

聚硅烷高分子化学的发展及应用

吉法祥 叶明泉 陈明华

(华东工学院化工学院, 南京, 210014)

提要 本文介绍了聚硅烷高分子的合成方法、紫外吸收、光敏性、导电性等一系列特殊性质, 聚硅烷高分子的化学反应以及聚硅烷材料的应用。

关键词 聚硅烷、聚硅烷高分子、功能材料、金属有机高分子

1920 年 Kipping^[1]首先用 Ph_2SiCl_2 在 Na 作用下缩合制得第一个聚硅烷衍生物, 这种高结晶性材料由于不溶不熔且难于加工, 因此没有引起学术界的兴趣。1949 年 Burkhard^[2]描述了最简单的聚二烷基硅烷的制备方法, 并以类似方法合成出 $(\text{Me}_2\text{Si})_n$, 这种材料也遇到同样问题, 也是一种在有机溶剂中难溶的白色粉末, 加热至 250°C 发生分解而不熔融, 因而缺乏加工性。在以后的 30 年中, 很少有关于这一领域研究的报道, 直到 1975 年 Yajima^[3]等人用聚二甲基硅烷热解制得 β -SiC 纤维, 以此为转机, 聚硅烷高聚物的研究得到广泛重视。1980 年以后, Wesson & Williams^[4,39]、West R.^[5,6]、Trujillo^[7]等人都致力于成膜加工性好、分子量高的可溶高聚物的研究, 并取得突破性进展。这些研究认为高分子量聚硅烷并不全是不溶和难于加工的材料, 因此激发了对聚硅烷材料合成及特性研究的巨大兴趣, 并掀起了以聚硅高分子材料应用开发为中心的新的研究高潮。

我国在这方面的研究起步较晚, 中科院化学所张兴华、山东大学杜作栋等人也合成出一系列聚硅高分子并进行了性能研究^[8~16]。目前, 这方面的研究方兴未艾。

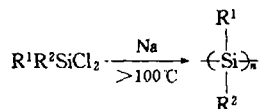
本文就聚硅高分子的合成、性质及应用作一综合介绍。

1 聚硅烷的合成

1.1 二氯硅烷的 Wurtz 偶合聚合法

这一方法是在惰性芳烃(或高沸点烷烃)溶剂中, 二氯硅烷在金属 Na 作用下发生缩聚反应制得聚硅烷。

1.1.1 均聚体的制备^[17]



R^1 为 Me, R^2 为 n -Pr, n -Bu, n -Hex(环己烷), i -Pr, n -doceyl, c -Hex, PhC_2H_4 , Ph, p -Tol, p -(t -Bu) C_6H_4 , (2, 4, 5-Me₃) C_6H_2 , p -MeOC₆H₄, (3-OH) C_6H_4 , MeCHCH₂, p -biph, β -naph, ...

$\text{R}^1=\text{R}^2$ 为 n -Pr, n -Bu, n -pent, n -Hex, n -Hept, n -octyl, n -dodecyl...

这一反应的缺点是: 由于反应条件比较剧烈(在熔融钠分散的溶液中), 因此所带取代基类型受到限制。取代基的空间位阻对聚合反应



吉法祥 现任南京华东工学院副教授。主要从事的研究领域有: 功能高分子合成及应用、金属有机高分子、高分子界面工程。著作有高分子界面化学与物理、金属有机高分子化学等。

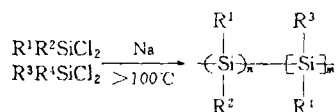
1986~1988 年作为赴日高级访问学者与筑波大学合作从事功能材料及界面化学的合作研究。

有影响,位阻大使反应产率低,分子量分布也较宽。

某些杂原子取代基能经受剧烈的聚合反应条件,通常以取代基形式引入芳环,如(*p*-Me₂NC₆H₄SiMe)_n、(*m/p*-ROC₆H₄SiMe)_n^[18-20]等的合成。含取代烯基单体如:(CH₂=CH)MeSiCl₂、(CH₂=CH-CH₂)MeSiCl₂聚合反应仅得少量(<2%)可溶性聚合物及大量不溶性聚合物,这是由于在反应条件下发生了交联。在较低反应温度下,交联可得到一定程度的抑制。[2-(3-环己烯基)甲基]甲基二氯硅烷在正常聚合条件下,可制得可溶性聚合物^[21],聚合物中不饱和键用自由基引发剂可使之发生交联,HX也可加成到双键上而不引起聚合物的降解。

环状二氯硅烷也可用于 Wurtz 缩合,环张力促进 Si-C 键裂解^[22]。

1.1.2 共聚体的制备^[17]



R¹=R²=R³ 为 Me,

R¹ 为 *n*-Hex, *c*-Hex, TMS, Ph, *a*-naphthyl, *p*-tolyl, C₂H₅Ph...

R¹ 为 Me, R² 为 Ph, R³ 为 Me, R⁴ 为 *n*-Pr, *i*-Pr, *c*-Hex...

R¹=R² 为 Ph, R³ 为 Me, R⁴ 为 C₂H₅Ph, *c*-Hex, *n*-Hex

.....

