

知识介绍

聚硅烷的电化学合成

高孟姣, 花永盛, 陈 来^{*}

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 聚硅烷是一类链骨架中仅含硅原子的高聚物, 主链的上的非定域 σ 键电子赋予了聚硅烷独特的光电性质, 也是制备陶瓷材料的先驱体。电化学法是最近兴起且具发展前景的一种合成聚硅烷的方法, 它是通过电解池中阴极还原氯硅烷来制取高聚物, 反应条件温和, 且能大大拓宽聚硅烷的功能化。本文就聚硅烷的电化学合成的实施方法; 影响因素包括电解槽类型、电极材料、支撑电解质和溶剂、电极换向时间、极板间距、电流密度等作了简要介绍; 并对合成机理和近期研究进展进行了简要概述。

关键词: 聚硅烷; 电化学合成; 机理

引言

聚硅烷是一类链骨架中仅含 Si 原子的聚合物, 主链 Si-Si 键的非定域 σ 电子赋予了聚硅烷独特的光电性质, 使其成为极有前途的功能性材料, 聚硅烷也是制备陶瓷材料的先驱体, 因此引起了人们广泛的研究兴趣。自 20 世纪 80 年代合成出成膜加工性好、分子量高的可溶性聚硅烷后, 聚硅烷的合成及应用研究得到了快速发展^[1,2]。聚硅烷的合成有多种方法, 如 Wurtz 偶合法(钠缩法)、烷氧基代二硅烷的歧化反应、脱氢缩合法、掩蔽二硅烯阴离子聚合、开环聚合法和电化学还原法等^[3], 其中 Wurtz 偶合法^[4]是较为常用且实现工业化的一种方法。电化学法是最近兴起的一种方法, 它是通过在电解池中阴极还原氯硅烷来制取高聚物。反应在室温下进行, 条件温和, 与常用的 Wurtz 偶合法相比, 大大降低了反应的危险性; 使硅链能有序地延伸, 从而制得结构有序并且分子量分布较窄的聚硅烷; 产物中几乎不含硅氧键, 产率也较高。其最大优势在于能够引入 Wurtz 法所无法引入的活性基团, 如 $-OH$ 、 $-NH_2$ 等, 从而使聚硅烷的官能化得到拓宽, 因此电化学法具有较好的发展前景。关于聚硅烷合成方法的评述文章^[5,6]中, 专门介绍电化学法^[7]的也较少, 因此本文就聚硅烷的电化学合成研究做一概述, 并对电化学合成的机理进行分析。

1 电化学法的实施方法及影响因素

电化学法以金属或石墨为电极材料, 以四氢呋喃(THF)等为溶剂, 以高氯酸盐为电解质, 氯代硅烷在电解池中进行电解反应, 制得聚硅烷。

影响聚硅烷的电化学合成因素有很多, 包括电解槽类型、电极材料、支撑电解质和溶剂、电极换向时间、极板间距、电流密度、反应电量等, 这些均对反应有不同程度的影响^[8]。

电解槽有各种各样的设计方案, 根据电解的方法与目的而定, 可分为二室型电解池(分隔型)和一室型电解池(无分隔型)两大类。最初, Hengge 和 Firgoi^[9]在 H 形的分隔和无分隔型电解槽中用电化学法以二氯硅烷为单体获得了一些环状物和低聚物, 产率也较好。Zizumbo 等^[10]认为使用无分隔电解槽是分子量低的原因, 他们研究发现分隔型电解槽合成路线比无分隔型简单易行, 产物分子量也较高, 并且产

收稿: 2010-12-01; 修回: 2011-01-20;

^{*}通讯联系人: 陈来(1964—), 男, 副教授, 博士, 现从事 C/C 复合材料研究。E-mail: dai @shu.edu.cn.

