

超支化有机硅功能高分子的研究进展

刘志朋, 吴 军, 孙争光*, 王龙海, 张玉红

(功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

摘要:超支化有机硅一般具有三维结构, 分子与分子之间基本不出现链缠结, 使其宏观上表现出低粘度、高反应活性、高溶解性等特性。超支化有机硅因制备方法较简单、成本较低、可规模化生产、易于功能化等优点, 在功能高分子材料领域有广阔的应用前景。本文综述了超支化有机硅功能高分子的制备, 包括超支化聚硅氧烷、聚碳硅烷、聚硅烷以及含杂原子的超支化有机硅的制备, 重点总结了超支化有机硅功能高分子在催化剂载体、生物医药材料、耐热材料、陶瓷前驱体以及光电材料方面的应用, 并对超支化有机硅功能高分子未来的发展作出了展望。

关键词:超支化; 有机硅; 功能高分子; 聚硅氧烷; 聚碳硅烷; 聚硅烷

引言

超支化聚合物作为高度支化聚合物的一个重要分支, 其结构明显不同于线性聚合物, 超支化聚合物不仅拥有高度支化的结构、充足的纳米空腔、大量易于功能化的末端功能团, 并且其合成过程相对简单, 近年来成为高分子材料领域的研究热点^[1]。超支化有机硅聚合物(HPSi)是主要以硅作为聚合物中的分叉点, 主链中可含硅、碳、氧、氮以及其它杂原子、侧基为功能化基团的高度支化聚合物^[2]。由于其兼具了有机硅聚合物和超支化结构带来的卓越性能, 在众多领域中的应用被广泛探索, 尤其是在生物医用材料、耐热材料、光电材料等领域应用较广^[3]。本文主要综述了近年来各类超支化有机硅功能高分子材料的研究与应用进展, 并展望了超支化有机硅聚合物研究的发展趋势。

1 超支化有机硅的制备

超支化有机硅功能高分子可按主链结构的差别分为聚硅氧烷类、聚碳硅烷类、聚硅烷类以及含杂元素类超支化有机硅^[4]。一般可通过 $AB_n (n \geq 2)$ 单体之间的反应来制备超支化有机硅^[5], AB_n 单体需要满足以下条件: (1) A 基团和 B 基团在活化后, A 基团仅能与 B 基团发生反应生成 A-B, 不能发生 A-A 或者 B-B 反应, 否则极易产生环化而终止反应, 这是超支化有机硅制备过程中的基本要求; (2) A-B 反应速率不随反应进程而改变; (3) 各单体间的反应速率要快、产率较高、副反应较少。

1.1 超支化聚硅氧烷的制备

以硅氧键(Si—O—Si)为骨架组成的聚硅氧烷, 是有机硅化合物中为数最多、研究最深、应用最广的一类^[6]。Agrawal 等^[7]通过四乙氧基硅烷与乙酸酐的催化缩合反应合成了超支化聚乙氧基硅氧烷(PEOS), 通过酯交换反应将 PEOS 用环己醇改性(见图 1)。通过在硅晶片基底上旋涂 PEOS 和环己醇改性的 PEOS(CH-PEOS)的氯仿溶液并随后用 H_2 等离子体处理形成薄二氧化硅膜, 含有光酸的 CH-PEOS 层可以在紫外线照射下交联。除了紫外线照射交联之外, 在最新的报道中, γ -辐射也可用于超支化聚硅氧烷的固化, Chen 等^[8]通过控制 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的水解, 成功合成了超支化

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.05.004

收稿: 2018-09-14; 修回: 2019-02-16;

基金项目: 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T201801)资助;

作者简介: 刘志朋(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事有机硅聚合物的合成研究;

* 通讯联系人, E-mail: sunshine@hubu.edu.cn.

聚硅氧烷(H-PMAPS),通过室温 γ -辐射预固化 3h 后固化度为 87.7%,而在 170℃ 热固化 3h 后,产物完全固化,这种“双重固化”方法有望用于制备尖端行业用的高性能有机-无机杂化物。

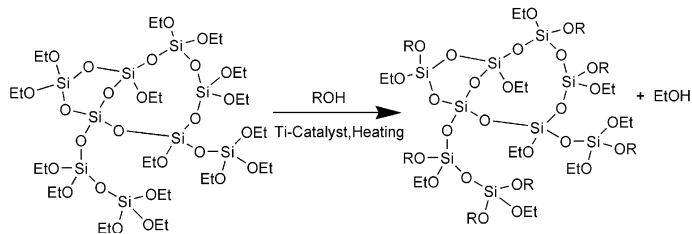


图 1 通过酯交换对 PEOS 进行端基修饰($R=C_6H_{11}$)

Figure 1 End group modification of PEOS via trans-esterification ($R=C_6H_{11}$)

Gu 等^[9]通过两种硅烷共水解合成了具有环氧基和碳碳双键的新型 HPSi。通过调节两种硅烷与水的摩尔比获得了不同结构的 HPSi,并进一步制备了具有不同表面结构的接枝纤维(HPSi-g-KF)复合材料(见图 2、图 3)。与 Kevlar 纤维(KF)材料相比,HPSi-g-KF 不仅显著改善了表面润湿性和抗紫外性,且具有较高的拉伸强度以及更好的热稳定性和阻燃性。HPSi-g-KF 表面上的环氧基和硅羟基是改善表面润湿性的原因,硅氧键和碳碳双键有助于增加抗紫外(UV)性。紫外线照射 168 h 后,HPSi-g-KF 的模量和断裂伸长率保持率高达 95%~97%。结果表明,这是一种制备用于尖端工业的高性能芳族聚酰胺纤维复合材料的新颖且简便的方法。除了制备含环氧基的超支化聚硅氧烷(HBPSi)之外,也可以直接制备末端含氨基的 HBPSi,再用于环氧树脂的改性也能得到性能优异的复合材料。Gu 等^[10]合成了一种具有宽转变温度范围和末端氨基的新型液晶超支化聚硅氧烷(LCPSi),然后将其用于环氧树脂/氰酸酯(eCE)复合材料的增韧。研究发现添加少量的 LCPSi 可显著提高 eCE 树脂的韧性、刚性、热性能和介电性能。1.5%(wt)LCPSi/eCE 树脂的冲击强度和弯曲模量分别为 eCE 树脂的 2.3 倍和 1.5 倍,同时样品失重 5%(wt)时的初始热分解温度比后者高 18.9℃。另外,1.5%(wt)LCPSi/eCE 复合材料的介电常数及介电损耗仅为 eCE 树脂的 78%和 45%,表明 LCPSi 是 eCE 树脂的多功能改性剂。Liu 等^[11]通过“一锅煮”法合成了一种末端含有大量活性氨基的 HBPSi,并与环氧树脂共混制成复合材料。HBPSi 分子上的大量仲氨基与环氧基质之间的理想混溶性赋予改性环氧树脂三维网络良好的渗透性,增大了交联密度,在 5%(wt) HBPSi 含量下,断裂伸长率和冲击强度分别比纯环氧树脂提高 63.3%和 49.1%,HBPSi 的刚性结构赋予改性环氧树脂更高的强度和模量。这种新型 HBPSi 的合成工艺简单,适合用作增韧和增强环氧树脂的改性剂。

