

硅氢化聚合的研究进展

华修芳^{1,2}, 李川阳^{1,2}, 崔冬梅^{1*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学重点实验室, 长春 130022;

2. 中国科学院大学长春分院, 长春 130022)

摘要:硅氢化反应可以构建 Si—C、Si—O、Si—N 键, 是有机硅化学中的重要反应, 通过研究筛选合适的催化体系设计适当的单体进行硅氢化聚合来构建新型的大分子进而制备新的高分子材料是现在高分子化学发展的重要方向之一。本文综述了近几十年硅氢化聚合的研究进展, 根据硅氢化聚合单体官能团的种类与数目, 分为烯烃的硅氢化聚合、炔烃的硅氢化聚合、醛酮的硅氢化聚合以及非线性硅氢化聚合四个部分进行叙述, 重点介绍不同结构的单体所得聚合物的分子量和性质的差异, 通过对这方面的总结与分析, 希望能够给予从事相关工作的科研工作者一定的思路和启发。

关键词:硅氢化聚合; 聚碳硅烷; 聚碳硅氧烷; 聚硅醚; 超支化含硅聚合物

硅氢化反应是指 Si—H 键加成到不饱和键上的反应, 不饱和键包括碳碳双键、碳碳三键、碳氧双键、碳氮双键等。硅氢化反应可形成 Si—C、Si—O、Si—N(Si—X) 键, 是形成有机硅化合物及有机硅聚合物的重要反应。与传统催化氢化反应相比, 硅氢化反应具有反应条件温和、操作简单、产率较高等优点, 而且可以制备许多其它方法难以得到的含官能团的有机硅单体或聚合物。

1947 年 Sommar 等^[1]首次发现 1-辛烯在过氧化物存在下可以发生硅氢加成反应, 此后, 1957 年 Speier 等^[2]首次发现六氯铂酸 (H_2PtCl_6) 对烯烃的硅氢化反应有很好的催化活性和高的选择性, 这使得硅氢化反应具有一定的学术和工业价值。1973 年 Karstedt 等^[3]将六氯铂酸与乙烯基硅氧烷反应制得能高效催化烯烃硅氢化反应的 Karstedt 催化剂 (Pt-DVTMS)。1965 年, Chalk 和 Harrod^[4]提出了经典的 Chalk-Harrod 催化机理, 简称 CH 机理, 1977 年, Wrighton 等^[5]根据实验事实又提出了改进的 CH 机理, 简称 mCH 机理, 如图 1 所示。从此之后, 许多硅氢化催化体系及催化机理开始被广泛研究。除烯烃的硅氢化外, 炔烃也可以进行硅氢化反应生成相应的烯硅烷并涉及区域选择性和立体选择性的问题。另外, 醛酮和亚胺等的硅氢化也被研究, 它们的不对称硅氢化还原生成含手性中心的醇和胺, 可以作为药物合成、农业化学品和香料等合成过程的重要中间体。

近几十年, 研究者开发了各种各样的过渡金属催化不饱和小分子硅氢化的体系, 还包括主族金属催化体系及非金属体系, 相应的理论计算和机理也在不断发展和完善, 已有大量专著、综述和文献报道出来^[6~12], 本文不再重复叙述。

聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 是产量最大应用最广的有机硅聚合物品种, 与聚烯烃相比, PDMS 具有低的分子内和分子间作用力, 高的链柔性, 宽的使用温度范围 ($-130 \sim 250^\circ\text{C}$)。近年来在 PDMS 基础上, 主链含 C—Si—C、C—Si—O、Si—O—C、Si—N—C 等键的新型聚合物 (如聚碳硅烷、聚碳硅氧烷、聚硅醚、聚碳硅氮烷等) 被大量报道, 这在工业上和学术上都有着迫切的需求和潜在的价值。硅氢化反应是生成 Si—X 键的有效方法, 通过选择不同结构的单体进行硅氢化聚合可以制备特定性质的有机硅聚合物。

本文主要对近年来利用硅氢化聚合反应制备有机硅聚合物的研究进行总结与分析, 主要包括烯烃的硅氢化聚合、炔烃的硅氢化聚合、醛酮的硅氢化聚合以及非线性硅氢化聚合。尽管有机硅聚合物的功能

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.020

收稿: 2016-05-19; 修回: 2016-06-24;

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21361140371, 21574125);

作者介绍: 华修芳 (1991—), 女, 博士研究生, 研究方向为极性单体的可控配位聚合;

* 通讯联系人, E-mail: dmcul@ciac.ac.cn.

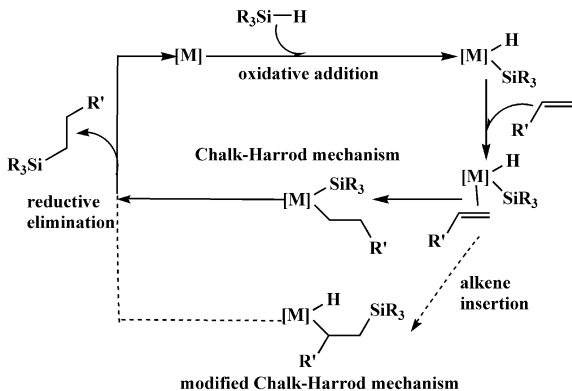


图 1 Chalk-Harrod 机理和改进的 Chalk-Harrod 机理

Figure 1 Chalk-Harrod and modified Chalk-Harrod mechanism

修饰与交联、不饱和聚合物的功能化以及二硅氢作为偶联剂等含硅聚合物中占据着举足轻重的地位，但是对这种非硅氢化聚合方面的内容本文不做详细叙述。

1 烯烃的硅氢化聚合

烯烃与含氢硅烷的硅氢化聚合有两种类型，一种是既含硅氢键又含碳碳双键的单体均聚合(A 型)，另一种是二氢硅烷与二烯烃之间的共聚合(B 型)，如图 2 所示。B 型聚合可以通过控制单体的化学计量比得到特定端基和分子量的聚合物，且单体的制备相对简单，但是若要得到高分子量的聚合物则需要严格控制两种单体的化学计量比；A 型聚合虽能避免控制化学计量比的问题，但单体合成与提纯相对困难。烯烃与含氢硅烷的硅氢化聚合一般得到饱和的聚碳硅(氧)烷，这些聚合物通常用作陶瓷材料的前驱体、耐热材料和模塑材料等^[13]。

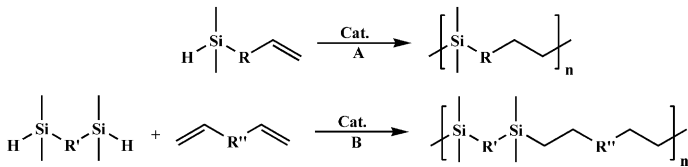


图 2 两种类型的烯烃硅氢化聚合

Figure 2 Two types of olefins polyhydrosilylation

1.1 含双键氢硅烷的均聚合

含双键氢硅烷的均聚合最早是 1956 年报道的二烷基乙烯基硅烷在 Pt/C 催化作用下得到聚碳硅烷齐聚物^[14]，如图 3 所示。自从 Yajima^[15]证明了聚碳硅烷高温裂解可制备碳化硅，聚碳硅烷的合成受到越来越多人的关注。Corriu^[16]使用 Speier 催化剂催化二甲基乙烯基硅烷均聚合，在不同溶剂中所得齐聚物的数均分子量从 960 到 5500 不等，产率在 64% 到 78% 不等。所得聚合物的结构并不是线性聚合物，而是含有 -SiC(Me)- 片段的支化结构。甲基三(甲基硅氧基)乙烯基硅烷在 Karstedt 催化剂作用下硅氢化聚合生成硅氧基修饰的聚碳硅烷，齐聚物的重均分子量 $M_w = 1100$ ，分子量分布 $M_w/M_n = 1.4$ ^[17]，如图 4 所示。随后，光活化乙酰丙酮铂催化剂 $[Pt(acac)_2]$ ^[18]用于催化二甲基硅乙烯的聚合被报道，所得聚合物的分子量并没有提高。1999 年，Weber 课题组^[19]使用含有 Si-H 和双键的环硅氧烷单体，在 Karstedt 催化剂作用下硅氢化聚合，得到了高分子量的聚碳硅氧烷，如图 5 所示。

1998 年，Kawakami 等^[20]合成了手性的甲基苯基烯丙基硅烷单体，并使用 750MHz 核磁氢谱研究了其硅氢化聚合产物，由于烯丙基双键容易异构化，并未得到高分子量的聚合物。同年，该课题组^[21]又报道了光学纯的 (1S)-1-乙烯-3-氢-二硅氧烷单体在 Karstedt 催化剂下硅氢化聚合得到全同(>99%)聚硅

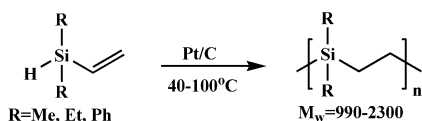


图 3 乙烯基硅烷硅氢化均聚合

Figure 3 Intermolecular hydrosilylation polymerization of vinylsilanes



图 4 Karstedt 催化剂制备硅氧基修饰的聚碳硅烷

Figure 4 Siloxy-functionalised poly(silyl)ethylene in the presence of Karstedt catalyst

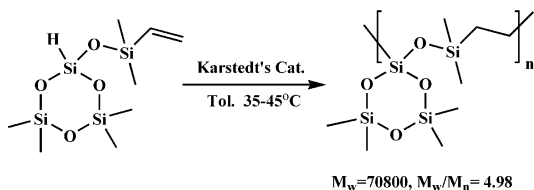


图 5 1-氢-1-乙烯基二甲基硅氧基-3,3,5,5-四甲基环三硅氧烷的硅氢化均聚合

Figure 5 Intermolecular polyhydrosilylation of 1-hydroxy-1-vinyl-1,1,3,3,5,5-hexamethylcyclotrisiloxane

氧烷($M_n=2920$, $M_w/M_n=1.57$), 如图 6 所示。值得指出的是, 当使用外消旋的 1-乙烯-3-氢-二硅氧烷作单体时, 硅氢化聚合得到无规的聚合物($M_n=2400$, $M_w/M_n=2.11$)。

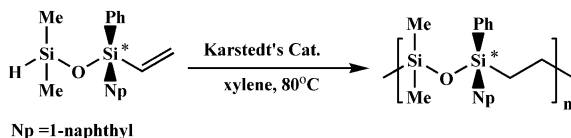


图 6 一种具有光学活性聚碳硅氧烷的合成

Figure 6 Synthesis of an optically active functional poly(silyl)ethylene siloxane

在氢硅烷与双键之间引入苯环和不同长度的烷基链是调节聚合物的热稳定性和链柔性的简便方法, 4-二甲基硅烷基亚甲基取代的苯乙烯在 H_2PtCl_6 催化下聚合得到相应的含苯环的聚合物^[22], 如图 7 所示。类似的单体在铂(Pt)、铑(Rh)或铱(Ir)的配合物催化体系中硅氢化聚合得主链上含苯环的聚合物, 重均分子量分布在 6300 到 14000 之间, 如图 8 所示^[23]。最近, Chang 等^[24]首次使用三(五氟苯基)硼烷作为不含金属的催化剂催化(4-异丙基-苯基)-二甲基-硅烷的硅氢化聚合得主链含苯环的聚碳硅烷($M_n=5200$, $M_w/M_n=2$)。同年, 大连理工大学的李杨课题组^[25]合成了含氢硅烷与双键的单体 1-(4-二甲基硅基苯基)-1'-苯基乙烯和 1-(4-二甲基硅基苯基)-1'-(4-甲氧基苯基)乙烯, 硅氢化均聚合得到碳硅烷的齐聚物, 作为碳化硅陶瓷的前驱体。

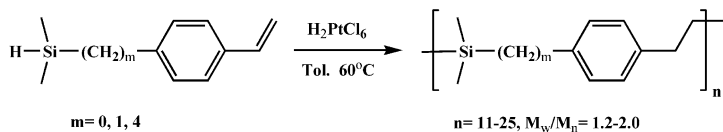


图 7 苯乙烯衍生物的硅氢化聚合

Figure 7 Hydrosilylation polymerization of styrene derivatives

1.2 二氢硅烷与二烯烃间的共聚合

二氢硅烷与二烯烃间的共聚合是合成饱和聚碳硅烷的另一种方法, 根据二烯烃中的双键直接相连的

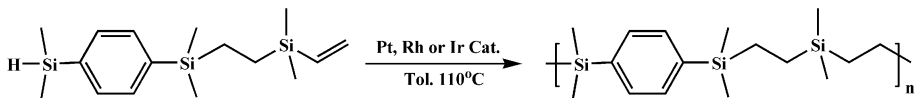


图 8 铂、铑或铱配合物催化烯烃硅氢化聚合

Figure 8 Platinum or rhodium and iridium complexes catalyze intermolecular polyhydrosilylation

原子是否为硅原子,可以将硅氢化共聚合分为二氢硅烷与双烯基硅烷的硅氢化共聚合和二氢硅烷与二烯烃的硅氢化共聚合,两种聚合方式所得有机硅聚合物中含硅量差别较大,性质也不同。

1.2.1 二氢硅烷与双烯基硅烷的硅氢化共聚合 1997 年,Boileau 研究组^[26]报道了 α,ω -二氢硅烷与 α,ω -二烯烃硅烷在 Karstedt 催化剂下聚合得聚碳硅烷,如图 9 所示,1,2-双二甲基硅基乙烷与 1,2-双二甲基乙烯硅基乙烷共聚合得到分子量比二甲基乙烯基硅烷均聚合所得分子量高的聚合物, $M_n = 25000$, $M_w/M_n = 3.4$ 。控制一种单体过量,可以得到分子量从 1100 到 7600 不等的端基明确的齐聚物,再加入三或四官能度的单体时,通过硅氢化反应得到物理化学性质更好的交联聚合物。