共聚物的物理、机械、电学性能可随各组份单元的性质而变化。如(SiMe₂)_n、(Ph₂Si)_n都是不溶不熔难加工的高结晶性材料,但其共聚物可溶且赋予一些其他性能,因此各均聚体的许多优良特性(如热、氧化稳定性、高 *T_g* 等)可转移到其共聚物上而不影响聚合物的溶解性。

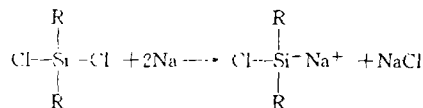
一些二氯硅烷单体均聚不能生成高分子或者仅得到低分子量产物而影响其应用,但这些单体共聚时各自取代基赋予共聚物特殊的电学、物理学性能。如二环己基二氯硅烷均聚仅得到低分子量产物,但与其它单体共聚可得到各种高分子量可溶共聚物。甲基(*α*-萘基)二氯硅

烷^[23,24]、二茂铁基甲基二氯硅烷^[25]、叔丁基甲基二氯硅烷^[26]等类单体均聚产物分子量均不高,它们都易共聚,共聚物分子量较高。

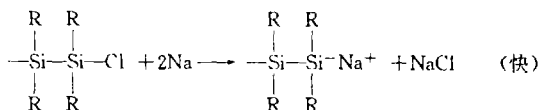
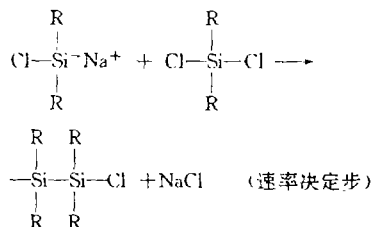
1.1.3 反应机理 聚合机理可能不止一种,根据对这类反应观察到的溶剂效应^[27,28]及环状产物的高产率,Matyjaszewski^[29]认为这是一阴离子聚合反应,按链增长机理进行,即慢引发,快增长,然后终止。

Gauthier S. & Worsfold D. J.^[30]认为二氯硅烷与 Na 生成 Na 封端链,这一引发过程是一很慢的反应。这一聚合反应的链增长分两步,速率决定步是这种 Na 端链与其它二氯化物反应,紧接着是与 Na 更快速的反应,产生 Na 端链。

引发(慢):



增长(快):



Zeigler^[31,32]认为二氯硅烷与 Na 的聚合为一自由基机理。

分子量分布为双峰或多重峰,可能是由于不同的活性中间体同时传播增长引起,这些聚合反应中,可能有两种不同的反应机理同时起作用,只不过是不同的反应条件使一种机理较另一种机理占主导作用^[30]。

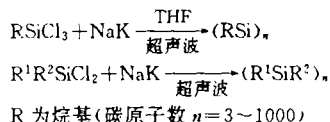
1.1.4 相传递催化效应^[33] 二氯硅烷与 Na 缩聚这一反应中,加入少量相传递催化剂如冠醚、穴状配体,单体消耗速率显著增加,分子量分布由双峰变成单峰,最大峰位置与冠醚浓度无关,聚合物相对于环状物的得率提高。

冠醚对反应物的影响表明,聚合物的生成涉及阴离子机理,动力学上的影响是显著缩短了反应诱导期,促进链的引发。

回流时间加长时,聚合物发生降解,分子量降低;而在冠醚存在下,聚合物不发生降解。穴状配体存在时,聚合物发生降解生成环状产物,降解生成的环状物与聚合生成的环状物相同。穴状配体与碱金属离子形成的络合物强于相应冠醚形成的络合物,较强的电荷分布将增加阴离子链端活性。

催化剂存在时,反应涉及阴离子机理,但这并不排除在非催化体系中,同时存在两种不同机理的可能性。在催化聚合反应中,相传递催化剂仅促进阴离子机理,使其占主导作用。

1.2 超声活化法^[34~38]



采用超声活化,促进低温聚合所得聚合物溶于非极性有机溶剂,可浇注成透明无定形薄膜。这种聚合物是由 sp^3 杂化的烷基硅单元由 Si—Si 键形成的不规则网状体。

Matyjaszewski 等人研究发现,采用超声搅拌 PhMeSiCl_2 , 可得到高分子量聚合物 ($\bar{M}_w \sim 10^5$) 且分子量分布为单峰,而通常 Na 缩合机械搅拌方法得到低分子量聚(甲基苯基硅烷) [$\bar{M}_w = (4 \sim 10) \times 10^3$]. 在低温超声聚合反应中,有奇妙的取代基效应^[28], PhMeSiCl_2 室温下在 PhMe 中超声搅拌很易聚合,而二烷基取代单体如 $(n\text{-Hex})_2\text{SiCl}_2$ 、 $(c\text{-Hex})\text{MeSiCl}_2$ 却不能聚合。如加入 25%~30% 二甘醇二甲醚,将引发快速聚合,生成高分子量聚合物 [$\bar{M}_w = (4 \sim 6) \times 10^4$], 分子量分布为单峰。还发现虽然 $(n\text{-Hex})_2\text{SiCl}_2$ 单独在 PhMe 中不反应,但与 PhMeSiCl_2 在 PhMe 中用超声活化却很易共聚合^[37,38]。

