

几种硅-硅链高聚物的合成和性质*

张兴华

West Robert

(中国科学院化学研究所)

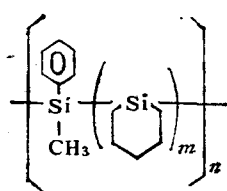
(美国 Wisconsin 大学化学系)

摘 要

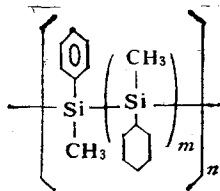
采用具有不同取代基的二氯硅烷,在金属钠作用下共缩合的方法,合成了几种硅-硅链共聚物。这些共聚物分子量高,既能溶于一般的有机溶剂,也可在较低的温度下熔融,模压或浇铸成膜,或抽成纤维。在紫外光辐照下,高聚物的薄膜或纤维发生降解或交联反应。

早在1924和1949年 Kipping^[1]和 Burkhard^[2]分别合成了二苯基硅烷、二甲基硅烷不溶于溶剂的白色粉末状聚合物,但受热在熔化前就分解了。1975年矢岛圣史^[3-6]发现十二甲基环六硅烷在高温先转变成聚硅碳烷,然后形成 β -SiC 纤维。Wesson 等^[7-12]采用在聚二甲基硅烷链中引进侧基的方法,降低高分子链的结晶度,提高硅-硅链高聚物的溶解度,降低熔化温度。近来又发现这类高分子具有特殊的性质^[7,13],如光敏性和光导性,有可能成为一种新型的半导体材料^[12]。

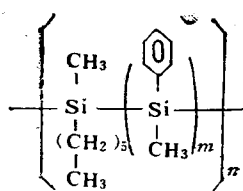
迄今文献报道可加工成型的硅-硅链高分子有甲基苯基硅烷的均聚物^[9]、二甲基硅烷和二苯基硅烷^[11]以及二甲基硅烷和甲基苯基硅烷的共聚物^[12]。前两者分子量不高且合成步骤复杂^[11]。最后一种分子量和熔化温度较高,但产物中含不溶物较多,需过滤除去。本文讨论了如下几种新的硅-硅链高聚物的合成、鉴定和性质:



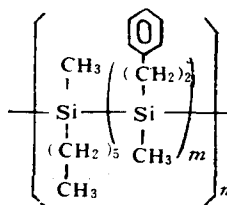
I



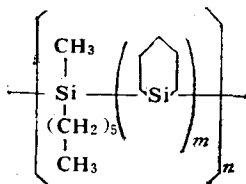
II



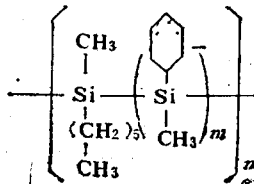
III



IV



V



VI

* 1983年5月26日收到。

其中 $m = 0.6-1.2$, $n = 10-5000$ 。

实 验 部 分

1. 原料

(1) 甲基苯基二氯硅烷、甲基正己基二氯硅烷、甲基环己基二氯硅烷、甲基(β -苯乙基)二氯硅烷均为 PCR Research Chemicals, Inc. 产品。沸点($^{\circ}\text{C}$)分别为 205—206, 204—206, 83/15mmHg, 99/6mmHg, 纯度皆在 99% 以上。

(2) 次戊基二氯硅烷按文献[14]方法制备, 沸点为 169—170 $^{\circ}\text{C}$, 纯度为 99%。

(3) 甲苯、萘烷为化学纯试剂, 使用前在金属钠存在下回流 24 h。

2. 合成步骤

以高聚物 VI 为例。除合成 II 时以萘烷为溶剂外, 其余均同 VI。在通有高纯氮气的 250 ml 三口瓶中装入 76 ml 甲苯和 4.8 g 金属钠。加热回流, 激烈搅拌。从滴液漏斗中加入 9.82 g (0.05 mol) 甲基环己基二氯硅烷和 9.96 g (0.05 mol) 甲基正己基二氯硅烷的混合物。回流 3h 后冷却至室温, 滴入 25 ml 乙醇与过量钠反应, 再以 250 ml 水洗两次, 分出有机层, 在旋转蒸发器中除去溶剂直至恒重(对有沉的 II, 需先过滤)。产物 12.63g, 产率 98.5%。将产物溶于 50 ml 的四氢呋喃中, 在搅拌下逐渐滴加 200 ml 甲醇与 200 ml 异丙醇的混合物。过滤沉淀, 在真空烘箱中干燥, 得粘状弹性高聚物 7.52 g, 产率 59%, 低聚物为 39.5%。

