

倍半硅氧烷合成进展

郭增昌, 王云芳, 王汝敏, 郑水蓉
(西北工业大学化工系, 西安 710072)

摘要:对以苯基三氯硅烷、苯基三烷氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三烷氧基硅烷、甲基三乙酸基硅烷分别为原料采用碱催化平衡水解三步法合成可溶性高分子量聚倍半硅氧烷及其共聚物进行了综述, 并对以苯基三氯硅烷为原料采取一步法合成热塑性聚苯基倍半硅氧烷予以介绍, 总结了以不同有机基为原料采用碱催化平衡法合成不溶性立方体聚倍半硅氧烷的研究结果, 最后对卤盐催化非水解 sol-gel 法制备有机倍半硅氧烷凝胶作了阐述, 以期对合成不同结构的聚倍半硅氧烷提供帮助。

关键词:聚倍半硅氧烷; 苯基三氯硅烷; 甲基三氯硅烷

引言

聚倍半硅氧烷(PSSQ)聚合物性能优异, 特别是聚苯基倍半硅氧烷(PPSQ)和聚甲基倍半硅氧烷(PMSQ)具有耐热性、耐热氧化性、耐候性、耐化学性和良好的绝缘性和气体渗透性更令人们关注。其应用主要集中在三大领域, 其一是陶瓷前体; 其二是高性能涂层; 其三是层间低介电性材料。如电子和光学元件的光致抗蚀涂料^[1]; 用于有关半导体方面的层间电介质和保护涂层^[2], 液晶显示元件^[3], 磁记录介质^[4], 光纤涂层^[5], 气体分离膜^[6], 陶瓷粘接剂^[7], 制抗癌药物^[8]。

制备聚倍半硅氧烷及其衍生物的反应很多, 根据所用的起始原料不同这些反应可分为两大类: 第一类反应是通过 XSiY_3 型有机硅单体经多步反应, 最终形成聚合物和多种结构的倍半硅氧(PSSQ)烷及其衍生物, 其反应原理如下:



式中, X 为化学稳定的取代基, 如: 甲基、苯基, 而 Y 为高反应活性的取代基, 如: Cl, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $n=8, 12, 14$ 。

另外, PSSQ 能从线性或由 XSiY_3 型有机硅单体衍生得到的环形或多环硅氧烷制备而成。第二类反应仅涉及硅原子上的取代基, 并不影响 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的分子结构。随着对 PSSQ 衍生物的极大关注, 人们合成出了含有各种各样取代基的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS), 这些取代基(R)既具有反应活性又具有一定惰性, 如: 醇, 酚基, 烷氧基, 氯硅烷, 环氧基, 酯基, 卤, 异氰酸酯, 甲基丙烯酸, 丙烯酸, 烷基, 环烷基, 膦基, 降冰片基, 烯烃基, 膦化氢, 硅烷, 硅醇和苯乙烯。这些特殊的 POSS 能与其它单体进行聚合反应或共聚反应。除了这些含有功能性反应基团的取代基之外, 改变非功能性反应基团会影响纳米结构的 POSS 与其它聚合物、生物体系或表面的溶解性和相容性。

聚倍半硅氧烷的结构有多种, 如图 1 所示, 其结构式为 $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ ($n=4\sim 14$), 从上世纪 60 年代初至今受到科技工作者们的极大关注, 他们选用不同的三官基硅烷为原料, 不断地探寻着科学的合成方法, 本文对 PSSQ 的合成方法予以综述。

1 聚苯基倍半硅氧烷(PPSQ)的制备

作者简介:郭增昌(1962—), 男, 在读博士, 主要从事高性能杂化材料的研究。

E-mail: gzc62@yahoo.com.cn; Tel: 13087538480

1.1 苯基三氯硅烷催化水解制备法

用碱平衡水解法制备低分子量笼型结构 PPSQ 的方法如下: (1) 苯基三氯硅烷(PTC)在含过量水的特定溶剂中水解, 产生分子量为 $\sim 10^3$ 的水解产物; (2) 用上述浓度为 $\sim 50\%$ 水解产物在 KOH 溶液中, 温度为 $\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内进行平衡水解, 产生分子量为 $\sim 10^4$ 的预聚物; (3) 用浓度为 $(80\sim 90)\%$ 上述预聚物在 KOH 溶液中, 温度为 $\sim 250^\circ\text{C}$ 范围内再进行平衡水解, 产生分子量高于 10^5 的聚合物。所以, 影响所形成 PPSQ 分子量的主要因素是产物浓度和温度。通常在预聚物或聚合物的形成过程中伴随有少量的结构为 T_8 和 T_{12} 晶体(T_n —代表笼型结构, n —表示其结构中单元 $\text{SiO}_{1.5}$ 的数量)形成。须注意的是让低聚的 PPSQ 从甲醇中沉淀出来以前首先必须把产生的 T_n 晶体过滤掉。制备 PPSQ 的起始原料有苯基三氯硅烷和苯基三烷氧基硅烷。