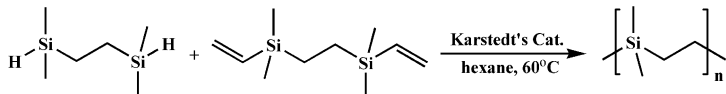


图 9 二氢硅烷与二乙烯硅烷的硅氢化聚合

Figure 9 Polyaddition of dihydro-substituted organosilicon compounds to organosilicon Dienes

研究表明,主链含芳香环结构的聚碳硅烷具有更好的热稳定性,改变单体的种类可以很容易地实现这一目的。二甲基二烯硅烷与 1,4-双二甲基硅烷基苯在 Speier 催化剂和甲基三乙基硅交联剂存在下得到高分子量($M_w = 113000$)主链含苯环的聚碳硅烷^[27],如图 10(1)所示。1,4-双二甲基硅烷基苯与甲基三甲硅氧基二乙烯基硅烷在 Karstedt 催化剂作用下硅氢化聚合生成主链含苯环并含有硅氧基修饰的高分子量($M_n = 11000$, $M_w/M_n = 3.9$)的聚碳硅烷^[17],如图 10(2)所示。过渡金属铂、铑或铱的配合物催化 1,4-双二甲基乙烯基硅烷基苯与 1,2-二甲基硅烷基乙烷或 1,4-双二甲基硅烷基苯与 1,2-二甲基乙烯基硅烷基乙烷硅氢化聚合得到重均分子量 $M_w = 6200 \sim 20200$ 的聚合物^[23],如图 10(3)所示。

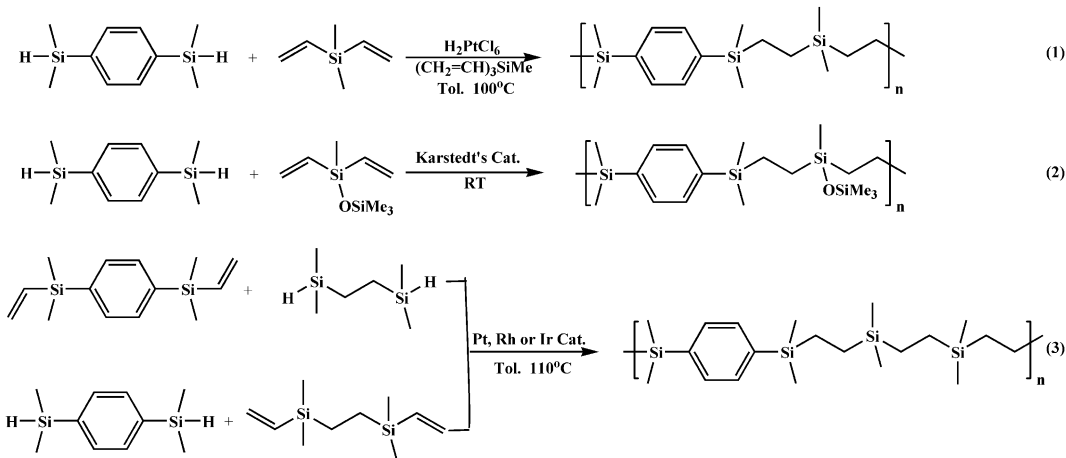


图 10 一个单体含芳环的硅氢化共聚合

Figure 10 Hydrosilylation condensation of one containing-aryl monomer

1995 年,Tsumura 研究组^[28]报道了 1,4-双二烷基硅烷基苯与 1,4-双二烷基乙烯基硅烷基苯在 Karstedt 催化剂下硅氢化聚合得较高分子量的聚合物,如图 11(1)所示。当 R 为甲基时, $M_n = 15000$, $M_w/M_n = 2.0$;当 R 为苯基时 $M_n = 7000$, $M_w/M_n = 1.8$ 。用 1,3-双二烷基乙烯基硅烷基苯代替 1,4-双二烷基乙烯基硅烷基苯与 1,4-双二烷基硅烷基苯反应,所得聚合物的 $M_n = 9200$, $M_w/M_n = 2.4$,如图 11(2)

所示。若同时以 1,3-双二烷基硅烷基苯代替 1,4-双二烷基硅烷基苯,则所得聚合物的 $M_n=17000$, $M_w/M_n=1.9$ ^[29],如图 11(3)所示。

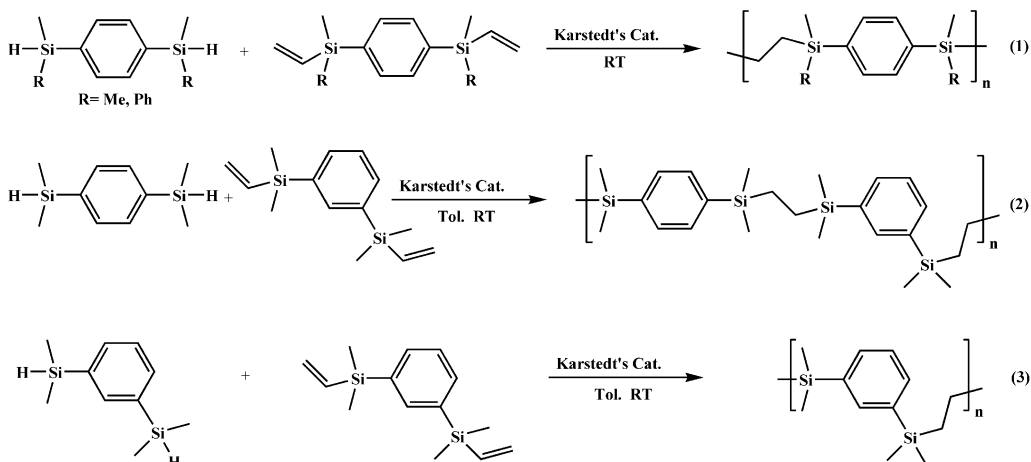


图 11 苯基二取代单体间的硅氢化聚合

Figure 11 Hydrosilylation polymerization between *m* or *p*-substituted phenyl monomers

1994 年,Dvornic 课题组^[30]使用 Karstedt 催化剂催化 1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基硅氧烷与 1,1,3,3-四甲基硅氧烷(TMDS)硅氢化聚合,作者详细研究了不同条件下该反应的分子量,得到重均分子量高达 76000 的聚碳硅氧烷。详细的动力学和聚合机理 2007 年被报道出来^[31]。Boileau 及其同事^[26]1997 年也使用硅氢化聚合合成了聚碳硅氧烷,如图 12 所示。

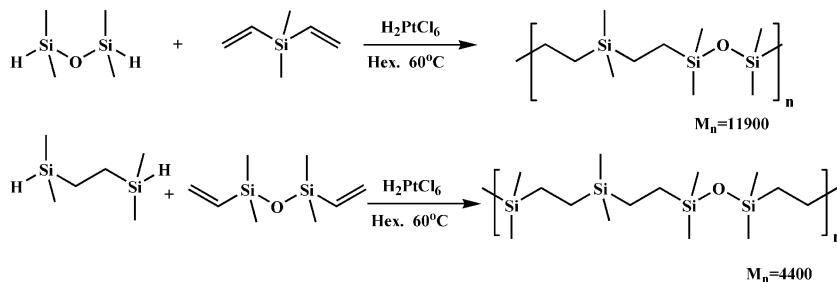


图 12 硅氢化聚合制备聚碳硅氧烷

Figure 12 Synthesis of polycarbosiloxanes by hydrosilylation polymerization

Zhou 和 Venumbaka 等^[32]使用 1,3-二烯基四苯基二硅氧烷和二氢硅烷或二氢硅氧烷单体用 Karstedt 催化剂催化聚合,如图 13 所示,在甲苯和超临界流体二氧化碳(scCO₂)中均得到较高分子量的聚碳硅氧烷,经过进一步的水解和加热固化,得到更高分子量的聚合物。Naka 等^[33]合成了对位取代的双烯烃六异丁基 T₈ 笼状倍半硅氧烷单体,进而与 1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷在 Karstedt 催化剂下合成了主链还有笼状倍半硅氧烷结构的聚合物,这种有机硅聚合物不仅热稳定性得到了提高,而且其薄膜对紫外光和可见光均具有很好的透光性。

Weber 课题组^[34]通过含氟的 α,ω -二氢硅氧烷与 α,ω -二烯在 Karstedt 催化剂作用下得到高分子量 ($M_w>20000$) 的含氟聚碳硅氧烷,如图 14(1)所示。高分子量 ($M_w=14500\sim 26700$, $M_w/M_n=1.62\sim 1.68$) 的含卤素(Br 或 Cl)的聚碳硅氧烷通过双乙烯基二甲基硅烷基二卤甲烷与 α,ω -二氢硅氧烷在 Karstedt 催化剂作用下硅氢化聚合得到^[35],如图 14(2)所示。

Kumar 和 Pannell^[36, 37]报道了含二茂铁的硅烷,并利用含二茂铁的二氢硅烷与二烯烃在 Karstedt 催化剂作用下硅氢化聚合得含二茂铁的聚碳硅烷或聚碳硅氧烷,如图 15 所示。2012 年,Cuadrado^[38]合成

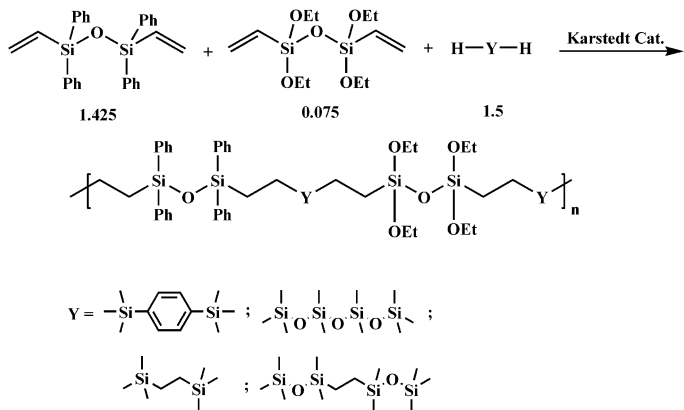


图 13 硅氢化聚合制备可交联聚碳硅氧烷

Figure 13 Synthesis of crosslinkable polymers by polyhydrosilylation

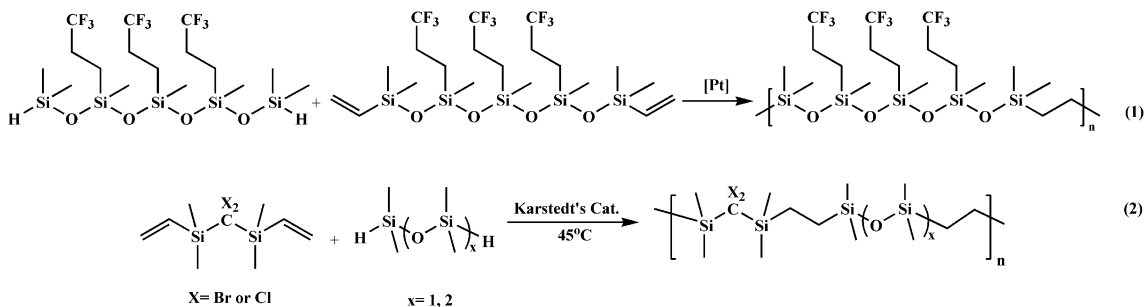


图 14 合成含卤素的聚碳硅氧烷

Figure 14 Synthesis of halogenated polycarbosiloxanes

了乙基二茂铁功能化的二硅氧烷,并利用它与四甲氧基二硅氧烷在 Karstedt 催化剂催化下硅氢化聚合得到线性或环形的碳硅氧烷齐聚物。

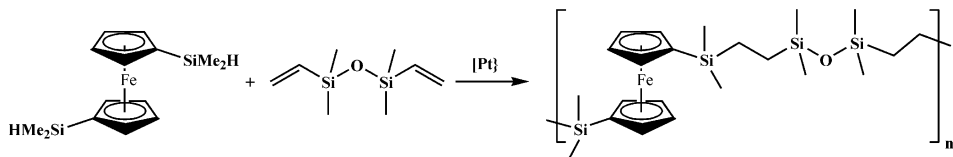


图 15 双(二甲基硅基)二茂铁的硅氢化聚合

Figure 15 Hydrosilylation polymerization of dimethylsilyl-substituted ferrocenes

1.2.2 二氢硅烷与二烯烃的硅氢化共聚合 二氢硅烷与二烯烃的硅氢化聚合得到含功能化有机链段的聚碳硅(氧)烷。很早之前就有人做过二氢硅烷与二烯烃的硅氢化共聚合,但是不管使用 Speier 催化剂还是 Karstedt 催化剂或是其它的催化剂都未得到高分子量的聚合物($M_w < 12000$)。1999 年,Weber 等^[39]对 1,7-辛二烯或 1,5-己二烯与 TMDS 在 Karstedt 催化剂作用下硅氢化齐聚物($M_w = 7500 \sim 11500$)进行端基分析,认为抑制分子量增大的原因为末端双键的异构化使硅氢化聚合活性减低。Buchmeiser 及其同事^[40]研究了 $PtCl_2$ 催化二乙烯基苯和四甲基二硅氧烷的硅氢化聚合的动力学。

Lewis 和 Mathias 报道了^[41]2,2'-二烯丙基双酚 A 与四甲基二硅氧烷或六甲基三硅氧烷在 0℃下硅氢化聚合得含双酚 A 的碳硅氧烷($M_w = 27000$),如图 16 所示。类似的还有 2,2'-二烯丙基双酚 A^[42]或 2,2'-二烯丙基含氟双酚 A^[43]与 α,ω -二硅氢聚硅氧烷之间的反应。不同长度的聚硅氧烷对产物的 T_g 有影响。这样的聚合物同样由于端基烯丙基的异构化使得合成产物分子量受到限制。