物纯化后处理也简单。采用的电解槽如图 1 所示,电解槽中间是 Teflon 聚合物隔膜,这层隔膜应该排除或至少显著降低阳极氧化引起的硅硅键的断裂,并能避免两电极的钝化,产物分子量也得到明显提高。

电极材料的选择是控制 Si-Si 键形成的重要因素,一般选用铜、铝、镁、铂、不锈钢和石墨等,阴阳两极材料可相同,也可不同。据报道^[11] 镁是最有利于 Si-Si 键形成的电极材料,而铂、石墨、锌电极效果差一些。

支撑电解质的选择范围较广,高氯酸锂(LP)、四烷基高氯酸盐(R_4NClO_4)和四烷基氟溴酸盐(R_4NBF_4)较为常用。Kunai^[12] 等使用四丁基高氯酸盐(TBAP),发现产物中含 Si-O 键,选用四丁基四苯硼(TBATPhB)时红外光谱显示无明显 Si-O 键,因此支撑电解质是电化学法的重要影响因素。

溶剂一般选用四氢呋喃(THF)和二甲氧基乙烷(DME),可单一使用也可复合使用。另外也可加入一些助剂如六甲基磷酰胺(HMPA)、冠醚、蒽等,可以提高聚硅烷的产率^[13,14],或者辅以超声波(20-50kHz)也可提高产率,降低分子量分布^[15]。

Shono 等^[16] 在电化学合成硅锆烷时设定了时间间隔 15s 作为电极换向时间;本实验室钱林^[17] 等设定 8s、17s、26s 作为电极换向时间,发现电极换向时间的减少有利于产物分子量的增长,考虑到工艺操作性,10~15s 较为适宜。

Umezawa 等^[18] 研究了电流密度(cd)对反应的影响,发现聚合度(DP_n)随电流密度的增大而降低,当电流密度为 4.5 mA/cm² 时,产率和聚合度均达到最高值。至于极板间距和反应电量等工艺条件,国内外鲜有报道。

2 电化学合成聚硅烷的机理

目前关于电化学合成聚硅烷的机理有两种推测,即自由基聚合和阴离子聚合。自由基聚合机理形成 Si-Si 键的步骤如图 2 所示,通过分子内亲核进攻和质子进攻可使聚合终止,最终形成环状或直链聚硅烷^[7,18,19]。

Umezawa 等^[20] 以三甲基氯硅烷(Me_3SiCl)和三苯基氯硅烷(Ph_3SiCl)混合物进行电化学聚合时,发现可形成二聚体 $Ph_3SiSiMe_3$ 和 $Ph_3SiSiPh_3$,并没有出现 $Me_3SiSiMe_3$,如图 3 反应式所示。同时以 1:1 的 Me_2SiCl_2 和 Ph_3SiCl 混合物进行电化学聚合时,发现与单一 Me_2SiCl_2 聚合相比产率得到了提高,聚合度也有所提高,考虑到 Ph_3SiCl 较之 Me_3SiCl 易于形成阴离子,这就表明电化学聚合过程可能是硅阴离子聚合。Biran^[21,22] 等以 $Ph_2MeSiCl$ 和 Me_3SiCl 混合单体进行电化学聚合,得到了产率为 90% 的 $Ph_2MeSiSiMe_3$,同样也为阴离子聚合机理提供了有力的证据。

如上所述,使用一些助剂如六甲基磷酰三胺(HMPA)可提高聚硅烷的产率,这可能归因于 HMPA 可促进阴离子的亲核进攻,从而使聚合速率得以加快^[19,23]。而超声波使产率和分子量分布提高可能归因于电极表面的不断冲刷清洗导致更多活性反应点的产生,从而可使硅链有序的增长^[10,15]。

3 近期研究概况

Vermeulen 等^[19] 以铜为电极, -6.0V 和 50mA 的电势和输出电流合成了聚甲基硅烷(CH_3SiCH_3)_n, 还以环己基氯硅烷和甲基氯硅烷合成了一系列网状共聚物(SiC_6H_{11})_x($SiCH_3$)_y, 此种聚硅烷有良好的光学性能,亦可作为 SiC 的陶瓷先驱体。Okano 等^[24] 首次用电化学合成法合成了丁基取代和辛基取代的网状聚硅烷,聚合物的结构从线性到高度发展的网状结构通过反应电量均能得到较好的控制;此外,他还

