

σ 共轭聚合物及其光电性能

董建华

(国家自然科学基金委员会工程与材料科学部有机高分子材料学科, 北京, 100083)

提要 主链由第四族非碳元素组成时, σ 电子呈离域状态, 由此带来许多不同于碳链聚合物的特殊性能。本文综述了高分子量链状聚硅烷、聚锗烷和聚锡烷的合成方法, 简要介绍了这类聚合物的性能及其光电活性。

关键词 线性高分子量聚锡烷、聚锗烷、聚硅烷; σ 共轭聚合物的光电活性

形成聚合物主链的 σ 键的电子有离域特性时, 称为 σ 共轭聚合物。碳族元素的主要氧化价态为 4, 多能形成主链由一种元素组成的链状大分子。由碳链形成的聚合物构成了合成高分子的主体, 一般认为碳链 σ 键属定域键, 要使其 σ 电子由基态跃迁至激发态需很高的能量, 只有在真空紫外下 (约 150 nm) 才能实现。而硅链聚合物、锗链聚合物及最近开始研究的锡链聚合物因主链上原子半径逐渐增大而使 σ 键易极化, 又具有 d 电子空轨道, 因此从基态到激发态的能隙依次降低, 能量范围在紫外光区域。通常说的 σ 共轭聚合物主要是指这类聚合物。这类聚合物应属元素有机高分子。由于这类聚合物的特殊结构和性质, 其研究引起许多科学家的兴趣。本文拟就此领域的近期研究进展作一介绍。

1 制备方法

1.1 聚硅烷-硅链聚合物

1980 年 Wesson 和 Williams 首次报道了用 Wurtz 偶联反应合成高分子量聚硅烷的方法和结果^[1]。如反应式 (1) 所示:

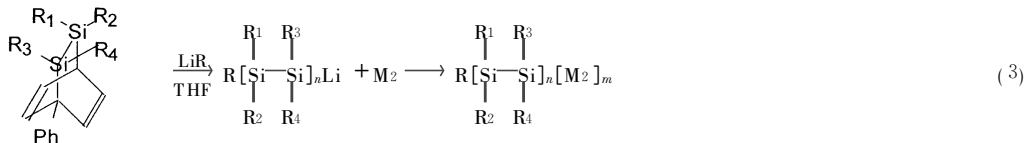


R_1 为 H, 烷基, Ar; R_2 为 H, 烷基, Ar

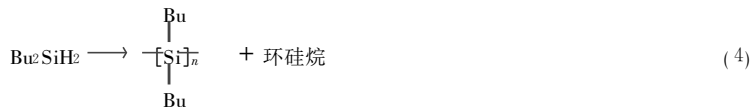
之后, 有大量的文献报道了带不同取代基聚硅烷的均聚物或共聚物合成。Miller 曾对此进行了详尽综述^[2]。Wurtz 偶联反应有以下缺点: (1) 聚合物产率低, 一般小于 40%; (2) 高分子量聚合物在产物中所占比例小, 伴随着大量低聚物及环状低聚物, 由此造成分子量分布宽。其它合成路线也被用来制备聚硅烷, 其中不少方法都能克服 Wurtz 法的缺点, 如等离子体聚合方法^[3]、有环张力的环状硅烷 (式 2) 的开环聚合^[4]、所用催化剂为 $\text{K}(\text{SiPh}_2)_4\text{K}$, 聚合产率 80%, 得到的聚合物分子量高达 10 万, 分子量分布为 2。



此外, Sakurai 报道了硅烯化合物的负离子聚合^[5], 用此方法可制得活性负离子链, 加入第二单体可得嵌段共聚物, 产率在 33%—79% 之间, 聚合物分子量分布很窄, 如式 3 所示。



在二茂金属化合物催化作用下硅氢烷脱氢聚合(如式 4 所示)也可得到聚硅烷^[6]。

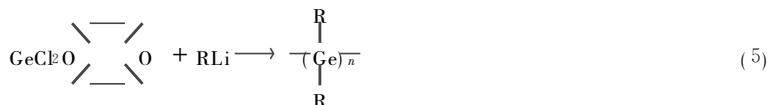


最近的研究主要是借助其他方法改进 Wurtz 偶联反应, 已取得成效, 有人报道用石墨负载金属钾来进行改进 Wurtz 偶联反应, 并获得高立构规整度的聚硅烷。实验证明在碱金属作用的还原偶合聚合中使用超声波来活化可大大改善聚合反应, 可使所得聚合物分子量分布变窄至 1.5^[7]。