聚合物的分级是将异丙醇缓慢滴加到聚合物在四氢呋喃的稀溶液中, 截取相应的沉淀级分^[13]。由于硅-硅链高聚物对光敏感, 故整个操作均需避光进行。

3. 分子量测定

分子量是以凝胶渗透色谱 (GPC) 测定的, 并以聚苯乙烯标准样品进行标定^[13]。

4. 核磁共振

(1) ^1H 核磁共振谱以 JEOL MN-100 核磁共振仪, 在氘氯仿中测定。(2) ^{13}C 核磁共振谱系用 JEOL FX-60 核磁共振仪, 在氘氯仿中测定。

5. 紫外光谱

在四氢呋喃中以 Cary 118 型光谱仪测定。

6. 红外光谱

使用 Perkin-Elmer 457 型光谱仪, 溴化钾压片法测定, 频率范围 4000—300 cm^{-1} 。

7. 辐照实验

将高聚物薄膜或其在四氢呋喃中的稀溶液, 分别放在 300 或 350 nm 紫外线发生器中, 在空气或氩气保护下辐照 30 分钟。然后观其在溶剂中的溶解情况, 并以 GPC 测定可溶部分的分子量。

结 果 与 讨 论

1. 高聚物的分子量、产率和组成

二氯硅烷在碱土金属作用下可生成长键聚合物或环体, 其反应速度按下列顺序递减: $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2 > \text{PhR}_1\text{SiCl}_2 > \text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$, 其中 R_1 、 R_2 为烷基或环烷基。

二甲基二氯硅烷的反应速度比甲基苯基二氯硅烷慢得多,共缩合时产生较多不溶物^[13]。改用次戊基二氯硅烷,则沉淀少,但共聚物 I 的分子量及产率皆低(表 1)。若以二苯基二氯硅烷与甲基苯基二氯硅烷反应,产物虽无不溶物,但皆为低分子量的环体。甲基环己基二氯硅烷和甲基苯基二氯硅烷一样,在钠-甲苯回流下也可生成可溶高分子量的均聚物^[15]。但二者在同样条件下共缩合时,98%以上的产物为分子量只有 2000 左右的环体。如改为高沸点溶剂苯烷,则得到分子量较高的共聚物 II。共聚物 III 的分子量和产率都高,分级后,得到不同分子量的 m 值差别较大,如分子量是 450×10^3 和 2.9×10^3 时其 m 值分别为 1.485 和 0.579。当甲基正己基二氯硅烷与反应速度相近的二氯硅烷反应时,所生成的共聚物 IV—VI,不仅分子量、产率和高分子量部分比例较高,而且两种结构单元的比例随分子量的变化也不大。此外,在合成高聚物 III—VI 过程中,均无不溶物,操作简便。

表 1 共聚物的产率、分子量和组成

共聚物	产 率 (%)			$\bar{M}_n$	R^b	m
	不溶物	低聚物	高聚物			
I	2.2	59.0	36.0	60 2.6	0.47	0.8719
II	0	—	59.0	80 3.6	0.34	0.6257
III	0	48.4	50.0	400 3.0	1.5	1.159
IV	0	40.5	56.5	990 110 3.1	1.8	1.047
V	0 0	38.9	58.4	330 40 2.5	2.0	0.700
VI	0	39.5	59.0	1000 3.5	2.4	1.146

a. 以 GPC 曲线峰值计算; b. GPC 曲线的双峰或三峰中的高分子量峰的面积与低分子量峰的面积比值。

共聚物 I—VI 的分子量分布皆为双峰或三峰,典型的 GPC 示于图 1。反应 3 小时后分子量分布和产率即达平衡。溶剂用量对分子量和产率均无明显影响,但用量少时,粘度大,不易洗涤。金属钠的用量不足或高于 15% 时,高聚物的分子量和产率都下降,故以 3—5% 较为适宜。

2. 核磁共振

高聚物 I—VI 的 H^1 和 C^{13} 核磁共振化学位移见表 2,与预期的结构相符^[9,13,15]。上述共聚物分级后,通过 H^1 NMR 测得不同分子量级分的 m 值,说明这些高聚物具有两种单元的共聚结构。