含酰亚胺单元的硅氧烷聚合物^[44]通过双酰亚胺烯丙基化合物与 α,ω -二硅氢聚硅氧烷的硅氢化聚合



图 16 二烯丙基双酚 A 的硅氢化聚合

Figure 16 Hydrosilylation polymerization of diallyl bisphenol A

得到,如图 17 所示,在 Cp_2PtCl_2 存在下可以实现两单体高活性快速反应。另外,Bourevin 等^[45]通过末端含双烯丙基的酰亚胺齐聚物与末端含双硅氢的聚硅氧烷齐聚物在 Karstedt 催化剂作用下生成几乎完美的交替共聚物。Homrighausen 等^[46]也报道了相似的方法,通过末端含双烯丙基的酰亚胺齐聚物与末端含双硅氢的主链含苯环的聚硅氧烷齐聚物在 Speier 催化剂作用下得到相应的聚合物。同样的硅氢化聚合方法还可以制备苯乙烯与硅氧烷的嵌段共聚物^[47]。

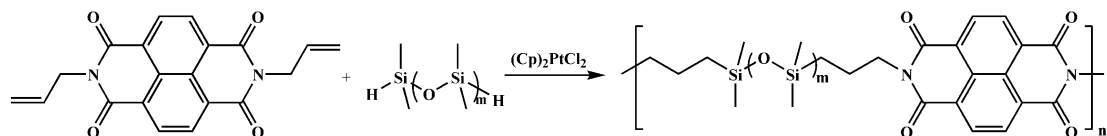
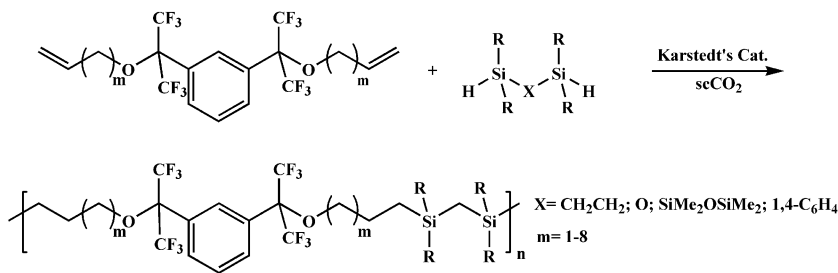
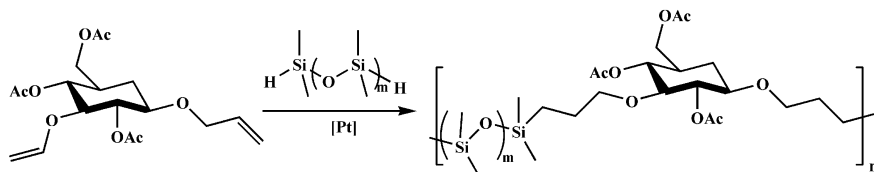


图 17 聚酰亚胺硅氧烷的合成

Figure 17 Synthesis of poly(imidesiloxane)s

Zhou 和 Venumbaka 等^[48]使用二氧化碳超临界流体作为溶剂(scCO_2)在 Karstedt 催化剂催化下得到较高分子量的含氟聚碳硅烷,如图 18 所示。含各种糖基和硅氧烷的聚碳氧烷通过二烯丙基取代的糖与 α,ω -二氢硅氧烷齐聚物聚合得到^[49],如图 19 所示。随后,Teramoto 课题组^[50]合成了含海藻糖的聚碳硅氧烷,通过 Karstedt 催化剂催化海藻糖的二烯丙基苄基化合物与 α,ω -二氢硅氧烷齐聚物进行硅氢化聚合得到高分子量无定形聚合物。

图 18 在 scCO_2 中合成含氟聚碳硅烷Figure 18 Synthesis of polysilalkylenes containing fluorine in supercritical CO_2 图 19 二烯丙基吡喃葡萄糖苷与 α,ω -二氢硅氧烷的硅氢化聚合Figure 19 Polyhydrosilylation of β -allyl glucopyranoside with PDMS- H_2

硅原子和芳香化合物的 σ - π 共轭效应,使得硅取代共轭分子的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能隙差减小,对光的吸收向长波方向移动,摩尔吸光系数和荧光量子产率均变大。Mizuno 课题组^[51]利用含噻吩的二硅烷与含共轭基团的二烯的硅氢化聚合得到对应的具有明亮的蓝色发光和高折光指数的聚合物,这在高量子产率发光材料方面有着潜在的应用价值。徐彩虹课题组^[52]使用含有双硅

桥对三联苯的二氢硅烷与二烯烃在 Karstedt 催化剂下进行硅氢化聚合得到高分子量的耐热荧光聚合物,并证明当聚合物主链上含有不饱和键时,聚合物最大发射波长红移且荧光量子产率降至很低。

聚合物中的金属残留通常限制聚合物在生物和光电等方面的应用,还会影响聚合物的加工性能。自 1996 年 Piers 和 Parks^[53]报道三(五氟苯基)硼烷催化醛酮的硅氢化反应后,许多 Lewis 酸催化硅氢化反应的体系被报道。最近,Chang 课题组^[54~56]详细研究了三(五氟苯基)硼烷催化硅氢化的反应,2015 年,首次使用三(五氟苯基)硼烷作为不含金属的催化剂催化各种二烯烃与二硅烷的硅氢化聚合^[24],得到了无金属残留的高分子量聚碳硅烷,聚碳硅烷的玻璃化转变温度和热稳定性可以通过改变单体的结构来调控,如图 20 所示。这解决了使用金属催化剂制备有机硅聚合物的价格高、毒性大以及金属残留等问题。

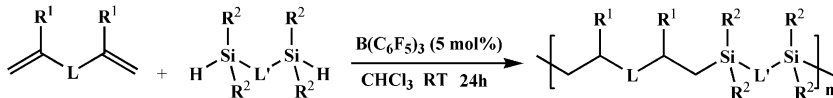


图 20 三(五氟苯基)硼烷催化硅氢化聚合

Figure 20 Metal-free hydrosilylation polymerization by borane catalyst

2 炔烃的硅氢化聚合

与烯烃类似,炔烃与含氢硅烷的硅氢化聚合也分为含三键氢硅烷的均聚合与二氢硅烷与二炔烃间的共聚合两种类型。从动力学上讲,炔烃的硅氢化要比烯烃的硅氢化容易;然而从立体化学上来讲,炔烃的硅氢化产物为不饱和聚碳硅烷,其立构规整性更丰富也更难以控制。同时受空间位阻影响,E 式结构要比 Z 式和 1,1-二取代的乙烯叉基结构更稳定。不饱和聚碳硅烷或 $\sigma-\pi$ 共轭的聚碳硅烷在光电装置和耐热及陶瓷材料等方面有着潜在的应用价值。

2.1 含三键氢硅烷的均聚合

1993 年,Barton 等^[57]首次利用含三键氢硅烷为单体进行硅氢化均聚合克服了二氢硅烷与二炔烃间的共聚合的化学计量比问题,得到高分子量($M_w=30000\sim85000$, $M_w/M_n=2.5\sim4.8$)的聚硅烯,如图 21 (1)所示。通过对聚合物的核磁共振谱研究,发现聚合物中仅含有 E 式烯烃结构。二乙基乙炔基硅烷在 160℃ 条件下聚合可得到重均分子量高达 110700 的聚硅烯,然而此时的分子量分布也高达 36。当使用甲基苯基丙炔基硅烷作为单体时,在 Karstedt 催化剂下也得到相应的不饱和聚碳硅烷^[58],如图 21(2)所示,其中 $M_w=15600$, $M_w/M_n=2.52$ 。

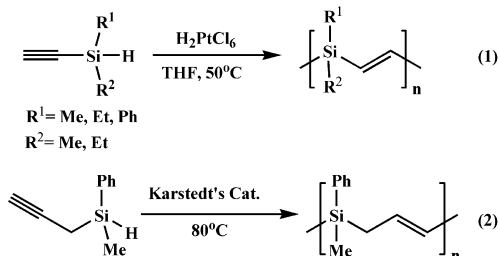


图 21 炔基氢硅烷硅氢化均聚合

Figure 21 Intermolecular polyhydrosilylation of alkynylhydrosilanes

Kim 和 Shim^[59]报道了邻-、间-、对-二甲基硅基苯乙炔在 Speier 催化剂催化下,得到主链上含苯环和不饱和双键的聚硅苯烯。当单体为邻位取代时,所得聚合物(产率 69%)仅含有 E 式烯烃结构。当单体为间位或对位取代时,得到的聚合物(产率分别为 89%和 67%)既含有 E 式乙烯单元又含有乙烯叉基单元,如图 22 所示。相似地,使用 $Pt(acac)_2$ 和光催化体系催化对二甲基硅基苯乙炔硅氢化聚合得到既含有 E 式乙烯单元又含有乙烯叉基单元的重均分子量为 16900($M_w/M_n=2.5$)的聚合物^[60]。

Masuda 和 Kwak^[61]使用对二烷基硅基苯乙炔为单体在碘化三(三苯基膦)合铑 $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$ 催化剂作用下,控制不同的硅氢化条件可以控制产物的区域选择性,分别得到 99% (Z)-和 98% (E)-聚硅苯烯,如图 23(1)所示。硅原子上的取代基不同所得聚合物的分子量和分子量分布也不同,在 E 式聚合条件下,当 $R=R'=\text{Me}$ 时,重均分子量 $M_w=43000$ ($M_w/M_n=3.2$),当 $R=\text{Me}, R'=n\text{-Bu}$ 时,重均分子量 $M_w=46000$ ($M_w/M_n=4.2$)。在 Z 式聚合条件下,所得分子量相对较低,当 $R=\text{Me}, R'=n\text{-Bu}$ 时,重均分子量 $M_w=31000$ ($M_w/M_n=2.6$),而当 $R=R'=\text{Me}$ 时,重均分子量 $M_w=33000$ ($M_w/M_n=3.6$)。随后,该课题组^[62]将 $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$ 催化剂也成功地应用于二甲基硅基芳基乙炔的硅氢化聚合,控制不同的条件分别得到 (Z)-和 (E)-聚硅芳烯,如图 23(2)所示。

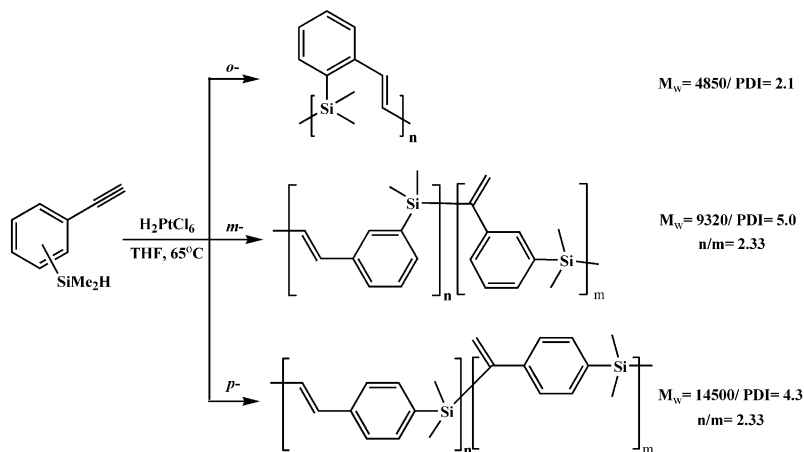


图 22 邻-、间-、对-二甲基硅基苯乙炔的硅氢化聚合

Figure 22 Hydrosilylation polymerization of *o*-, *m*-, *p*-(dimethylsilyl)phenylacetylenes

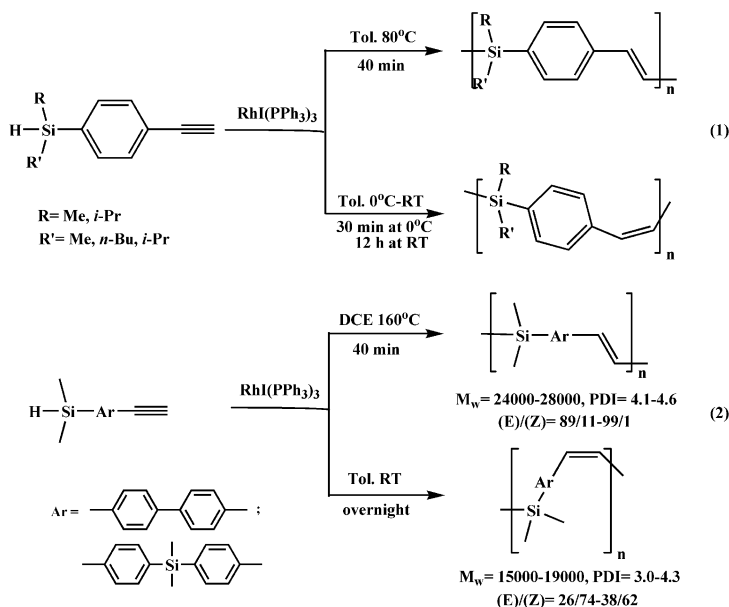


图 23 二烷基硅基芳乙炔的区域选择性聚合

Figure 23 Regioselective polyhydrosilylation of dialkylsilylarylacetylenes

Kepler^[63]使用二烷基苯乙炔基硅烷这种二取代的乙炔为单体在 Karstedt 催化剂作用下硅氢化聚合得含悬挂芳香烯的齐聚物,如图 24 所示,并探究了齐聚物的光致发光性质。既能控制双键的区域选择性,又能适用于各种单体,还能催化硅氢化聚合得到高分子量的聚硅烯的催化体系还未被报道。

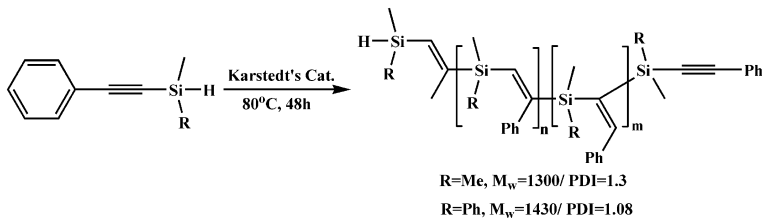


图 24 硅氢化聚合制备新型光致发光碳硅烷齐聚物

Figure 24 Preparation of novel photoluminescent oligocarbosilanes by hydrosilylation