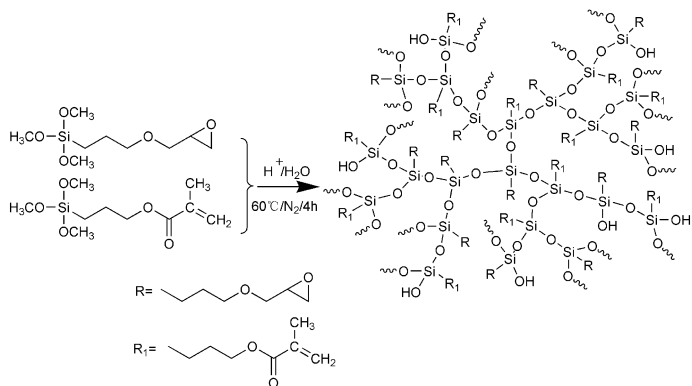


图 2 HPSi 的合成

Figure 2 Synthesis of HPSi

Yan 等^[12]制备了一种功能化多壁碳纳米管(MWCNTs)接枝超支化聚硅氧烷(见图 4、图 5)。羟基化

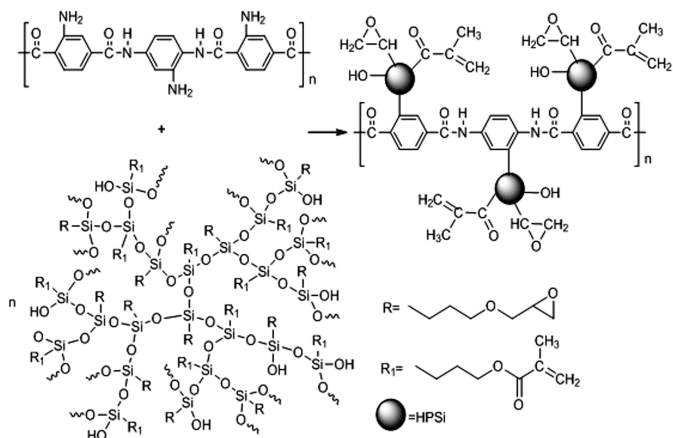


图 3 HPSi-g-KF 的合成
Figure 3 Synthesis of HPSi-g-KF

的 MWCNTs(HO-MWCNTs)先与三乙氧基乙烯基硅烷反应,合成了三乙氧基乙烯基硅烷官能化的多壁碳纳米管(VTEO-MWCNTs),从而在 MWCNTs 的表面上引入碳-碳双键(C=C)。然后,在铂-碳催化剂条件下使 C=C 与甲基双(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷反应,HBPSi 最终接枝在 MWCNT 的表面上,HBPSi-MWCNTs 表面覆盖有 4~5nm 厚的聚合物层,其中 HBPSi 含量高达 65.973 % (wt)。结果表明,改性后的 MWCNTs 在有机溶剂中的分散性得到了一定的改善。

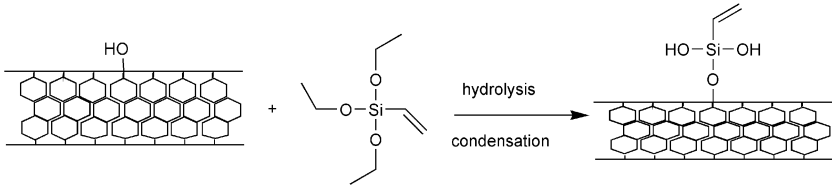


图 4 VTEO-MWCNTs 的合成
Figure 4 The synthetic scheme of VTEO-MWCNTs

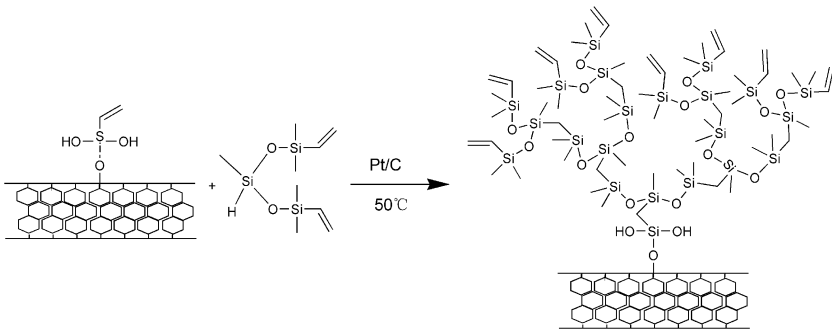


图 5 HBPSi-MWCNTs 的合成
Figure 5 The reaction scheme of HBPSi-MWCNTs

1.2 超支化聚碳硅烷的制备

格氏反应(Grignard reaction)广泛应用于超支化有机硅的制备过程中。周权等^[13]以氯甲基三氯硅烷($\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$)和乙炔基溴化镁($\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$)为原料,经过 Grignard 偶合反应和还原反应制得乙炔基封端的氢化超支化聚碳硅烷(EHBP)(见图 6)。氮气氛围下 EHBP 失重 5%时的温度($T_{\text{d}5}$)为 578.8℃,1000℃时的质量保留率高达 82.3%;空气氛围下 $T_{\text{d}5}$ 为 549.6℃,1000℃时的质量保留率为 69.2%。1600℃下 EHBP