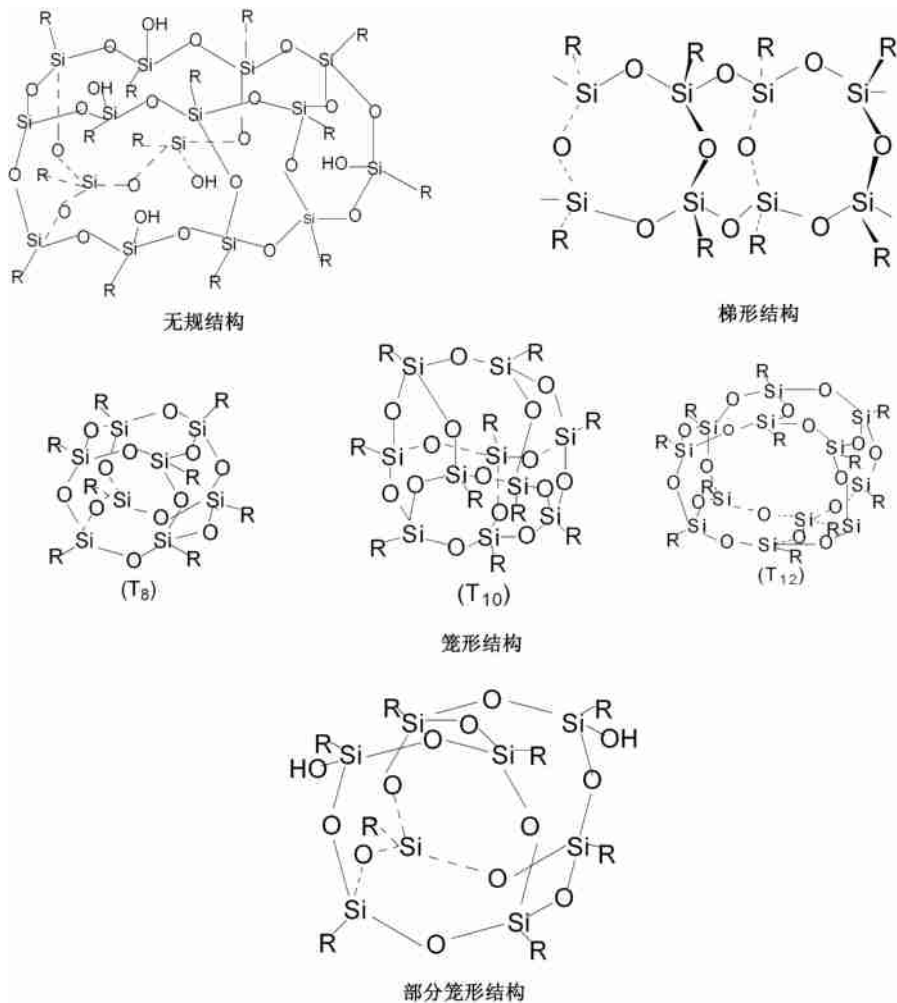


图1 倍半硅氧烷结构
Figure 1 Polysioxane structure

1960 年 Brown 等^[9]以 PTC 为原料采用平衡法制备出高分子量的 PPSQ。所得到预聚物的特性粘数 $[\eta]=0.12\text{dL/g}$, 数均分子量 M_n 为 1.4×10^4 , 重均分子量 M_w 为 2.6×10^4 , 硅醇的聚合度达到 99.9% 。而采用预聚物 T_{12} 或高浓度的预聚物在高温下制备出的 PPSQ 聚合物, 特性粘数 $[\eta]=4.0\text{dL/g}$, 重均分子量 M_w 为 4.1×10^6 。随后, 许多科研工作者采用平衡法制备出了聚苯基倍半硅氧烷。Adachi 等^[10,11]在甲基异丁基酮(MIBK)或脂肪族溶剂中制备出 PTC 的水解产物。他们用 KOH 做催化剂把得到的固含量 50% 水解产物在二甲苯中回流, 制备出的聚合物用凝胶渗透色谱法(GPC)测得 M_w 为 1.65×10^5 且 M_w/M_n 为

3.3。Hata 等^[12]用氟化钠作平衡催化剂,与氢氧化钠相比所用的反应时间短,所制备出 PPSQ 重均分子量 M_w 为 $6.0 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ 。张旭、石林等^[13]对各种溶剂中制备 PPSQ 进行研究。他们用 PTC 在醚或甲苯中制备的水解产物其 M_n 为 $(1.08 \sim 2.82) \times 10^3$,并用 KOH 或 1,3-二环己基碳二亚胺做催化剂,在用苯、甲苯、二甲苯、四氢化萘和苯基醚所组合的各种混合溶剂中,通过回流 13h 或者进行 $260^\circ\text{C} \times 7\text{h}$ 的共沸出水,使上述水解产物进一步缩合制备出 PPSQ。采用前一种工艺制备的聚合物特性粘数 $[\eta] = 0.71 \sim 2.76\text{dL/g}$, M_n 为 $(1.2 \sim 2.60) \times 10^4$,而采用后一种工艺制备的聚合物特性粘数 $[\eta] = 8.0\text{dL/g}$, M_w 为 3.4×10^5 ,其中 1,3-二环己基碳二亚胺在水解产物缩合过程中起脱水作用^[14];所用的另一种脱水剂为烷基氯甲酸酯^[15]。Ma 等^[16]报道,采用相转移催化法使 PTC 在甲苯和水所组成的溶剂界面进行水解,水相中产生的苯基硅三醇(PST),然后在 PST 的水溶液中加入相转移催化剂,通过甲苯/水溶液体系的回流缩合所形成的 PPSQ 溶于甲苯中,且产率高。由于缩合过程中,PST 和相转移催化剂在水相中形成了一种盐,而这种盐又被转移到甲苯相中进一步诱导 PST 缩合。Lee 和 Kimura^[17]用低聚的环状苯基倍半硅氧烷作模板,反应制备梯形结构的 PPSQ。他们用弱碱 NaHCO_3 使 TPC 催化水解所产生的低分子量聚合物聚合形成 T_4 ,然后,用 KOH 做催化剂使 T_4 在甲苯中聚合形成 PPSQ。研究表明, T_4 的聚合速度要比 TPC 的水解产物在同样条件下直接聚合的速度慢的多,而且前者聚合产物的分子量为 $M_n = 35800$,后者聚合产物的分子量为 $M_n = 110000$,通过对两种工艺制备的 PPSQ 进行 X 射线散射分析表明,两种产物梯形结构的规整性有所差异,并且其聚合机理也不同。

Masafumi 等^[18]在前人工作的基础之上,通过对低聚硅氧烷结构研究发现,所有的顺-1,3,5,7-环四硅氧烷四醇(**1**), $(i\text{-Pr}_2\text{Si}(\text{OH})\text{O})_4$ 是一种用途广泛的前体,可用于合成 T_3 和多面体倍半硅氧烷。他们用 $(i\text{-Pr}_2\text{Si}(\text{OH})\text{O})_4$ 和 $(i\text{-Pr}_2\text{PhSiCl})_2\text{O}$ (**2**)以吡啶为溶剂进行脱羟基氯化聚合反应,制备出三环低聚硅氧烷(**3**),产率达 85%,如图 2 所示。