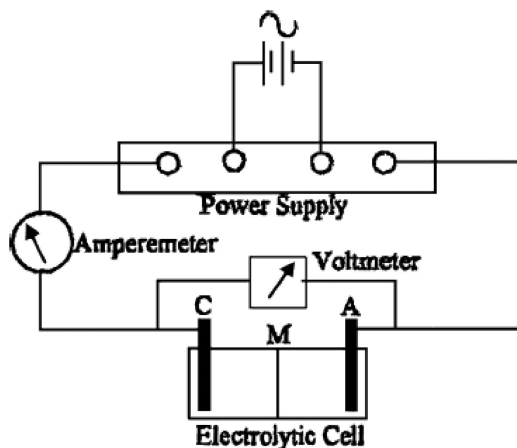
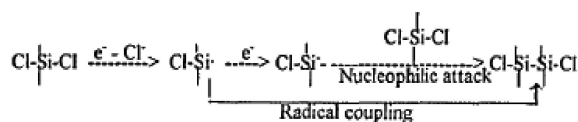


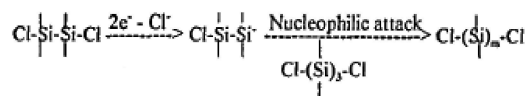
图 1 分隔型电解槽示意图

Figure 1 Schematic diagram of electrolytic cell

Initiation:



Propagation:



Termination:

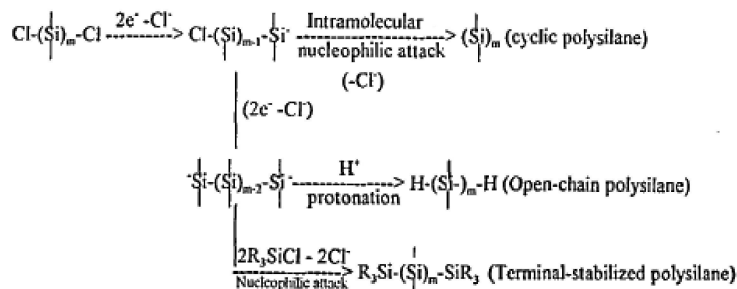
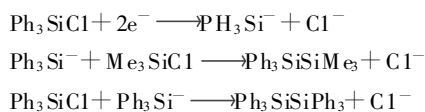


图 2 自由基聚合机理

Figure 2 Mechanism of radical polymerization

图3 Me_3SiCl 和 Ph_3SiCl 的聚合机理Figure 3 Mechanism of Me_3SiCl and Ph_3SiCl

将此法应用到聚锗烷和聚锡硅烷的合成上^[25,26]。Kunai 等^[12]以二苯基二氯硅烷和 2,3-二甲基丁二烯为单体合成了共聚物 $(\text{Ph}_2\text{Si})_n[(\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2)_m]$, 产率为 41%, M_w 为 1500, M_w/M_n 为 1.4。Kashimura 等^[27]使用镁电极, 电还原二氯硅烷, 合成了具有羟基的聚硅烷, 还合成了侧链上有硅烷低聚物单元的乙烯基聚合物。Tanaki^[28]以电化学法合成了聚二烷氧基二噻吩硅烷, 以四探头法测得其电导达 12S/cm ; Elangovan 等^[29]合成的甲基-乙烯基聚硅烷分子量达 16850, Moreau 等^[30]以一些杂环化合物(如噻吩、吡啶)及其衍生物和过量的一取代或二取代硅烷电化学合成了一系列芳香性聚硅烷和杂环聚硅烷, 有望在 D-D 和 D-A 型有机硅分子和非线性光学材料等领域得到应用。本实验室吴市等^[23]以三氯甲基硅烷和三氟化硼为单体电化学合成了含硼聚硅烷, 这是首次报道电化学合成含硼元素的聚硅烷; 并以此为先驱体浸渍液用聚合物浸渗裂解法制备了 C/C-B-SiC 复合材料^[31], 使 C/C 复合材料的耐烧蚀性能得到明显提高。按此方法吴市等^[32]以三氯甲基硅烷和烯丙基氯为单体将烯丙基引入到侧链上, 合成了含双键聚硅烷, 由于双键潜在的反应活性, 含双键聚硅烷有很高的质量保留率及较高的陶瓷产率, 是优良的 SiC 陶瓷先驱体。近来, 本实验室以三氯甲基硅烷为单体制备了含金属的聚硅烷。其反应原理是通过三氯甲基硅烷与烯丙基氯及环戊二烯聚合, 进而利用环戊二烯与金属可形成夹心结构的特点将金属引入聚硅烷中, 形成既含有双键又含有金属的聚合物, 反应机理如图 4 下反应式所示。该聚合物作为 C/C 复合材料中 SiC 的先驱体, 可同时在 C/C 复合材料中引入金属元素, 以提高 C/C 复合材料的抗烧蚀

