

液体聚硅烷的合成与交联*

张兴华

Robert West

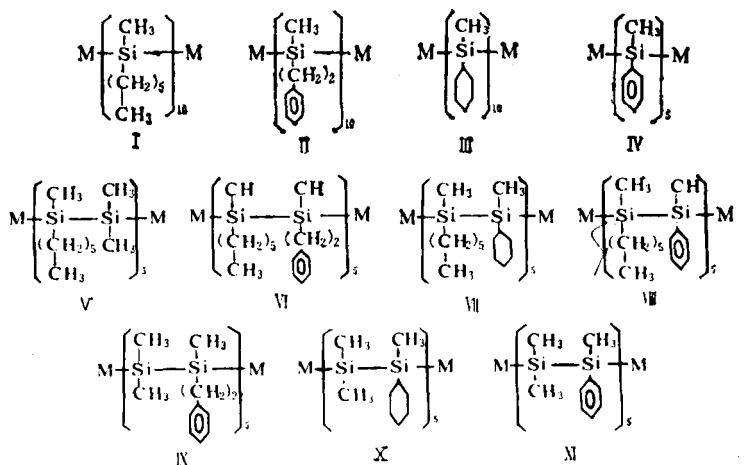
(中国科学院化学研究所) (美国 Wisconsin 大学化学系)

摘 要

采用具有不同有机取代基的二氯硅烷与甲基二苯基氯硅烷为原料,在甲苯中以金属钠共缩合的方法,合成了可流动的聚硅烷。这些聚硅烷可用灌注、浇铸、涂敷等方法制成各种形状,并能在多乙烯基硅烷存在下,以紫外光辐照进行交联。本文还讨论了这些聚硅烷的分子量分布以及红外、紫外、核磁共振等光谱性质。

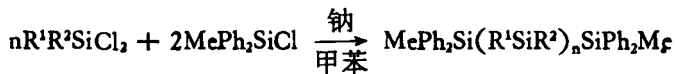
由于硅-硅链高分子具有光敏性及导电性^[1],可以直接转变成 β -SiC 纤维^[2],用做陶瓷的增强剂^[3],还可能成为一种新型的半导体材料^[1],所以近几年来引起人们很大的兴趣^[4-11]。

以前合成的聚硅烷都是经过沉淀过滤后得到的固体(产率 50% 左右),在许多情况下必须以溶剂溶解后方能成型^[2,7-11]。某些硅-硅聚合物可在氧化下交联^[12],但含有氧原子的交联桥限制了它们在某些方面的应用。如果在多乙烯基硅烷存在下,将聚硅烷以紫外光进行辐照时,则可得到具有 Si-C 交联桥的 Si-Si 链高分子^[13]。我们曾研究了可在室温下固化,含有 Si-H 键的聚硅烷,但合成步骤比较复杂^[14]。本文采用二氯硅烷与封端剂



* 1984年6月21日收到。

共缩合的方法:



合成了液体聚硅烷 I—XI (见上页), 其中 $M = MePh_2Si$

该方法合成步骤简单, 勿需过滤沉淀, 产率约为 100%。这些聚硅烷可以流动, 容易加工成型, 且与交联剂-甲基三乙烯基硅烷或四乙烯基硅烷互溶, 在紫外光辐照下基本上完全交联。

实 验 部 分

1. 原料

本实验使用的氯硅烷及多乙烯基硅烷均为 Petrarch Systems Inc. 产品。甲苯为化学纯试剂, 使用前在金属钠存在下回流 24 小时。

2. 合成步骤

在通有高纯氮气的 250ml 三口瓶中装入 80ml 甲苯和 5.24g 金属钠, 加热回流, 激烈搅拌。从滴液漏斗中加入 6.45g (0.05mole) 二甲基二氯硅烷、9.56g (0.05mole) 甲基苯基二氯硅烷和 4.66g (0.02mole) 甲基二苯基氯硅烷的混合物。继续搅拌, 回流, 在氯硅烷完全反应后(以 pH 试纸检测反应产物中的溶液层呈中性), 停止加热, 冷却至室温。滴入 2.5ml 异丙醇与过量的钠反应。再以水(每次 250ml)洗至中性, 分出有机层, 在旋转蒸发器中 (95°C, 10mmHg) 除去溶剂。然后在真空干燥箱中 (110°C, 1mmHg) 干燥 2 小时, 得到粘稠状的液体 12.84g, 产率 99.9%。