1.2 聚锗烷-锗烷聚合物

最早的研究报道是在 1985 年, 通过 Wurtz 偶联反应得到高分子量的聚锗烷^[8], 与聚硅烷合成类似, 聚合物产率较低, 线性聚合物含量少。

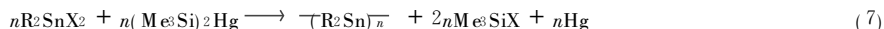
新近报道的是反应式(5)所示的配体取代反应(Ligand substitute reaction)合成高分子量聚锗烷^[9]。与 Wurtz 偶联反应相比, 此方法产率高(98%), 不过仍有少量环状低聚物。



有人尝试了用二茂钛化合物催化苯锗烷的脱氢聚合反应。因 Ge—H 键比 Si—H 键更活泼, 反应控制稍难, 易得凝胶状产物^[10]。

1.3 聚锡烷-锡链聚合物

早在 1925 年, 就有锡链聚合物的研究^[11]。但当时的条件下不可能有聚合度的数据。之后的多年中陆续有如反应式(6~9)所示的合成路线, 所报道的锡链聚合物的聚合度约为 20 左右^[12~16]。



[R 为烷基, 芳基; X 为卤素, OCH₃, N(C₂H₅)₂, OCOCH₃]



这是由于—Sn—Sn—键能小, 用合成聚硅烷和聚锗烷的实验条件很难得到高分子量聚锡烷。进入 90 年代后, 美国学者 Yang^[17]首先报道了高分子量的聚二丁基锡烷, 他们采用 Wurtz 偶联反应在严格的无水无氧条件下(包括产物后处理)得到分子量上万的聚合物。随后, Tilley 报道了另一制备高分子量侧链为烷基的聚锡烷链式聚合物的方法^[18~19]。他们以二丁基锡烷在二茂锆(ZrCp(C₅Me₅)[Si(SiMe₃)₃]Me)作用下脱氢聚合(式 10)制得分子量为上万的线性聚合物, 总产率达 93%。从 GPC 结果可知只有约 29% 的产物为环状齐聚物。



紧接着 Corey 报道了更好的合成方法^[20]。他们将二茂锆(钪) 与丁基锂[$\text{Cp}_2\text{MCl}_2/n\text{-BuLi}$ (M 为 Zr, Hf)]复合体系催化二丁基锡烷脱氢聚合得到分子量近两万、分子量分布在 $1.4\sim 1.7$ 范围的线性聚合物, 产率在 $83\%\sim 88\%$ 之间。Tilley 还以二(对烷基苯基)锡烷为单体用二茂锆为催化剂合成分子量高达 4 万的线性苯基取代锡链聚合物^[21]。此类聚合物的紫外光谱吸收谱带在 430nm , 比相应的烷基聚合物红移了 $(30\sim 40)\text{nm}$, 表明除 $\sigma\sigma$ 离域外, 还有主键与侧基间的 $\sigma\pi$ 共轭, 是能隙更小的 σ 共轭聚合物。用核磁共振技术表征这类聚合产物时, 因 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱太复杂而改用 $^{119}\text{Sn-NMR}$ (以四甲基锡为参比), 其宽度 400nm 到 -400nm , 分辨率好, 关于谱峰的归属, 多数人认为线性聚丁基锡烷的化学位移值为 -189.6nm 。环状聚锡烷的值为 -200.9nm (五元环) 和 -202.1nm (六元环)。其它取代基的位移值稍有变化。

到目前为止, 只有铝链聚合物低聚物的报道^[12]。

2 功能化改性

将 σ 共轭聚合物功能化, 以得到特殊性能的材料是近几年来受到重视的研究工作。这方面的工作主要是对聚硅烷通过高分子反应而实现的。Ban 进行了聚甲基苯基硅烷的氯甲基化反应^[22]。Holder 等在此基础上制备了在苯环上带有 β -二酮基团的聚甲基苯基硅烷, 他们还制备了带有 $\text{Mn}(\text{CO})_3$ 或 $\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的聚硅烷^[23]。Kani 制备了季胺化聚苯基硅烷及其 LB 膜, 用来研究能量转移和电子转移距离^[24]。

3 一般性质

主链由硅、锆或锡组成的链式聚合物主链本身是生色基。

从硅到锡, 半径逐渐增大, 主链上 σ 键可极化能力渐渐增大、键能和跃迁能隙依次降低, 因此对相同取代基的聚合物来说, 从 Si 到 Sn, 链状聚合物的紫外吸收量最大峰逐渐红移。光化学反应的活性逐渐增大。