9), 该 UV 固化膜厚度为 230nm 时介电常数为 2.54), 且具有优异的热性能和机械性能, 在光敏印刷电介质领域极具应用潜力。

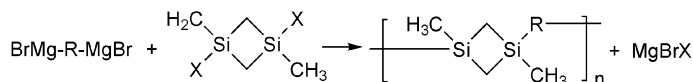


图 8 Grignard 反应合成含亚烷基和亚芳基桥环聚碳硅烷

$\text{R} = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_6, \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_7\text{H}_7$; $\text{X} = \text{OEt}, \text{Cl}$

Figure 8 Grignard routes toward alkylene and arylene-bridged cyclolinear polycarbosilanes

$\text{R} = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_6, \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_7\text{H}_7$; $\text{X} = \text{OEt}, \text{Cl}$

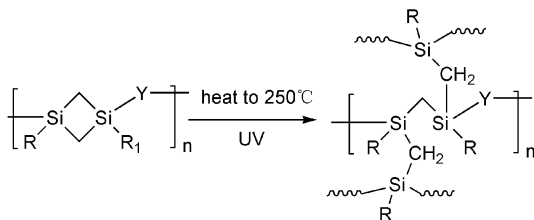


图 9 PB-CLPCS 交联形成聚碳硅烷网络结构

$\text{Y} = (\text{CH}_2)_6, \text{C}_6\text{H}_4$ 等

Figure 9 Crosslinking of PB-CLPCS to form polycarbosilane network structure

$\text{Y} = (\text{CH}_2)_6, \text{C}_6\text{H}_4$, etc

1.3 超支化聚硅烷的制备

超支化聚硅烷是主链完全由 Si 原子组成的一类新型聚合物, 由于聚硅烷广泛的 σ 电子离域, 其具有特殊的电子光谱、电致发光、场致发光等特性^[17]。可通过硅氢加成法、亲核取代法、水解缩合法、伍兹偶联法等方法来合成超支化聚硅烷^[18]。最新研究发现, 聚硅烷的紫外吸收光谱与其构型联系密切, 可通过制备不同的超支化聚硅烷来研究构型对其紫外吸收光谱的影响^[19]。

王桂荣等^[20]用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)对饱和 *N*-杂环化和苯并 *N*-杂环化低聚硅烷的电子结构和吸收光谱性质以及溶剂效应进行了比较研究。研究发现, 随着主链的增长, 低聚硅烷的电子结构发生明显扭曲, 在苯并 *N*-杂环化聚硅烷中形成了邻近苯并 *N*-杂环之间的 π - π 堆积作用, 有利于结构的稳定。两类低聚硅烷的吸收光谱都随着主链的增长而发生明显的红移, 苯并 *N*-杂环化聚硅烷最大吸收光谱红移幅度要比饱和 *N*-杂环化聚硅烷大得多。溶剂效应使得光谱略向短波长移动, 溶剂的极性改变对吸收波长的影响不明显。唐红定等^[21]以钠缩合法合成了含 Si-Cl 键的超支化聚硅烷(Cl-HPS)后, 将其分别与 4-羟基二苯甲酮和 2-羟基硫杂蒽酮反应, 制备了二苯甲酮取代的超支化聚硅烷(BP-HPS)和硫杂蒽酮取代的超支化聚硅烷(TX-HPS)(见图 10、11)。小分子光引发剂取代的超支化聚硅烷可不同程度地扩展超支化聚硅烷的紫外吸收。研究 BP-HPS 和 TX-HPS 引发己二醇二丙烯酸酯(HDDA)紫外光聚合行为后发现, BP-HPS 和 TX-HPS 的自由基引发效率高于未经取代的超支化聚硅烷和它们对应的小分子光引发剂的引发效率。电子自旋共振光谱分析发现 BP-HPS 和 TX-HPS 既可以通过硅甲基参与的夺氢反应产生碳中心自由基, 也可以裂解产生硅自由基。

1.4 含杂原子超支化有机硅的制备

除以上三类超支化有机硅功能高分子外, 有的研究者还将其它杂原子引入到有机硅的分子结构之中, 尝试得到性能更优异的超支化有机硅材料。

Muller 等^[22]通过“A₂+B₃”法, 以 1, 10-双(二甲基甲硅烷基)二茂铁(A₂)、三乙烯基甲基硅烷(B₃)为原料, 经过硅氢加成反应, 再用 9-硼双环[3.3.1]壬烷改性, 得到含二茂铁的超支化聚硼碳硅烷(hb-PBCS)(见图 12)。研究表明, 该 hb-PBCS 的重均分子量(Mw)高达 62300g/mol, 多分散指数(PDI)为 1.95~4.51。通过调节聚合过程, 可以方便地控制分子量, 这种含二茂铁的聚硼碳硅烷有望用于制备耐