2.2 二氢硅烷与二炔烃间的硅氢化共聚合

尽管含氢硅烷与三键的均聚合在合成不饱和聚碳硅烷方面具有化学计量比易控制的优点,但仍有很多关于二氢硅烷与二炔烃间硅氢化共聚合的报道。分子间硅氢化共聚合可以调节单体的摩尔比来合成具有特定末端官能团和分子量的不饱和和碳硅烷的齐聚物,进一步加入交联剂可生成高分子量的或支化、交联的不饱和聚碳硅烷。

早在 1960 年,关于二氢硅烷与二炔烃间的共聚合就有报道,在不加交联剂的情况下,只能生成含硅烯结构的齐聚物。1994 年,Rickle^[27]报道了 4,4'-二乙炔基联苯与 1,4-双二甲基硅基苯在 Speier 催化剂和少量甲基三乙炔基硅交联剂作用下硅氢化聚合,不幸的是,聚合物的分子量并未给出。Kim 及其同事^[64]设计了一种合成硅芳烯齐聚物的方法,使用苯基烷基硅烷与 1,4-二乙炔基苯或 4,4'-二乙炔基联苯在 Speier 催化剂作用下硅氢化聚合,如图 25 所示,随着 R 和 m 的不同,所得聚合物的分子量在 $M_w = 3000, M_w/M_n = 1.9 (R = \text{Ph}, m = 2)$ 和 $M_w = 9200, M_w/M_n = 3.1 (R = \text{Me}, m = 2)$ 范围内, x 值在 0.82 和 0.96 之间,这可能是由于位阻效应决定的。

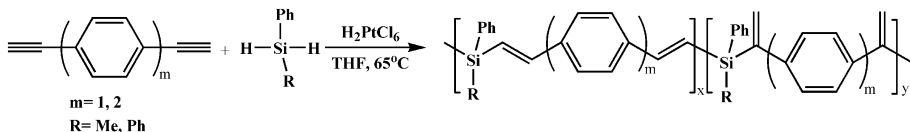


图 25 合成硅芳烯齐聚物的一种方法

Figure 25 A method for synthesis oligo(silylene-arylene-vinylene)s

1999 年,Yamashita 等^[65]发现钯配合物 $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-PCy}_3]$ 可以高效催化硅烷与炔的硅氢化反应,并可以用于合成较高分子量的不饱和聚碳硅烷。2003 年,该课题组^[66]详细研究了 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-PCy}_3$ 催化剂催化苯基烷基硅烷与 1,4-二乙炔基苯或 1,3-二乙炔基苯硅氢化聚合,如图 26 所示,较高产率(85%~94%)地得到聚硅芳烯。当 $X = p\text{-C}_6\text{H}_4$ 时, $R = \text{-CH=CH}_2$ 时, $M_w = 20000, \text{PDI} = 4.6$; $R = \text{Me}$ 时, $M_w = 49000, \text{PDI} = 6.6$; $R = \text{Ph}$ 时, $M_w = 53000, \text{PDI} = 6.8$ 。当 $X = m\text{-C}_6\text{H}_4$ 时,所得聚合物的分子量相对较低($M_w \leq 20000$)。然而,钯配合物的选择性相对较差,生成的聚合物中既含有 E 式构型又含有乙叉基。随后又研究了 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-PCy}_3$ 催化体系催化二炔(1,4-二乙炔基苯或 1,3-二乙炔基苯)、三炔(1,3,5-三乙炔基苯或 1,3,5-三乙炔基环硼氮烷)和苯基甲基硅烷进行硅氢化聚合^[67],得到交联的不饱和聚碳硅烷,并研究了它们的性质。另外,铂配合物催化 1,3,5-三乙炔基环硼氮烷与 1,4-双二甲基硅基苯或 1,3-双二甲基硅基苯硅氢化聚合也被报道^[68]。

2012 年,Yamashita 等^[69]使用钯系催化剂 $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-PCy}_3]$,催化苯基硅烷和二苯乙炔的硅氢化聚合,然后加入 4-乙炔基-N,N'-二苯基胺和 N-丙炔基吡啶为侧基 Si-H 的修饰剂,一锅法合成含硅烯苯烯主链结构和三苯胺或吡啶修饰的侧基的聚合物(如图 27 所示),所得聚合物的重均分子量 M_w 介于 31000 和 159000 之间,分子量分布 M_w/M_n 则在 4.9 到 9.4 范围内,并探究了主链和侧基结构对它们的电化学性能、光学性能以及热稳定性的影响。这种新型的聚碳硅烷在耐热光电材料方面有着潜在的应用价值。

Trogler 等^[70]采用 H_2PtCl_6 为硅氢化聚合的催化剂合成了含四苯基噻咯或硅杂芴基团的 $\sigma\text{-}\pi$ 共轭的

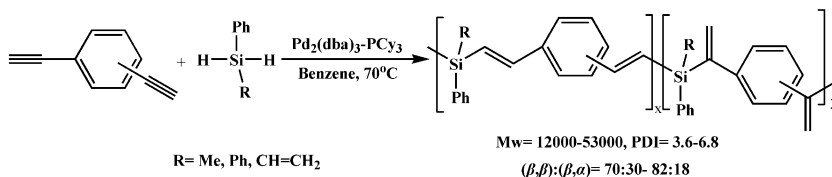


图 26 钯配合物催化硅氢化聚合

Figure 26 Palladium-catalysed hydrosilylation polymerization

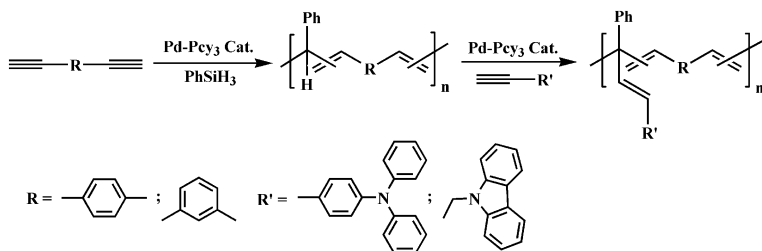


图 27 侧基为三苯基胺或咔唑修饰的聚硅芳烯

Figure 27 Polycarbosilanes modified by side chain with triphenylamine or carbazole

齐聚物($M_w = 4000 \sim 4500$),用三聚体研究表明聚合物中双键全部为 E 式构型。通过光谱表征和荧光量子效率测试,证明只含硅杂苋烯的聚合物在爆炸物检测方面具有很高的灵敏度。2008 年,该课题组^[71]以四苯基噻咯或硅杂苋与对二乙炔基苯在 Speier 催化剂作用下硅氢化聚合得到一系列齐聚物($M_w = 8400 \sim 9600$),并研究了它们溶液和薄膜的发光性质。其中含硅杂物结构的聚合物具有高效蓝色发光特性,在荧光淬灭表面检测爆炸物方面具有更高的灵敏度。随后,该研究组^[72]合成了单体 9-硅杂苋和 2,7-二乙炔基苋,在 Speier 催化剂作用下硅氢化聚合得含苋基的反式共轭聚合物,如图 28 所示,数均分子量在 9000 到 17000 之间,分子量分布介于 1.7 和 2.6 之间。所得聚合物是一种高效蓝色发光材料,具有很高的荧光量子产率(20%~100%),并详细研究了其在爆炸物检测方面的应用。

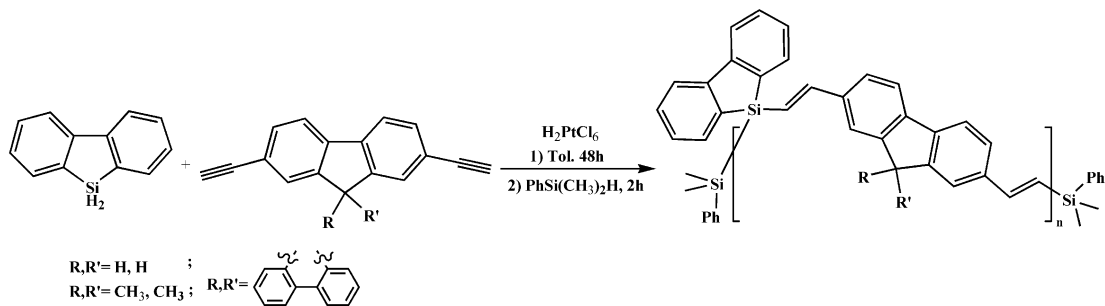


图 28 合成硅杂苋-苋的共聚物

Figure 28 Synthesis of silafluorene-fluorene-conjugated copolymers

铂配合物和钯配合物催化炔烃硅氢化聚合所得产物中双键的立体构型难以调控,尤其难以合成双键 Z 式构型的产物,Mori^[73]报道了控制不同条件能调控炔烃硅氢化反应产物类型的钨配合物催化剂,并将其应用到硅氢化聚合中。 $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$ 催化间或对二乙炔基苯与间或对双二甲基硅基苯,得到分子量 $M_n = 6000 \sim 20000$, $M_w/M_n = 2.4 \sim 5.5$ 的聚合物,其中 Z 式构型产物的分子量较 E 式低。随后,该研究组^[74]又报道了 $[\text{RhI}(\text{cod})]_2$ 也能催化二炔基苯与双(二甲基硅基)苯硅氢化可调控聚合,但是 $[\text{RhI}(\text{cod})]_2$ 能够催化硅原子上有三氟丙基取代的硅烷单体进行硅氢化可调控聚合而 $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$ 不能。Masuda 课题组^[75]使用 $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$ 催化剂催化 1,4-双二甲基硅基苯与二芳基炔(4,4'-二乙炔基联苯、2,7-二乙炔基苋和 2,6-二乙炔基萘)的硅氢化聚合。以邻二氯苯为溶剂,150℃~180℃ 条件下,得 E 式构型

的聚硅芳烯,而以甲苯为溶剂室温聚合得 Z 式构型的聚硅芳烯,如图 29 所示。

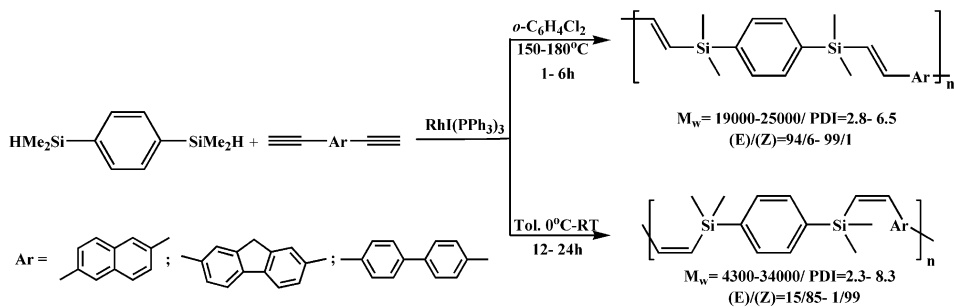


图 29 二氢硅烷与二炔烃间的可控区域选择性硅氢化聚合

Figure 29 Controllable regioselective polyhydrosilylation between dihydrosilane and diynes

Sanda 课题组^[76]合成了 1,4-双(3-乙炔基-9-呋唑)苯(见图 30(1)),在催化剂 $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$ 作用下,该单体与一系列不同的二氢硅烷聚合,得到主链上含 3,9-取代呋唑的 E 式构型硅烯结构聚合物,其具有很好的紫外可见吸收和荧光发射性质。2011 年,该课题组^[77]利用 D-(-)对羟基苯甘氨酸的 Sonogashira 偶联反应合成出两种手性单体(见图 30(2)),在催化剂 $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$ 作用下,和二氢硅烷(对二甲基硅基苯或二苯基硅烷)发生硅氢化聚合。控制不同的加料方式和反应温度,得到具有旋光性的 E 式和 Z 式的硅烯苯炔结构的聚合物,数均分子量 M_n 分布在 2800 和 17000 之间,并探究了酯基水解前后的紫外可见光谱和荧光光谱。这种含有不饱和碳碳三键的聚碳硅烷早在 1996 年就被报道了^[78],如图 31 所示,1,4-双二甲基硅基-1,3-丁二炔与对二乙炔基苯在 Speier 催化剂条件下硅氢化聚合,得到含三键的共轭碳硅烷的齐聚物。

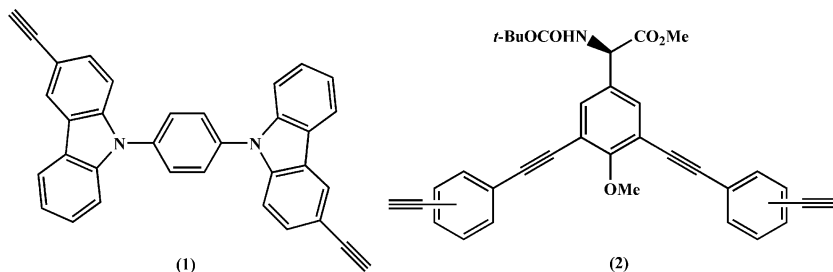


图 30 三种新颖的二炔单体

Figure 30 Three kinds of diyne monomers

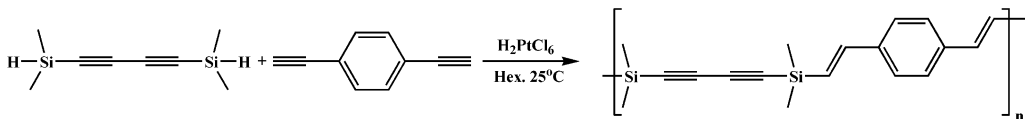


图 31 1,4-双(二甲基硅基)-1,3-丁二炔与对二乙炔基苯的硅氢化聚合

Figure 31 Hydrosilylation reaction of bis(dimethylsilyl)diacetylene to diethynylbenzene