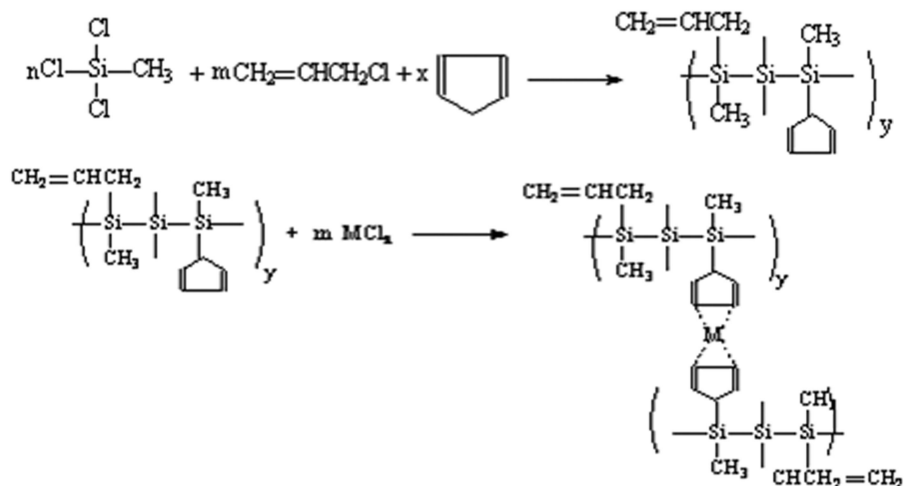


图 4 含金属聚硅烷的电化学合成

Figure 4 Electrochemical synthesis of polysilane with metal

性能。

另外,各种脂基、芳基也可通过格氏试剂连到含甲氧基的硅链上。由于格氏试剂选择性较强,可以将一些复杂的官能团制成格氏试剂再与 RSiX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 反应,制得电化学聚合反应的预聚体,以合成出结构复杂、带有特殊官能团的共聚硅烷。

4 结语

如前所述,如果选择合适的氯硅烷、溶剂、支撑电解质以及助剂,可以合成一系列产率较高的直链或网状聚硅烷,与其它方法相比,电化学合成条件的安全性、产品的性能等方面都具有较大的优势,但也存在一些问题需要我们深入研究,诸如铜、铝、镁、不锈钢等牺牲阳极的使用问题,形成的聚硅烷不可避免的发生阳极氧化,导致聚合度和产率的降低。纵观这几年聚硅烷合成的研究情况,功能化聚硅烷的合成将是未来研究的热点,而电化学法将会为聚硅烷的官能化提供可行的途径,也必将拓宽聚硅烷的应用领域。

参考文献:

- [1] Hasegawa T, Iwasa Y, Koda T, Kishida H, Tokura Y, Wada S, Tashiro H, Tachibana H, Matsumoto M, Miller R D. *Synthetic Metals*, 1995, 71(1-3): 1679 ~ 1680
- [2] 楚增勇. *有机硅材料*, 2000, 14(4): 25 ~ 28
- [3] 幸松民, 王一路. *有机硅合成工艺及产品应用*. 北京: 化学工业出版社, 2000, 793 ~ 800
- [4] 熊远钦, 倪宇, 于江, 张正华, 卢彦兵, 徐伟箭. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2007, 34(10): 82 ~ 85
- [5] 陈希茜 余兆祥. *河南化工*, 2004, (12): 1 ~ 4
- [6] 曾红梅, 傅鹤鉴. *化学研究与应用*, 2000, 13(3): 234 ~ 238
- [7] Subramanian K. *J Macromol Sci*, 1998, C38(4): 637 ~ 650.
- [8] 王光信, 张积树. *有机电合成导论*. 北京: 化学工业出版社, 1997, 43 ~ 61.
- [9] Hengge E, Firgoi H. *J Org Chem*, 1981, 212(2): 155 ~ 161
- [10] Zizumbo A, Mañá Félix-Navarro R, Cervantes-Jáuregui J, Avalos-Belemontes F. *Silicon Chemistry*, 2003, (2): 265 ~ 268
- [11] Kashimura S, Manabu Ishifune, Yamashita N, Bom Bu H, Takebayashi. M, Kitajima S, Yoshiwara D, Kataoka Y, Nishida R, Kawasaki S, Muras H, Sho T. *J Org Chem*, 1999, 64(18): 6615 ~ 6621
- [12] Kunai A, Ueda T, Toyoda E, Ishikawa M. *Bull Chem Soc Jpn*, 1994, 67(1): 287 ~ 288
- [13] Subramanian K, Krishnamurthy V N. In *Macromolecules, Current Trends, Proceedings of the International Symposium on Macromolecules*. Jan. 1995, 11 ~ 13
- [14] 吴市, 张峰君, 钱林, 陈来, 张家宝, 潘健峰, 周春节, 任慕苏, 孙晋良. *材料科学与工程学报*, 2008, 26(2): 273 ~ 276
- [15] Sakamoto K, Obata. K, Hirata H, Nakajima M, Sakurai H. *J Amer Chem Soc*, 1989, 111(19): 7641 ~ 7643