由于硅-硅链聚合物对光敏感, 故以上操作均需在避光条件进行。其它聚硅烷的制备皆与此同。

聚硅烷的分级是将异丙醇慢慢滴加到它在甲苯的稀溶液中, 据异丙醇的不同用量, 截取相应的沉淀级份^[2]。

3. 分子量测定

以凝胶渗透色谱(GPC)测定。四根色谱柱分别装有孔径为 10^3 、 10^4 、 10^5 、 10^6 Å 的聚苯乙烯微凝胶填料。流出体积与分子量的标准直线是以二甲基硅烷与甲基苯基硅烷共聚物的样品测制的。这些样品经过分级, 测定分子量, 并以聚苯乙烯的标准样品进行了标定^[2]。此外, 还以核磁共振的方法测定了某些聚合物的分子量(见下), 以资对照。

4. 粘度的测定

聚硅烷的粘度系以 Rheotest 2 型旋转式粘度计于 25°C 测定的本体粘度。

5. 核磁共振 (NMR) 谱

1H NMR 谱图是以 JEOL MH-200 核磁共振仪, 在氘氯仿中测定的。将各质子信号进行积分, 据不同基团质子数目得到聚合物的端基含量, 再以此计算聚合物的分子量。 ^{13}C NMR 谱图系用 JEOL FX-100 核磁共振仪在氘氯仿中测定。

6. 紫外 (UV) 光谱

在四氢呋喃中以 Cary 118 光谱仪测定。结合一级微分曲线确定吸收峰位置。

7. 红外 (IR) 光谱

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

8. 聚硅烷的交联

将 2g 聚硅烷和 0.4g 甲基三乙基硅烷或四乙基硅烷混匀, 倾注在玻璃板上成膜(厚度 1mm 左右)。然后放在紫外线发生器中(波长 254 或 300nm), 辐照 4 小时。取 2g 交联后的薄膜放入脂肪萃取器中, 以四氢呋喃抽提 24 小时(在避光条件下)。将不溶物在真空烘箱中 (100°C , 1mmHg) 干燥 2 小时后, 称重, 计算重量损失百分数。

结果与讨论

1. 聚硅烷的粘度、分子量及组成

表 1 指出, 按本实验方法制备的聚硅烷皆为可流动的液体。以 GPC 测得的分子量与按原料配比计算出来的基本相符。它们的分子量分布较窄, 典型的 GPC 曲线示于图 1, 与以前制得的高分子量固体聚硅烷的分子量分布有很大的差别。

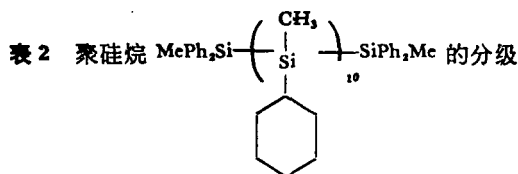
为了进一步鉴定聚硅烷的端基, 将聚合物 III 进行分级, 然后以 ^1H NMR 测定不同级份的端基含量, 计算出分子量。其与 GPC 比较的结果列于表 2。两种方法测得的结果非常相近, 说明聚硅烷是以 MePh_2Si 为端基的。

表 3 和表 4 中关于聚硅烷的 ^1H 与 ^{13}C NMR 化学位移以及 IR 吸收光谱的测定结果, 也与合成时设计的结构相符^[12]。Si—H 基的生成可能是异丙醇与聚合物链端上的钠