另外一种铑的配合物 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ——Wilkinson 催化剂也是硅氢化聚合的有效催化剂,其催化(双二甲基硅基乙烯基)芳烃与对二乙炔基苯硅氢化聚合,得到共轭的硅芳烯齐聚物被 Luh 课题组^[79, 80]报道,如图 32(1)所示。该课题组研究了齐聚物的光物理性质,并进一步研究了 Wilkinson 催化剂催化二乙炔基芳烃与(双二甲基硅基乙烯基)芳烃的硅氢化聚合^[81~83],如图 32(2)所示,得到数均分子量 $M_n = 6600 \sim 17800$,分子量分布 $M_w/M_n = 2.23 \sim 3.20$ 的聚合物。Ohshita 和 Kuna 课题组^[84]使用含金刚烷的二氢硅烷与 1,4-二苯基乙炔在 Speier 催化剂或 Wilkinson 催化剂作用下制得含金刚烷与不饱和键的有机硅齐聚物($M_n = 3900 \sim 5400$)。

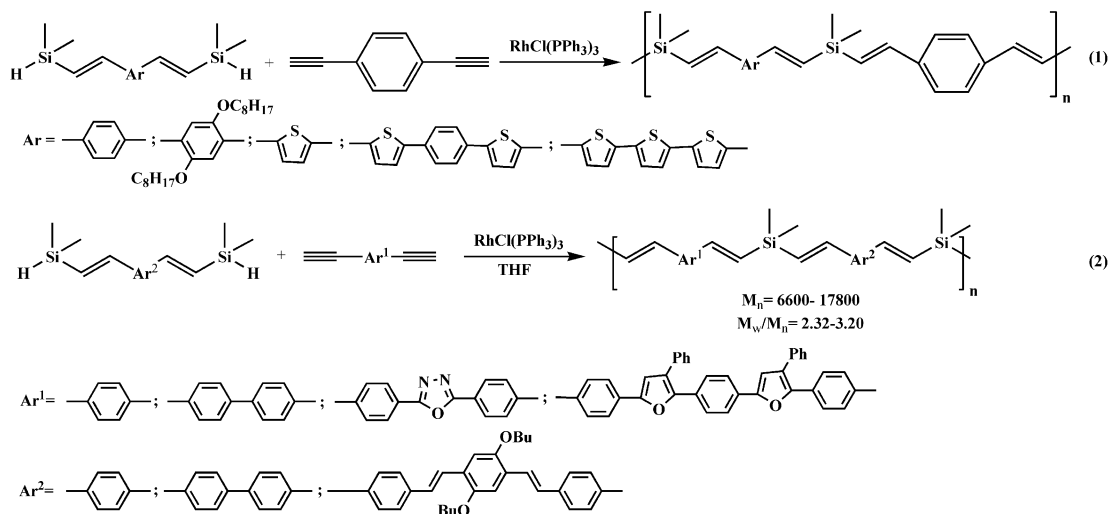


图 32 Wilkinson 催化剂催化不饱和氢硅烷与芳香二炔的硅氢化聚合

Figure 32 Polyhydrosilylation between unsaturated dihydrosilanes and aryldiynes catalyzed by Wilkinson's catalyst

Sheridan 及其同事^[85, 86]合成了一系列含二茂铁的聚硅芳烯,如图 33 所示。Karstedt 催化剂催化 1, 1'-双二甲基硅基二茂铁与各种二炔硅氢化聚合可以得高 E 式含二茂铁的硅烯齐聚物, $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$ 催化 1, 1'-双二甲基硅基二茂铁与间二乙炔基苯或对二乙炔基苯硅氢化聚合得高 Z 式含二茂铁的硅烯齐聚物。作者对这种新型的含二茂铁的有机硅聚合物进行了全面的表征和测试,其在离子交换树脂、导电聚合物和化学传感器方面有着潜在的应用价值。2007 年, Perry^[87]首次报道了 Karstedt 催化剂催化取代 1, 3-二炔与二氢硅烷间的双硅氢化聚合得含 2, 3-二取代的 1, 3-丁二烯结构的聚碳硅烷,如图 34 所示。

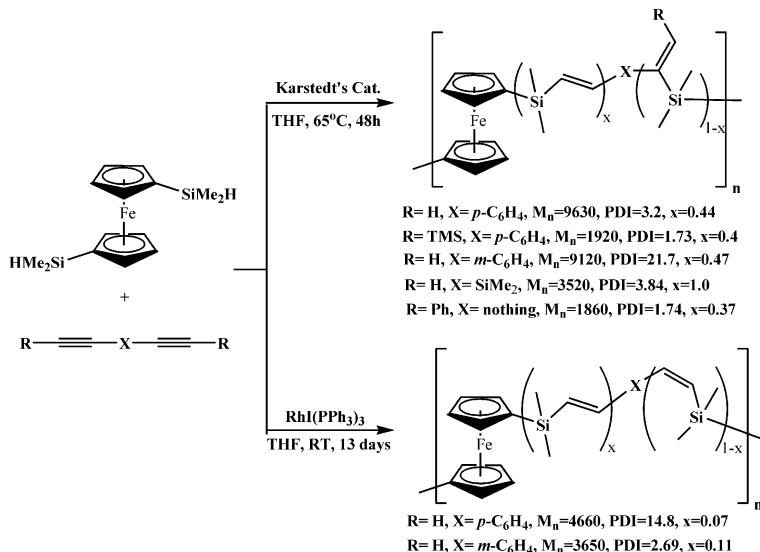


图 33 1,1'-双(二甲基硅基)二茂铁与二炔的硅氢化聚合

Figure 33 Polyhydrosilylation of 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene with diynes

2006 年, Kakimoto 课题组^[88]报道了含二硅氢的倍半硅氧烷与二芳炔(1,4-二苯乙炔基苯、9,10-二苯乙炔基萘和 1,4-二乙炔基苯)在 Karstedt 催化剂催化下硅氢化聚合得重均分子量 $M_w = 11900 \sim 29100$, 分子量分布 $M_w/M_n = 2.9 \sim 4.9$ 的有机无机杂化聚合物,该聚合物具有较高的热稳定性。最近,这种含二硅氢的倍半硅氧烷与茱二炔或联茱二炔在 Karstedt 催化剂催化下硅氢化聚合得重均分子量 $M_w = 24800 \sim 52700$, 分子量分布 $M_w/M_n = 1.34 \sim 2.55$ 的杂化聚合物^[89],这种聚合物可以有效防止光致发光

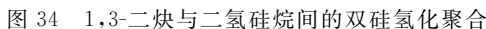


Figure 34 Bis-hydrosilylation polymerization of 1,3-diynes and bis-silylhydrides

或电致发光在薄膜状态的红移现象,发出色纯度较高的蓝光,在发光器件方面有着潜在的应用价值。

Neckers 等^[60]合成了线形和星形的具有很好光物理性质的聚硅芳烯,是由 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 光催化剂催化过量的 4-二甲基硅基苯乙炔与 1,4-对二乙炔基苯(10:1)或 1,3,5-三乙炔基苯(50:1)进行硅氢化聚合得到的,如图 35(1)和(2)所示。

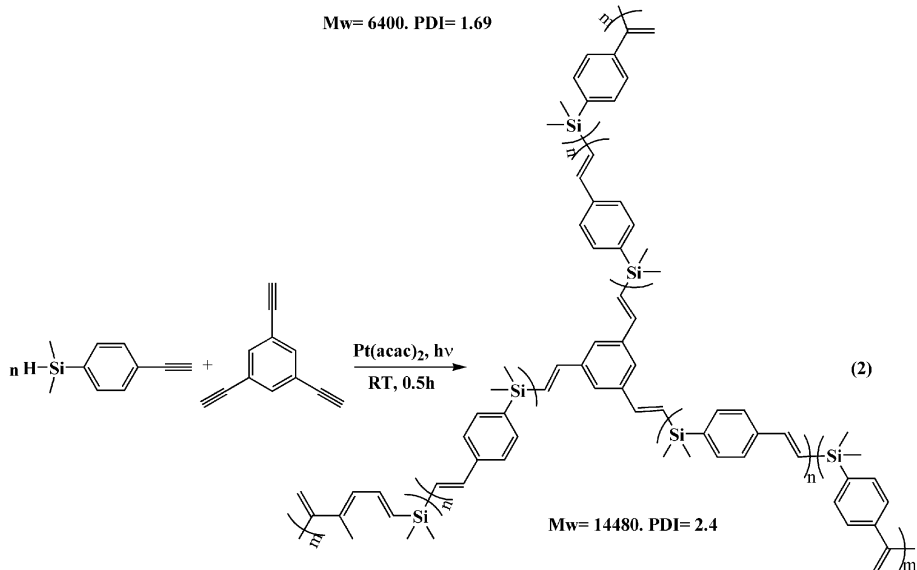
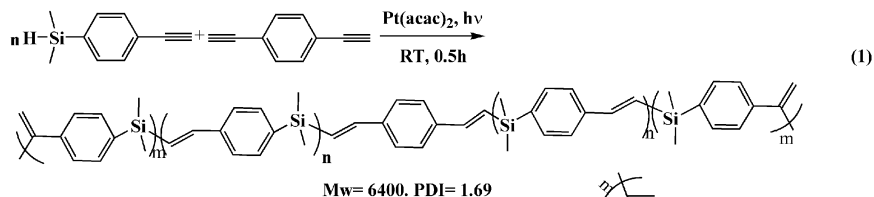


图 35 制备线形和星形光致发光聚合物

Figure 35 Synthesis of linear and star photoluminescent copolymers

3 醛酮的硅氢化聚合

羰基化合物的硅氢化是形成硅醚的有效方法,也可以看作为醇的受保护形式,进一步水解可生成相应的醇。羰基的硅氢化聚合虽属于逐步聚合,但是无小分子副产物生成,是合成功能化聚硅醚的简单有效方法。诚然,功能化聚硅醚也可以通过氯硅烷或硅烷与醇聚合得到,但是这种合成方法条件苛刻,在酸或碱性条件下聚硅醚易水解,很难合成高分子量的聚合物。所以,开发羰基硅氢化聚合的催化剂,合成高分子量的聚硅醚是很有应用前景的课题。

碳基硅氢化生成硅醚的反应自 Ojima 等^[90]1972 年首次发现以来,直到 1998 年,Weber 课题组^[91]才

报道了首例羰基化合物的硅氢化聚合。使用被等当量的苯乙烯活化的钌配合物 $[\text{Ru}(\text{CO})\text{H}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 作催化剂,催化1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与4,4'-二乙酰基二苯基醚或1,4-二乙酰基苯或对苯甲醛的硅氢化聚合得重均分子量 $M_w=49700\sim 93400$ 的聚硅醚,并研究了其醇解和热稳定性。随后,该课题组^[92]使用这个催化体系研究了一系列二甲基硅氧基芳醛或酮的硅氢化聚合,得到分子量高达119000的聚硅醚,如图36(1)所示,以及芳烃取代的二羰基与各种二氢硅氧烷齐聚物分子间硅氢化聚合,得到重均分子量 $M_w=14700\sim 168000$ 的聚硅醚,如图36(2)所示。2002年,Weber等^[93]又报道了该催化体系催化脂肪族酮与硅烷的硅氢化聚合,包括4-二甲基硅基-2-丁酮、5-二甲基硅基-2-戊酮的硅氢化均聚合,以及2,5-己二酮、2,7-辛二酮与各种二氢硅氧烷齐聚物间的硅氢化共聚合,得到聚硅醚的分子量和玻璃化转变温度均较含芳香环的低。聚硅醚也可以通过二氢硅氧烷与邻二酮在Ru配合物催化下脱氢共聚得到^[94]。

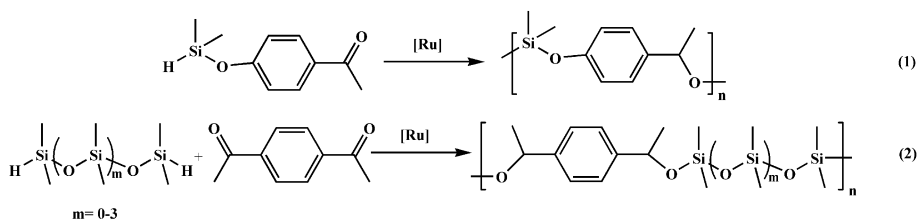


图 36 钌配合物催化酮与硅烷分子内(1)或分子间(2)硅氢化聚合

Figure 36 Ru-catalyzed ketons intramolecular (1) or intermolecular (2) polyhydrosilylation

贵金属铂和铑的配合物是羰基硅氢化的高效催化剂,所以寻求合适的载体或发展回收工艺引起研究人员的兴趣。L A Oro 课题组^[95]合成了一种高活性催化羰基硅氢化反应的铑的氮杂环卡宾配合物 $[\text{Rh}(\text{X})(\text{COD})(\text{R}-\text{NHC}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{O}^i\text{Pr}_3)_3)]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), R 为甲氧乙基,并将较高活性的氯化物负载到有序介孔材料 MCM-41 上制得非均相催化剂,研究了两种催化剂催化对苯二甲醛与1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷的硅氢化聚合,得到了重均分子量为94000的聚硅醚,其分子量分布在1.6左右。2014年,该课题组^[96]合成并表征了新的高活性的铑的氮杂环卡宾配合物 $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})(\text{R}-\text{NHC}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{O}^i\text{Pr}_3)_3)]$,其中 R 为2,6-二异丙基苯基或正丁基,大位阻2,6-二异丙基苯基取代的卡宾的配合物催化羰基硅氢化反应具有更高的活性,将其负载到 MCM-41 或 KIT-6 上制备成非均相催化剂,并研究了其催化对苯二甲醛与1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷的硅氢化聚合,如图37所示。非均相的催化剂可以得到更高分子量的聚硅醚,但是随着催化剂量和聚合时间的减少相应分子量反而增加,最高可以得到重均分子量为 2.78×10^6 (MCM-41 为载体)和 5.30×10^5 (KIT-6 为载体)的聚硅醚。

