

聚硅烷 Wurtz 合成及 β -SiC 纤维制备的机理

董占能, 李春华, 郭玉忠

(昆明理工大学 生物与化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 简要介绍了聚硅烷的特性和用途, 研究了聚硅烷的 Wurtz 合成机理及以聚硅烷为前驱体制备 β -SiC 纤维的机理. 重点讨论了主体溶剂效应对 Wurtz 合成机理的影响, 并用 Wurtz 聚合反应的微观模型对机理进行了合理解释. 同时对聚二甲基硅烷的热解、烧结机理及中间产物的组成和结构进行了分析.

关键词: 聚硅烷; 聚二甲基硅烷; β -SiC; 聚合; 机理

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)02-0123-05

Mechanism of Wurtz - synthesis of Polysilanes and Preparation of β - SiC Fiber

DONG Zhan-neng, LI Chun-hua, GUO Yu-zhong

(Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: The characteristics and use of polysilanes are briefly recommended. The mechanism of Wurtz - synthesis of polysilanes and preparation of β - SiC Fiber with polysilanes as precursor is studied. The influence of bulk solvent effect on the mechanism of wurtz - synthesis is mainly discussed, which is explained rationally by the micro model of wurtz - polymerization, and the mechanism of pyrogenation and agglomeration of polydimethylsilane, and the composition and the structure of intermediates are analyzed.

Key words: polysilane; polydimethylsilane; β - SiC; polymerization; mechanism

0 引言

大多数聚合物是主链完全由碳原子或主要由碳原子组成的化合物, 这类物质到目前为止研究得比较多且深入, 但随着科学技术的发展和人民生活要求的提高, 这类材料已远远不能满足人们的需要. 聚硅烷作为一类新型的聚合物应运而生, 其主链完全是由硅原子通过 σ 键连接而成, 由于 Si - Si 键 σ 电子沿链广泛离域, 由此赋予它特殊的光学^[1]、电学性质, 使得其具有重要的应用价值. 聚硅烷不仅可以作 SiC 陶瓷纤维及其复合材料的前驱体, 而且在发光、光导、光敏、亚 μm 光刻及非线性光学材料等领域也具有独特的应用价值^[2]. 虽然早在 20 世纪 20 年代, 人们便已制备出了含取代基的聚硅烷, 但因产物的结晶性高、不溶不熔, 且当时的测试手段有限, 所以, 对它们的特性难以表征, 以后漫长的 50 余年中聚硅烷并未引起人们的重视, 直到 20 世纪 70 年代末, 当第一种可溶于有机溶剂、大分子量的聚硅烷被合成出来后, 聚硅烷的合成及其应用成为聚合物研究的又一热点^[3-7], 并且对这些特性和性质的认识逐步得到了深入和发展, 以聚硅烷为原料制备 β -SiC 纤维也成为重要的工艺路线^[8,9]. 为了掌握聚硅烷合成及 β -SiC 纤维制备规律, 对其机理进行研究是很有必要的.

1 聚硅烷 Wurtz 合成机理

聚合反应通常要经历链引发、链传递、链终止三个阶段, 链之所以增长主要归功于活性中间体的存在.

收稿日期: 2002-09-16.

第一作者简介: 董占能(1963.12~), 男, 博士, 副教授; 主要研究方向: 精细化工.

活性中间体主要有四类:自由基、负离子、正离子、络合金属衍生物.由于活性中心的不同,聚合反应机理也不同.二取代基二氯硅烷的 Wurtz 还原型聚合,属于阴离子聚合机理^[10].Wurtz 法以金属钠作引发剂,因为金属钠原子最外层只有一个价电子,容易将电子转移给硅烷单体,形成活性中间体,即硅负离子 $[\sim R_1R_2Si^-Na^+]$,形成的硅负离子进攻另一单体分子,由此产生聚合的链增长.反应机理表示如下:



终止:体系中的反离子或者与一些杂质分子反应导致链的终止,不再增长.