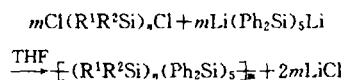
Bianconi & Weidman^[34] 也报道了超声活化在烷基三氯硅烷聚合中的应用,如果不用超声波,这一偶合反应将是不完全的,且有残留的

Si—Cl 键。

这一方法可望作为控制聚合物分子量分布的一种手段。

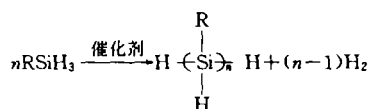
1.3 硅烷化锂与二氯聚硅烷的反应^[39]

硅烷化锂与二氯聚硅烷反应,可以得到嵌段高分子,得率 35%~50%。



R^1, R^2 为 Me、Et, $n=5 \sim 6$, 产物 $\bar{M}_n=5000 \sim 10000$, 在溶剂 (THF 、 Et_2O 、 CCl_4 、 PhMe) 中可溶。

1.4 均相去氢偶合



催化剂为过渡金属 Ti、Zr 的络合物 Cp_2MR_2 (M 为 Ti, R 为烷基; M 为 Zr, R 为 H 或烷基)^[40~42]。

这种方法得到的是含 10~20 个硅原子以 SiRH_2 封端的无规低聚体,分析表明几乎无环状物生成,虽然所得线性聚硅烷分散度较小,但分子量分布不是单峰。用 Ti 催化剂,反应物中加入烯烃,则引起烯烃加氢,从而改进整个过程的热力学性能而不影响聚合反应;若用 Zr 催化剂,相同条件下,引起低聚产物 Si—H 键的硅氢化,苯基硅烷的聚合中约有 50% 的活性 Si—H 发生硅氢化反应。

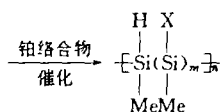
合成的这种低聚体,具有有趣的电学性能,且因活性 Si—H 官能基的存在,有可能通过进一步硅氢化作用,引入新的官能侧基,得到新的功能高分子^[22,42]。

均相去氢偶合方法是一很有前途的合成技术,许多人正致力于改良催化剂以合成出高分子量聚合物,采用光学活性催化剂有可能对聚合过程的立体化学进行控制。

1.5 官能化聚硅烷的合成

1.5.1 含活性侧基聚硅烷的合成^[13] 因活性基易被熔融钠破坏,故不能用通常的偶合缩合方法制备聚硅烷。

带活性基的不饱和化合物 + (MeHSi).

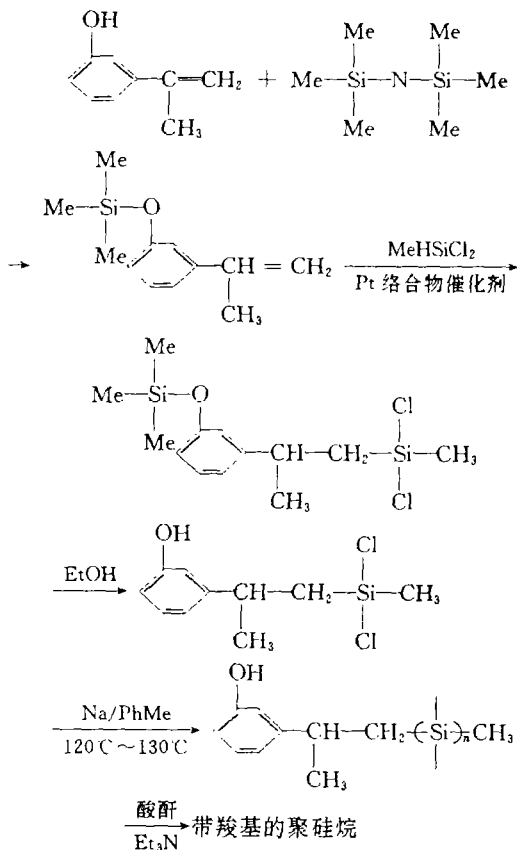


X 为 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 CHMeCN 、 $\text{CH}_2 = \text{CHPh}$ 、 $\text{CPh}_2 = \text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2\text{CHMeCO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{C}(\text{Me})_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ph}$ 和 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$

所得产物溶于一般有机溶剂,成膜、纺丝性好,且具有光学活性,这些产物均为低分子量(因 $(\text{SiMeH})_n$ 本身分子量低),GPC 图上分布较窄为单峰。

制备 X 为 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的聚合物,须将烯丙基胺用三甲硅烷基保护起来,避免 Si-H 与 $-\text{NH}_2$ 反应,反应结束后,用乙醇除去 $-\text{SiMe}_3$ 。

1.5.2 含亲水基(酚基、羧基)碱溶性聚硅烷的合成^[43,44]



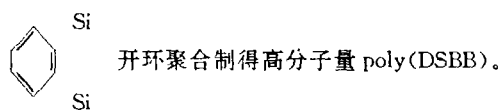
酞酐为四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲

酸酐、丁二酸酐、马来酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、2-氯马来酸酐。

带酚基的聚硅烷衍生物可以通过芳环亲电取代或对酚羟基进一步官能化,制得含新官能基的聚硅烷^[43]。

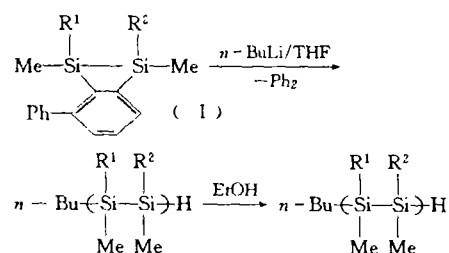
1.6 开环聚合

Matyjaszewski^[45]用八甲基环四硅烷开环聚合得高分子量($\bar{M}_w = 10^4$)的聚合物。Wesson & Williams 由取代环硅烷开环而得的 α, ω -二锂非环硅烷低聚体与 α, ω -二氯硅烷低聚体缩合制得嵌段共聚物。Kgo Shiina^[46]用



1.7 阴离子聚合^[47]

樱井等人首先合成了一种具有双键特性的稳定的单体(I),以烷基锂作引发剂,创造了一种聚硅烷高分子的新的合成方法。该法特点是制备的聚硅烷高分子的分子量分布窄,得率也比较高。其反应式为



1.8 电化还原法^[48]

在阳极中,恒定电流密度下还原二氯硅烷,这一方法已用于单体合成中 Si-Si 键的生成,用这方法也制得一些低聚体,这一方法可望在聚硅烷高分子的合成方面有新的突破。

2 聚硅烷高分子的特性

2.1 溶解性及热稳定性

聚硅烷衍生物的特性取决于取代基的类型。带有小于丙基的对称取代烷基的聚硅烷,一般说因其结晶性高及固态强烈相互作用,在溶剂中难溶;而当侧基的链长增加或侧基引入芳基时,在有机溶剂中可溶,可加工成薄膜、纤维

等;带两个不同取代侧基的聚硅烷是无规的,且不形成大的微晶区,这些聚合物易溶于 PhMe、THF、氯甲烷等溶剂。

现已合成出玻璃化转变温度 T_g 在 $-76 \sim 120^\circ\text{C}$ 的聚硅烷,聚集态由橡胶状弹性体到坚硬脆性固体。芳香取代基的引入能提高聚合物的 T_g 。因此可根据特殊应用所需的机械特性合成出带各种组份的共聚物。

聚硅烷高分子通常在 250°C 以上仍能保持稳定,热重分析表明在 300°C 下也无重量损失。这种热稳定性是由于较强的 Si—Si 键能(335kJ/mol)和 Si—C 键能(377kJ/mol)^[49]的缘故。

一些芳基取代聚硅烷如 $(\text{PhMeSi})_n$ 熔融而不分解,空间位阻大的双芳基聚硅烷衍生物在 200°C 左右发生不可逆变化,但重量无明显变化,对称取代烷基聚硅烷如 $[(n-\text{Hex})_2\text{Si}]_n$ 熔融前发生降解,伴随着显著重量变化。

2.2 分子量分布

二取代二氯硅烷与熔融 Na 在非极性溶剂中还原缩合,产物由 3 部分组成:环状低聚体(环五、环六硅烷)、低分子量组份($\bar{M}_n < 5000$)和高分子量组份($\bar{M}_n > 100000$),这 3 种组份的相对比例取决于反应条件(如溶剂、单体及 Na 的加入速度、温度、各种添加物等),分子量分布在聚合物区出现双峰(图 1),这可能是由于反应中同时存在两种不同的反应机理所致^[29]。

二氯硅烷用 Na 在室温下超声活化还原缩合仅得到高分子量聚合物(还有环状低聚体,但很易用异丙醇、乙醇除去),分子量分布为单峰^[29]。

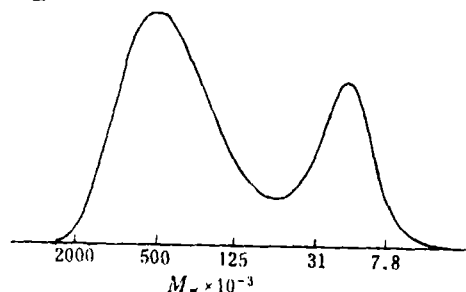


图 1 GPC 法测得的聚硅烷的分子量分布曲线

二氯硅烷与 Na 的缩合,有相传递催化剂存在时,分子量分布变为单峰,这可能是由于催化剂的存在促使一种机理较另一种占主导地位^[30]。

2.3 紫外吸收

聚硅烷高分子在波长 $300 \sim 350\text{nm}$ 时有非常强的紫外吸收,这种紫外吸收可认为是 $\sigma_{\text{Si-Si}}$ HOMO 与 σ^* 或 $3d\pi_{\text{Si-Si}}$ 空间轨道间的电子跃迁所致,随着链增长,最大吸收波长(λ_{max})移向长波方向,至一恒值^[17]。