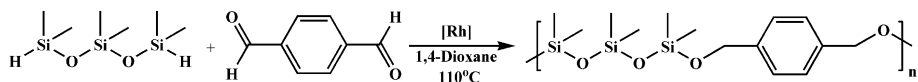


图 37 非均相铑的配合物催化对苯二甲醛与六甲基三硅氧烷的硅氢化聚合

Figure 37 Rhodium heterogeneous catalysts for polyhydrosilylation of terephthalaldehyde and 1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane

2014年,南开大学的崔春明课题组^[97]报道了一种廉价无毒高效且具有化学选择性的催化醛酮硅氢化反应的催化剂碳酸铯(Cs_2CO_3),该催化体系对双键、硝基、氰基、酯基等官能团具有很好的耐受性,使用5%的 Cs_2CO_3 可以高活性地催化对二苯甲醛与二苯基硅烷在室温下的硅氢化聚合,2h得到数均分子量为6271的齐聚物,如图38所示。

4 非线性有机硅聚合物

非线性聚合物主要包括树枝状聚合物、超支化聚合物和交联网状聚合物。当硅氢化聚合单体的官能度 $f>2$ 时将生成非线性含硅聚合物,但是常见的树枝状含硅聚合物并非通过硅氢化聚合一步合成,而是

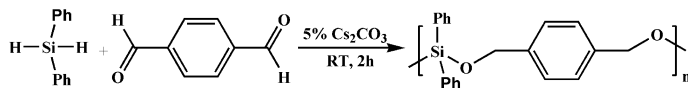


图 38 碳酸铯催化醛酮的硅氢化聚合

Figure 38 Cesium carbonate catalyzed hydrosilylation polymerization of aldehydes and ketones

通过多官能度核、多氯硅烷硅氢化试剂和烯丙基溴化镁烯基化试剂分步合成的,所以本文关于树枝状含硅聚合物不作介绍,只简单介绍超支化含硅聚合物和含硅交联网状聚合物。

4.1 超支化含硅聚合物

超支化聚合物是三维球状的非线性聚合物之一,与树枝状结构的聚合物相比,超支化结构具有价格低廉、一锅合成等优点。超支化含硅聚合物是一类新型的功能化半有机聚合物,它在催化剂载体、陶瓷前驱体、电致发光聚合物以及耐热弹性体方面有着潜在的应用。

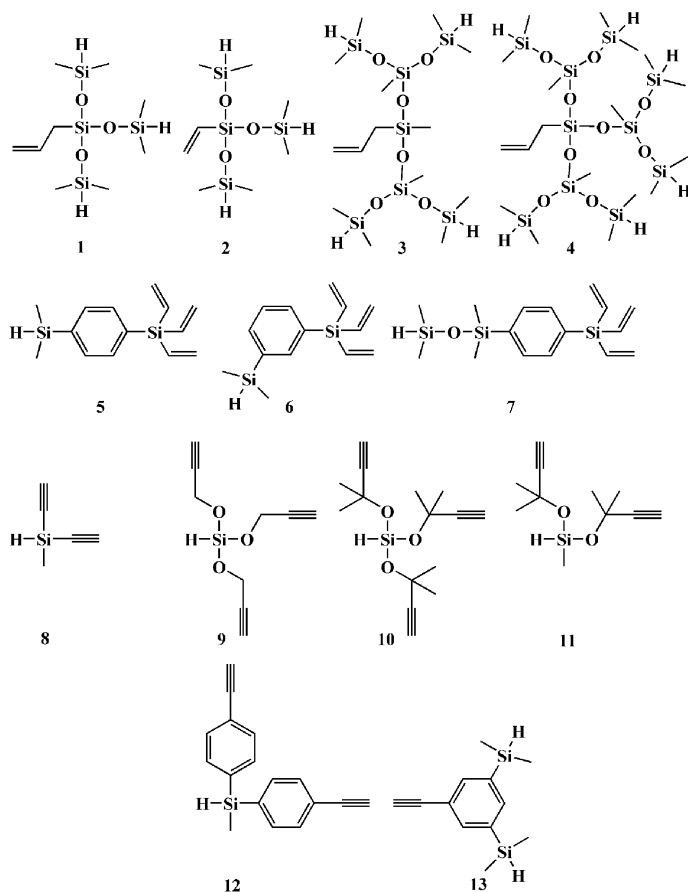
Mathias 和 Carothers^[98]合成出 AB_3 型的单体 **1**——三(二甲基硅氧基)烯丙基硅烷,如图 39 所示,首次利用 Speier 催化剂催化单体硅氢化聚合得重均分子量为 11000~35000 的超支化聚碳硅氧硅烷。随后, J M J Frechet 课题组^[99]合成了 AB_2 型单体 **2**、 AB_4 型单体 **3**、 AB_6 型单体 **4**,系统研究了这些不同支化度的单体在 Pt/C 催化下硅氢化聚合过程中位阻效应的影响。同时对合成的端基为 Si—H 基团的超支化聚合物进行了改性,制备了含不同端基的超支化聚碳硅氧烷,它们具有不同的性质。聚合过程中存在分子内成环的副反应导致超支化聚合物的分子量不高($M_n < 10000$)。Son 等^[100]使用与合成脂肪族超支化聚碳硅烷同样的策略合成了含芳环的 AB_3 型单体 **5**、**6**、**7**,如图 39 所示,硅氢化聚合得机械性能较好的超支化聚碳硅烷,其数均分子量分别为 5620、3180、2560, T_g 分别为 12℃、-25℃、-45℃。

Xiao 和 Son 等^[101]首次合成 B 为炔基的 AB_3 型单体 **8**——甲基二乙炔基硅烷,如图 39 所示,利用 Karstedt 催化剂催化 **8** 硅氢化聚合得末端含三键的超支化不饱和聚碳硅烷,所得聚合物的数均分子量为 2720,其对空气和水很稳定,但在光照或加热条件下末端炔键容易交联成网状结构,TGA 表明交联后的聚合物具有非常好的热稳定性。随后,该课题组^[102]合成了含炔丙氧基的单体 **9**、**10**、**11**,以 Pt/C 为催化剂催化其硅氢化聚合得末端为炔丙氧基的超支化聚合物,数均分子量(M_n)分别为 2160(PDI=1.94)、7100(PDI=2.12)和 9600(PDI=2.57)。单体结构微小的差别将导致聚合物性质(如玻璃化转变温度、热稳定性等)很大的变化。另外,也研究了使用苯乙炔基二甲基硅烷修饰超支化聚合物末端的三键后对聚合物性能的影响。

Masuda 课题组^[103]合成了 AB_2 型单体 **12**——甲基双(4-乙炔基苯基)硅烷,研究其在 $RhI(PPh_3)_3$ 催化作用下硅氢化聚合得含硅 $\sigma-\pi$ 共轭的超支化聚碳硅烷。随后,该课题组^[104]又合成了 AB_2 型单体 **13**——1,3-双(二甲基硅基)-5-乙炔基苯,在 Wilkinson 催化剂作用下硅氢化聚合后经过空气氧化、脱氢偶联后生成均相透明的含硅 $\sigma-\pi$ 共轭的凝胶膜。这两种含硅 $\sigma-\pi$ 共轭的超支化聚合物均具有很好的光学性质。Kakimoto 课题组^[105]使用含硅氢键的 POSS 修饰超支化聚碳硅氧烷末端的双键,得到结晶的超支化聚合物。随后,相继合成末端环氧丙烷^[106]或二茂铁^[107]修饰的超支化聚碳硅烷。

Frey 课题组^[108, 109]合成了 AB_n 型的大分子单体即末端含二甲基硅基的聚异戊二烯或聚丁二烯, Karstedt 催化剂催化大分子单体硅氢化聚合得超支化的聚异戊二烯。

2007 年,西北工业大学范晓东和孔杰研究组^[110]合成了三个新奇的 AB_1 或 AB_2 型单体双(烯丙基氨基)甲基硅烷、二烯丙基氨基二甲基硅烷和双(二甲基硅基)烯丙基胺,然后在 Speier 催化剂下单体硅氢化聚合得超支化的聚碳硅烷,重均分子量分别为 13500、4600 和 3900。该研究组^[111]以甲基二烯丙基硅烷为单体,在 Karstedt 催化剂合成了末端含烯丙基的超支化聚碳硅烷,然后详细研究了该聚合物在紫外光下固化的影响因素和动力学。随后,该研究组^[112]通过紫外光或热催化 AB_2 型单体或 AB_x 型单体或 $AB_x + B_y$ 型单体的硅氢化聚合合成了三种含环糊精单元的超支化聚合物,并研究了它们与甲基橙、酚酞这种小分子客体之间的作用。

图 39 一些 AB_n 型硅氢化聚合单体Figure 39 Some AB_n type monomers of hydrosilylation polymerization

Oishi 等^[113]合成了手性分子(S,S)-1,5-二(1-萘基)-1,5-二苯基-1,5-二乙烯基-3-甲基三硅氧烷(AB_2 型单体),然后在 Pt 催化下与四甲基乙烯基二硅氧烷($A'B'$ 型单体)进行硅氢化聚合,得到具有光学活性的超支化聚合物,同时研究了两种单体不同投料比对聚合物的分子量、产率、组成、支化度及光学活性的影响。

还有,对于其它 AB_x ($x > 2$) 单体,应用不同催化体系进行硅氢化聚合或不同的后修饰制备不同性质的超支化聚碳硅(氧)烷,并加以研究^[114~119]。而利用 AB_x 单体和含双键或 Si—H 键的线性聚合物 B_f 反应是制备线性与超支化聚碳硅(氧)烷的嵌段或接枝共聚物的一种新方法。H Frey 课题组^[120]首先使用苯乙烯-1,2-丁二烯的嵌段共聚物为 B_f ,甲基双(十一碳-10-烯)硅烷作为 AB_2 单体在 Karstedt 催化剂作用下制得对应的线性-超支化嵌段共聚物,共聚物具有较窄的分子量分布($PDI < 1.1$)。随后,该课题组^[121]使用同样的方法修饰侧基含双键的聚环氧乙烷,制得具有窄分子量分布的两亲性的线性-超支化嵌段共聚物。2009 年该课题组^[122]使用侧基含双键的聚二茂铁硅烷作为 B_f 与 AB_2 型单体硅氢化聚合首次制得聚二茂铁硅烷与聚碳硅烷的线性-超支化嵌段共聚物,并探究了其电化学性质。2014 年, Uehara 等^[123]使用 AB_2 型单体制备了超支化聚硅氧烷,并利用原位核磁研究其与侧基含双键的线性聚硅氧烷的交联制备新型有机硅弹性体的过程。2015 年,颜红侠课题组^[124]使用乙烯基官能化的还原石墨烯和甲基双(烯丙基二甲基硅氧基)硅烷在 Pt/C 催化下生成超支化的聚碳硅氧烷接枝还原石墨烯,这种特殊结构的聚合物作为双马来酰亚胺树脂的添加剂可以提高其摩擦和力学性能。

除了 AB_x 型单体外, A_x 和 B_y (x 或 $y > 2$) 两种单体硅氢化聚合也是制备非线性聚合物的常用方法,但是聚合过程中较难控制反应程度所得聚合物通常会发生交联。1998 年, Tsumura 课题组^[125]使用 A_x 和

B_3 两种类型的单体硅氢化聚合制备得含硅互穿聚合物网络。2010 年, Nishikubo 课题组^[126] 使用 A_2 和 B_n 单体制备了一系列线性和超支化的聚硅氧烷, 并研究了聚合物结构与折光指数之间的关系。随后, Muller 课题组^[127] 合成了 1,1'-双(二甲基硅基)二茂铁, 在 Karstedt 或 Pt/C 催化剂催化其与甲基三乙硅基硅烷硅氢化聚合首次制备出含二茂铁的乙烯基封端的超支化聚碳硅烷(hb-PCS-Vi)。通过 9-硼二环[3.3.1]壬烷(9-BBN)末端修饰 hb-PCS-Vi 或通过 1,1'-双(二甲基硅基)二茂铁与硼烷二硫甲醚的硼氢化聚合, 分别得到末端含硼烷和主链含硼的超支化聚碳硅烷(hb-PBCS)。hb-PCS 和 hb-PBCS 均是较好的陶瓷前驱体材料。

2010 年, 唐本忠课题组^[128] 报道了含聚集诱导发光效应(AIE)基团的二乙炔基四苯乙烯与含聚集诱导淬灭效应(ACQ)基团的三(4-二甲基硅基)苯胺在 Wilkinson 催化剂作用下硅氢化聚合得较高分子量($M_w = 75100$)的具有明显的 AIE 效应的超支化聚合物, 如图 40 所示, 这是一种新的合成含有 ACQ 效应基团的固相发光物质的方法。2012 年, 该课题组^[129] 合成了含四个硅氢键的硅杂环戊-3-烯的衍生物(TDMSHS), 如图 40 所示, 并用 Karstedt 催化剂催化 TDMSHS 与二乙炔基噻咯高产率地硅氢化聚合得到高相对分子质量($M_w = 146000$, $M_w/M_n = 1.5$)的超支化聚合物 HB-SPSV。HB-SPSV 具有很好的光致发光和荧光特性、良好的热稳定性。这两种含硅 $\sigma-\pi$ 共轭的超支化聚合物均在爆炸物检测和发光器件方面有着潜在的应用价值。