- [16] Shono T., Kashiwamura T., Nishida R., and Murase H. Jpan, Kokai Tokkyo Koho [H] JP 05, 306
- [17] 钱林, 陈来, 吴市, 张家宝, 潘健峰, 周春节, 任慕苏, 孙晋良. 高分子材料科学与工程, . 2009, 25(9): 4~6
- [18] Umezawa M, Takeda M, Ichikawa H, Ishikawa T, Koizumi T, Fuchigami T, Nonaka T. Electrochimica Acta, 1990, 35(11—12): 1867~1872
- [19] Vemeulen L A, Smith K, Wang J B. Electrochimica Acta, 1999, 45(7): 1007~1014
- [20] Umezawa M, Takeda, Ichikawa H, Ishikawa T, Koizumi T, T Fuchigami T, Nonaka T. Electrochimica Acta, 1991, (36): 621~624
- [21] Biran C, Bordeau M, Pons P, Leger M P, Dunogues J. J Org Chemi, 1990, 382(3): 17~20
- [22] Bordeau M, Biran C, Pons P, Léger M P, Dunoguès J. J Org Chemi, 1990, 382(3): 21~24
- [23] 吴市, 陈来, 钱林, 任慕苏, 孙晋良. 中国, ZL200710038700. 20090708
- [24] Okano M, Fukai H, Arakawa M, Hamano H. Electrochem Commun, 1999, 1(6): 223~226
- [25] Okano M, Watanabe K. Electrochem Commun, 2000, 2(7): 471~474
- [26] Yamada K, Matsumoto S, Oshima K, Noguchi H, Okano M, Electrochem, 2008, . 76(12): . 891 ~895
- [27] Kashimura S, Ishifune M, Bom Bu H, Takebayashi M, Kita jima. S, Yoshiham D, Nishida R, Kawasaki S, Murase H, Shono T. Tetrahedron Lett, 1997, 38(26): 4607~4610
- [28] Tanik Y. 日本, 08, 255, 484 1993
- [29] Elangovan M, Muthukumaran A, Anbu Kulandainathan M. Eur Polym J, 2005, 41(10): 2450~2460
- [30] Moreau C, Francoise Serein-Spirau, Bordeau M, Biran C. Organometallics, 2001, (20): 1910-1917
- [31] 田玲, 范雪骐, 陈来, 吴市, 张家宝, 任慕苏, 孙晋良. 固体火箭技术, 2007, 30(3): 256~258
- [32] 吴市, 陈来, 张峰君, 范雪骐, 任慕苏, 孙晋良. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 64~67

Electrosynthesis of Polysilanes

GAO Meng-jiao, HUA Yong-sheng, CHEN Lai

(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Polysilane is a kind of polymer with it's backbone consisting of silicon atoms only. It can be used as opto-electronic materials and the precursor of ceramic. Electrochemical reduction is a novel synthetic method of polysilane, which was developed recently years and possesses good prospect. It is through cathodic reduction of chlorosilane in electrolysis cell to obtain polymer, it can broaden the scope of functional polysilanes, since the reaction conditions are mild. This review presents a brief account of the electrochemical synthesis of polysilane, including the implementation method, the influence factors such as cell type, electrode material, supporting electrolyte and solvent, the switching time of electrode, the distance of electrodes, electric current density. The synthesis mechanism and the recent research evolution were introduced too.

Key words: Polysilane; Electrosynthesis; Mechanism