

可溶性二甲基硅二苯基硅共聚物的合成

张志毅 陆逸 谭自烈

(材料科学与应用化学系)

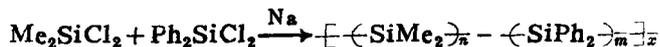
摘要 本文研究了用二甲基二氯硅烷和二苯基二氯硅烷的混合物与金属钠反应, 制取可溶性的二甲基硅二苯基硅共聚物。结果表明: 共聚物产率随两单体配比的接近而增大, 分子量随二苯基二氯硅烷含量的增大而减小; 单体配比相近时, 反应时间基本上不影响共聚物的分子量及组成含量, 但在反应初期共聚物产率随时间而增加; 反应温度对共聚物产率、分子量基本上无影响; 共聚物呈无定型非晶态结构。

关键词 合成, 共聚物, 二甲基硅, 二苯基硅

分类号 O631.6

自West R发现聚硅烷在高温下可直接转化为 β -SiC、聚硅烷在紫外光照射下会发生降解或交联反应、掺杂聚硅烷有很好的导电性以来^[1, 2], 聚硅烷被认为是一种有希望的 β -SiC先驱材料、光敏材料及半导体材料, 从而引起了人们的重视。

大部分均聚聚硅烷是分子量很大的不溶性晶体材料, 使其可加工性受到限制。通过共聚可改变均聚聚硅烷分子的规整结构, 得到无定形的可溶性材料。目前可应用的可溶性聚硅烷多用两种二氯硅烷与金属钠反应的方法得到^[1, 3], 但深入研究较少。本文研究了二甲基二氯硅烷和二苯基二氯硅烷混合物与金属钠的反应。



并对共聚物的组成和结构进行了分析。

1 实验部分

1.1 原料

Me_2SiCl_2 , 星火化工厂生产, 常压精馏, 收集70℃馏分。 Ph_2SiCl_2 , 星火化工厂生产, 4mmHg减压蒸馏, 收集158~160℃馏分。金属钠在使用前需在二甲苯中加热至熔融以脱除氧化膜。

1.2 合成

以 Me_2SiCl_2 与 Ph_2SiCl_2 等摩尔比为例。500毫升三口烧瓶中装入溶剂二甲苯及适量钠, 在高纯氮保护下加热至钠熔融。搅拌回流数分钟后, 滴入等摩尔的 Me_2SiCl_2 、

Ph_2SiCl_2 和二甲苯的混合物，回流反应3小时。冷却至室温后，加入甲醇与过量的钠反应，然后用蒸馏水冲洗两次，收集并过滤有机层，以除去不溶性固体均聚物。对含有可溶性共聚硅烷的滤液减压蒸馏除去二甲苯，得到共聚物的粗产物，再将此粗产物用四氢呋喃重新溶解后，在搅拌下加入甲醇将共聚物重新沉淀，收集沉淀物，真空 100°C 干燥4小时，得可溶性共聚物，产率45%。

1.3 分子量测定

用国产QX-08型气相渗透仪(VPO)，甲苯为溶剂， 50°C 下进行测定。

1.4 红外光谱测定

共聚物样品与溴化钾混合后压片，以日立270-30型红外分光光度计测定。

1.5 DTA测定

用国产CDR-1型差示扫描仪，量程 $\pm 25\mu\text{V}$ ，升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ，走纸300毫米/小时，氮气流速40毫升/分。

1.6 X射线衍射测定

用JF-1型X射线结构分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ 混合物与金属钠的反应

2.1.1 单体比对共聚物的影响

可溶性共聚物产率，分子量与单体配比的关系表明，当两单体配比相近时，共聚物产率最高(见图1)；随混合单体中 Ph_2SiCl_2 含量的增加，共聚物分子量减小(见图2)；同时共聚物的组分曲线呈反S型(见图3)。由于单元分子量 Ph_2Si 比 Me_2Si 高，根据共聚物组分含量与单体配比的关系可知，共聚组分中 Ph_2Si 含量越高，则共聚物的分子量越低，亦即分子链越短。这可能是由于 Ph_2SiCl_2 单体中两个苯基的空间阻碍，使 Ph_2SiCl_2 单体的反应活性低于 Me_2SiCl_2 的缘故。因此，选择适当的单体比对合成所需的共聚物甚为重要。