聚硅烷的聚合度、侧基类型^[50]以及温度、形态对其 λ_{max} 均有一定程度影响, Si—Si 链的共轭侧基可使 Si—Si 链 λ_{max} 红移。如在室温溶液中,二烷基取代硅烷吸收峰在 $300 \sim 325\text{nm}$,直接与 Si 链相接的芳香取代基聚硅烷的 λ_{max} 有 $25 \sim 35\text{nm}$ 的红移,与单芳香取代聚硅烷相比,双芳香取代基聚硅烷衍生物 λ_{max} 有大于 50nm 的红移(图 2),这主要是由于取代基的电子效应^[51]所致。

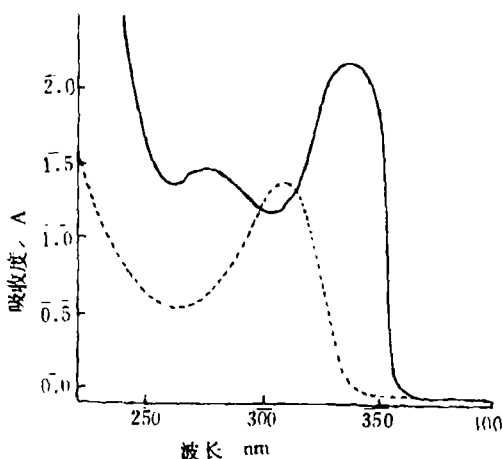


图 2 典型聚硅烷的紫外吸收(0.006% THF 溶液)

—— $(\text{PhMeSi})_n, \bar{M}_w = 245000$;

..... $[(n-\text{dodecyl})(\text{Me})\text{Si}]_n, \bar{M}_w = 290000$

2.4 导电性

聚硅烷高分子由于硅原子上具有空的 d 轨道, Si—Si 间能形成 $d\pi-d\pi$ 配键,因此在聚硅烷中存在一大的共轭体系,有利于电子移动。当其与强电子受体接触时,形成电荷转移络合物,可

成为一种半导体材料(图3)。这是由于 Si—Si 键失去一个电子后,形成的阳极子(空穴)离域整个 σ 体系,使电导率上升至半导体范围。这种导电机理与其它导电聚合物不同,它取决于 σ 电子离域而非 π 电子离域^[11]。

带二茂铁基聚硅烷^[14]的电阻率均在半导体范围内。同种聚硅烷随着分子中 Si—Si 键增长而电阻率降低, $\lambda_{\max}$ 产生红移, $\lambda_{\max}$ 越大电阻率越小、导电性越好。

聚硅烷在 H_2SO_4 中加热至高温,可得导电薄膜^[52]。杜作栋等人合成含苯乙炔基 Si—Si 链高聚物,并测定 CT 复合物的导电性^[10],合成带萤蒽($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$)取代基的聚硅烷^[11],测定了在掺杂与非掺杂状态下的导电性。

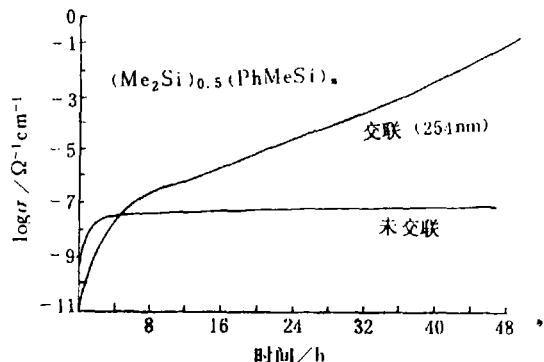


图3 聚甲基苯基硅烷暴露在 AsF_5 气体中的电导率变化

$$P_{\text{AsF}_5} = 1333 \text{ Pa}, \bar{M}_n = 3 \times 10^5$$

3 聚硅高分子的化学反应

3.1 光化反应

聚硅烷大分子在光作用下较易发生降解或交联反应。研究表明:

(1) Ph 取代侧基的聚硅烷高分子对光极不稳定;

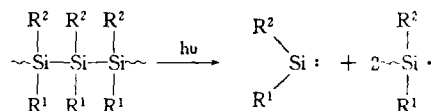
(2) -(PhMeSi)- 在光降解的同时,非常容易地发生交联反应,而纯烷基取代侧基则不发生交联而只是单一的降解作用;

(3) 聚硅烷薄膜的光量子吸收率比其溶液小得多。

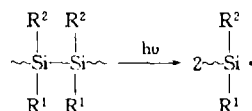
West^[53]等人对光分解的机理进行了较详细的研究。高分子量的聚硅烷有以下3个分解

模式。

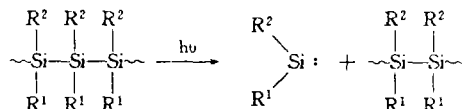
反应 A



反应 B



反应 C

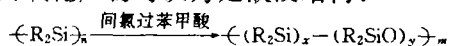


R 为 Me、Ph、Hex 等, $\bar{M}_n = (1 \sim 25) \times 10^5$

通过分解生成物的分析表明,分解机理 A 是最主要的。

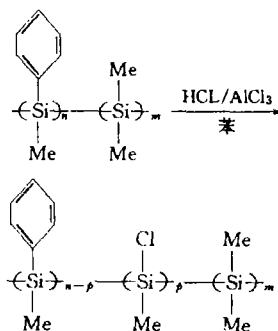
3.2 氧化反应^[54]