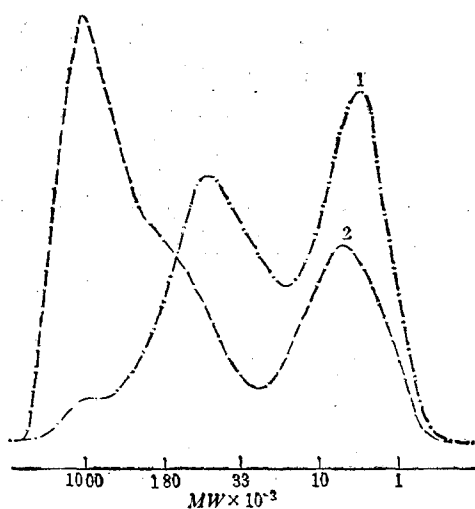


图1 高聚物 IV 和 VI 的 GPC 曲线
1—IV; 2—VI

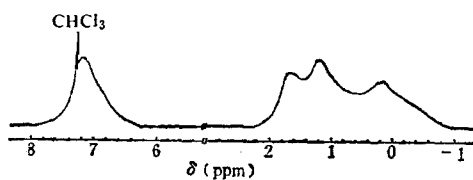


图2 共聚物 II 的 H^1 核磁共振谱

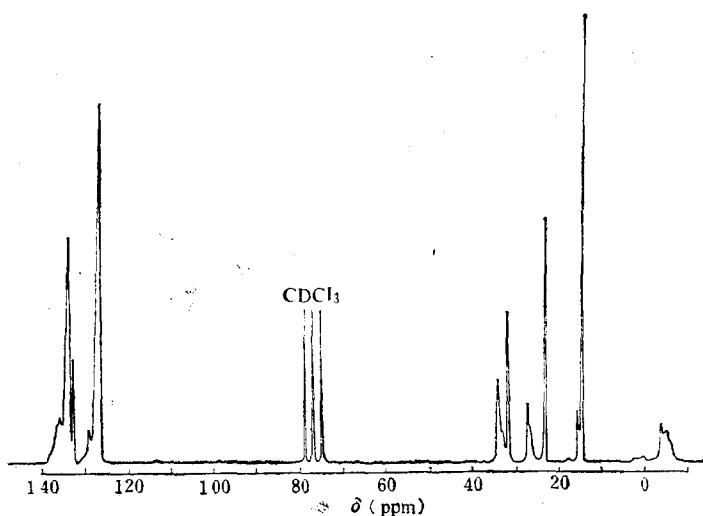


图3 高聚物 III 的 C^{13} 核磁共振谱

表2、图2和3指出,所有共聚物都具有较宽的 H^1 和 C^{13} NMR 共振吸收峰,尤其是苯基和甲基区域都是由三个以上重叠峰组成。其中共聚物 I—III 中的与硅原子直接相连接的苯基,比 IV 中的苯基具有更宽的 H^1 吸收峰,而且甲基的 H^1 及 C^{13} 化学位移移向高磁场,峰亦变宽。说明与硅直接连接的苯基对与其相邻的质子和碳原子具有明显的屏蔽效应。

3. 紫外和红外吸收光谱

表3和图4说明,与单体硅烷不同,高聚物 I—VI 在近紫外都有强的吸收光谱。其中含有与硅原子直接连接的苯基的 I—III, 在 330nm 左右领域内有强的吸收。这种紫外吸收的红色移动和浓色效应,通常解释为由于硅原子具有空着的 d 轨道,电子容易移动,

表 3 共聚物的紫外线吸收带

共聚物	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon \times 10^{-3} \text{ a}$	共聚物	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon \times 10^{-3} \text{ a}$
I	324	4.0	IV	301	3.9
	269	3.5		269	2.4
	227	5.6		238	3.3
II	334	7.8	V	220	5.9
	273	4.0		280	2.8
	227	6.6		231	2.4
III	333	7.4	VI	310	4.3
	275	3.5		237	2.0
	226	5.5			

a. 每个平均 Si 单元。

也与合成时设计的结构相符^[8,10,11,24-26]。

4. 高聚物的性质

高聚物 I—VI 在表 5 中所指出的软化温度范围内可以抽丝, I—III 的分子量较低, 但软化温度高。这可能是由于硅原子上的苯基侧基与 Si—Si 链形成大共轭体系, 具有较大的位阻, 使高分子链不易运动的结果。IV—VI 的分子量较高, 但在较低温度下, 甚至室温, 就可以抽丝或模压成型。特别是正己基侧基赋予共聚物以弹性, 使丝坚韧不易断, 具有优异的加工性能。此外, 成型温度低, 分子量高, 低挥发份少, 不致使纤维产生缺陷, 强度变低^[3-6]。