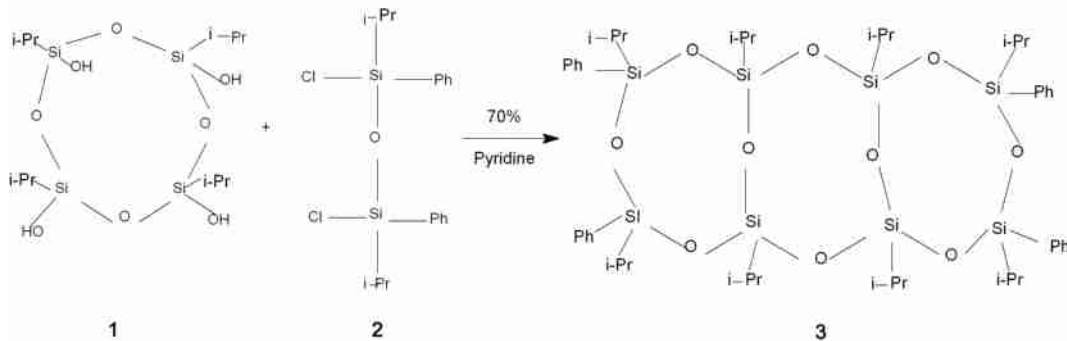


图 2 脱羟基氯化聚合反应

Figure 2 Dehydroxyl-chlorination polymerization reaction

然后采用循环型逆相高效液相层析(HPLC)的方法分离这些异构体,并通过 X 射线晶体学分析发现,这些异构体均为顺式结构;进一步用 AlCl_3/HCl 作催化剂,把干燥的 HCl 气体通入存在着 **2** 和 AlCl_3 平衡的苯溶液中,使 **3** 发生去苯氯化反应生成 **4**,其产率达 95%,如图 3 所示,随后 **4** 在 H_2O /吡啶/乙醚的混合溶剂中水解生成 **5**,产率达 96%,经色谱分析证明 **5** 是一种立体异构体,两分子的 **5** 通过氢键与一分子的水相连,通过结构分析可以看出,四醇 **5** 和四氢 **4** 是一种硅功能化的三环梯型硅氧烷;进而通过 **5** 和 **2** 的缩合,如图 4,制备出六环异构体 **6**。结果分析表明:这种六环梯型硅氧烷具有很高的热稳定性, 422.6°C 以下无任何取代基损失。但是,完全为苯基取代基的梯形聚合物具有脆性和开裂倾向,为了增加该聚合物的柔性而不降低其热稳定性,Shoichi 和 Saburo^[19]用苯基三氯硅烷与双功能的二苯基二氯硅烷在二氧六环(二噁烷)和水的混合溶剂中界面进行共水解,制得了含有 D 单元的共聚物。

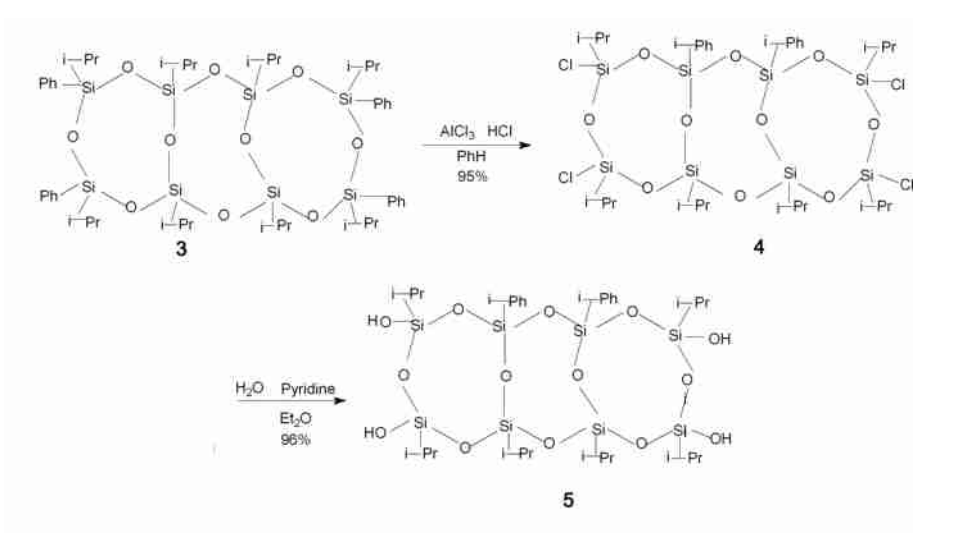


图 3 去苯氯化-水解反应
Figure 3 Debenzene-chlorination-hydrolysis reaction

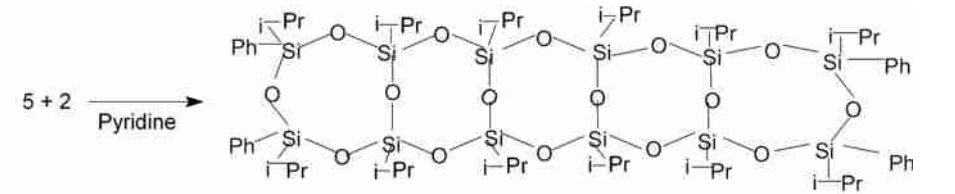


图 4 聚合反应
Figure 4 Condensation reaction

总之,苯基倍半硅氧烷的合成条件对其化学结构有影响。经 Nishida 等^[20] 分析认为:苯基三氯硅烷 (PTS)浓度,反应温度和溶剂的亲水性对 PPSQ 的化学结构有影响。降低 PTS 浓度、水解产物的分子量和使用亲水性强的溶剂(如四氢呋喃)会降低水解产物的功能性,即每个水解产物分子所含 OH 基团的数量。只有降低水解产物的功能性才能获得结构较为规整的可溶性梯型低聚倍半硅氧烷。

1.2 苯基三烷氧基硅烷制备法

在 Brown 之前,Sprung 和 Guenther^[21] 对苯基三烷氧基硅烷的低分子量水解产物进行了研究。他们把苯基三烷氧基硅烷同氢氧化四乙铵和水所形成的异丁基酮溶液(固含量为 20%)一起回流,制成了 PPSQ,其分子量为 5×10^3 ,特性粘数 $[\eta] = 0.14 \sim 0.26 \text{ dL/g}$,而用盐酸作催化剂所得的分子量为 $(1.0 \sim 1.2) \times 10^3$ 。Nakahama^[22] 用酸催化苯基三甲基硅烷水解制备水解产物,而用固含量为 90%的强碱平衡法在 250°C 制备出可溶性的聚合物 PPSQ,其分子量为 9.0×10^4 。

Mei 等^[23] 用分子链两端含有苯基三甲基硅氧烷的聚酰亚胺作前体与单芳香烷氧基硅烷进行自催化水解/聚合反应,制备出一种新型低介电性 PI/PPSQ 杂化纳米材料,该工艺的独特之处在于它避免了外加催化剂和水,而是用自身的酸性基团作催化剂和借助于空气中的水分进行水解和聚合。所得的 PPSQ 型纳米杂化膜具有优异的透明性,其热分解温度较纯的 PI 高,热膨胀系数较纯的 PI 的低。其反应原理和材料结构如图 5 所示。

2 聚甲基倍半硅氧烷(PMSQ)的制备

聚甲基倍半硅氧烷的研究报道相对较少。其原因是含甲基的有机硅单体很活泼,易在水解过程中发生凝胶。但是聚甲基倍半硅氧烷(PMSQ)的开始热分解温度较 PPSQ 的热分解温度低,它的热损失重少,