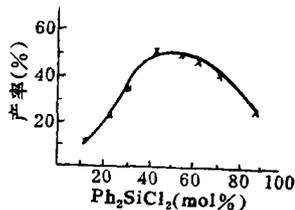


图1 共聚物产率与单体配比的关系

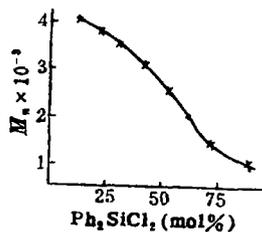


图2 共聚物分子量与单体配比的关系

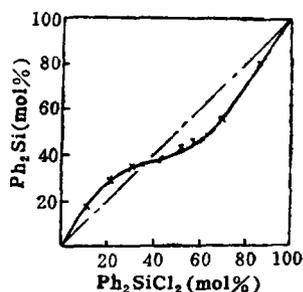


图3 共聚物组分含量与单体配比的关系 (组分含量用IR法测定^[4])

2.1.2 反应时间及温度对共聚物的影响

由图4可见，一定配比下，反应初期共聚物产率随时间的延长而增大；当反应约3小时后，则继续延长时间共聚物产率不再提高。而共聚物的分子量，组分含量则基本上与反应时间无关(见图5)。不同温度下反应的结果表明，在一定范围内，温度对共聚

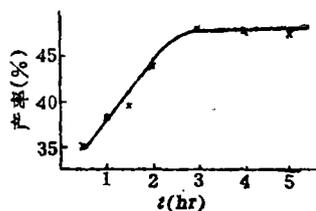


图4 共聚物产率与反应时间的关系
混合单体中 Ph_2SiCl_2 占
50.1% (mol), 120℃

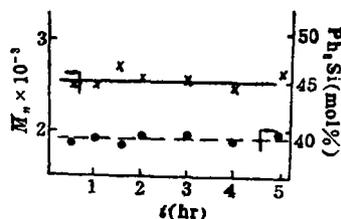


图5 共聚物分子量、组分含量与反应时间的关系
混合单体中 Ph_2SiCl_2 占50.1% (mol),
120℃

物的产率、分子量基本上无影响(见表1)。从以上情况分析,由于金属钠是以微粒状分散,钠原子与单体进行反应生成的活性中心必然是陆续生成的。然而一旦生成便开始链的增长,当长到足够长(分子量达到一定值)后,由于溶剂的溶解性能的影响而沉淀下来。因此,在反应初期,产率逐渐提高,而分子量与组成却相对稳定。当3小时后,系统内的单体逐渐耗尽,产率便不再增大。由此看来,溶剂的溶解特性对可溶性共聚物的分子量有一定影响,而且在不溶性聚合物中亦会有一些较大的分子量的共聚物存在,这些问题有待于进一步研究。

表1 不同温度下共聚物的产率与分子量*

| 温度(℃) | 100 | 110 | 120 | 130 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| 产率(%) | 47.51 | 47.88 | 47.68 | 47.26 |
| 分子量 \bar{M}_n | 2580 | 2490 | 2550 | 25206 |

*混合单体中 Ph_2SiCl_2 占50.1% (mol), 120℃

2.2 可溶性共聚物的结构

由可溶性共聚物与两均聚物(聚二甲基硅烷和聚二苯基硅烷)的混合物的红外光谱(见图6)可见,共聚物与混合物的组成相似,均含 Me_2Si 及 Ph_2Si , 但结构不同,共聚物在 490cm^{-1} , 800cm^{-1} 处有两条混合物所没有的吸收谱带。由 385cm^{-1}