共聚物 I—VI 都能很好地溶解在苯、甲苯、四氢呋喃、氯仿等普通溶剂中, 具有良好的成膜性能。特别是 IV 和 VI, 分子量高, 粘度大极易成较透明的膜, 且坚固又富有弹性, 可应用在半导体上。

这些聚合物的薄膜或稀溶液, 经波长为 300 或 350nm 的紫外线辐照 30 分钟后, 分子量迅速下降。如果在氩气保护下辐照, 则产生交联^[12,13], 分子量增高, 甚至产生不溶物。其机理可认为是 Si—Si 键在光辐照下裂解成自由基^[27,28], 这种自由基也可以引发烯类化合物聚合。

由于电子可以在 Si—Si 键共轭的 d 轨道上移动, 所以硅-硅链高聚物具有导电性^[12]。可以预期这种导电性将受不同侧基的影响。关于这类高分子正在继续研究之中。

致谢: 本工作是在美国空军科研局 (The US Air Force Office of Scientific Research, Air Force System Command, USAF) 资助 (Grant AF-AFOSR 82-0067) 下, 于 Wisconsin (Madison) 大学化学系完成。

表 4 共聚物的红外线吸收带

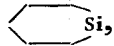
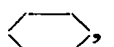
吸收带 (cm ⁻¹)			基 团	吸收带 (cm ⁻¹)			基 团
I	II	III		IV	V	VI	
(3440)	(3440)	(3440)	吸收的 H ₂ O	3440	3440	3440	吸收的 H ₂ O
3070(m)	3072(m)	3070(m)	C ₆ H ₅ —	3065(m)	3047(m)	3032(m)	CH
3050(m)	3057(w)	3030(m)		3032(m)			
2960(sh)		2960(s)	CH ₃ —C—	2960(s)	2980(sh)	2960(sh)	CH ₃ —C—
2920(vs)	2922(vs)	2924(vs)	—CH ₂ —	2925(vs)	2940(vs)	2920(vs)	—CH ₂ —
		2880(s)	CH ₃ —C—		2870(s)		CH ₃ —C—
2854(s)	2857(s)	2860(s)	—CH ₂ —	2860(s)	2850(sh)	2854(s)	—CH ₂ —
1494(w)	1495(w)	1493(m)	C ₆ H ₅ —	1494(s)			C ₆ H ₅ —
1485(w)	1486(w)			1494(s)	1492(m)	1493(m)	CH ₃ —C—
		1470	CH ₃ —C—	1452(s)	1452(s)	1452(s)	—CH ₂ —
1446(m)	1448(m)	1453(m)	—CH ₂ —	1410(w)	1408(m)	1410(w)	
1429(s)	1429(m)	1429(m)	C ₆ H ₅ —Si	1378(w)	1380(w)	1380(w)	CH ₃ —C—
1405(m)	1410(w)	1410(w)	—CH ₂ —		1340(m)		
		1380(w)	CH ₃ —C—	1260(sh)	1260(m)	1263(w)	CH ₃ —Si
1260(m)	1260(sh)	1260(m)	CH ₃ —Si	1246(m)	1245(m)	1250(w)	—CH ₂ —Si
1246(m)	1246(m)	1246(m)	—CH ₂ —Si;	1175(b,w)	1197(sh)	1187(w)	—CH ₂ — _n
1178(m)			—CH—Si		1180(s)	1170(w)	(n≥4)
1094(s)	1098(s)	1098(m)		1100(sh)	1100(s)	1100(m)	C ₆ H ₅ —,
1062(s)	1070(m)	1066(m)	C ₆ H ₅ —Si	1070(m)	1070(s)	1070(m)	 Si,
1022(s)	1028(m)	1029(m)		1030(m)	1030(s)	1030(m)	 ,
980(s)	997(m)	1000(m)		995(m)	985(s)	996(m)	
903(s)	750(vs)	749(s)	—CH ₂ —Si;	900(b,w)	910(s)	910(w)	CH ₃ —C—CH ₂ —,
756(vs)			CH ₃ —Si			890(w)	
				780(sh)	752(b,s)	750(b,s)	—CH ₂ — _n
733(s)	730(vs)	730(sh)	—CH ₂ — _n (n≥4)	750(b,s)			(n≥4)
700(s)	696(s)	695(s)	C ₆ H ₅ —Si	696(s)	696(s)	696(s)	Si—C
670(w)	663(w)	662(m)	Si—C	660(sh)	660(sh)	660(sh)	
630(b,w)	465(m)	540(w)	Si—Si	560(w)	540(b,w)	540(w)	Si—Si
463(m)		463(w)		540(w)	515(b,w)		