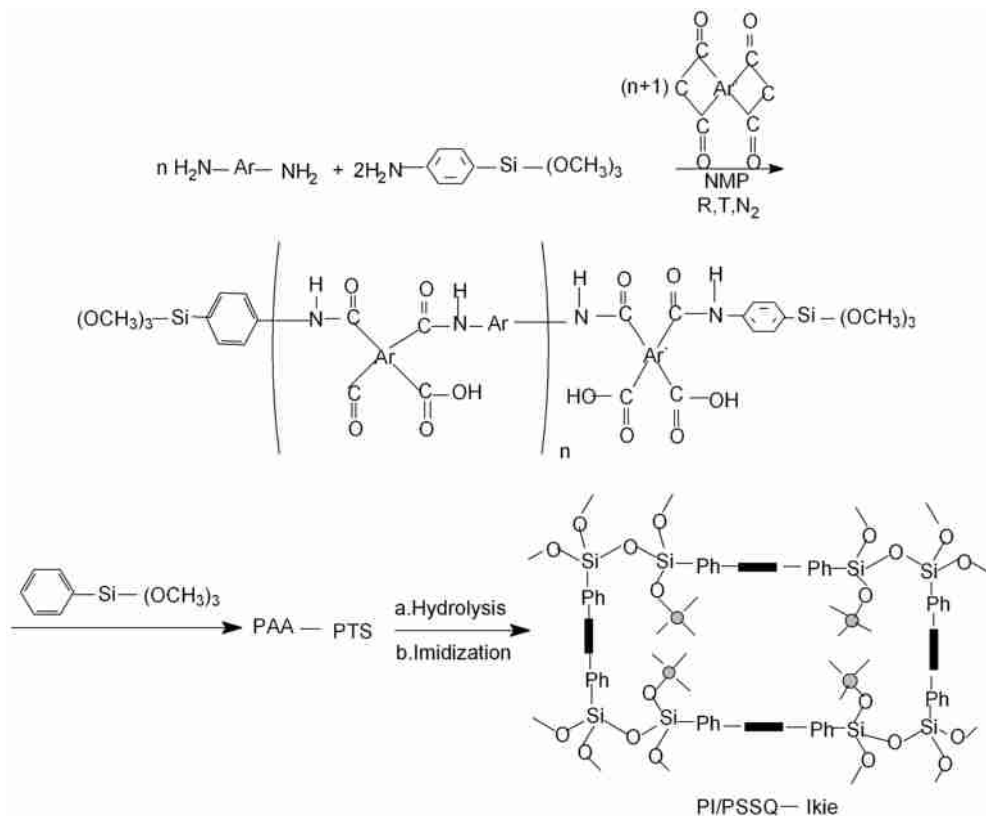


图 5 自催化水解-聚合反应

Figure 5 Self-catalyzed-polymerization reaction

同样也受到人们关注。

2.1 甲基三氯硅烷水解/聚合制备法

制备 PMSQ 所用的溶剂是极性或含氧溶剂。Suminoe 等^[24] 首先把甲基三氯硅烷溶解在 MIBK 和 THF 的混合溶剂中,把水逐渐加入其中,用三乙胺作催化剂,使其在 0°C 反应一段时间,随后在 $110^\circ\text{C} \times 4\text{h}$ 保持。最后制得分子量 $M_n=9 \times 10^3$ 的 PMSQ,且能溶于 THF 或甲苯等有机溶剂中。而 Matsumara 等^[25] 采用同样的方法,以 MIBK 为溶剂制备出分子量 $M_n=(1.1 \sim 1.4) \times 10^5$ 的 PMSQ,后来他们对此方法做了改进,给反应容器中充以压力为 $1 \sim 3\text{kPa}$ 氮气,制得的 PMSQ 其分子量 $M_n=10^5 \sim 10^6$,且溶于甲苯或 MIBK,即使室温存放 3 个月也不会凝胶。Nakashima 等^[26] 在两层反应体系中制备 PMSQ。他们把甲基三氯硅烷逐滴加入到由醋酸钠和含有少量 2-异丙醇的甲苯所组成的反应体系中,得到的 PMSQ 其 $M_n=(3 \sim 5) \times 10^3$,并且溶于甲苯,苯,氯仿,四氯化碳和 THF,在 50°C 保持 1 个月,分子量分布和溶解性未发生变化。Zusho 等^[27] 首先让甲基三氯硅烷与乙二胺进行预胺解反应,生成 N, N' -双(甲基二氯甲硅烷基)乙二胺。然后让胺解产物在丙酮,水和稀盐酸中水解,随后用二甲苯在 60°C 处理 6h,并用氢氧化四甲铵把 pH 调节在 $3 \sim 9$ 之间,使在 35°C 反应 3h,最后生成无色或淡黄色 PMSQ 其分子量为 $10^5 \sim 10^6$ 。

1999 年邱军等^[28] 以有机伯胺为胺解剂,与甲基三氯硅烷反应形成梯形结构的“模板”,经水解、缩聚反应,合成了梯形聚甲基倍半硅氧烷。研究了水解温度、溶剂、水与单体的摩尔比、缩聚温度、缩聚时间以及胺的结构对产物性能的影响,获得了最佳的合成条件。产物经热重分析,表明其耐热性能优良, 700°C 失重率仅为 4%。

2.2 甲基三烷氧基硅烷制备法

以前报道的大部分文献是用甲基三烷氧基硅烷制备不溶性 PMSQ 粉末,且粉末的形状受水含量的影

响。Abe 等^[29]把盐酸水溶液逐滴加入进 MTS 和乙醇的混合物中,在 0℃ 搅拌 10min,升温至 70℃ 搅拌 4h 后形成较高粘度的 PMS 溶液,然后将其溶解在丙酮中,经过滤得到的溶液具有成膜性。将该溶液浇在聚甲基戊烯的平板上,并在 100℃ 固化一定时间后得到厚度为 0.02~0.1mm 的透明膜,用二丁基锡二月硅酸作催化剂能加速膜的固化速度。Qiu^[30]研究了 PMSQ 的合成方法和结构指出:PMSQ 梯型结构的规整性和分子量与制备条件有关,梯型结构的 PMSQ 具有优异的耐热性。

2.3 甲基三乙酸基硅烷制备法

Morimoto 等^[31]首先用甲基三乙酸基硅烷与乙醇在 MIBK 中反应制得甲基乙氧基二醋酸硅烷,然后将其加入到含有 NaHCO₃ 和 MIBK 的悬浮液中,在 100℃ 加热几小时后,制成分子量 $M_n=3.5\times10^3$ 的预聚物。进一步让这种预聚物在含 1%(wt)KOH 的 60℃ 的 MIBK 中反应 1h,制得分子量 $M_n=1.45\times10^5$ 的聚合物 PMSQ,且溶于苯,甲苯,醋酸乙酯,乙酸正丁酯,MIBK 和环己烷。

3 苯基倍半硅氧烷和甲基倍半硅氧烷共聚物的制备

引入苯基倍半硅烷能阻止 PMSQ 凝胶化,并使韧性得以提高。Matsui 等^[32]让摩尔比为 9:1 的甲基三乙氧基硅烷与苯基三甲氧基硅烷的混合物在 50℃ 的盐酸溶液中水解 30min,再加热到 70℃ 水解 2h,得到的水解产物与三乙胺在 80℃ MIBK(固含量为 10%)溶剂中反应 3h 后用盐酸中和,得到的共聚物分子量 $M_n=3.5\times10^3$ 。