聚硅烷易被有机过氧化物氧化,主链 Si—Si 键氧化后生成 Si—O—Si 键。氧化生成物的紫外吸收波长 $\lambda_{\max}$ 与原聚硅烷的 $\lambda_{\max}$ 相差不大,因而氧化产物可认为是嵌段结构:



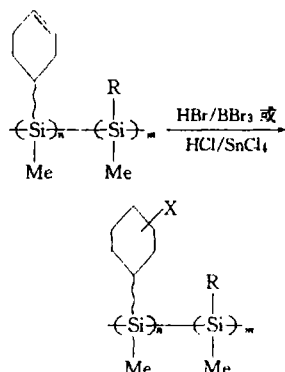
3.3 侧基反应^[55]

含 Ph 取代基的聚硅烷,Ph 基在 Lewis 酸存在下与卤化氢反应,Ph 基被卤素原子取代:



生成的 Si—Cl 键容易发生亲核取代反应以及水解,进而发生交联作用。

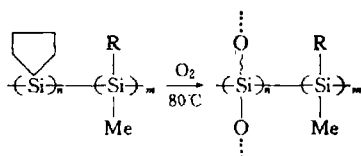
当侧基含双键时,在较缓和 Lewis 的酸催化下可与卤化氢发生加成反应:



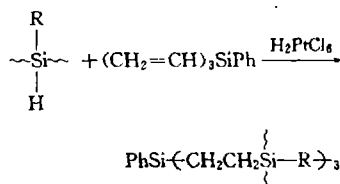
R 为 Ph, n-Pr; X 为 Cl, Br

3.4 交联反应^[56]

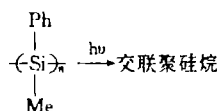
3.4.1 氧化交联 含张力环侧基的聚硅烷, 在氧化作用下开环发生交联:



3.4.2 化学交联^[57] 在氯铂酸催化剂作用下含 Si-H 键的聚硅烷与多乙烯基硅烷交联剂加成产生交联:



3.4.3 光化学交联 在紫外光作用下, 含 Ph 基的聚硅烷发生光降解的同时也发生交联, 生成全 Si-Si 键的不溶不熔聚合物:



其它交联方法, 还有加入多烯类交联剂在光作用下的自由基交联, 也可直接加入过氧化物(如过氧化二异丙苯)进行交联。

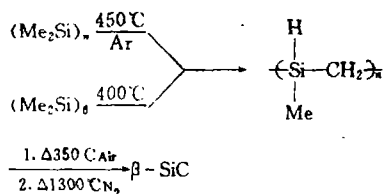
4 聚硅高分子的应用

4.1 制备 β-SiC 纤维

β-SiC 纤维是已知强度最大、模量最高的纤维之一, 它同时具有耐高温、抗氧化性能、化学惰性等特殊性能, 已成为重要尖端宇航材料。

SiO₂ 与石墨高温固相反应所制得的 SiC 难熔且不能加工, 因此不适于纺丝或浇注成膜。聚硅烷纺丝后经高温处理, 可制得细直径的长纤维。

4.1.1 Yajima 方法 Yajima 首先描述了由 (Me₂Si)_n 制备 β-SiC 纤维的方法, 这是一个两步热转变过程:



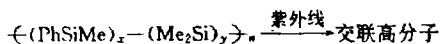
低温热解是将难加工的 (Me₂Si)_n 转变成可熔聚碳硅烷, 这种碳硅烷可纺丝, 也可加工成薄膜或其它形状。熔融纺丝后的碳硅烷纤维在 350~400℃ 表面氧化, 然后在惰气保护下 1300℃ 烧结最终得 β-SiC 纤维。

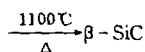
聚碳硅烷的热解过程包括至少 3 步: ① 聚合物链的缩合; ② 氢、甲烷之类的小碎片从侧链上消除; ③ 氧以氧化碳形式消除, 以及 β-SiC 的结晶。



图 4 β-SiC 纤维

4.1.2 烧结法 成型后聚硅烷(薄膜、纤维等)先经光化交联, 再高温烧结:





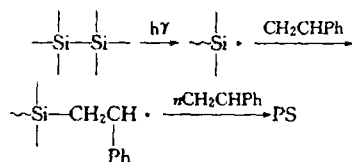
交联后的纤维在热转变过程中形状保持不变。烧结后的 $\beta\text{-SiC}$ 纤维如图 4 所示。

4.2 用作电导体、光导体

单纯聚硅烷是绝缘体, $[(\text{PhMeSi})_x - (\text{Me}_2\text{Si})_y]_n$ 用 AsF_5 掺杂后变成半导体。West^[58]、Naarman^[59] 等人都制备了一些经掺杂后导电的聚硅烷。聚硅烷在 H_2SO_4 中高温加热可制得导电膜^[52], 杜作栋等人研究了含二茂铁基聚硅烷掺杂和非掺杂状态下的导电性^[14]。人们对各种聚硅烷衍生物的光导性及电荷传递特性进行了研究, 发现许多聚硅烷衍生物是极好的光导体^[60, 61]。聚硅烷衍生物代表一类新型光导性、电荷传递材料, 可望应用于静电复印方面。