表 5 共聚物的形态和软化温度

共聚物	形 态	软化温度(°C)	共聚物	形 态	软化温度(°C)
I	类似松香	90—120	IV	粘 弹 体	30—60
II		125—160	V	粘 弹 体	30—60
III	蜡 状	110—140	VI	粘 弹 体	40—80

参 考 文 献

- [1] Kipping, F. S., *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 2291.
 [2] Burkhard, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 963.
 [3] Yajima, S., Hayashi, J. and Omori, M., *Chem. Lett.*, 1975, 931.

- [4] Yajima, S., Hasegawa, Y., Hayashi, J. and Iimura, M., *J. Mater. Sci.*, 1978, 13, 2569.
[5] Yajima, S., Hayashi, J. and Omori, M., *U. S. Pat.*, 4,052,430, 1977.
[6] Yajima, S., Shishido, T., Omori, M., Kayano, H. and Hamano, M., *U. S. Pat.*, 4,127,411, 1978.
[7] Mazdyasni, K. S., West, R. and David, L. D., *J. Am. Cer. Soc.*, 1978, 61, 504.
[8] Wesson, J. P. and Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 2833.
[9] Trujillo, R. E., *J. Organometal. Chem., C*, 1980, 198, 27.
[10] Wesson, J. P. and Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 959.
[11] Wesson, J. P. and Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 65.
[12] West, R., David, L. D., Djurovich, P. I., Stearley, K. L., Srinivasan, K. S. V. and Yu, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 7352.
[13] West, R., David, L. D., Djurovich, P. I., Yu, H. and Sinclair, R., *J. Am. Cer. Soc.*, in press.
[14] West, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 6012.
[15] Trefonas, P., Djurovich, P. I., Zhang, X. H., West, R. and Miller, R., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, in press.
[16] Gilman, H., Atwell, W. H. and Schwebke, G. L., *Chem. Ind., London*, 1964, 1063.
[17] Gilman, H., Atwell, W. H. and Schwebke, L. G., *J. Organometal. Chem.*, 1964, 2, 369.
[18] Gilman, H. and Chapman, D. R., *J. Organometal. Chem.*, 1966, 5, 392.
[19] Kumada, M. and Tamao, K., *Adv. Organometal. Chem.*, 1968, 6, 80.
[20] Pitt, C. G., Jones, L. L. and Ramsey, B. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 5471.
[21] Gilman, H., Atwell, W. H. and Cartledge, F. K., *Adv. Organometal. Chem.*, 1966, 4, 1.
[22] Mackay, K. M. and Watt, R., *Organometal. Chem. Rev.*, 1969, 4, 137.
[23] Hengge, E., *Fortschr. Chem. Forsch.*, 1974, 51, 1.
[24] Stolberg, U. G. and Fritz, H. P., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1964, 330, 1.
[25] Hengge, E. and Wolfer, D., *J. Organometal. Chem.*, 1974, 66, 413.
[26] Bellamy, L. J., "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" 3rd ed., Chapman and Hall, London, 1975.
[27] Ishikawa, M., Tadahiko, T., and Kumada, M., *J. Organometal. Chem.*, 1972, 42, 333.
[28] Ishikawa, M. and Kumada, M., *Adv. Organometal. Chem.*, 1981, 19, 51.

SYNTHESES AND PROPERTIES OF SOME ORGANOSILANE POLYMERS

ZHANG Xinghua

(Institute of Chemistry Academia Sinica, Beijing)

WEST Robert

(Department of Chemistry University of Wisconsin Madison, WI U. S. A.)

ABSTRACT

Some organosilane polymers with high molecular weights have been synthesized by cocondensation of organosilicon dihalide monomers with sodium metal in toluene. These polymers are readily soluble in common solvents and can be molded, casted into films or drawn into fibers. Upon exposure of the solid polymers to ultraviolet light the polymers tend to produce degradation or crosslinking.