对由同一种原子组成的共轭聚合物, 其跃迁势能也与取代基种类、链长、链构象等有关^[2, 18, 22]。UV-可见光吸收波长和摩尔消光系数随链长增加而增大。同一种聚合物的跃迁势能随测试温度而变化。取代基侧链越长, 最大吸收波长值越大。在聚烷基取代锡烷膜的变温紫外可见谱的测定中, 发现在相变温度附近, 随温度升高最大吸收波长突然下降 20nm 左右, 温度继续升高时最大吸收波长仅有很小幅度的升高, 可能与锡链平面反式锯齿构象及侧基有序排列结晶变化过程相关^[19]。

聚硅烷研究表明电子结构与链构象密切相关^[2], σ 共轭程度在平面锯齿结构时最大。应用了 X 射线衍射等手段研究了聚锡烷链构象, 锡链中键长为 0.278nm , 键角为 111.5° 。结果表明聚锡烷为 $7/3$ 螺旋链结构、 d -间距为 1.52nm ^[22]。

σ 共轭聚合物 DSC 曲线上可观察到熔点, 被认为是侧基的有序排列形成的结晶体熔融而致, 伴随着此过程, 主链构象也部分无序化。侧链长时, 熔点降低、结晶度增大。加热至更高温度时, 发生降解, 在惰性气体环境中, 开始降解温度稍高且生成碳化物, 因此聚硅烷 σ 共轭聚合物可作为制备高强度碳化硅(SiC)纤维的前驱体^[2]。在氧气存在下, 开始降解温度较低, 生成相应氧化物如聚锡烷生成纯净的 SnO_2 。聚锡烷苯溶液在无水无氧条件下在 120°C 加热 12h 无变化。芳基取代聚锡烷固体在室温下对空气的敏感程度不大^[22]。

表 1 碳族原子的 σ键的性质

成键原子 ^[25]	键能/ J · mol ⁻¹ ^[25]	共价半径/ nm ^[25]	最大吸收波长/ nm
C—C	356	0.077	150
Si—Si	210~250	0.117	300~314 ^[2]
Ge—Ge	190~210	0.122	324~333 ^[8]
Sn—Sn	105~145	0.140	370~380 ^[19]
Pb—Pb	—	0.144	—

表 2 σ共轭聚合物的热性能

聚合物	<i>T</i> _m /℃	<i>T</i> _d /℃	Δ <i>H</i> / KJ · mol ⁻¹	参考文献
[(<i>n</i> -Bu) ₂ Si] _n	83	320~400	1.5	[2]
[(<i>n</i> -Hexyl) ₂ Si] _n	42	320	20.8	
[(<i>n</i> -Hexyl) ₂ Ge] _n	12	—	—	[8]
[(<i>n</i> -Bu) ₂ Sn] _n	70, 90	320~400	17.9	[18]
[(<i>n</i> -Hexyl) ₂ Sn] _n	36	—	4.9	[19]
[(<i>n</i> -Octyl) ₂ Sn] _n	40	—	6.2	[19]

4 光电活性

4.1 导电性

顾庆超等已对聚硅烷的导电性作了综述,有兴趣者可参阅文献^[26]。聚锡烷经 SbF₅ 掺杂后,导电率为(10⁻²~0.3) S · cm⁻¹,最好的结果接近聚硅烷^[19]。

4.2 光漂白与微型平板印刷

光漂白作用^[2,12,19]:对 σ共轭聚合物进行不同时间的光照后,测定紫外光谱会观察到随光照时间的加长,聚合物紫外吸收最大值逐渐向短波长方向漂移,且强度逐渐减弱。因为 σ共轭聚合物的紫外吸收是电子离域贡献的,在一定范围内链长与离域能相关,最大吸收波长向短波移动,说明离域能增加,意味着共轭链长减小,即聚合物在紫外光照下发生了降解。聚二丁基锗烷溶液在漫射日光照 2h 后基本完全断裂^[12]。聚二丁基锡烷在光照后断裂生成约三分之二的五元环和三分之一的六元环化合物^[19]。国内学者也研究了聚硅烷在激光作用下的光降解^[27]。

由于 σ共轭聚合物的主链为紫外强吸收基团,又对光辐照极为敏感,可在光照下裂解而自显影,是一类从近紫外到软 X 射线有广泛光谱适应性的优良光敏材料,因此可用作微电子工业中的亚微米级光致刻蚀剂^[28]。