4 一步合成热塑性苯基倍半硅氧烷

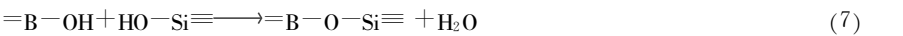
上述合成分为三步:苯基三氯硅烷或苯基三烷氧基硅烷在过量水中水解,形成低分子量($M_n<1000$)水解产物;用强碱作催化剂使水解产物在稀的回流体系中再进行平衡水解;由强碱引发进行高浓度聚合,形成高分子量($M_n=10^5\sim10^6$)可溶性聚合物。但是这种梯形结构聚合物(大部分为梯形结构)硬而脆,采用一步合成法得到的热塑性苯基倍半硅氧烷使其韧性大为提高,但分子量较低。该合成方法是以可水解聚合的 PhSiCl_3 或能与 Ph_2SiCl_2 发生共聚的 PhSiCl_3 同盐分子上的吸湿水或结晶水在盐分子表面上进行水解反应并聚合的,其结果见表 1~3^[33]。

与含吸湿水的 Na_2CO_3 , K_2CO_3 作用所形成的聚合物(PPSQ)其反应如下:



该系列反应特点为:(1)反应相对较快,可在室温下进行,可通过单体浓度来控制反应速度;(2)在同样条件下,所获得的 PPSQ 分子量相对较高;(3)软化点较低;(4)有副产物 NaCl 和 KCl 生成。

含结晶水的的硼砂其反应原理如下:



另外,硼砂也能与二氯硅烷进行下列反应:

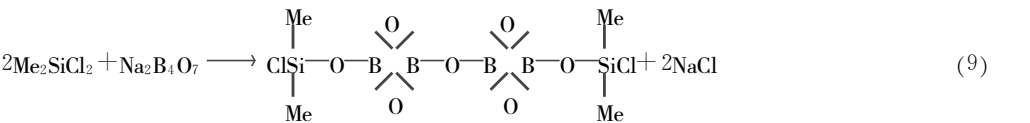


表 1 聚苯基倍半硅氧烷和聚(苯倍半硅氧烷与聚二苯基硅氧烷)共聚物的合成
Table 1 Synthesis of Polyphenylsilsesquioxanes and Poly(pyenylsilsesquioxane-co diphenylsiloxane)s

序号	单体量/mol	单体浓度 /M	水解体系	盐/水摩尔比 (mol/mol)	反应温度 /℃	反应时间 /h	产率/%	产物的实际特征及 元素分析/%
1	PhSiCl ₃ , 0.5	2.50	K ₂ CO ₃ + H ₂ O	0.5/0.5	25	4	95	WCLIS C, 54.85; H, 3.60; Si, 22.00
2	PhSiCl ₃ , 0.5	1.00	K ₂ CO ₃ + H ₂ O	0.5/0.5	20	4	93	WSS C, 55.11; H, 4.01; Si, 21.74
3	PhSiCl ₃ , 0.5; Ph ₂ SiCl ₂ , 0.2	3.00	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	0.65/0.65	50	5	98	WSS C, 60.44; H, 4.63; Si, 17.81
4	PhSiCl ₃ , 0.5	1.32	Na ₂ B ₄ O ₇ • 10 H ₂ O	0.125	50	4	97	WSS Si, 21.11; B, 0.82
5	PhSiCl ₃ , 0.5	1.25	Na ₂ B ₄ O ₇ • 10 H ₂ O + Na ₂ CO ₃	0.063/0.25	50	4	99	WSS Si, 21.00; B, 0.87
6	PhSiCl ₃ , 0.5; Ph ₂ SiCl ₂ , 0.2	2.80	Na ₂ B ₄ O ₇ • 10 H ₂ O	0.32	50	5	99	WSS C, 59.02; H, 4.53; Si, 17.17; B, 0.84
7	PhSiCl ₃ , 0.5; Ph ₂ SiCl ₂ , 0.2	2.80	Na ₂ B ₄ O ₇ • 10 H ₂ O	0.32	20	5	99	WSS C, 59.77; H, 4.39; Si, 16.99; B, 0.95; Cl, 0.64
8	PhSiCl ₃ , 0.5	1.25	Na ₃ PO ₄ • 12 H ₂ O	0.167	80	4	90	WCLIS
9	PhSiCl ₃ , 0.5	1.25	Na ₃ PO ₄ • 12 H ₂ O	0.167	50	4	90	WFSS
10	PhSiCl ₃ , 0.5 Ph ₂ SiCl ₂ , 0.2	2.80	Na ₃ PO ₄ • 12 H ₂ O	0.25	50	5	90	WFSS C, 59.34; H, 4.40; Si, 17.76
11	PhSiCl ₃ , 0.5 Ph ₂ SiCl ₂ , 0.2	1.75	Na ₃ PO ₄ • 12 H ₂ O	0.20	50	5	90	WFSS C, 59.11; H, 4.16; Si, 17.70
12	PhSiCl ₃ , 0.5 Ph ₂ SiCl ₂ , 0.2	1.75	Na ₂ SO ₄ • 10 H ₂ O	0.20	50	5	90	WCLIS
13	PhSiCl ₃ , 0.5 Ph ₂ SiCl ₂ , 0.2	1.00	H ₂ O	0.15	25	5	99	CVO
14	PhSiCl ₃ , 0.5 Ph ₂ Si(OH) ₂ , 0.2	1.00	H ₂ O + Et ₃ N + DMAP	3/0.4/1.5 × 10 ⁻³	20	5	97	TYGSS

体系 13 和 14 在 1,4-二氧六环中进行,表 1~3 种的记号相同。
白色交联不溶固体——WCLIS;白色可容固体——WSS;白色部分可溶固体——WFSS;
透明金黄色可溶固体——TYGSS;物色粘性油状物——CVO。

通过反应(9)把 B—O—B 和 B—O—Si 键合形式进入倍半硅氧烷网络中,虽然 B—O—B 键对水不稳定,但是 B—O—Si 键却耐水。由于 B—O—Si 键能使聚合物的热稳定性提高 40~100℃,又因为在该反应体系中有大量笼型结构(T₈ 和 T₁₂)的 PPSQ 低聚物形成,所以玻璃化温度和软化点较高,并且得到的聚合物具有优异的耐循环热冷性。

而与含结晶水的 Na₃PO₄ • 12H₂O 作用得到部分交联的树脂。由于该盐在低于 100℃会逐步分解释放 12 分子的水,用以控制 PhSiCl₃ 或 PhSiCl₃ + Ph₂SiCl₂ 的水解;其二是尽管该盐能与盐酸反应,但却显示及弱的碱性。

表 2 聚苯基倍半硅氧烷和聚(苯基倍半硅氧烷与聚二苯基硅氧烷)共聚物的性能和结构
Table 2 Properties and Structure of Polyphenylsilsesquioxane sand poly(phenylsilsesquioxane-co-di-Phenylsiloxane)s