含氯硅烷单体在金属钠引发下进行的 Wurtz 聚合反应属于多相反应,其反应过程可以简化为如图 1 的微观模型:图 1 中 D_p 为聚合物在高粘度介质中向钠表面扩散的扩散系数, D_s 为单体通过主体溶剂向钠表面扩散的扩散系数,大量资料表明 Wurtz 还原反应是扩散控制的, D_p 比 D_s 小得多,较低的 D_p 说明了在钠表面有反应活性的硅烷自由基体的浓度低,因此大多数的聚合物是在覆盖有聚合物的钠表面上生成的.图 1 的左边描述的是所谓“良”溶剂(如甲苯)中,钠表面被聚合物覆盖较少,二氯硅烷聚合成高分子量的聚合物的产率很低,此时单体和聚合物的溶解度参数差 $|\delta_s - \delta_p|$ 小.而图 1 的右边描述的是在相溶性较差的所谓“差”溶剂(如二甘醇二甲醚)中,钠表面被聚合物最大限度的覆盖,但

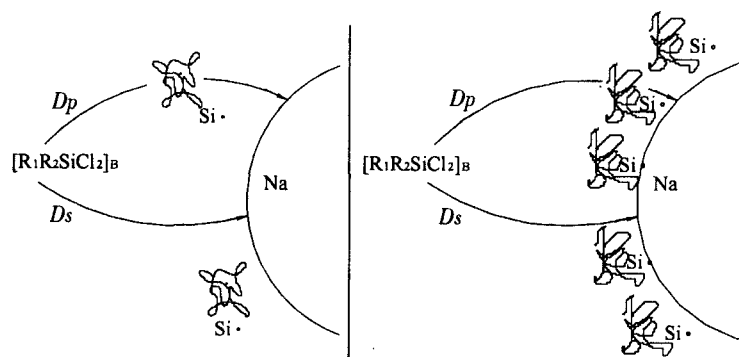


图 1 Wurtz 聚合反应微观模型

又不致于引起聚合物的沉淀析出,此时生成的聚合物链由于溶剂的溶解性差不得不沉积在钠表面上,呈收缩状,单体和聚合物的溶解度参数差 $|\delta_s - \delta_p|$ 大.这一模型预示了溶剂和聚硅烷之间会存在一个最佳溶解度参数差,而且只要知道几类有代表的聚硅烷与溶剂的最佳差值,即可用来计算溶剂的最佳混合组成,此法成为计算聚合溶剂的一般方法.

由以上模型可知,在 Wurtz 聚合反应中,溶剂效应起了很大作用,正因为如此,在体系中加入适量二甘醇二甲醚即可大大提高产率和高分子量的比例^[11].这是由主体溶剂效应(bulk solvent effect)所引起.由此可知,整个聚合反应在钠表面进行,其反应速度决定于钠表面单体的有效浓度,当以甲苯等作为溶剂时,钠表面生成的聚合物因为溶解而使链段能充分伸展,单体很容易达到钠表面,于是发生大量引发反应,使二聚物占优势.当溶解度小时,钠表面生成的聚合物将收缩成团,覆盖住钠表面,使单体需经扩散方可达到钠表面,这将有损于聚合物链的增长.当溶剂溶解性很差时,聚合链收缩并会发生沉淀,因而获得的聚合物分子量将受影响.因此,通过实验发现,只有在溶剂与聚合物的溶解度参数相差($\Delta\delta$)一定时才可提高产率及高分子量产物的比例^[12].添加一定量的二甘醇二甲醚来提高产率及调节高分子量产物的比例正是基于上述原因.

实验发现,聚硅烷产物中有少量低聚物及环状衍生物,这说明 Wurtz 还原反应除主要是阴离子聚合机理外,可能还有其他反应机理与之相互竞争,也就是说活性中间体除硅负离子外,还可能有少量亚硅基自由基、甲基自由基等.这些自由基是在光、热、化学氧化等条件下产生的,因此,实验时需避光,通高纯氮气保护下进行,以减少副反应的发生.

2 β -SiC 纤维制备机理

以聚二甲基硅烷为前驱体制备 β -SiC 纤维分两阶段进行,第一阶段是将二甲基硅烷热解制备聚碳硅烷;第二阶段是将聚碳硅烷成型、高温烧制结 β -SiC 纤维^[13].通过实验及结合相关理论,现对聚二甲基硅烷热解、聚碳硅烷烧制可能的反应机理进行分析.