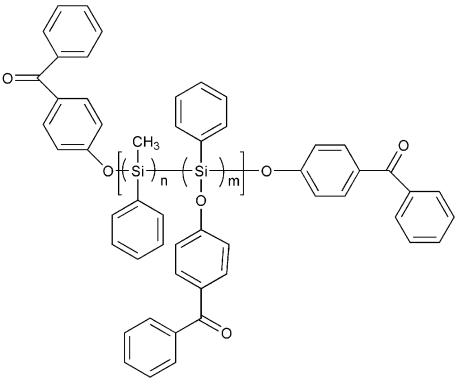


图 10 BP-HPS 的结构
Figure 10 The structure of BP-HPS

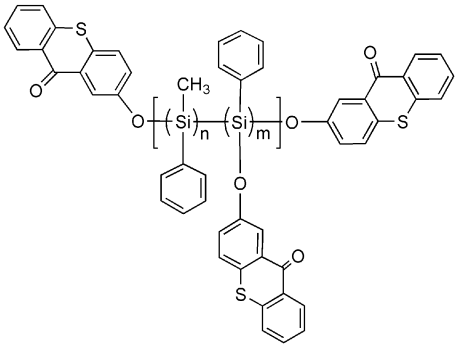


图 11 TX-HPS 的结构
Figure 11 The structure of TX-HPS

磁性和耐高温的纳米结构陶瓷复合材料。

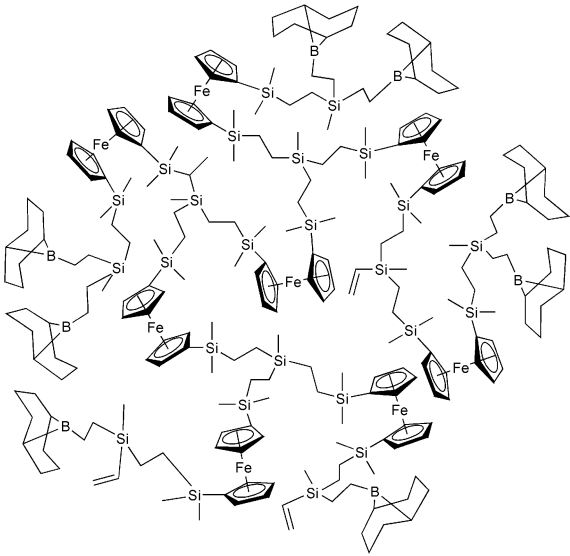


图 12 hb-PBCS 的结构
Figure 12 The structure of hb-PBC

Kong 等^[23]合成了一种主链含 B、N 原子的超支化聚硼硅氮烷(hb-PBSZ)(见图 15),hb-PBSZ 掺入到双酚 A 氰酸酯(BADCy)制成改性的 hb-PBSZ / BADCy 树脂。hb-PBSZ 含量为 4%(wt)的改性树脂

的介电常数值为 2.37, 这为制备具有低介电损耗和理想导热性的有机硅复合材料提供了新方向。

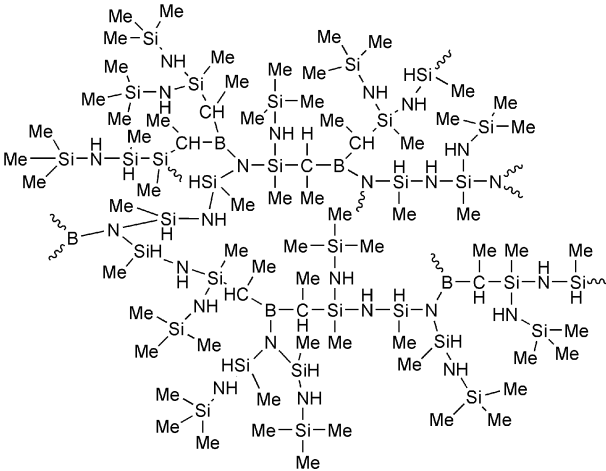


图 13 hb-PBSZ 的结构
Figure 13 The structure of hb-PBSZ

2 超支化有机硅功能高分子的应用

在超支化有机硅功能高分子制备过程中,其内核、支化单元和分子外端均可被设计含特定的功能基团,并可进行修饰以进一步扩展其功能^[24]。目前,超支化有机硅在催化剂载体、生物医用、耐热材料、陶瓷前驱体、光电材料等领域有着广泛的应用。

2.1 催化剂载体

有机硅聚合物的化学稳定性通常较好,且与其它有机物有良好的相容性^[25]。超支化聚合物外端存在大量功能基团可通过共价/非共价键负载催化剂分子,这些催化剂分子大多处于聚合物表面,可催化有机反应。

树枝状聚硅烷被有效地用作 Knoevenagel 缩合反应的有机催化剂,Sreekumar 等^[26]通过三氯甲基硅烷合成了一种聚硅烷载体,聚丙烯亚胺(PPI)树枝状大分子通过发散法接枝在聚合物载体上(见图 14)。聚硅烷官能化的树状聚合物(PS-PPIG)末端含有高浓度的氨基,其催化活性通过与不同底物进行 Knoevenagel 缩合反应而验证。由于聚合物载体的非均相性质,PS-PPIG 可从反应体系中分离实现重复使用。同时,PS-PPIG 树枝状大分子还可用来消除有毒的过渡金属基催化剂。

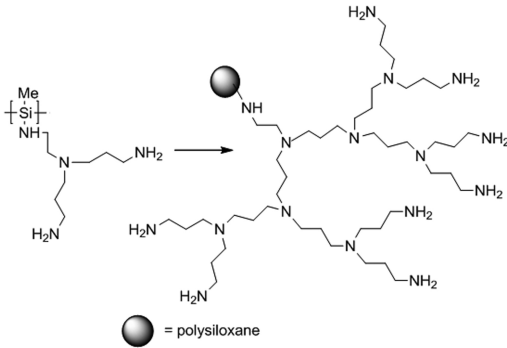


图 14 PS-PPIG 的合成路线
Figure 14 Synthesis of PS-PPIG

2.2 生物医用材料

开发具有高力学强度、可逆自愈和抗菌能力的复合材料涂层已成为抵御生物污染的有效策略。

Liang 等^[27]先合成了一种新型直链聚丙烯酸酯树脂(LP),随后与氨基封端的 HPSi 反应合成了含乙烯基氨基甲酸酯基团的抗菌聚丙烯酸酯复合材料(LP-HP)。所制得的 LP-HP 具有较高的力学强度、优异的可逆自愈和显著的抗菌能力,在温和条件下(60℃保持 24h)LP-HP 的自修复效率高于 92%,这归因于 HPSi 的独特结构(见图 15),它含有丰富的氨基,并具有更少的链缠结,从而促进了链段运动。此外,LP-HP 表面对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的粘附具有高度抗性,其抗菌率高于 95%。这表明 LP-HP 涂料能够有效抵御生物膜污染,在建筑装饰材料、医疗工程、食品和制药领域有很大的应用潜力。

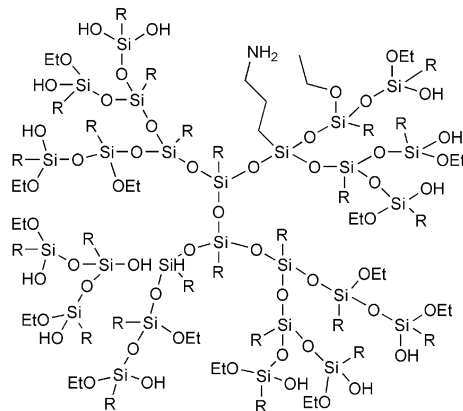


图 15 HPSi 的结构($R=C_3H_7-NH_2$)

Figure 15 The structure of HPSi($R=C_3H_7-NH_2$)

Jiang 等^[28]通过迈克尔加成反应,将生物相容性肽掺入到超支化聚合物中。以聚对苯撑苯并二噁唑纤维(PBO)作为底物,多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)作为核心,将制备的超支化聚合物接枝到 PBO 纤维的表面上(见图 16)。实验表明,HBPSi 被均匀地接枝到 PBO 纤维上并显著增加了 PBO 纤维的表面活性。另外,功能化 PBO 纤维材料作为底物具有基于活性肽的生物相容性。海拉(Hela)细胞可选择性地附着在具有活性肽的功能化 PBO 纤维表面上。