样品号	M_n (g/mol)	M_w/M_n	样品中结构单元的百分含量						OH 含量/%
			二苯基硅氧烷单元				苯基倍半硅氧烷单元		
			$[\text{Ph}_2\text{SiO}]_3$	D(OH)	$[\text{Ph}_2\text{SiO}]_4$	D	T(OH)	T	
1			交联样品						0
2	2420	1.79	9.95	2.87			63.0	64.0	4.3
3	1210	3.28	—	—	3.47	9.85		47.4	4.0
3A	6640	1.23		—	16.1	26.7	59.7	2.8	
4	1490	1.38					24.2	78.1	2.6
5	1390	1.36					22.0	80.0	2.5
6	1030	1.48	3.13		—	24.1	20.1	57.6	1.7
6A	1190	1.44	3.28		—	18.8	15.3	59.0	2.1
7	942	1.72	3.08	3.85	—	27.3	—		0
7A	1040	1.53	1.74			21.4	13.6		2.0
8			交联样品				30.5	67.7 57.7	4.0
9A	3210	2.96					30.0	70.1	4.0
10A	1170	3.65	10.0		—	28.6	10.9	50.5	1.2
11A	1140	3.37	9.34		—	28.3	11.6	48.5	1.2
13	762	1.05	2.97	8.09	7.43	12.2	44.1	25.1	7.3
14	1710	1.87	5.18	7.73	-	19.8	41.8	25.5	5.4
14A	1340	1.42	5.56	4.60	—	19.6	39.5	31.8	4.9
14B	1900	1.59	4.12	6.12	—	16.0	42.5	31.3	5.4

D 单元——Ph₂SiO:D(OH)单元——Ph₂Si(OH)_{0.5}T 单元——PhSiO_{1.5}T(OH)单元——PhSi(OH)O

该反应所形成的磷酸能催化聚合反应且有利于接枝结构的 PPSQ 形成,而反应(5)所形成的硼酸则无催化作用。该体系所形成的是完全或部分交联聚合物,分子量分布约为 3, M_n = 1200~3200。由 PhSiCl₃ 均聚所形成的 PPSQ 为脆性,而与 Ph₂SiCl₂ 所形成的共聚物,其脆性大为改善。所形成的多面体 PPSQ(T₈ 和 T₁₂),使其韧性降低,当形成环状的硅烷[Ph₂SiO]₃ 和[Ph₂SiO]₄ 时则是韧性提高。

表 3 聚苯基倍半硅氧烷和聚(苯基倍半硅氧烷与二苯基硅氧烷)共聚物的热性能
Table 3 Thermal properties of polyphenylsilsesquioxanes and poly(phenylsilsesquioxane-co-diphenylsiloxane)s

样品号	玻璃化温度 T_g /°C	失重 5% 温度/°C	失重 50% 温度/°C	软化点/°C	循环 10 次加热到 250(°C)后的样品特性			
					软化点/°C	T_g /°C	M_n /(g·mol ⁻¹)	M_w/M_n
1	118	420	670	—	—	—		
2	62	420	680	240-250	240-250	60	2570	1.89
3A	40	440	650	170-180	170-185	—	6560	1.49
4	116	480	740	280-300	290-300	—		
5	115	480	740	300-310	300-310	—		
6A	91	470	720	205-215	205-215	—	1020	1.44
7A	86	460	710	220-230	210-225	88	970	1.32
9A	98	420	660	260-280	270-280	—		
10A	88	410	660	90-165	130-170	63	1450	1.51
11A	86	420	620	78-83	150-170	—	1360	1.68
14A	47	440	650		200-205	57	3820	4.83

5 卤盐催化非水解聚合制备苯基倍半硅氧烷凝胶

用金属卤盐作催化剂,有机三氯硅烷与给氧体(醚或酯)进行无溶剂聚合形成有机倍半硅氧烷凝胶,其凝胶时间与催化剂及给氧体的性质有关,见表 4^[34]。由于在聚合过程中所形成的烷基氯是部分的 Ph—Si 键断裂^[35~37],所以,纯净的苯基倍半硅氧烷(POSS)凝胶难以形成。而聚合度较高的长链十八烷基倍半硅氧烷凝胶却能形成,这种凝胶的性能有别于其它有机长链凝胶。由于这种凝胶是由结晶的长链所组成的小颗粒形成。凝胶时间取决于金属卤盐催化剂和供氧体的性质,以醚为供氧体凝胶时间较长。而有机三氯硅烷/异丙基醚/氯化铁体系能有效地避免有机三烷氧基硅烷的形成。甲基倍半硅氧烷气凝胶裂解过程中硅的损失量取决于氯化金属和供氧体的性质,选择合适的催化剂和供氧体能使裂解后硅的损失最小。

表 4 制备凝胶反应物的数量
Table 4 Quantities of reactants used for the preparation of gels

有机三氯硅烷	摩尔数	供氧体	摩尔数	金属氯化物	摩尔数
MeSiCl ₃	30.8	MeSi(OEt) ₃	32.5	FeCl ₃	0.06
MeSiCl ₃	39.5	MeSi(OEt) ₃	39.3	FeCl ₃	0.8
MeSiCl ₃	47.0	MeSi(OEt) ₃	47.4	AlCl ₃	0.9
MeSiCl ₃	10.1	MeSi(OEt) ₃	10.4	TiCl ₄	0.2
MeSiCl ₃	39.8	MeSi(OEt) ₃	39.9	ZrCl ₄	0.8
MeSiCl ₃	19.8	MeSi(OEt) ₃	19.9	BCl ₃	0.4
MeSiCl ₃	61.5	Et ₂ O	93.1	FeCl ₃	0.06
MeSiCl ₃	62.5	ⁱ Pr ₂ O	92.3	FeCl ₃	0.06
C ₆ H ₅ SiCl ₃	44.0	ⁱ Pr ₂ O	66.1	ZrCl ₄	0.44
C ₆ H ₅ SiCl ₃	45.0	ⁱ Pr ₂ O	67.9	FeCl ₃	0.04
C ₂ H ₅ SiCl ₃	61.4	ⁱ Pr ₂ O	92.2	FeCl ₃	0.06
C ₁₈ H ₃₇ SiCl ₃	61.0	ⁱ Pr ₂ O	91.6	FeCl ₃	0.06

6 立方体结构聚倍半硅氧烷的制备

过去,人们主要集中在笼型结构聚倍半硅氧烷的应用研究。这种多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是内部由硅和氧(SiO_{1.5})_n 单元组成的无机网络,而外部由有机基团所覆盖的杂化材料。该结构单元的大小为 1~3nm,是最小的二氧化硅颗粒,也可被看成是分子级二氧化硅。然而与普通的二氧化硅、硅烷和填充剂不同的是,每个 POSS 分子外层含有有机取代基,这就保证了 POSS 能同聚合物、生物体系或表面以纳米结构相溶。而且根据不同使用要求,这些取代基可以设计成反应性或非反应性的,从而进行聚合,接枝,表面改性及其它转变。由于纳米级的 POSS 的引入,会使聚合物材料的使用温度,抗氧化性,表面硬度及力学性能显著提高,同时也降低可燃性,热挥发性及加工过程中的粘度。