2.1 聚二甲基硅烷的热解、烧结机理

聚二甲基硅烷是通过 Si-Si 键连接而成的线性聚合物, 由于 Si-Si 键键能较 Si-C, C-H 低, 聚二甲基硅烷受热时易发生热分解. 在热分解实验中, 这些低分子物或成气体溢出, 或成液体被收集. 此外, 一部分固体产物残留下来, 经红外光谱分析表明为聚碳硅烷 (PCS). 溶解实验表明它们分为可溶与不溶部分. 热解产物组成如下式所示:



不同类型的热解物的出现, 说明了 PDMS 热分解过程的复杂性, 在热解实验中, 部分中间产物由于较长的热经历而转变为聚碳硅烷, 进一步加热时液态产物也会变聚碳硅烷. 显然在热解过程中, 存在由聚合物 (PDMS) 分解成低分子再转变为聚合物 (PCS) 的过程, 而对中间产物低分子气体或液体分解物的结构的研究有助于认识 PDMS 的热解过程.

2.1.1 气体与液体产物的组成与结构

收集这些热解过程中溢出气体进行红外光谱、气相色谱分析, 结果表明逸出气体为 H_2 , CH_4 与硅烷化合物的混合物. 这些硅烷化合物经鉴定为二甲基硅烷 Me_2SiH_2 与三甲基硅烷 Me_3SiH . 液态分解物的结构与组成更为复杂. 其红外光谱可以观察到的吸收峰有: $2960, 2900 \text{ cm}^{-1}$ (C-H) 和 1400 cm^{-1} (CH_3), 2100 cm^{-1} (Si-H), 1250 及 $600 \sim 920 \text{ cm}^{-1}$ (Si- CH_3), 1020 与 1355 cm^{-1} (Si-CH-Si)^[4,5]. 说明 Si-Si 键 ($470, 425 \text{ cm}^{-1}$) 的断裂已导致 Si-H, Si- CH_2 -Si 新键的形成. 这种液体产物有宽的沸点范围 ($80 \sim 290^\circ\text{C}$), 可以看出液体产物至少是多种不同化合物的混合物. 基于与标准化合物的质谱对照及分子离子峰的推定, 可鉴定出十余种化合物的结构. 主要化合物的结构如图 2 所示:

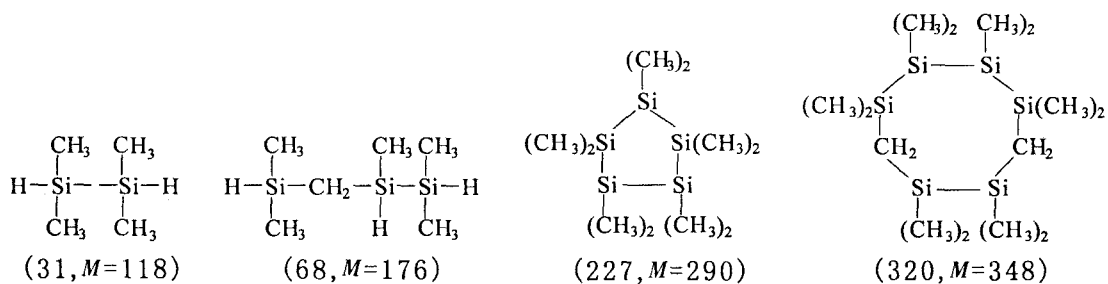
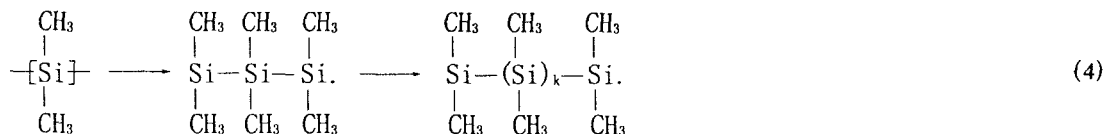