4.3 用作光敏引发剂

聚硅烷在溶液中光解生成取代甲硅烷基、亚甲硅基自由基, 这种自由基可用于引发烯类单体聚合^[56, 62], 如:



聚硅烷可望应用于光引发自由基聚合反应, 尤其是薄膜方面应用。

4.4 用作光刻胶^[63~65]

聚硅高分子溶于一般有机溶剂, 可浇注成高光学质量薄膜, 对热及氧化稳定, 但在很宽光谱范围内对光不稳定。利用光降解反应可制成正性光刻胶, 利用光交联反应可制成负性光刻胶(图 5)。

4.5 其它方面应用

聚硅烷可用作增强陶瓷的浸渍剂^[66]。氮化硅 Si_3N_4 陶瓷浸于聚硅烷熔体中然后烧结, 这种方法制得的 SiC 须晶大大增强了陶瓷材料。

聚硅烷熔体与 SiC 粉末混合、注射成模, 再进行烧结, 可提高 SiC 机械性能。

通过纯度极高原料高温烧结的高纯 SiC 粉

末在很宽频带内具有很好的吸波性能^[67]。

采用聚钛硅氧烷与聚碳硅烷反应制得的聚钛碳硅烷, 具有良好的成丝性与稳定性, 可熔融纺丝。高温处理制得的高含钛量 SiC 纤维也是一种高强度高模量无机纤维, 且耐高温氧化性及与金属复合性能都较 SiC 纤维为优, 用作复合材料的增强剂^[63]。



图 5 光刻胶(分辨率 $0.8\mu\text{m}$)

聚硅烷还可用作非线性光学材料^[69, 70]。另外, 在半导体集成电路、液晶面材、X 射线防护中聚硅烷也可望得到开发应用。

综上所述, 聚硅烷高分子无论在理论上, 还是在应用方面都有极为重要的意义, 对于它的研究方兴未艾。它的应用开发, 即使在先进工业国家也还处于初级阶段。随着研究的深入, 聚硅高分子可望在许多新的技术领域显示其作用。

5 参考文献

- 1 Kipping F S. J. Chem. Soc., 1921(119): 830
- 2 Burkhard C. J. Am. Chem. Soc., 1949(71): 963
- 3 Yajima S, Hayashi J, Omori M. Chem. Lett., 1975, 931
- 4 Wesson J P, Williams T C. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980(18): 959
- 5 West R, David L D, et al. J. Am. Chem. Soc., 1981(103): 7352
- 6 West R. US 4260780(1981)
- 7 Trujillo R E. J. Organomet. Chem., 1980(198): C27
- 8 张兴华, West Robert. 高分子通讯, 1985(4): 274
- 9 杜作栋, 陈剑华, 冯圣玉. 高分子学报, 1988(2): 81
- 10 陈剑华, 李新华. 高分子学报, 1989(1): 52
- 11 Hua Yu Qiu, Jian Mei Chen, Sheng Yu Feng, Zuo Dong Du. J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett., 1989, 27(12): 469