如前所述低聚倍半硅氧烷是由(RSiO_{1.5})_n 结构单元组成,其中 $n = 6, 8, 10, 12$ 的同系物已成功地被分离出^[38]。在所有这些同系物中,Q₈^X 和 T₈^X (X—代表 Q 和 T 单元上的取代基)特别引人关注。因为他们独特的三维纳米级结构单元和较高的热稳定性及其所含的反应性基团。Muller^[39]在 1959 年首次制备出立方体中间体 T₈^H,产率不到 1.0%;Frye 等^[40]对 HSiCl₃ 的水解途径作了改进制备出的 T₈^H,其产率达到 13%;后来 Agaskar^[41]制备的 T₈^H

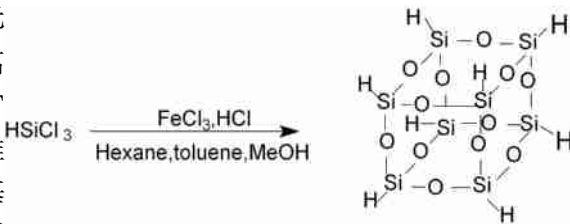


图 6 三氯硅烷的水解反应
Figure 6 Hydrolysis of trichlorosilane reaction

产率为 27%, 如图 6 所示。

截至目前, 已合成出了许多 T_8 型的聚倍半硅氧烷低聚物如表 5。所有这些可以被分成三类: (1) 取代基 X 为烷基和芳香基; (2) 取代基 X 为碳功能基; (3) 取代基 X 为硅功能基。而前二种占大多数, 其余为硅功能取代基 T^{OMe} 。第一种类型的 T_8 是由三氯或三烷基硅烷按图 7 水解制得; 第二类 T_8 是碳功能烯烃与 T_8^H 通过硅氢化作用按图 8 反应制得; 第三种类型 T^{OMe} 是用甲酸酯与 T_8^{Cl} 按图 9 反应制得。

表 5 立方体硅氧烷的合成
Table 5 Synthesis of cube siloxane

序号	反应剂	取代基(R)	产率/%
1	HSiCl ₃ , hexane, toluene, MeOH, FeCl ₃ , HCl	—H	23
2	No. 1, Cl ₂ , CCl ₄ , h ν	—Cl	95
3	No. 2, HC(OMe) ₃ , heptane	—OCH ₃	68
4	MeSiCl ₂	—CH ₃	37
5	TEOS, Me ₄ NOH 5H ₂ O	—ONMe ₄	76
6	No. 5, Me ₃ SiCl	—OSiMe ₃	72
7	No. 5, HMe ₂ SiCl	—OSiMe ₂ H	83
8	No. 5, CH ₂ =CHMe ₂ SiCl	—OSiMe ₂ CH ₂ =CH ₂	61
9	No. 5, (Allyl)Me ₂ SiCl	—OSiMe ₂ CH ₂ —CH=CH ₂	
10	No. 5, C ₆ H ₅ Me ₂ SiCl	—OSiMe ₂ C ₆ H ₅	54
11	No. 5, ClCH ₂ MeSiCl	—OSiMe ₂ CH ₂ Cl	53
12	EtSiCl ₃	—Et	37
13	PrSiCl ₃	—Pr	44
14	BuSiCl ₃	—Bu	38
15	PhSiCl ₃ , C ₆ H ₅ NMe ₃ OH	—C ₆ H ₅	
16	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SiCl ₃	—C ₆ H ₄ Me	19
17	(1-naphthyl)Si(OMe) ₃	—C ₁₀ H ₇	60
18	ViSiCl ₃	—CH=CH ₂	21
19	(Allyl)SiCl ₃	—CH ₂ CH=CH ₂	13
20	HS(CH ₂) ₃ Si(OMe)	—(CH ₂) ₃ SH	
21	No. 1, 1-hexane	—C ₆ H ₁₃	90
22	No. 1, 1-octane	—C ₈ H ₁₇	
23	No. 1, dec-1-ene	—C ₁₀ H ₂₁	

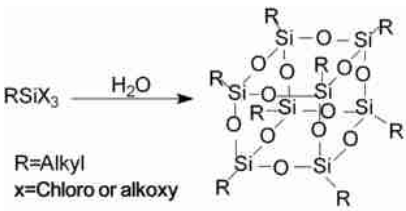


图 7 三氯或三烷基硅烷的水解反应
Figure 7 Hydrolysis of trichloro/trialkoxy

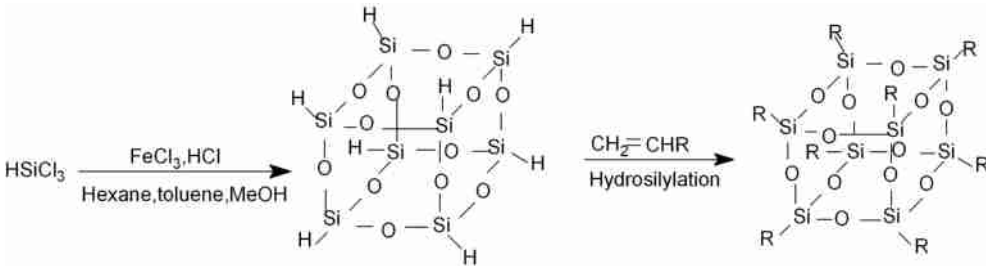


图 8 水解和硅氢化反应

Figure 8 Hydrolysis and hydrosilylation reaction

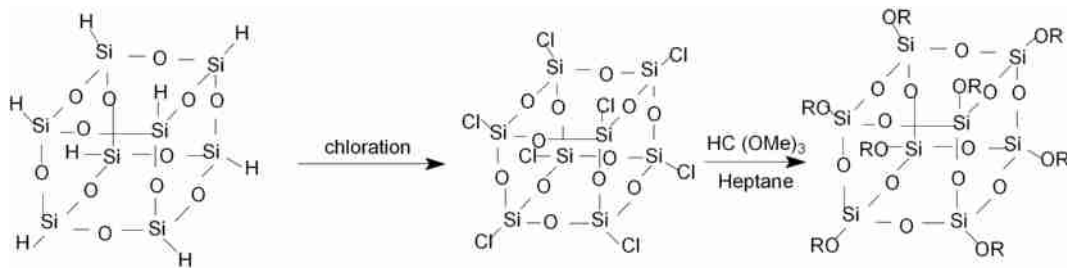


图 9 T_8^H 的氯化反应和甲酸酯与 T_8^{Cl} 反应

Figure 9 Chlorination of T_8^H reaction and reaction of formate and T_8^{Cl}

由以上可以看出;合成立方体硅氧烷的途径和所用的起始原料是有限的,更使人棘手的问题是,无论制备何种类型的 T_8 ,所需的反应时间长且产率低,从而表现出极高的商品价格。而且其中大部分都难溶于有机溶剂,无熔点但升高温度后能升华或分解。可见,只有用新的合成方法才能合成出各种价廉的 T_8 型产品,用其作为前体材料才能制备出的硅基新型材料。