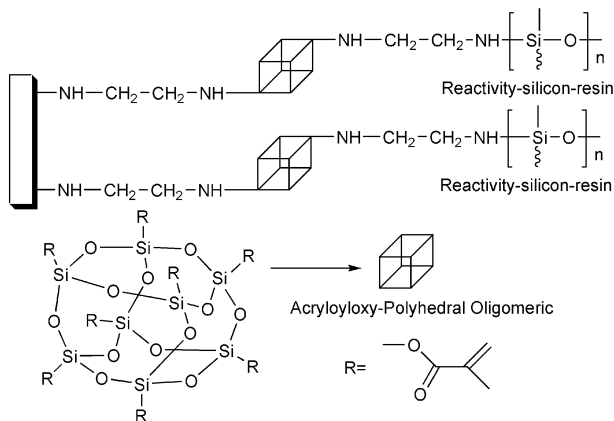


图 16 功能化 PBO 的结构

Figure 16 The structure of functional PBO

2.3 耐热/阻燃材料

超支化有机硅聚合物主链结构中的硅氧键及硅碳键的键能较高,高温或辐射条件下分子的化学键不易断裂,材料的热稳定性好,因此超支化有机硅聚合物在耐热阻燃材料领域应用很广。

Gu 等^[29]合成了一种新型多马来酰亚胺封端的液态超支化聚硅氧烷(PMI-HSi)(见图 17),这种 PMI-HSi 具有反应活性且不挥发,克服了现有液体阻燃剂的缺点。将 PMI-HSi 加入到双马来酰亚胺/二烯丙基双酚 A(BD)树脂中以制备一系列改性树脂(PMI-HSi/BD)复合材料。对于含有 15%(wt)PMI-

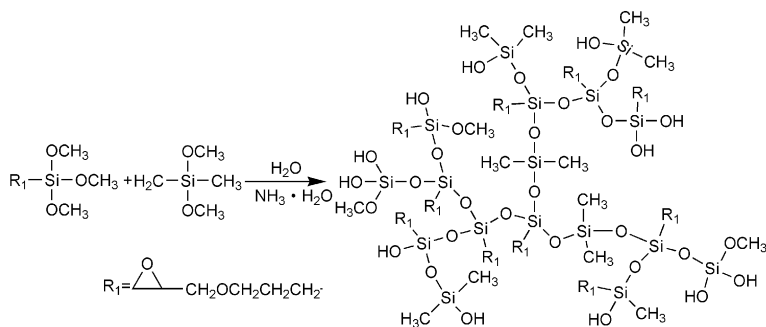


图 19 HPSi 的水解缩合路线

Figure 19 The synthesis of organic silicon resin (HPSi) by hydrolytic condensation

聚碳硅烷等超支化有机硅具有较低的黏度,易于浸渍纤维,因此十分适合用于陶瓷基复合材料。

Yu 等^[34] 通过 Grignard 反应合成了一种含有双环戊二烯基钛单元新型超支化聚钛碳硅烷 (HPTiCS),其在交联过程中表现出优异的脱氢偶联反应的自催化活性(见图 20、21),因此 1200℃ 条件下热解 HPTiCS 的陶瓷产量比不含钛的超支化氢化聚碳硅烷(HPCS)高出 32%(wt)。在 1600℃ 退火后,将 3.23%(wt)的钛引入 SiC 陶瓷中显著延迟了 β -SiC 的晶体生长,从而产生了纳米尺寸的 β -SiC 陶瓷。这为制备 SiC/MC(M=Ti、Zr 或 Hf)纳米陶瓷复合材料开辟了一条新的合成路线。

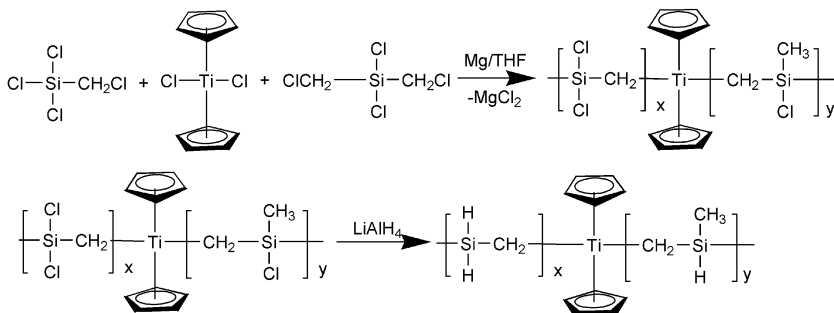


图 20 含钛和环戊二烯单元的 HPTiCS 的合成

Figure 20 Synthesis route of HPTiCS containing titanium and cyclopentadienyl units

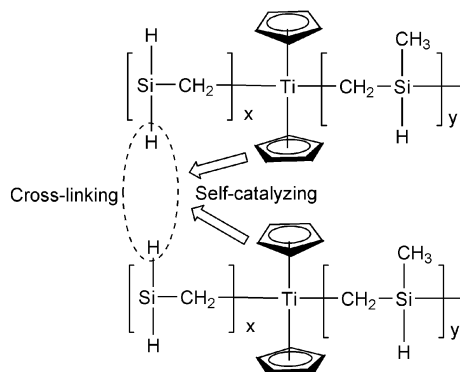


图 21 HPTiCS 聚合物-陶瓷转化过程示意图

Figure 21 Schematic representation of the processes occurring upon polymer-to-ceramic conversion of HPTiCS

Yin 等^[35] 采用聚硅氧烷(PSO)与 1,1'-双(二甲基乙烯基甲硅烷基)二茂铁(VF)反应合成了含二茂铁超支化聚硅氧烷(HBPSO-VF)(见图 22)。因 HBPSO-VF 能够将金属 Fe 结合到 PSO 的骨架中,这种 SiOC 陶瓷复合材料具有很低的结晶温度,由于硅氢加成的深度交联,HBPSO-VF 在 1200℃ 下的陶瓷产量提高了 83%。这种含纳米晶体的陶瓷的最小反射系数($RC_{\min}$)达到 -46dB,在电磁波(EMW)吸收复