- 12 Hua Yu Qiu, Zuo Dong Du. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1989, 27(9): 2849; 2861
- 13 Zhang X—H, West R. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984(22): 225
- 14 杜作栋, 闻孝瑶, 林竞. *山东大学学报(自科版)*. 1987, 22(1): 115
- 15 张志毅, 陆逸, 谭自烈. *国防科技大学报*. 1991, 13(1): 69
- 16 Zhang X—H, West R. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1983(21): 819; 832
- 17 Robert D. Miller, Josef Michl. *Chem. Rev.*, 1989(89): 1359
- 18 Zeigler J M. *Polym. Prepr.*, 1986(27): 109
- 19 Harrah L A, Zeigler J M. *Macromolecules*, 1987(20): 601
- 20 Miller R D, Soorigakumaran R. *Macromolecules*, 1988(21): 3120
- 21 Stuijer H, West R. *Macromolecules*, 1985(18): 2349
- 22 West R. *J. Organomet. Chem.*, 1986(300): 327
- 23 Todesco R V, Basheer R. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1986(24): 1943
- 24 Todesco R V, Kamat P V. *Macromolecules*, 1986(19): 196
- 25 Pannell K H, Rozell J M, Zeigler J M. *Macromolecules*, 1988(21): 276
- 26 Harrah L A, Zeigler J M. *Macromolecules*, 1987(20): 2037
- 27 Miller R D, et al. *ACS Symp. Ser.*, 1984, 266, Chapter 14
- 28 Miller R D, Raholt J F, et al. *ACS Symp. Ser.*, 1988, 360, Chapter 4
- 29 Kim H K, Matyjaszewski K. *Polym. Prepr.*, 1989, 30(2): 119
- 30 Gauthier S, Worsfold D J. *Macromolecules*, 1989, 22(5): 2213
- 31 Zeigler J M. *Polym. Prepr.*, 1986, 27(1): 109
- 32 Zeigler J M, Harrah L A, Johnson A W. *Polym. Prepr.*, 1987, 28(1): 424
- 33 Masaie Fujino, Hiroaki Isaka. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989: 466
- 34 Bianconi P A, Weidman T D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110(7): 2342
- 35 杉本隆一等. *JP 62—241926*(1987)
- 36 Matyjaszewski K. *Report 1988, AD—A196672*
- 37 Matyjaszewski K, Kim H K. *Polymer Bulletin*, 1989(22): 253
- 38 Kim H K, Matyjaszewski K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988(110): 3321
- 39 Wesson J P, Williams T C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981(19): 65
- 40 Altken C T, Harrod J F, Samuel E. *J. Organomet. Chem.*, 1985(229): C11
- 41 Altken C T, Harrod J F, Samuel E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986(108): 4059
- 42 Harrod J F. *ACS Symp. Ser.*, 1988, 360, Chapter 7
- 43 Horguchi R, Onishi Y, Hayase S. *Macromolecules*, 1988(21): 304
- 44 Hayase S, Horguchi R, Onishi Y, Ushirogouchi T. *Macromolecules*, 1989(22): 2933
- 45 Matyjaszewski K. *ACS Symp. Ser.*, 1988, 360, Chapter 6
- 46 Kyo Shiina. *J. Organomet. Chem.*, 1986(310): C 57
- 47 櫻井英樹. *高分子(日)*. 1989, 39(10): 973
- 48 Biran C, Bordeau M, Pons P. *J. Organomet. Chem.*, 1990, 382(3): C17
- 49 Walsh R. *Acc. Chem. Res.*, 1981(14): 246
- 50 Trefonas P, West R, Miller R D, Hofer D. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1983(21): 823
- 51 Pitt C G, Carey R N, Toren E C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972(94): 3866
- 52 白杵有光等. *JP 62—59632*(1987)
- 53 Trefonas P, West R, Miller R D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985(107): 2737
- 54 Trefonas P, West R. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1985(23): 469
- 55 West R, David L D, Djurovich P I, Yu H, Sincir R. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1983(62): 895
- 56 West R, Wolff A R, Peterson D J. *J. Radiation Curing*, 1986(13): 35
- 57 Hench, et al. *US 4804731*(1989)
- 58 West R, David L D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981(103): 7352
- 59 Naarman H, Theophilou N, et al. *DE 3634281*(1988)
- 60 Kepler R G, Zeigler J M, Harrah L A, Kurtz S R. *Phys. Rev. B*, 1987(35): 2818
- 61 Fujino M. *Chem. Phys. Lett.*, 1987(136): 451
- 62 Wolff A, West R. *Appl. Organomet. Chem.*, 1987(1): 7
- 63 Rosilio C, Rosilio A, Sere B. *Microelectronic Engineering*, 1988(8): 55

(下转第 227 页)

- (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, 1969)
- 6 Y L Huang and N Brown. J. Mater. Sci, 1988(23): 3648
- 7 Y L Huang and N Brown. J. Mater. Sci, 1988(23): 643

Cracking Kinetics and Mechanism of Polyethylene Gas Pipe

Li Xiaosan, Qi Zongneng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Summary Polyethylene gas pipe undergoes cracking and brittle failure in the neighbourhood of room temperature when a low stress is applied for a long period of time. The cracking process includes two stages, e. g. the slow crack growth (SCG) stage which takes most of the cracking period and the fast crack growth (FCG) stage which is a relatively very short period. The lifetime of PE pipe can be estimated by predicting the persistence time of the SCG stage. The SCG process can be simulated by conventional tensile test and three-point bending test of which the failure time can be predicted using Dugdale model;

The mechanism is that the cracking, which is a brittle failure, is caused mainly by the disentanglement of the tie molecules in the amorphous zone and by the slipping out of them from the crystalline zone. The SCG process is influenced by external factors such as applied stress, temperature, and the notch depth of the sample as well as degree of branching, branch length, and crystallinity.

Key words polyethylene pipe, crack growth, kinetics, brittle failure, Dugdale model

(上接第 236 页)

- 64 井上正己等. JP 63-293540(1988)
- 65 松本信雄等. JP 01-193349(1989)
- 66 Mazolyasni K S, West R, David L D. J. Am. Ceram. Soc, 1978(61):504
- 67 吴晓光, 费肖卿, 车晔秋, 张虹. 国防科技大学报. 1988, 10(2):39
- 68 宋永才. 国防科技大学报. 1989, 11(2):115
- 69 Schellenberg F M, Byer R L. Optics Letters, 1990, 15(4):242
- 70 Schellenberg F M, Byer R L. Chem. Phys, 1990, 166(4):331

Development and Applications of the Chemistry of Polysilane polymer

Ji Faxiang, Ye Mingquan, Chen Minghua

(College of Chemical Engineering, East China Institute of Technology, Nanjing 210014)

Summary In this paper, the synthetic methods, UV absorption, photo sensitivity, electrical conductivity and such special properties of polysilane polymer are introduced. We also introduce here the chemical reactions of polysilane polymer and the applications of polysilane materials.

Key words Polysilane, Polysilane Polymer, Functional Material, Organometallic Polymer