在光降解时,生成的活性中间体有自由基,因此 σ共轭聚合物可用来引发烯类单体的自由基聚合^[29]。

4.3 非线性光学性质

大量研究表明,稳定的共轭高分子都是非线性光学材料的候选者。在 π共轭高分子材料非线性光学性质的研究基础上,也对 σ共轭聚合物的非线性性质进行了研究。

Kajzar 等制备了 1.064 μm 的聚(甲基苯基)硅烷膜,进行了 THG 测试,得到的结果为光克尔参数 $\chi^{(3)} = 1.5 \times 10^{-12}$ esu^[30]。之后,有大量的文献报道了 σ共轭聚合物的三阶非线性性能,对 1992 年以前的聚硅烷非线性光学性质的研究进展已有综述^[31],本文不再重复。σ共轭聚合物的 $\chi^{(3)}$ 一般为 10⁻¹² 至 10⁻¹¹ esu^[32],聚二己基硅烷的 $\chi^{(3)}$ 值为 1.1×10^{-11} esu,聚二己基锗烷的 $\chi^{(3)}$ 的值为 6.5×10^{-12} esu。Kodaira 报道了二己基硅烷和二己基锗烷无规共聚物的 $\chi^{(3)}$ 为 5.2×10^{-12} esu,他们研究了带不同取代基如二丁基、二己基和甲基苯基取代的聚锗烷的 $\chi^{(3)}$ 分别为 $(5.2 \times 10^{-12}, 2.1 \times 10^{-12}, 1.6 \times 10^{-12})$ esu^[33]。σ共轭聚合物光克尔参数 $\chi^{(3)}$ 随测试样品厚度的增大而降低。不同研究者报道的数据略有差别。与 π共轭聚合物相比,σ共轭聚合物有以下特点:(1) 可见区光学透明;(2) 紫外区吸收可调;(3) 可制成膜;(4) 热稳定性好。由于 σ共轭聚合物能在紫外光照下高分辨成像,同时具有

三阶光克尔效应,因此可望用来制作非线性波导器件。

4.4 光致发光

只有线性聚合物显示光致发光特性,相应的环状聚硅烷、聚锗烷和聚锡烷没有这种特性。国内学者研究了聚硅烷荧光在其它化合物存在下的淬灭行为^[34]。

4.5 电致发光材料

利用聚硅烷的主链 σ 共轭性和空穴传输性,将聚硅烷用于电致发光二极管(LED) 研究近年来有了有意义的进展^[35~36]。

4.6 其它光电性能

聚(二己基) 锗烷的压电性^[37]、聚硅烷的光折变性质^[38]和大刚性侧基聚硅烷显液晶性^[39]等均已研究报道,有关聚硅烷作为光电子器件中波导介质也已有综述性报道^[40]。

5 结语

σ 共轭聚合物的研究在近年来很受重视, σ 共轭聚合物与 π 共轭聚合物在光电活性方面具有相近的共性,但有下列不同点: σ 共轭聚合物可结晶;可溶可熔;而 π 共轭聚合物一般不溶不熔; σ 共轭聚合物在光照时很快就降解、在氧气存在下的稳定性远比 π 共轭聚合物低。由于这类聚合物特殊光电活性和潜在应用前景,促进了在合成方面探索的突破,在高分子量线形聚硅烷、聚锗烷合成方面于 80 年代成功,近期有了进一步发展和完善,在此基础上又成功的用茂金属催化剂制备了高分子量线性聚锡烷,并证明聚锡烷是吸光波长在近 400nm,发光波长在 500nm 的共轭高分子。聚锡烷类新材料的成功制备使能隙更小的 σ 共轭聚合物光电性能的研究成为可能,相信对聚硅烷、聚锗烷和聚锡烷的进一步研究将加深对 σ 共轭现象的认识并得到能在某些高技术中应用的新材料。