近来,Yang 等^[42]报道,用四烷基季铵盐作催化剂,对于 T_8 及其它种类的硅氧烷合成方法进行料研究。他们选用氟化四丁基铵作催化剂,通过三乙氧基硅烷的水解/聚合制备出笼型结构的倍半硅氧烷及其同系物,反应时间短,产率达到 90%。

有关这种立方体(或多面体)的聚倍半硅氧烷低聚物的物理性能报道很少,而且不同作者所报道的数据不一致,这里不提及。

7 结束语

作者较详尽地介绍了聚倍半硅氧烷的基本合成方法,希望通过本文能使读者对今后合成出各种结构和性能优异的 PSSQ 提供借鉴,有关更新的合成法如:气相水解法、氧化法以及多官能基 PSSQ 的合成方法因篇幅所限,以后作者将再作介绍。

参考文献:

- [1] Aadachi H, Adachi E, Aiba Y, Hayashi O. JP Kokoku-H-2-222537, 1990; USP 5,087,553, 1990.
- [2] Adachi E, Adachi H, Kanegae H, Mochizuki H. GP 4202290, 1992.
- [3] Azuma K, Shindo Y, Ishimura S. JP Kokai-S-57-56820, 1982.
- [4] Yanagisawa M. JP Kokai-S-62-89228, 1987.
- [5] Mishima T, Nishimoto H. JP Kokai-H-4-271306, 1992.
- [6] Mi Y, Stem S A. J Polym Sci. Part B: Polym Phys, 1991, 29, 389.
- [7] Mine T, Komasaki S. JP Kokai-S-60-210569, 1985.
- [8] Tsutsui M, Kato S. JP Kokai-S-63-20210, 1988.
- [9] Brown J F, Vogt Jr J H, Jr Katchman A, et al. J Am Chem Soc, 1960, 82, 6194.
- [10] Adachi H, Adachi E, Hayashi O, Okahashi K. Rep Prog Polym Phys Jpn, 1985, 28, 261.
- [11] Adachi H, Adachi E, Yamamoto S, Kanegae H. Mater Res Soc Symp Proc, 1991, 227, 95.
- [12] Hata H, Komasaki S. JP Kokoku-S-58-50657, 1983 [Kokai-S-57-18729, 1982]; Chem Abstr, 1982, 96, 181.
- [13] Zhang X, Shi L. Chin J Polym Sci, 1987, 5, 197.
- [14] Uchimura S, Sato M, Makino D. JP Kokoku-S-58-50657, 1983; Kokai-S-57-18729, 1982; Chem Abstr, 1982, 96, 181829.
- [15] Adachi H, Hayashi O, Okahashi K. JP Kokoku-S-59-213727, 1984; Chem Abstr, 1985, 102, 132655.
- [16] Ma C, Kimura Y. Kobunshi Ronbunshu, 2001, 58(7), 319.
- [17] Lee E-C, Kimura Y. J Polym, 1998, 30(9), 730.
- [18] Masafumi U, Akiko S, Hideyuki M. J Am Chem Soc, 2002, 124(8), 1574.
- [19] Shoichi H, Saaburo I. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33, 55.
- [20] Nishida H, Yamane H, Kimura Y, Kitao T. Kobunshi Ronbunshu/Jap J Polym Sci Tech, 1996, 53(3), 193.
- [21] Sprun M M, Guenther F O. J Polym Sci, 1958, 28, 17.

- [22] Yamazaki N, Nakahama S, Goto J, et al. Comptemp Top Polym Sci. 1984, 4;105.
- [23] Tsa Mei-Hui I, Whang Wha-Tzong. Polymer, 2001, 42;4197.
- [24] Suminoe T, Matsumura Y, Tomomitsu O. JP Kokoku-S-60-17214, 1985[Kokai-S-53-88099, 1978];Chem Abstr, 1978, 89;180.
- [25] Matsumura Y, Nozue I, Tomomiysu O, Ukachi T, Suminoe T. USP 4, 399, 266, 1983 Chem Abstr, 1983, 99;159.
- [26] Nakashima H. JP Kokai-H-3-227321, 1991;Chem Abstr, 1992, 11;660.
- [27] Zusho X, Ziqun H, Daorong D, Rongben Z, Chin T. Polym Sci, 1989, 7(2);183.
- [28] 邱军, 黄裕杰, 胡友慧. 功能高分子学报, 1999, 12(2);6
- [29] Abe Y, Hatano H, Gunji T. J Polym Sci, Part A;Polym Chem, 1995, 33;751.
- [30] Qiu J. Proceedings of the Asian Symposium on Information Disply, 1997;157.
- [31] Morimoto N, Yoshioka H. JP Kokai-H-3-20331, 1991; Chem Abstr, 1991, 115;305.
- [32] Matsui F, Namba Y, Kaneko N. JP Kokai-H-5-125187, 1993;Chem Abstr, 1993, 119;183.
- [33] Elzbieta L, Zofia M, Julian C. Inorg J Organan Polym, 1998, 8(1);1.
- [34] Bourget L, Leclercq L, Vioux A. J Sol-Gel Sci Techn, 14, 1999;137.
- [35] Prabakar S, Assink R A. J Non-cryst Solids, 1997, 39;211.
- [36] Bourget L R, Corriu J P, Leclercq D, et al. J Non-cryst Solids, 1998, 81;242.
- [37] H chan T, Fleming I. Synthesis, 1979;761.
- [38] Agaskar P A, Klemperer W G. Inorg Chem Acta, 1995, 229;355.
- [39] Muller R, Dathe C, Heinrich L. Silicones-XLIII. A siloxane from siliconchlorofrom. J Physiol, 1959, 9;71.
- [40] Frye C L, Collins W T. J Am Chem, 1970, 92;5586.
- [41] Agaskar P A. Inorg Chem, 1991, 30;2707.
- [42] Yang Y, Taylor P, Bassindale A, Chen H, Mackinnon I. The Abstract of VIII International Symposium on Organosilicon Chemistry, Guanajato, Mexico, 2002, 17.

Development in the Study on the Synthesis of Polysilsesquioxanes

GUO Zeng-chang, WANG Yun-fang, WANG Ru-min, ZHENG Shui-rong

(Chemistry Engineering Department of Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: This article reviews the work three-step on the synthesis soluble polysilsesquioxanes (PSSQ) with high molecular weight and their copolymer by the equilibration hydrolysis of phenyltrichlorosilane, phenyltrialkoxysilane, methyltrichlorosilane, methyltrichlorosilane and methyltriacetoxysilane respectively with alkali-catalyzed reaction. One-step synthesis of thermoplastic phenylsilsesquioxane polymer with phenyltrichlorosilane as the started materials is introduced. The synthesis of insoluble PSSQ with cube structure with three kinds of organic functional radicals as materials, by alkali-catalyzed, equilibration method is concluded. At last, metal halide catalyzed nonhydrolytic sol-gel route to organosilsesquioxanes gel are defined. These should be helpful to the synthesis of different PSSQ with different structure.

Key words: Polysilsesquioxane; Phenyltrichlorosilane; Methyltrialkoxysilane