表 1 聚硅烷的分子量与粘度

聚 硅 烷		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
分 子 量	计 算 值	1,674	1,874	1,654	994	1,324	1,774	1,664	1,634	1,424	1,314	1,284
	GPC	1,400	1,500	1,430 ^a	950	1,300	1,460	1,380	1,320	1,250	1,230 ^a	1,050
	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1.04	1.04	1.04	1.05	1.09	1.08	1.09	1.10	1.10	1.08	1.12
粘 度 (厘泊)		510	1,200 ^b	1,400 ^b	800 ^b	2,300	4,200	4,500	9,800	12,100	13,500	14,800

a: 在甲苯中测定; b: 与 Vi_4Si 混合后的粘度(聚硅烷与 Vi_4Si 的重量比为 100:20)。



级 份	GPC ^a		^1H -NMR	
	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	R^b	$\bar{M}_n$
1	7,100	1.03	54.93	7,315
2	3,090	1.04	22.56	3,273
3	1,480	1.03	9.916	1,643
4	960	1.02	5.954 ^c	1,040

a: 在甲苯中测定; b: $R = \frac{\text{CH}_3-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_{11}}{2\text{MePh}_2\text{Si}}$; c: 含少量端基 $-\text{Si}-\text{H}$ (^1H NMR 3.40ppm, IR 2080cm^{-1})。

表 3 聚硅烷的 ^1H 和 ^{13}C NMR 化学位移

聚硅烷	^1H , ppm	^{13}C , ppm	基 团	聚硅烷	^1H , ppm	^{13}C , ppm	基 团
I	0.24	-5.18, -4.13	$\text{CH}_3\text{—Si}$	VI	7.06	125.4, 127.6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$
	0.68	-3.34			7.18	128.1, 134.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—(C)}$
	0.87	14.26, 22.74	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Si}$		7.39	137.7, 144.8	
	1.29	26.98, 31.71	$\text{—(CH}_2)_4\text{—}$	VII	0.24	-8.75, -4.95	$\text{CH}_3\text{—Si}$
		32.98, 33.64				-2.53	
	7.23	127.6, 128.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$		0.91	14.32, 22.80	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Si}$
II	7.36	134.6			1.28	26.98, 31.77	3, 4, 5(c)
	0.24	-6.06, -3.36	$\text{CH}_3\text{—Si}$		1.34	32.99, 33.75	$\text{—(CH}_2)_4\text{—}$
	0.75	-2.75			1.72	28.69, 30.94	1, 2, 6(c)
	1.26	18.67	$\text{—CH}_2\text{—Si}$		3.58		H—Si
	2.56	32.32	$\text{—CH}_2\text{—}$		7.24	127.6, 128.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$
	3.64		H—Si	VIII	7.42	134.7, 138.1	
	7.12	125.3, 127.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$		0.24	-5.94, -5.18	$\text{CH}_3\text{—Si}$
	7.22	128.1, 134.6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—(C)}$		0.68	-2.86	
	7.46	137.2, 144.2			0.86	14.26, 22.69	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Si}$
III	0.20	-7.76, -1.71	$\text{CH}_3\text{—Si}$		1.19	26.32, 31.49	$\text{—(CH}_2)_4\text{—}$
	0.72					32.80, 33.64	
	1.18	26.81	3, 4, 5(c)		3.64		H—Si
	1.68	28.63, 30.89	1, 2, 6(c)		7.18	127.5, 128.4	
	3.40		H—Si		7.36	133.1, 134.6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$
	7.20	127.6, 128.6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$	IX	0.35	-3.41, -1.52	$\text{CH}_3\text{—Si}$
IV	7.40	134.8, 138.3			0.68		
	0.28	-6.61, -3.47	$\text{CH}_3\text{—Si}$		1.47	18.72	$\text{—CH}_2\text{—Si}$
	3.68		H—Si		2.60	32.71	$\text{—CH}_2\text{—}$
	7.10	127.5, 129.3			3.80		H—Si
		133.0, 134.9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$		7.17	125.4, 127.6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$
		135.7, 136.2			7.29	128.0, 134.6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—(C)}$
V	0.22	-5.67, -4.40	$\text{CH}_3\text{—Si}$	X	7.46	137.4, 144.5	
	0.61	-3.80, -3.03			0.24	-4.57, -3.52	$\text{CH}_3\text{—Si}$
	0.83	13.99, 22.46	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Si}$		0.58		
	1.26	26.76, 31.38	$\text{—(CH}_2)_4\text{—}$		1.17	26.98	3, 4, 5(c)
		33.42, 33.64			1.66	28.63, 30.89	1, 2, 6(c)
	7.20	127.5, 128.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$		3.57		H—Si
VI	7.37	134.3, 137.2		XI	7.18	127.6, 128.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$
	0.25	-5.06, -3.80	$\text{CH}_3\text{—Si}$		7.38	134.6, 137.4	
	0.70	-2.59			0.24	-5.62, -4.68	$\text{CH}_3\text{—Si}$
	0.88	14.32, 22.80	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Si}$		0.60	-3.69	
	1.28	18.70	$\text{—CH}_2\text{—Si}$		3.62		H—Si
		26.26, 31.71	$\text{—(CH}_2)_4\text{—}$		7.24	127.6, 128.5	
		32.98, 33.70			7.45	129.1, 133.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$
	2.56	32.41	$\text{—CH}_2\text{—}$			134.7, 136.7	
	3.58		H—Si				