6 参考文献

- 1 Wesson J P, Williams T C. J Polym Sci Polym Chem Edi, 1980, 18, 959
- 2 Miller R D, Michl J. J Chem Rev, 1989, 1359
- 3 Inagaki N, Kondos S, Hirata M, et al. J Appl Polym Sci, 1985, 30, 3385
- 4 Matyjaszewski K, Gupta Y, Cypryk M. J Am Chem Soc, 1991, 113, 1046
- 5 Sakurai H. J Am Chem Soc, 1989, 111, 7641
- 6 Tilley T D. Acc Chem Res, 1993, 26, 22
- 7 Matyjaszewski K, Greszta D, Hrkach J S, et al. Macromolecules, 1995, 28, 59
- 8 Trefonas P, West R. J Polym Sci Polym Chem, 1985, 25, 111
- 9 Kobayashi S. J Macromol Chem Pure and Appl Chem, 1994, A 31(11) : 1835
- 10 Aitken G, Haarod J F, Malkek A, et al. J Organomet Chem, 1988, 349, 285
- 11 Pitt C G. in Homoatomic Rings, Chain and Macromolecules of Main-group elements, Edited by Rheingold A L, Published by Elsewer, Scientific, New York, 1977, Chapter 8
- 12 Jousseume B, Noiret N, Pereyre M, et al. Organometallics, 1994, 13, 1034
- 13 Sita L R. Organometallics, 1992, 11, 1442
- 14 Jousseume B E, Charson M, Bevilacqua B, et al. J Organomet Chem, 1985, C41, 294
- 15 Mitchell T N. J Organomet Chem, 1975, 92, 311
- 16 Grugel C, Neumann W P, Leifert P. Tetrahedron lett, 1977, 18, 2205

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 3 σ 共轭聚合物的光致发光

聚合物	激发光波长	发射光波长
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
$[(\pi\text{-Hexyl})_2\text{Si}]$	318	342 ^[2]
$[(\pi\text{-Bu})_2\text{Sn}]$	337.1	505 ^[18]

- 17 Zou W K, Yang N L·Polym Prep, 1992, 33(2) :18
- 18 Imori T, Tilley T D·J Chem Soc Chem Commun, 1993, 1607
- 19 Imori T, Lu V, Cai H, et al·J Am Chem Soc, 1995, 117(40) :9931
- 20 Ding Y W, Corey J Y·Polymer Preprints, 1995, 36(2) :192
- 21 Lu V, Tilley T D·Macromolecules, 1996, 29:5763
- 22 Ban H, Sukegawa K, Tagawa S·Macromolecules, 1987, 20:2037
- 23 Holder S J, Swain A C, Joues R G, et al·Polym·Preprints, 1995, 36(2) :312
- 24 Kani R, Nakano Y, Majima Y, et al·Macromolecules, 1996, 29(12) :4187
- 25 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition, Edited by Weast R C·CRC·New York, 1983
- 26 吴俊均, 顾庆超·高分子通报, 1995, (1) :117
- 27 Fu H J, Li G Q, Chen D B, et al·J Appl Polym Sci, 1997, 66:1516
- 28 Li G Q, Chen D B, Bai F L, et al·J Polym Sci Polym Phys, 1996, 34:1583
- 29 Wolff A, West R·Appl Orgnomet Chem, 1987, 1:7
- 30 Kajzar F, Mesier J, Rosilio C·J Appl Phys, 1986, 60:3040
- 31 陈德本, 李高全, 周宗华·化学研究与应用, 1993, 5(2) :8
- 32 Bredas J L·Chem Rev, 1994, 94(1) :271
- 33 Kodaria T, Watanabe A, Ito O, et al·Advanced Materials, 1995, 7:917
- 34 Li G Q, Chen D B, Mo Y M, et al·J Appl Polym Sci, 1996, 59:1463
- 35 Suzuki H·Mol Cryst Liq Crys, A 1997, 294:127
- 36 Hiraoka T, Majima Y, Murai S·Polym Advanced Technol, 1997, 8(7) :465
- 37 Song K, Miller R D, Rabolt J F·Macromolecules, 1993, 26:3232
- 38 Silence S M, Hache J C, Ginsburg E G, et al·J Opt Soc Am, B, 1993, 10:2306
- 39 Asuke T, West R·J Inorganic Organometallic Polym, 1994, 4:45
- 40 何天白·中国科学基金, 1996, 10(3) :179

σ-Conjugations and the Optical-electrical Properties in the Polymers with the Backbone of Catenated Group IV Elements

Dong Jianhua

(Division of Organic Polymeric Material, Department of Engineering and Material Science, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100083)

Summary Study on high molecular weight polysilanes, polygermanes and polystannanes has been reviewed. In the polymers consisting of only catenated homoatoms of group IV elements like Si, Ge, or Sn along the polymer backbone, there are two organic substituents at each atoms of Si, Ge, or Sn. The organic substituents are usually alkyl or aromatic groups. It has been shown experimentally that the skeleton absorption energies due to $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition decreases from Si to Sn. The polymers consisting of Si, Ge, or Sn exhibit a strong UV-vis absorption that results from σ -conjugation along the Si, Ge, or Sn backbone respectively, which leads to these polymers interesting and promising electronic properties and potential applications.

Key words Linear high polystannanes, Polygermanes, Polysilanes, Optical-electrical activities of σ -conjugated polymers