2 都能形成电荷转移复合物, 复合物在紫外吸收光谱中表现得十分明显, 都有新的吸收峰出现. 聚合物与三硝基苄酚形成的复合物在 440nm 附近出现新的吸收峰, 聚合物与 TCNQ 形成的复合物在 500nm 附近出现新的吸收峰, 聚合物与 I_2 的复合物在 370nm 附近有新的吸收. 电子受体与聚合物形成复合物后, 电子受体本身在下列波长附近的吸收会消失或减弱. 三硝基苄酚 (333nm) TCNQ (425nm), I_2 (445nm). 实验表明, 如果电子受体与聚合物的比例适当, 这些吸收峰都能消失, 新出现的吸收峰特别强, 这就可以说明, 电子受体会被聚硅烷复合完全.

5. 聚硅烷本体及掺杂后的导电性

由表 6 可以看出, 聚硅烷本身导电性并不好, 但掺入 TCNE 和 I_2 后, 导电性会大大提高, 从电阻率来看, 掺入 TCNE 后, 电阻率会降低 2—5 个数量级, 掺入 I_2 后, 效果更佳, 与本体相比, 电阻率会

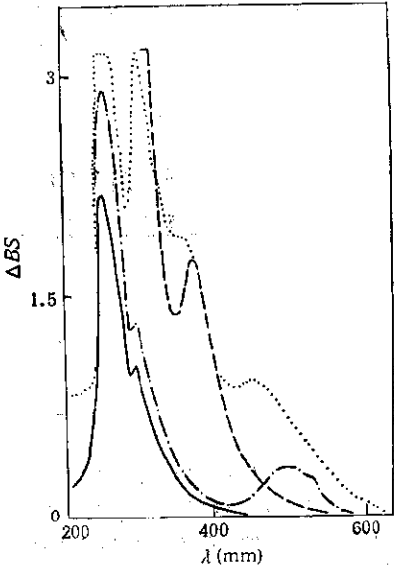


图 3 聚硅烷 V 及其复合物的紫外吸收光谱
——本体 - - - - 本体+TCNQ
- · - · - 本体+ I_2
· · · · · 本体+三硝基苄酚

表 6 聚硅烷本体及掺杂后的电阻率

聚硅烷	本体电阻率 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	掺入 TCNE 后 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	掺入 I_2 后 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$
I	1×10^{13}	4×10^{10}	1.7×10^6
II	1.8×10^{13}	2×10^8	1×10^4
III	1.1×10^{13}	4×10^{11}	—
IV	1×10^{13}	8×10^{10}	7×10^6
V	4.5×10^{12}	3×10^{10}	4×10^7
VI	2×10^{13}	1.7×10^{10}	1.2×10^6

降低 5—9 个数量级,电阻率最低的可达 $10^4 \Omega \text{cm}$ 。目前,普遍认为,硅-硅链聚合物导电的原因是由于硅上具有空的 d 轨道,并且能够形成 $d\pi-d\pi$ 配键,电子容易移动,当其与强电子接受体接触时可成为半导体^[9]。

敬谢 本文承杜作栋先生指导,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Kipping, F. S., *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 2291.
- [2] Burkhard, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 962.
- [3] Wesson, J. P., Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 65.
- [4] Wesson, J. P., Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 959.
- [5] West, R., David, L. D., Djurovich, P. I., Stearley, K. L., Srinivasan, K. S. V., Yu, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 7352.
- [6] 李新华,山东大学化学系研究生毕业论文,1986.
- [7] John, L. S., James, A. W., Garrett, H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 975.
- [8] 张兴华 West, R., 高分子通讯, 1985, 4, 274.
- [9] 高分子实验技术,复旦大学化学系编 P. 51.

STUDIES ON SOME POLYSILANES CONTAINING PHENYLETHYNYLSILYLENE UNITS

CHEN Jianhua, LI Xinhua

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

Six polysilanes which contain the units in the title were synthesized by sodium condensation of phenylethynyldichlorosilane with several other dichlorosilanes in toluene. The structures of these polymers were characterized by IR, UV and NMR spectra. Some complexes can be formed by the reaction of the polysilanes with strong electron acceptors. The new UV absorbance peaks of these complexes were found. The resistivities of the polymer bulks and the complexes were tested.

Key words Phenylethynylsilane, Polysilane, Charge-transfer Complex, Electrical Conductivity