图 2 聚二甲基硅烷热解主要产物的结构

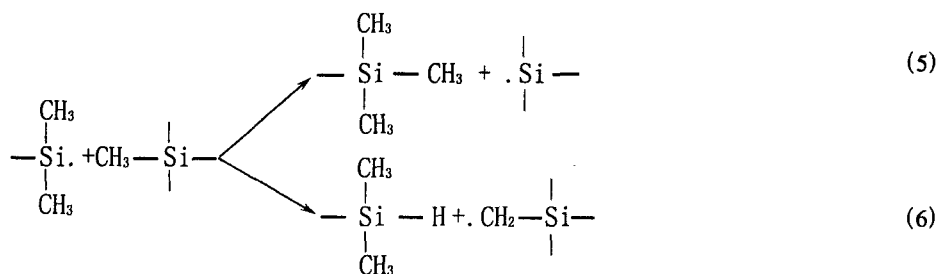
可以看出, 液体产物是线形和环状硅烷低聚体的混合物. 其中分子量较少者一般为线形结构, 分子量较大者一般为环状结构. 分子链上尽管有部分 Si- CH_2 -Si 键形成, 但 Si-Si 键仍然占优势. 此外, 部分氧被引入液态产物中形成硅氧烷如六甲基环三硅氧烷和八甲基环四硅氧烷, 或者插入 Si-Si 键中形成 Si-O 链节.

2.1.2 聚二甲基硅烷热分解机理

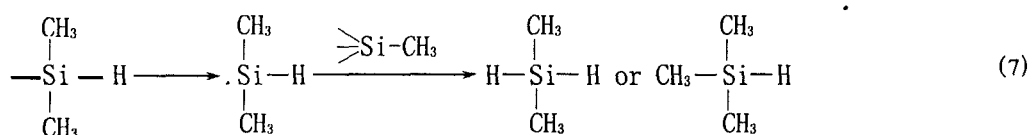
以 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 作为主要结构单元的硅烷化合物的形成说明在 PDMS 中的 Si-Si 键而不是以 Si-C 或 C-H 键的断裂是一个主要步骤, 而大量低分子 ($M = 60 \sim 400$) 硅烷化合物的生成表明这种断裂进行得这样剧烈以至 PDMS 中的 Si-Si 长链将不在保留. 这一断裂将导致双自由基的生成:



在硅自由基的进攻下, Si- CH_3 或 C-H 键的断裂亦将发生. 含 Si-H 与三甲基硅的硅烷的生成可归因于这类分解:

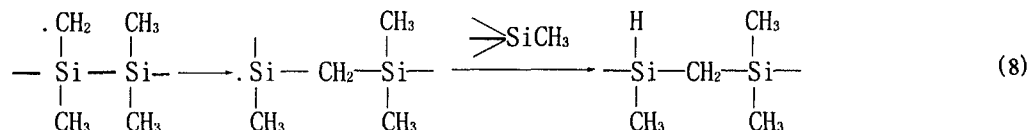


通过反应(4)(5)(6),则线形硅烷化合物得以生成.当线形硅烷在分子两端发生进一步断链时则易形成气体分解物:



在反应(4)中受所产生的双自由基之间或其自身的再结合反应便产生了环状化合物.

此外,反应(6)所产生得自由基的重排也将发生,导致硅烷低聚体中 Si - C - Si 结构的形成:



这一反应伴随着相应分子链的伸长或环的扩大,一些异构体因此而产生.

从以上讨论可知,聚二甲基硅烷(PDMS)的热分解是一个复杂的过程,不仅存在分解,重排过程,而且还发生基团迁移及环化反应,并且由此导致如上述结构的气体与液体分解物的产生.在进一步的热分解中,Si - Si 键的进一步分解重排,分子间脱氢、脱甲烷的缩聚,自由基的再结合等反应都将发生,导致具有较高分子量与较完全的 Si - C - Si 骨架的聚碳硅烷的生成,在热解实验中可溶与不溶聚碳硅烷生成即是这类反应的结果.从中间产物的组成与结构出发,可以推知聚碳硅烷是线形结构与多环结构化合物的混合物.聚碳硅烷高温烧结,脱氢和甲烷,碳与硅原子间相互交联,形成 SiC 网状结构.