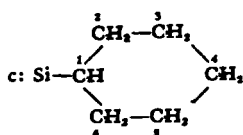
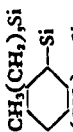


表 4 聚硅烷的红外吸收带 (cm^{-1})

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	基团
3078(m)	3070(m)	3080(m)	3068(m)	3080(m)	3080(m)	3080(m)	3070(m)	3078(m)	3070(w)	3078(s)	C_6H_5-
3060(m)	3037(m)	3037(m)	3044(m)	3060(w)	3026(m)	3060(w)	3050(w)	3038(m)	3050(w)	3060(s)	
									3028(w)	3030(m)	
2970(s)	2960(s)			2980(s)	2960(s)	2969(s)	2960(s)	2960(s)	2960(s)	2960(s)	$\text{CH}_3-(\text{C})$
2925(s)	2925(s)	2925(s)		2920(s)	2920(s)	2940(s)	2920(s)	2930(s)	2920(s)	2920(s)	$-\text{CH}_2-$
2890(s)	2900(s)			2900(s)	2900(s)	2900(sh)	2900(sh)	2900(s)	2890(s)	2903(s)	$\text{CH}_3-(\text{C})$
2858(s)	2860(s)	2857(s)		2858(s)	2858(s)	2860(s)	2857(m)	2860(sh)	2843(s)		$-\text{CH}_2-$
2085(w)	2090(w)	2080(w)	2085(w)	2086(w)	2080(w)	2080(w)	2080(w)	2085(w)	2080(w)	2090(w)	$\text{H}-\text{Si}$
1980(w)	1950(w)	1950(w)	1950(w)	1950(w)	1940(w)	1950(w)	1950(w)	1950(w)	1950(w)	1952(w)	
1878(w)	1875(w)	1880(w)	1880(w)	1877(w)	1875(w)	1880(w)	1880(w)	1880(w)	1878(w)	1880(w)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}$
1813(w)	1800(w)	1815(w)	1814(w)	1815(w)	1810(w)	1810(w)	1812(w)	1815(w)	1812(w)	1816(w)	
	1603(m)				1600(m)			1604(m)		1588(w)	C_6H_5-
	1496(s)		1483(w)	1490(m)	1494(m)			1497(m)		1488(m)	
1470(s)				1470(s)	1468(m)	1465(m)	1467(m)				$\text{CH}_3-(\text{C})$
1459(m)	1453(m)	1449(m)			1450(s)	1450(s)		1456(m)	1446(m)		$-\text{CH}_2-$
1430(m)	1430(m)	1430(m)	1427(s)	1430(s)	1427(s)	1430(s)	1426(s)	1430(m)	1427(m)	1430(s)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}$
1410(m)	1410(w)	1410(w)		1410(m)	1410(m)	1410(w)	1410(w)				$-\text{CH}_2-$
1380(m)				1380(m)	1378(w)	1380(w)	1378(w)				$\text{CH}_3-(\text{C})$
			1245(m)	1250(s)	1245(s)	1250(s)	1245(s)	1410(m)	1405(m)	1410(m)	CH_3-Si
1250(s)	1250(s)	1246(s)		1170(m)	1168(m)	1170(w)	1180(w)	1250(s)	1245(s)	1250(s)	CH_3-Si
1175(m)	1170(w)	1170(w)		1100(s)	1100(s)	1100(s)	1100(s)		1100(s)	1100(s)	$-(\text{CH}_2)_n-$
1100(s)	1105(s)	1100(s)	1097(s)	1100(s)	1100(s)	1100(s)	1100(s)	1105(s)			$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}$
				1000(s)	995(s)	1000(s)	996(s)	1000(s)	994(s)	1000(s)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Si}$
1000(s)	1000(s)	996(s)	996(s)								
				957(m)							$(\text{CH}_3)_2-\text{Si}$
790(s)	785(s)	775(s)	780(s)	840(s)	770(s)	770(s)	780(s)	840(s)	838(s)	840(s)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}$
						740(m)					
696(s)	697(s)	697(s)	692(s)	685(s)	695(s)	702(s)	694(s)	660(s)	700(s)	690(s)	CH_3-Si
614(s)	662(m)	664(m)	662(m)	635(s)	660(m)	665(w)	660(m)	630(m)		660(m)	$\text{Si}-\text{C}$
								565(w)	565(m)		$\text{Si}-\text{C}$
508(w)	509(w)	510(w)		500(w)	507(w)	502(m)	507(s)	508(m)	507(m)	505(m)	
470(w)	470(w)	470(w)	464(w)	465(m)		470(w)	470(m)	470(w)	470(w)	470(m)	$\text{Si}-\text{Si}$
430(w)	430(w)	430(w)		425(w)	430(w)	430(w)	435(m)	435(w)	430(w)	430(w)	