合材料领域极具前景。该方法还可以扩展开发其它功能性有机硅聚合物的衍生陶瓷(PDC)用于 EMW 吸收和屏蔽。

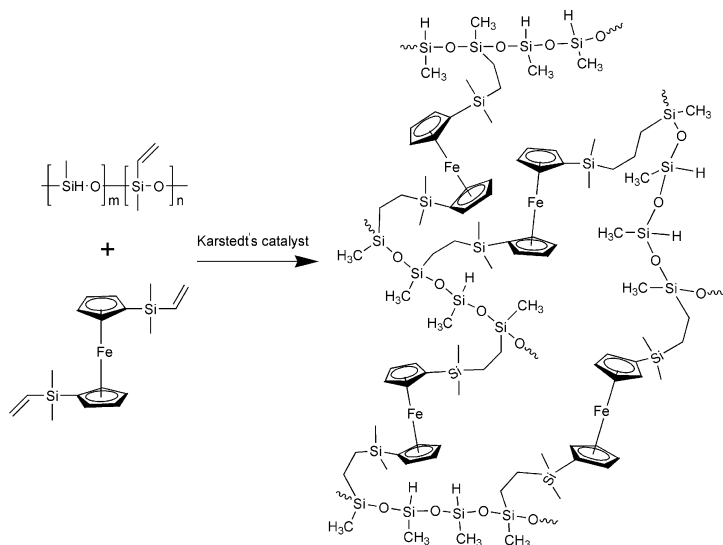


图 22 PSO 与 VF 反应合成 HBPSO-VF

Figure 22 Reaction between PSO and VF to form HBPSO-VF

最新的报道中,陶瓷或陶瓷基复合材料在高温和氧化环境中的自修复功能被发现。Liu 等^[36]制备的一种超支化聚硼硅氮烷的 SiBCN 陶瓷显示出良好的高温自愈合行为,裂缝和凹陷在高温空气中的愈合能力随氧化时间的增加而增强。温度也会影响自愈合行为,裂缝和凹陷在空气气氛中的自愈合行为最佳温度为 1000℃。另外,硼含量更高的 SiBCN 陶瓷显示出更加明显的自愈性能,因为 SiBCN 陶瓷中的硅和硼原子可在高温下与氧气反应形成 SiO₂(l)、B₂O₃(l)和 B₂O₃·SiO₂,液体状产物将填充裂缝,可防止陶瓷基体被破坏,由这种陶瓷前驱体衍生的 SiBCN 陶瓷在航空航天和核电工业中具有巨大的应用潜力。

2.5 光电材料

近年来,有机发光二极管、传感器、仿生等领域对光电材料的需求日益增加^[37]。传统的有机发光材料因不同程度地存在聚集荧光猝灭效应(ACQ),造成光色不纯和发光效率降低等问题,限制了它们的应用。为此,Tang 等^[38]提出发展聚集诱导发光材料(AIE)来克服传统有机发光材料的不足,AIE 是一种与 ACQ 发光性质截然相反的荧光材料,它在稀溶液中几乎不发光,在聚集态下表现出很强的荧光,甚至在固体状态下也可发射出明亮荧光^[39]。此外,可以通过对不同结构的芳基环进行修饰来微调它们的光学性质^[40]。另一种可行方案是开发含特殊基团或原子的复合材料,如含碳碳双键、碳硫双键^[41]、羰基^[42]、环氧基^[43]、酰胺基^[44]、脂肪族叔胺^[45]、腈基^[46]或杂原子^[47]等。Niu 等^[48]在无催化剂条件下通过 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(A-187)和新戊二醇(NPG)的羟基之间的熔融缩聚反应开发了同时含有羟基和环氧基团的超支化聚硅氧烷(HPHEp)。该 HPHEp 未经过任何处理即可发出明亮的蓝色荧光,且在乙醇溶液中的发射强度随着 HPHEp 浓度的提高而提高。研究发现,来自羟基和环氧基团的氧原子在荧光中心的形成中起关键作用。另外,使用 20 % (wt) 的聚醚胺 M2070 对 HPHEp 进行聚醚化后的复合材料中形成了仲羟基,分子量增加,并且分子结构更紧密,因此可观察到增强的光致发光,这项研究提供了设计光致发光复合材料的新方法。

与 AIE 发光材料相比,这些含特殊基团或原子的发光聚合物具有合成简单、低毒性和生物相容性等优点,开发性能优越的发光材料是一项十分必要的任务。有报道指出,含特殊基团或原子的发光聚合物通常包括聚氨酯(PAE)^[49]、聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯酸(PAA)^[50]、树枝状分子^[51]、超支化聚合物^[52]、甚至线性聚合物以及一些超分子组装^[53]等。研究表明,能发射荧光的如超支化聚合物或树枝状聚合物由于链纠缠、树枝状效应和分子间作用力而导致扩展共轭效应,较易形成发色基团^[54]。Feng 等^[55]利用聚

碳硅烷(PCS)、含铝聚碳硅烷(Al-PCS)和苯乙烯作为反应物,分别使用氯铂酸为催化剂合成了芳基取代的聚苯基硅烷(PPCS)和含铝的聚苯基硅烷(Al-PPCS)复合材料,并进一步与邻二乙烯基苯交联合成了聚碳硅烷/二乙烯基苯(PCS/DVB)和含铝聚碳硅烷/二乙烯基苯(Al-PCS/DVB)(见图 23、24、25、26)。苯基直接与硅碳键结合在共轭主链上,制备的超支化有机硅的光致发光(PL)光谱均显示强蓝光发射,优异的发光性质归因于电子从 s 键到 p 键的离域。具有扩展 s - p 共轭的超支化 Al-PPCS 样品显示出更优异的蓝光发射性质。热分析表明,Al-PPCS 可以在 400°C 惰性气体氛围下保持结构的稳定性。Al-PPCS 潜在的应用包括微光刻中的光刻胶、光导性聚合物、非线性光学和有机电致发光器件。