3 结 语

聚硅烷是一类正在开发的新型聚合物材料,被誉为 21 世纪的材料,以聚硅烷为前驱体制备 β - SiC 纤维以及 β - SiC 增强复合材料也逐渐引起人们的重视,新材料的发明和应用往往成为人类社会发展的里程碑,对聚硅烷合成进行理论和应用研究是很有意义的.

参考文献:

- [1] 王旭东,徐伟箭.聚硅烷的合成及其光学性能研究应用进展[J].化工新型材料,1999(7):8.
- [2] 曹晴,陆云,薛奇.聚硅烷的研究进展[J].高分子通报,1997,(1):41.
- [3] Wesson J P, Williams T C. Organosilane Polymers I . Poly(dimethylsilylene)[J]. Polym Sci, Polym Chem Ed, 1979, 17: 2833 ~ 2843.
- [4] Wesson J P, Williams T C. Organosilane Polymers II . Poly(ethylmethyl - co - Dimethylsilylene) and Poly(methylpropyl - co - Dimethylsilylene)[J]. Polym Sci, Polym Chem Ed, 1980, 18: 959 ~ 965.
- [5] Wesson J P, Williams T C. Organosilane Polymers III [J]. Block Copolymers, Polym Sci, Polym Chem Ed, 1981, 19: 65 ~ 72.

(下转第 131 页)

激增,人类毫无限制地追求物质财富的增长,会使社会经济系统的运行能力超出了生态环境系统的允许限度即环境承载力,从而出现自然资源减少,环境污染破坏加剧、直接威胁人类生存与发展的后果。而高原山区公路建设与生态环境的可持续发展的问題是一个庞大的系统工程,但仅仅是生态环境系统与社会经济系统协调发展的子系统之一,在考虑目前的经济效益和社会效益的同时必须考虑到子孙后代的可持续发展问题。然而无可非议,高原山区高速公路的建设,给沿线的人民的生产生活带来方便及社会效益的同时,又对沿线环境产生一定的影响是不可避免的,问题的关键是将影响降到最小。坚持“环保优先”的理念,真正做到公路规划、设计、建设、监理、施工、运营时与其配套的环保工程并列同步。这样就能真正做到在公路大发展的同时,环境资源的合理开发利用与社会经济的可持续发展,实现“双赢”。

参考文献:

- [1] 公路建设项目影响评价规范(编号 JTJ005-96)[S]. 中华人民共和国交通部发,1997.1.1.
- [2] 公路环境保护设计规范(编号 JTJ/T006-98)[S]. 中华人民共和国交通部发,2001.5.
- [3] 陈跃,宋明.穿越横断山脉的第一条高速公路建成通车[J],云南交通科技,2002,(10):15.
- [4] 宋明.高度重视大保高速公路建设的环境保护与水土保持[J].云南交通科技,2002,(10)15~27.

(上接第 126 页)

- [6] Robert West, et al. Phenylmethylsilylenes [J]. Formable Silane Copolymers with Potential Semiconducting Properties, Am Chem Soc, 1981, 103:7352~7354.
- [7] Trefonas P, West R, Miller R D. Organosilane High Polymers [J]. Synthesis of Formable Homopolymers, Electronic Spectra and Photodegradation, Polym Sci, Polym Lett Ed, 1983, 21:819~829.
- [8] Robert West. The Polysilene High Polymers [J]. Organometallic Chemistry, 1986, 300:327~346.
- [9] Donald R, Ulrich. Propects of Sol-Gel Processes [J]. Non-Crystalline Solids, 1988, 100:174~193.
- [10] 陈德本,李高全,傅鹤鉴,谭健.聚硅烷共聚物的合成及表征的研究[J].四川大学学报(自然科学版),1997,(5):673.
- [11] Robert West. The Polysilane High Polymers [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1986, (300):327~346.
- [12] Zeigler J M, Harrah L A, Johnson A W. Synthesis, Photophysics, and Photochemistry of Organo and Silyl-substituted Polysilane Resist Materials [J]. Polym Prepr, 1987, 28:424.
- [13] 龙剑锋.用有机硅聚合物制造陶瓷材料[J].有机硅材料及应用,1999,(6):23.