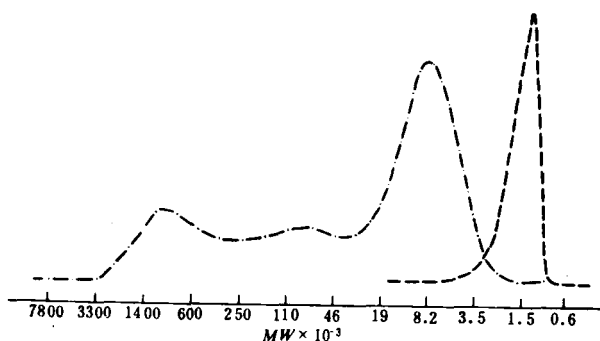
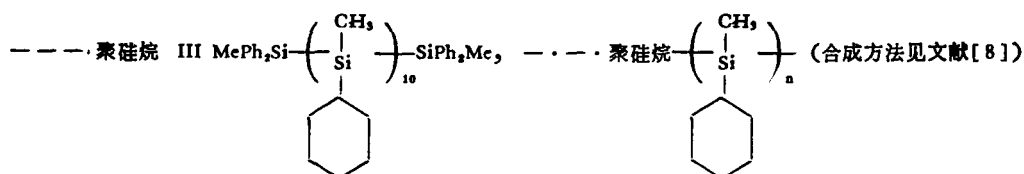


图1 聚硅烷的 GPC 曲线



反应的结果。

2. 聚硅烷的紫外吸收性质

表 5 指出, 聚硅烷 I—XI 在近紫外领域都有较强的吸收峰, 其中含有与硅原子直接相连的苯基的 IV、VIII 和 XI, 在较长的波长区域内有较长的吸收峰。这种紫外吸收的红色移动与浓色效应, 通常被解释为由于硅原子具有空的 d 轨道, 电子容易流动, 所以 Si—Si 键是 $\sigma-\pi$ 发色基团, 而且 Si—Si 键越长, 共轭体系越大, 电子移动所需要的能量越低, 故较长波长的紫外线就可以引起这种移动。如在硅原子上有苯基取代基, 则苯基上的 π 电子增强了 Si—Si 键的共轭效应^[16,17]。聚硅烷 II、VI、IX 中的苯基通过 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 与硅原子相连, 所以它们的 λ_{max} 与含正己基侧基的相近。但是 III 的 λ_{max} 与含有直接和硅原子相连的苯基的近似。此结果与在 Si—Si 高聚物中所得到的相符^[7,8]。