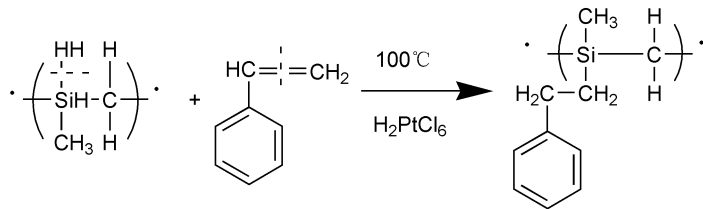


图 23 PPCS 的合成

Figure 23 Synthesis of PPCS

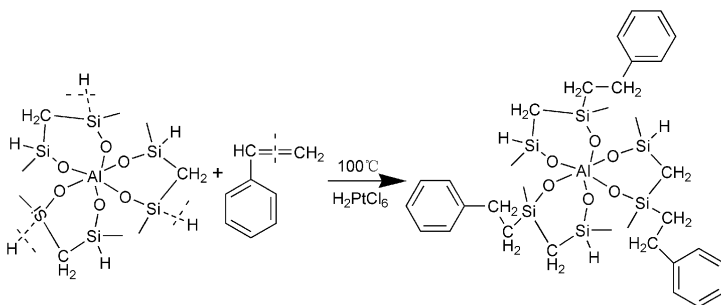


图 24 Al-PPCS 的合成

Figure 24 Synthesis of Al-PPCS

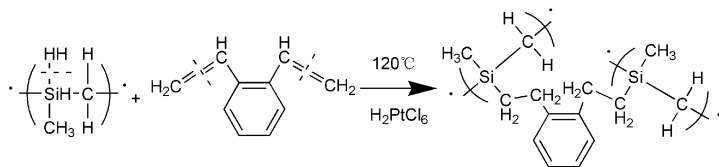


图 25 PCS/DVB 的合成

Figure 25 Synthesis of PCS/DVB

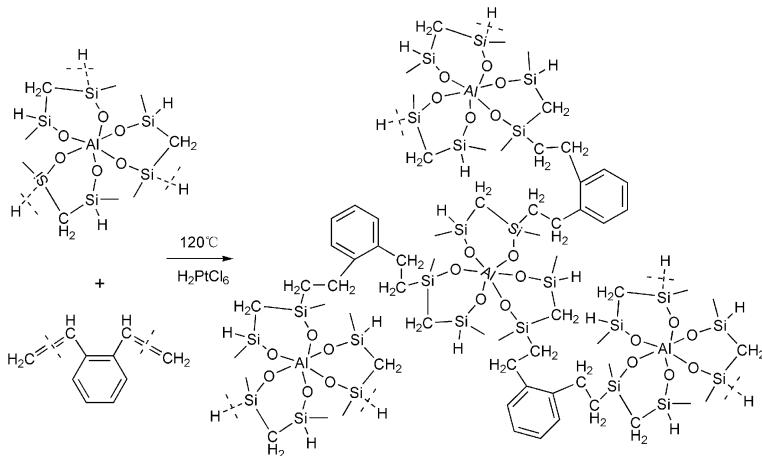


图 26 Al-PCS/DVB 的合成

Figure 26 Synthesis of Al-PCS/DVB

3 展望

目前超支化有机硅功能高分子主要采用的合成方法是以“ AB_n ”或者“ $A_2 + B_3$ ”为单体的缩合聚合法,合成过程既可以在溶液中进行,也可以在本体中进行,这种“一锅煮”的方法虽然简便,但对 A、B 基团种类有一定限制,后续仍有必要继续开发其它合成方法,如开环聚合、烯烃的链式聚合等方法。其次在交联方式的选择上,除了热交联之外,逐渐又开发出紫外线辐射、 γ 辐射、自由基引发等交联方式,但在交联机理方面的研究仍处于发展阶段,需要进一步探讨。另外,超支化有机硅功能高分子虽然没有树形聚合物那样完美的分子结构,但它的制备过程简单、成本低,并且生物相容性较好,在生物医用方面通常用来代替树形聚合物,用于控制药物的释放,在生物医用领域开发潜力十分可观。相信随着合成技术的不断发展,越来越多的超支化有机硅功能高分子将得到开发利用。

参考文献:

- [1] 侯志林,周永丰,颜德岳. 高分子通报,2015,9: 5~20.
- [2] Gao C, Yan D. Prog Polym Sci, 2004, 29(3): 183~275.
- [3] Si Q F, Wang X, Fan X D, Wang S J. J Polym Sci Pol Chem, 2005, 43(9): 1883~1894.
- [4] 张国彬,范晓东,孔杰,刘郁杨,解云川. 化学进展,2008,(Z1): 326~338.
- [5] 薛磊,刘莹,黄艳华,苏正涛. 有机硅材料,2016, 30(01):58~69.
- [6] 李光亮. 有机硅高分子化学. 北京:科学出版社, 1998: 1~5.
- [7] Agrawal G, Zhu X, Moeller M, Choudhary V. Polymer, 2017, 133: 40~49.
- [8] Chen S, Zhuo D, Hu J. Ind Eng Chem Res, 2018, 57(31), 10372~10378.
- [9] Zhang H, Yuan L, Liang G, Gu A J. Appl Surf Sci, 2014, 320: 883~894.
- [10] Liu Z, Yuan L, Liang G Z, Gu A J. Polym Advan Technol, 2015, 26(12): 1608~1618.
- [11] Liu H, Gao X, Deng B, Huang G. J Appl Polym Sci, 2018, 135(23): 46340.
- [12] Yan H X, Jia Y, Ma L, Wang Y L. Nano, 2014, 9(03): 1450040.
- [13] 葛娟,卢丹,周权,宋宁,倪礼忠. 功能高分子学报, 2018, 31(04): 374~380.
- [14] Zhong X Q, Pei X L, Miao Y L, He L, Huang Q. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(10): 3263~3270.
- [15] Li X, Pei X, Zhong X, Mo G, He L, Huang Z, Huang Q. J Am Ceram Soc. (doi: 10.1111/jace.15966)
- [16] Liu X X, Rathore J S, Dubois G, Interrante L V. J Polym Sci Pol Chem, 2017, 55(9): 1547~1557.
- [17] Ponomarenko S A, Kirchmeyer S. Conjugated organosilicon materials for organic electronics and photonics. Berlin: Springer Group, 2010: 33~110.
- [18] 张梦萌,颜红侠,唐玉生,叶帅. 材料导报, 2011, 25(15): 86~91.
- [19] 王灯旭,孙文艳,冯圣玉. 化学进展,2008, 20(11): 1651~1658.
- [20] 王桂荣,解菊,董玉慧,薛运生. 分子科学学报, 2014, 30(02): 94~101.
- [21] 熊英,梁秋鸿,王晓玲,武青青,杨建静. 中国科学: 化学, 2016, 46(05): 517~524.
- [22] Kong J, Schmalz T, Motz G, Muller A. Macromolecules, 2011, 44(6): 1280~1291.
- [23] Gu J W, Xu S, Zhuang Q, Tang Y S, Kong J. IEEE T Dielect El In, 2017, 24(2): 784~790.
- [24] 刘婷婷,田威,白阳,范晓东. 高分子通报, 2013, 5: 9~16.
- [25] 沈利亚. 低表面能复合改性有机硅树脂的制备及表征. 上海:华东理工大学,2012.
- [26] Mangala K, Sreekumar K. J Appl Polym Sci, 2015, 132(10): 41593.
- [27] Zhang Y H, Yuan L, Guan Q B, Liang G Z, Gu A J. J Mater Chem A, 2017, 5(32): 16889~16897.
- [28] Jiang B, Zhang K Y, Zhang T, Xu Z M, Huang Y D. Compos Part B-Eng, 2017, 121: 1~8.
- [29] Jiang Z J, Yuan L, Liang G Z, Gu A J. Polym Degrad Stabil, 2015, 121: 30~41.
- [30] Indulekha K, Thomas D, Supriyab N, Rajeev R S, Mathew D, Ninan K N, Gouri C. Polym Degrad Stabil, 2018, 147: 12~24.
- [31] Jia P, Liu H C, Wang Y C, Cai X F. RSC Adv, 2015, 5(118): 97413~97421.
- [32] 周新贵. 航空制造技术,2014, 450(6): 30~34.
- [33] 苗玉龙,裴学良,莫高明,杨建行,黄庆,何流. 陶瓷学报,2016, 37(02): 109~114.
- [34] Yu Z J, Yang L, Min H, Zhang P, Liu A H, Riedel R. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(2): 851~858.