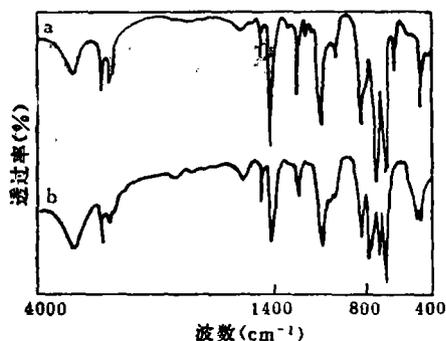


图6 共聚物及均聚物混合物的红外光谱

a: 混合物, 其中聚二苯基硅烷占50% (mol)
b: 共聚物, 其中 Ph_2Si 含量为44.4% (mol)

($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 摇摆振动), 1485cm^{-1} (苯环呼吸振动) 两条谱带红外光谱法计算的共聚物组分含量[4], 与由核磁共振谱计算得到的组分含量值有稳定的差值(见表2), 故可用红外光谱法测定共聚物的组分含量。

表2 IR与NMR测量共聚物组分含量

| 样号 | 1 | 2 | 3 |
|------------------------------------|------|------|------|
| 组分 IR | 30.0 | 44.4 | 64.4 |
| (Ph_2Si mod%) NMR | 36.4 | 51.0 | 70.7 |
| 差值 | 6.4 | 6.6 | 6.3 |

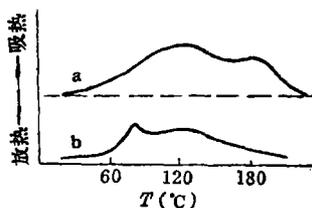


图7 共聚物与混合物的DTA曲线

a: 混合物, 其中聚二苯基硅烷占50.1% (mol)
b: 共聚物, 其中 Ph_2Si 含量为44.4% (mol)

共聚物与混合物的热分析结果（见图7）表明，共聚物与混合物有不同的形态结构，混合物中，两均聚物聚二甲基硅烷与聚二苯基硅烷为晶态结构，而共聚物则基本上为无定形非晶态结构。上述结果在X射线衍射分析的研究中得到证实（见图8）。

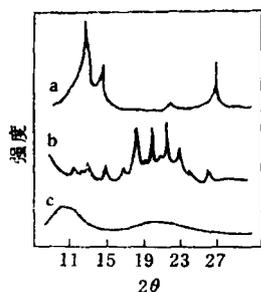


图8 共聚物与均聚物的X射线衍射图
a: 聚二甲基硅烷;
b: 聚二苯基硅烷;
c: 共聚物, 组分 Ph_2Si 含量为44.4%(mol)

参 考 文 献

- [1] West R, David L D, Djurovich P I, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, 62: 899
 [2] West R, David L D, Djurovich P I, Stearley K L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103: 7352
 [3] Zhang Xinghua, West R. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1984, 22: 159
 [4] 张志毅, 陆逸, 谭自烈. 湖北、湖南首届有机高分子讨论会论文集. 湖南: 1986

Synthesis of Soluable Dimethylsilane— Diphenylsilane Copolymer

Zhang Zhiyi Lu Yi Tan Zilie

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

Soluble dimethylsilane-diphenylsilane copolymer has been prepared by the reaction of a mixture of dimethyldichlorosilane and diphenyldichlorosilane with metallic sodium. The results show that the yield of copolymer increases when the ratio of these two monomers approaches unity, the molecular-weight decreases with the increasing of diphenyldichlorosilane content. The molecular-weight and composition of the copolymer are basically unrelated to the reaction time, but the yield increases with time at the beginning. Reaction temperature basically has no influence on the yield and molecular-weight of the copolymer. It also shows that the copolymer is amorphous.

Key words synthesis, copolymer, dimethylsilane, diphenylsilane