3. 聚硅烷的成型与交联

上述聚硅烷皆为能流动的液体, 可用灌注、浇铸、喷射、涂敷等方法制成各种形状, 而勿需溶剂。

表 5 聚硅烷的紫外线吸收性质

聚 硅 烷	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
$\lambda_{\text{max, nm}}$	306	310	329 ^a	328	296	280	315	326	294	295 ^a	328
δ^b	800	600	300	1,200	2,200	2,600	400	1,600	2,000	2,200	800

a: 在正己烷中测定; b: 平均每个硅单元

这些液体聚硅烷可与交联剂甲基三乙烯基硅烷或四乙烯基硅烷互溶。在紫外光辐照下产生交联。交联后可溶解的部分只有 3% 左右, 以 NMR 及 IR 检测可溶物, 未发现有未反应的交联剂存在。可以认为此种交联反应是由于聚硅烷在紫外光辐射下, Si—Si 键解产生的自由基^[18]与交联剂中的乙烯基加成的结果。这种自由基也可引发多乙烯基硅烷

聚合,例如,将 0.10g 的上述任何一种聚硅烷与 1.0g 的甲基三乙基硅烷或四乙基硅烷混溶,经紫外光辐照后,即得到以 Si—C 链为主的交联高分子。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] West, R., David, L. D., Djurovich, P. I., Yu, H. and Sinclair, R., *Ceram. Bull.*, **1983**, 62(8), 899.
- [3] Mazdyasni, K. S., West, R. and David, L. D., *J. Am. Cer. Soc.*, **1978**, 61, 504.
- [4] Trujillo, R. E., *J. Organometal. Chem.*, **1980**, 198, C27.
- [5] Wesson, J. P. and Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1980**, 18, 959.
- [6] Wesson, J. P. and Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1981**, 19, 65.
- [7] Zhang Xinghua and West, R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 159.
- [8] Zhang Xinghua and West, R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 225.
- [9] Trefonas, P., Djurovich, P. I., Zhang Xinghua, West, R., Miller, R. D. and Hofer, D., *J. Polym. Sci Polym Lett. Ed.*, **1983**, 21, 819.
- [10] Zhang Xinghua and West, R., *Polymer Communications (China)*, Egl. Ed., **1984**, 1, 92.
- [11] Zhang Xinghua and West, R., *Organometallics*, in Press.
- [12] Zhang Xinghua, and West, R., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1985**, 23, 479.
- [13] Zhang Xinghua and West, R., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, Submitted.
- [14] Zhang Xinghua and West, R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Submitted.
- [15] Bellamy, L. J., "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 3rd ed., Chapman and Hall, London, **1975**.
- [16] Gilman, H., Atwell, W. H. and Schwebke, G. L., *Chem. Ind. (London)*, **1964**, 1063.
- [17] Hengge, E., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **1974**, 51, 1.
- [18] Ishikawa, M., Imamura, N., Miyoshi, N. and Kumada, M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1983**, 21, 657.

SYNTHESIS AND CROSSLINKING OF LIQUID POLYSILANE POLYMER

ZHANG Xinghua

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ROBERT West

(Department of Chemistry, University of Wisconsin Madison, WI53706 U. S. A.)

ABSTRACT

Flowable polysilane polymers have been synthesized by sodium coupling of diorgano-dichlorosilanes with diphenylmethylechlorosilane in toluene. These polysilanes can be formed into desired shape by potting, casting or coating and crosslinked by ultraviolet irradiation in the presence of multifunctional vinylsilanes. The molecular weight distributions, infra-red, ultraviolet and nuclear magnetic resonance spectra for the polysilane polymers have been described.