- [35] Duan W Y, Yin X W, Luo C J, Kong J, Ye F, Pan H X. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(5): 2021~2030.
- [36] Liu F, Kong J, Luo C, Ye F, Luan L, Tian N, Liu Y, Zhang H, Gu J, Tang Y. Adv Compos Lett, 2018,1(3):506~517.
- [37] Xue Y Y, Qiu X Q, Wu Y, Qian Y, Zhou M S, Deng Y H, Li Y. Polym Chem, 2016, 7(21): 3502~3508.;
- [38] Li D, Hu R R, Guo D, Zang Q G, Li J H, Wang Y K, Zheng Y S, Tang B Z, Zhang H. J Phys Chem C, 2017, 121(38): 20947~20954.
- [39] Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, Lam J W Y, Tang B Z. Chem Rev, 2015, 115(21): 11718~11940.
- [40] Yuan Y Y, Zhang C J, Gao M, Zhang R Y, Tang B Z, Liu B. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(6): 1780~1786.
- [41] Li W Z, Wu X Y, Zhao Z J, Qin A J, Hu R R, Tang B Z. Macromolecules, 2015, 48(21): 7747~7754.
- [42] Zhao E G, Lam J W Y, Meng L M, Hong Y N, Deng H Q, Bai G X, Huang X H, Hao J H, Tang B Z. Macromolecules, 2014, 48(1): 64~71.
- [43] Miao X P, Liu T, Zhang C, Geng X X, Meng Y, Li X X. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(6): 4295~4299.
- [44] Lee W I, Bae Y, Bard A J. J Am Chem Soc, 2004, 126(27): 8358~8359.
- [45] Sun M, Hong C Y, Pan C Y. J Am Chem Soc, 2012, 134(51): 20581~20584.
- [46] Zhou Q, Cao B, Zhu C, Xu S, Gong Y, Yuan W Z, Zhang Y. Small, 2016, 12(47): 6586~6592.
- [47] Zuo Y J, Wang D X, Zhang J, Feng S Y. RSC Adv, 2014, 4(108): 62827~62834.
- [48] Niu S, Yan H X, Li S, Xu P L, Zhi X L, Li T T. Macromol Chem Phys, 2016, 217(10): 1185~1190.
- [49] Davletbaeva I M, Nurgaliyeva G R, Akhmetshina A I, Davletbaev R S, Atlaskin A A, Sazanova T S, Efimov S V, Klochkov V V, Vorotyntsev I V. RSC Adv, 2016, 6(112): 111109~111119.
- [50] Ruff Y, Marie Lehn J. Angew Chem Int Ed, 2008, 120(19): 3612~3615.
- [51] Wang D J, Imae T. J Am Chem Soc, 2004, 126(41): 13204~13205.
- [52] Chen J, Guo J, Chang B S, Yang W L. Colloid Polym Sci, 2012, 290(6): 517~524.
- [53] Li W Y, Qu J L, Du J W, Ren K F, Wang Y X, Sun J Z, Hu Q L. Chem Commun, 2014, 50(67): 9584~9587.
- [54] Lu H, Zhang J, Feng S. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(40): 26783~26789.
- [55] Yao R Q, Fu C P, Mao Y, Zhang S F, Feng Z D, Chen L F, Zhang Y. Synth Met, 2015, 207: 79~86.

Research Progress of Hyperbranched Silicon Functional Polymer

LIU Zhi-peng, WU Jun, SUN Zheng-guang*, WANG Long-hai, ZHANG Yu-hong

(*Key Laboratory of Green Preparation and Application for Functional Materials, Ministry of Education;
School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

Abstract:Hyperbranched organic silicon usually have three dimensional structure and no chain entanglement between molecules and molecules, making them exhibit low viscosity, high reactivity, high solubility and so on. Hyperbranched organic silicon has wide-range prospect in the field of functional polymers due to its simple procedures, lower cost as well as scale production and functionalization. The paper reviews the preparation of the functional polymer of hyperbranched organic silicon including the hyperbranched polysiloxane, polycarbosilane, polysilane as well as the organic silicon of hyperbranched with heteroatom. It concludes the implementation of the functional polymer of hyperbranched organic silicon in areas, such as the catalyst carrier, biomedical materials, heat-resistant material, ceramic precursor and photoelectric material, and provides an outlook of the future of the functional polymer of hyperbranched organic silicon.

Key words:Hyperbranched; Organic silicon; Functional polymer; Polysiloxane; Polycarbosilane; Polysilane