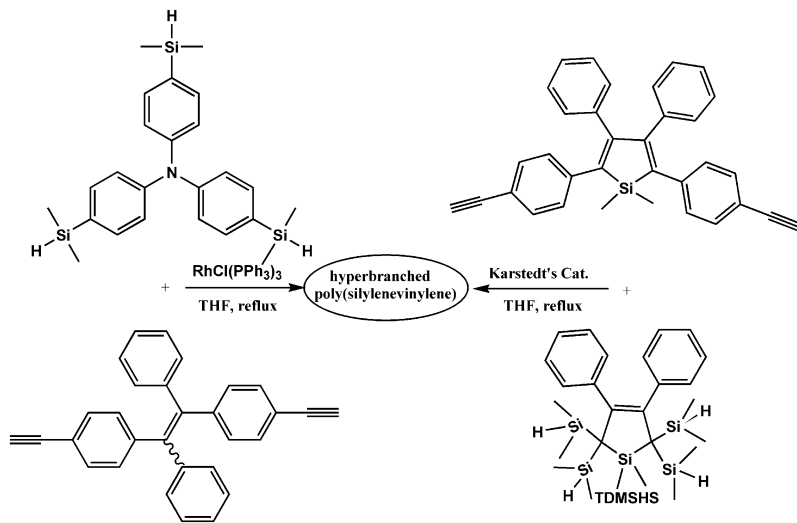


图 40 合成含硅烯结构的超支化聚合物

Figure 40 Synthesis of hyperbranched poly(silylenevinylene)

2012 年, 张道洪课题组^[130] 通过湿浸渍法制备了高岭土负载铂催化剂, 并用其催化了苯基三烯丙基硅烷与四甲基二硅氧烷的硅氢化聚合, 制得末端含烯丙基的超支化聚碳硅氧烷。这种非均相催化剂较 Speier 催化剂和 Karstedt 催化剂的活性高。随后, 该课题组^[131] 使用四甲基二硅氧烷丙基环氧丙基醚(TDPGE)修饰上述末端含烯丙基的超支化聚碳硅氧烷制得了一种新颖的高性能超支化环氧树脂, 过程中使用的催化剂、过量的原料以及溶剂均可回收, 这是一种环境友好的合成方法。紧接着, 该课题组^[132] 用同样的方法合成了四种分子量不同的超支化环氧树脂, 详细研究了分子量对超支化环氧树脂化学和力学性能(支化度、粘度、弯曲和拉伸强度、玻璃化转变以及双酚 A 缩水甘油醚固化过程中的微相分离等)的影响, 对实际应用中的材料的选择很有借鉴意义。

Hartmann-Thompson 课题组^[133, 134] 使用 A_x 和 B_y ($x \geq 3, y = 2$) 单体通过双分子非线性硅氢化聚合制备了超支化的聚碳硅氧烷和聚硅氧烷。八乙烯基或八氢硅烷基取代的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)与另一个二氢硅烷或二烯烃在 Karstedt 催化剂作用下, 通过 A_8-B_2 的非线性硅氢化聚合得到首个以 POSS 为支化点的超支化聚合物, 并对聚合物做了全面的表征^[134]。2015 年, Feng 研究组^[135] 使用 A_3 型

单体含铝硅氧烷与 B_2 型单体间二乙烯基苯在 Speier 催化剂下硅氢化聚合得含铝超支化聚碳硅氧烷, 所得聚合物具有很好的光学性能。

一种从 A_2 和 BB'_x 单体间硅氢化聚合制备超支化聚合物的新方法被范和孔报道出来^[136], 其中 B 和 B' 是两种不同活性的同种官能团。作者合成了甲基乙烯基二烯丙基硅烷(BB'_2 型单体)和乙烯基三烯丙基硅烷(BB'_3 型单体), 在 Karstedt 催化剂作用下与二甲基双(二甲基硅氧基)硅烷或四甲基二硅氧基硅烷反应生成超支化聚碳硅氧烷。由于乙烯基的活性高于烯丙基, 通过控制两单体投料比等可以调控超支化聚合物的支化度、粘度、分子量和分布等。随后, 该课题组^[137]使用这种 A_2 和 BB'_3 单体间硅氢化聚合制备末端为丙烯酸酯键的超支化聚合物, 在紫外光照射下使该聚合物发生固化, 详细研究了固化的影响因素和动力学。

4.2 含硅交联网状聚合物

交联聚合物是三维网状结构, 既不能溶解也不能熔融。制备超支化聚合物过程中, 如果控制不好条件, 可能会生成交联网状聚合物, 交联网状聚合物还可以通过交联剂进行交联制备。含硅交联网状聚合物一般具有很好的透气性, 在膜材料等方面有着较高的应用价值。下面举几个含硅交联网状聚合物的例子。

1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与 1,4-双二甲基硅基苯或者 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与对苯二乙烯的硅氢化聚合相继被报道出来^[138, 139], 用得到的交联聚合物网络制备出的杂化膜材料可用于气体分离, 如图 41 所示。

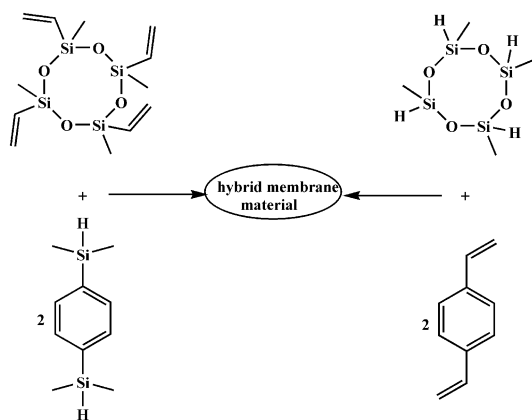


图 41 硅氢化聚合制备膜材料

Figure 41 Preparation of membrane materials via polyhydrosilylation

Naga 课题组报道了一系列有机无机杂化凝胶的合成。通过环多氢硅烷如 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(TMCTS)、四(二甲基硅氧基)硅烷(TDSS)或八(二甲基硅氧基)取代的笼状倍半硅氧烷(POSS)等与非共轭二端烯 1,5-己二烯(HD)、1,7-辛二烯(OD)或 1,9-癸二烯(DD)等的硅氢化聚合制得相应的有机无机杂化凝胶, 选择不同的硅烷与不同长度的二烯可以精确控制得到的交联结构, 通过光散射扫描电镜定量地表征了所得凝胶的孔大小和分布^[140]。为了使 POSS 和 DD 聚合得到孔径均一的凝胶, 作者以紫外光辐射乙酰丙酮铂配合物为催化剂开发了光催化的硅氢化体系^[141], 接着又合成了含荧光分子的杂化凝胶^[142]和含聚芴的半互穿聚合物网络凝胶^[143]。值得一提的是, 2015 年 Naga 研究组^[144]使用多芳基炔如 1,3,5-三乙炔基苯(TEB)、3,3',5,5'-四乙炔基联苯(TEBP)或四对乙炔基苯基甲烷(TEPM)与 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(TMDS)或 1,4-双二甲基硅基苯(BDMSB)在 Karstedt 催化剂作用下生成含硅乙烯基的 σ - π 共轭的孔径均一的有机无机杂化凝胶, 如图 42 所示, 并研究了它的光学性质。

两亲性共聚物即含有亲水段和疏水段的嵌段共聚物, 这种聚合物对水和油均有一定的亲和力。由于聚硅氧烷具有一些优良的性质, 如良好的生物相容性、稳定的抗氧化性和透气性以及高弹性, 但是纯的聚

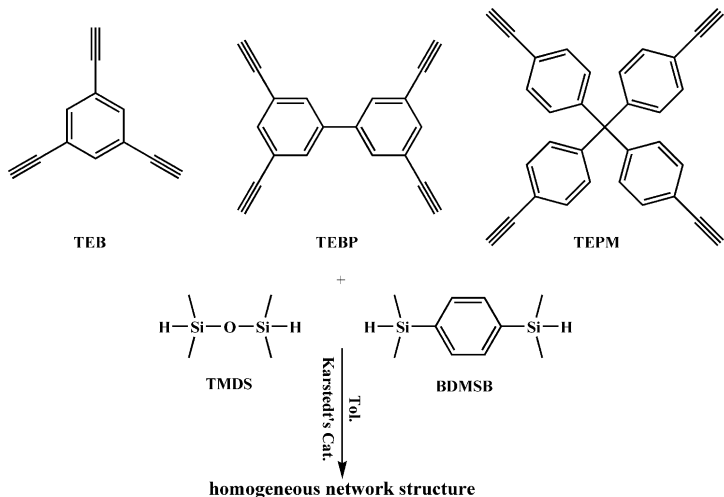


图 42 制备 σ - π 共轭的有机无机杂化凝胶

Figure 42 Synthesis of some σ - π conjugated organic-inorganic hybrid gels

硅氧烷的一些性质,如较低的玻璃化转变温度、较小的模量和机械强度,使其应用受到一定的限制。近几年,基于聚硅氧烷的两亲性嵌段接枝或网状聚合物的研究越来越受到关注。

Erdodi 和 Kennedy^[145]报道了含有亲水的聚乙二醇段(PEG)和疏水的 PDMS 的双亲性共聚物网络(APCN)的合成。通过苯乙烯基功能化的 PEG 和 α,ω -二乙烯基功能化的 PDMS 以及能提供潜在交联点的 $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H}_2)_2(\text{OSiMe}_2(\text{OEt}))$ 在 Karstedt 催化剂作用下先硅氢化聚合成线性聚合物,然后进行交联得 APCN,如图 43 所示,并研究了 APCN 的溶胀性质。另一种新奇的合成含有 PDMS 的 APCN 的方法是通过 2,4,6,8,10-五甲基环五硅氧烷(D5H)与含末端烯丙基的 PDMS 段的五嵌段共聚物在 Karstedt 催化剂下进行硅氢化交联制备的^[146]。2016 年,东华大学的何春菊课题组^[147]报道了通过乙烯基吡咯烷酮(PVP)和末端双键修饰的 PDMS 进行自由基聚合得到相应的含双键的接枝共聚物,然后用聚甲基氢硅氧烷(PMHS)进行硅氢化交联制得相应的 APCN。

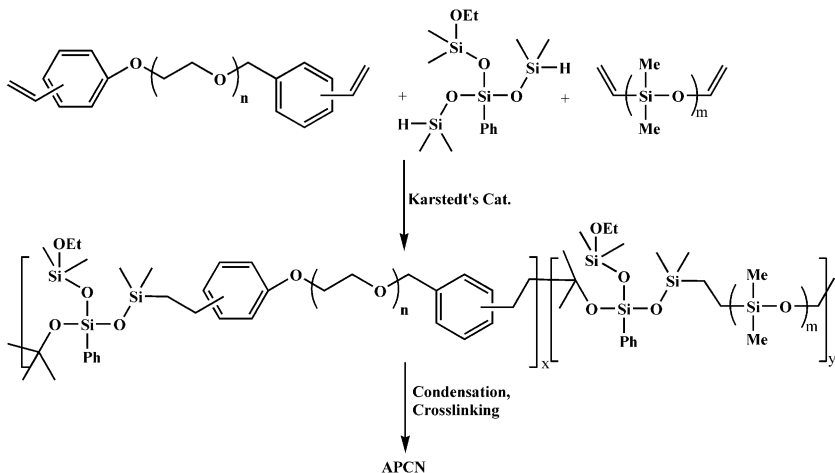


图 43 硅氢化聚合和交联制备 APCNs

Figure 43 Synthesis of APCNs employing polyhydrosilylation and condensation/crosslinking

Ohshita 和 Kunai 课题组^[84]使用含金刚烷的二氢硅烷与二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷的共聚物反应制得交联的有机硅聚合物,发现交联后聚合物的热稳定性反而降低。Gu 课题组^[148]通过大分子间的硅氢化交联合成了含有超支化聚硅氧烷和多面体低聚倍半硅氧烷的新颖的杂化硅胶,并系统研究了杂化

材料的性质。

5 结论与展望

本文中我们对近年来几类硅氢化聚合反应进行了分析和总结,可以看到,不同结构的单体硅氢化聚合产物的性能差别较大。饱和聚碳硅(氧)烷通常用作陶瓷材料的前驱体、耐热材料(如涂层、油漆、预浸料等)和模塑材料。不饱和聚碳硅(氧)烷主要是主链上带有 $\sigma-\pi$ 共轭的聚碳硅(氧)烷除了作为陶瓷前驱体外还多用作光致刻蚀剂、电导和光电材料、非线性光学材料以及用来做机电致发光器件的材料等。聚硅醚则在生物可降解材料、膜材料、传感器材料以及硅橡胶,甚至航空材料等方面有着一定的应用价值。含硅非线性聚合物的性质更加多样,它们在制备复合杂化材料方面使用颇多。另外,相对分子质量和支化度是影响聚合物性能的重要因素。通过调控单体结构来制备特定性能的聚合物,探究高聚物结构与性能的关系,这无论在基础研究还是应用研究均有很重要的意义与价值。

值得注意的是,虽然小分子硅氢化反应的催化体系多种多样,但目前应用于硅氢化聚合的催化体系还很局限,而且多为铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)等贵金属配合物,随着贵金属储量的日益减少和废物处理(重金属毒性)成本的提高,开发与研制新型廉价高效且环境友好的硅氢化聚合的催化体系用于制备特定结构和分子量的含硅聚合物将会是一个重要并充满挑战的研究方向。

参考文献:

- [1] Sommer L H, Pietrusza E W, Whitmore F C. J Am Chem Soc, 1947, 69(1):188~188.
- [2] Speier J L, Webster J A, Barnes G H. J Am Chem Soc, 1957, 79(4):974~979.
- [3] CO G E. USP 3775452-A. 1973.
- [4] Chalk A J, Harrod J F. J Am Chem Soc, 1965, 87(1):16~21.
- [5] Schroeder M A, Wrighton M S. J Organomet Chem, 1977, 128(3):345~358.
- [6] Marciniak B, Maciejewski H, Pietraszuk C, Pawluc P. Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances. Berlin: Springer, 2009:1~408.
- [7] Putzien S, Nuyken O, Kühn F E. Prog Polym Sci, 2010, 35(6):687~713.
- [8] Xu D, Xiao W, Peng J, Li J, Bai Y. Chin J Org Chem, 2014, 34(11):2195~2201.
- [9] Zhao Y, Guo C, Wu H. Prog Chem, 2014, 26(2/3):345~357.
- [10] Nakajima Y, Shimada S. RSC Adv, 2015, 5(26):20603~20616.
- [11] Qin X, Liu X, Guo C, Wu H. Chin J Org Chem, 2016, 36(1):60~71.
- [12] Sun J, Deng L. ACS Catal, 2016, 6(1):290~300.
- [13] Birot M, Pillot J P, Dunogues J Chem Rev, 1995, 95(5):1443~1477.
- [14] Curry J W. J Am Chem Soc, 1956, 78(8):1686~1689.
- [15] Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J, Iimura M. J Mater Sci, 1978, 13(12):2569~2576.
- [16] Boury B, Corriu R J P, Leclercq D, Mutin P H, Planeix J M, Vioux A. Organometallics, 1991, 10(5):1457~1461.
- [17] Mori A, Sato H, Mizuno K, Hiyama T, Shintani K, Kawakami Y. Chem Lett, 1996, (7):517~518.
- [18] Fry B E, Neckers D C. Macromolecules, 1996, 29(16):5306~5312.
- [19] Paulasaari J K, Weber W P. Macromolecules, 1999, 32(16):5217~5221.
- [20] Kawakami Y, Takeyama K, Komuro K, Ooi O. Macromolecules, 1998, 31(2):551~553.
- [21] Li Y, Kawakami Y. Macromolecules, 1998, 31(17):5592~5597.
- [22] Itsuno S, Chao D, Ito K. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31(1):287~291.
- [23] Pawluc P, Marciniak B, Kownacki I, Maciejewski H. Appl Organomet Chem, 2005, 19(1):49~54.
- [24] Kim D W, Joung S, Kim J G, Chang S. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(49):14805~14809.
- [25] Sang W, Ma H W, Wang Q Y, Chen J, Li Y, Zheng Y B. Des Monomers Polym, 2015, 18(5):479~485.
- [26] Jallouli A, Lestel L, Tronc F, Boileau S. Macromol Symp, 1997, 122:223~228.
- [27] Rickle G K. J Appl Polym Sci, 1994, 51(4):605~612.
- [28] Tsumura M, Iwahara T, Hirose T. Polym J, 1995, 27(10):1048~1053.

- [29] Tsumura M, Iwahara T, Hirose T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34(15):3155~3161.
- [30] Dvornic P R, Gerov V V, Govedarica M N. *Macromolecules*, 1994, 27(26):7575~7580.
- [31] Antic V V, Antic M P, Govedarica M N, Dvornic P R. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(11):2246~2258.
- [32] Zhou H, Venumbaka S R, Fitch J W, Cassidy P E. *Polym Advan Technol*, 2008, 19(7):734~738.
- [33] Maegawa T, Irie Y, Imoto H, Fueno H, Tanaka K, Naka K. *Polym Chem*, 2015, 6(43):7500~7504.
- [34] Grunlan M A, Mabry J M, Weber W P. *Polymer*, 2003, 44(4):981~987.
- [35] Hu J, Son D Y. *Macromolecules*, 1998, 31(14):4645~4647.
- [36] Kumar M, Pannell K H. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2007, 17(1):105~110.
- [37] Kumar M, Pannell K H. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2008, 18(1):131~142.
- [38] Bruna S, Gonzalez-Vadillo A M, Nieto D, Pastor C J, Cuadrado I. *Macromolecules*, 2012, 45(2):781~793.
- [39] Sargent J R, Weber W P. *Macromolecules*, 1999, 32(9):2826~2829.
- [40] Imlinger N C, Krell M, Buchmeiser M R. *Monatsh Chem*, 2007, 138(4):285~291.
- [41] Mathias L J, Lewis C M. *Macromolecules*, 1993, 26(15):4070~4071.
- [42] Tronc F, Lestel L, Boileau S. *Polymer*, 2000, 41(13):5039~5046.
- [43] Grate J W, Kaganove S N, Patrash S J, Craig R, Bliss M. *Chem Mater*, 1997, 9(5):1201~1207.
- [44] Wenski G, Maier L, Kreuzer F H. *USP 5009934~A*. 1991.
- [45] Andre S, Guida-Pietrasanta F, Rousseau A, Boutevin B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(14):2414~2425.
- [46] Homrighausen C L, Kennedy B J, Schutte E J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(20):4922~4932.
- [47] David G, Robin J J, Boutevin B, Andre S. *Eur Polym J*, 2006, 42(1):109~118.
- [48] Zhou H, Venumbaka S R, Fitch J W, Cassidy P E. *Macromol Symp*, 2003, 192:115~121.
- [49] Henkensmeier D, Abele B C, Candussio A, Thiem J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(17):3814~3822.
- [50] Teramoto N, Unosawa M, Matsushima S, Shibata M. *Polym J*, 2007, 39(9):975~981.
- [51] Asai K, Konishi G-I, Sumi K, Mizuno K. *J Organomet Chem*, 2011, 696(6):1236~1243.
- [52] Li L, Xu C, Li S. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210(13/14):1097~1103.
- [53] Parks D J, Piers W E. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(39):9440~9441.
- [54] Gandhamsetty N, Joung S, Park S W, Park S, Chang S. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(48):16780~16783.
- [55] Gandhamsetty N, Jeong J, Park J, Park S, Chang S. *J Org Chem*, 2015, 80(14):7281~7287.
- [56] Gandhamsetty N, Park J, Jeong J, Park S W, Park S, Chang S. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(23):6832~6836.
- [57] Pang Y, Ijadicmaghsoodi S, Barton T J. *Macromolecules*, 1993, 26(21):5671~5675.
- [58] Kawakami Y, Nakao K, Shinke S, Imae I. *Macromolecules*, 1999, 32(20):6874~6876.
- [59] Kim D S, Shim S C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37(13):2263~2273.
- [60] Wang F, Kaafarani B R, Neckers D C. *Macromolecules*, 2003, 36(22):8225~8230.
- [61] Kwak G, Masuda T. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(15):1233~1236.
- [62] Kwak G, Masuda T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40(4):535~543.
- [63] Gradwell S E, Kepler C L. *Macromolecules*, 2002, 35(8):2871~2872.
- [64] Kim D S, Shim S C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37(15):2933~2940.
- [65] Yamashita H, Uchimaru Y. *Chem Commun*, 1999, (17):1763~1764.
- [66] Yamashita H, de Leon M S, Channasanon S, Suzuki Y, Uchimaru Y, Takeuchi K. *Polymer*, 2003, 44(23):7089~7093.
- [67] Rao T V, Yamashita H, Uchimaru Y, Sugiyama J-i, Takeuchi K. *Polymer*, 2005, 46(23):9736~9741.
- [68] Nghiem Q D, Perumal J, Kim D P. *Soft Mater*, 2007, 4(2/4):237~247.
- [69] Yamashita H, Suzuki Y, Rao T V, Uchimaru Y. *J Organomet Chem*, 2012, 710:59~67.
- [70] Sanchez J C, DiPasquale A G, Rheingold A L, Trogler W C. *Chem Mater*, 2007, 19(26):6459~6470.
- [71] Sanchez J C, Urbas S A, Toal S J, DiPasquale A G, Rheingold A L, Trogler W C. *Macromolecules*, 2008, 41(4):1237~1245.
- [72] Sanchez J C, Trogler W C. *J Mater Chem*, 2008, 18(26):3143.
- [73] Mori A, Takahisa E, Kajiro H, Nishihara Y, Hiyama T. *Macromolecules*, 2000, 33(4):1115~1116.
- [74] Mori A, Takahisa E, Yamamura Y, Kato T, Mudalige A P, Kajiro H, Hirabayashi K, Nishihara Y, Hiyama T. *Organometallics*, 2004, 23(8):1755~1765.
- [75] Sumiya K-i, Kwak G, Sanda F, Masuda T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42(11):2774~2783.
- [76] Sasano T, Sogawa H, Tamura K, Shiotsuki M, Masuda T, Sanda F. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48(8):1815~1821.

- [77] Ueda T, Shiotsuki M, Sanda F. *Polymer*, 2011, 52(16):3570~3579.
- [78] Son D Y, Bucca D, Keller T M. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37(10):1579~1582.
- [79] Chen R M, Chien K M, Wong K T, Jin B Y, Luh T Y, Hsu J H, Fann W S. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(46):11321~11322.
- [80] Chen R M, Luh T Y. *Tetrahedron*, 1998, 54(7):1197~1206.
- [81] Hwu T Y, Basu S, Chen R M, Cheng Y J, Hsu J H, Fann W, Luh T Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41(14):2218~2231.
- [82] Cheng Y J, Basu S, Luo S J, Luh T Y. *Macromolecules*, 2005, 38(4):1442~1446.
- [83] Cheng Y J, Luh T Y. *Macromolecules*, 2005, 38(11):4563~4568.
- [84] Maehara T, Ohshita J, Taketsugu R, Hino K, Kunai A. *Polym J*, 2009, 41(11):973~977.
- [85] Jain R, Lalancette R A, Sheridan J B. *Organometallics*, 2005, 24(7):1458~1467.
- [86] Jain R, Choi H, Lalancette R A, Sheridan J B. *Organometallics*, 2005, 24(7):1468~1476.
- [87] Perry R J, Karageorgis M, Hensler J. *Macromolecules*, 2007, 40(11):3929~3938.
- [88] Seino M, Hayakawa T, Ishida Y, Kakimoto M, Watanabe K, Oikawa H. *Macromolecules*, 2006, 39(10):3473~3475.
- [89] Chi H, Lim S L, Wang F, Wang X, He C, Chin W S. *Macromol Rapid Commun*, 2014, 35(8):801~806.
- [90] Ojima I, Nihonyan. M, Nagai Y. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1972, (16):938a.
- [91] Paulasaari J K, Weber W P. *Macromolecules*, 1998, 31(20):7105~7107.
- [92] Mabry J M, Paulasaari J K, Weber W P. *Polymer*, 2000, 41(12):4423~4428.
- [93] Mabry J M, Runyon M K, Weber W P. *Macromolecules*, 2002, 35:2207~2211.
- [94] Mabry J M, Runyon M K, Weber W P. *Macromolecules*, 2001, 34(21):7264~7268.
- [95] Lazaro G, Iglesias M, Fernandez-Alvarez F J, Sanz Miguel P J, Perez-Torrente J J, Oro L A. *Chemcatchem*, 2013, 5(5):1133~1141.
- [96] Lazaro G, Fernandez-Alvarez F J, Iglesias M, Horna C, Vispe E, Sancho R, Lahoz F J, Iglesias M, Perez-Torrente J J, Oro L A. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(1):62~70.
- [97] Zhao M, Xie W, Cui C. *Chem Eur J*, 2014, 20(30):9259~9262.
- [98] Mathias L J, Carothers T W. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(10):4043~4044.
- [99] Miravet J F, Frechet J M J. *Macromolecules*, 1998, 31(11):3461~3468.
- [100] Yoon K, Son D Y. *Macromolecules*, 1999, 32(16):5210~5216.
- [101] Xiao Y X, Wong R A, Son D Y. *Macromolecules*, 2000, 33(20):7232~7234.
- [102] Xiao Y X, Son D Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(19):3383~3391.
- [103] Kwak G, Masuda T. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23(1):68~72.
- [104] Kwak G, Takagi A, Fujiki M, Masuda T. *Chem Mater*, 2004, 16(5):781~785.
- [105] Seino M, Hayakawa T, Ishida Y, Kakimoto M A. *Macromolecules*, 2006, 39(26):8892~8894.
- [106] Yokomachi K, Seino M, Grunzinger S J, Hayakawa T, Kakimoto M A. *Polym J*, 2008, 40(3):198~204.
- [107] de la Cruz G, Schuele H, Losada J, Pilar Garcia-Armada M, Frey H, Alonso B, Casado C M. *Eur J Inorg Chem*, 2013, (1):44~53.
- [108] Lopez-Villanueva F-J, Wurm F, Kilbinger A F M, Frey H. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(6):704~709.
- [109] Wurm F, Lopez-Villanueva F J, Frey H. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209(7):675~684.
- [110] Zhang G B, Fan X D, Kong J, Liu Y Y, Wang M C, Qi Z C. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208(5):541~548.
- [111] Wang S J, Fan X D, Kong J, Liu Y Y. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(6):3812~3822.
- [112] Tian W, Fan X, Kong J, Liu T, Liu Y, Huang Y, Wang S, Zhang G. *Macromolecules*, 2009, 42(3):640~651.
- [113] Oishi M, Minakawa M, Imae I, Kawakami Y. *Macromolecules*, 2002, 35(13):4938~4945.
- [114] Gong C G, Miravet J, Frechet J M J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37(16):3193~3201.
- [115] Drohmann C, Moller M, Gorbatshevich O B, Muzafarov A M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38(4):741~751.
- [116] Si Q F, Wang X, Fan X D, Wang S J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(9):1883~1894.
- [117] Zhang G B, Kong J, Fan X D, Li X G, Tian W, Huang M R. *Appl Organomet Chem*, 2009, 23(7):277~282.
- [118] Will U, Veljanovski D, Haerter P, Rieger B. *Macromolecules*, 2010, 43(2):934~938.
- [119] Ortega P, Moreno S, Pilar Tarazona M, Javier de la Mata F, Gomez Ramirez R. *Eur Polym J*, 2012, 48(8):1413~1421.
- [120] Marcos A G, Pusel T M, Thomann R, Pakula T, Okrasa L, Geppert S, Gronski W, Frey H. *Macromolecules*, 2006, 39(3):971~977.
- [121] Wurm F, Schuele H, Frey H. *Macromolecules*, 2008, 41(24):9602~9611.

- [122] Wurm F, Hilf S, Frey H. *Chem Eur J*, 2009, 15(36):9068~9077.
- [123] Uehara H, Saitoh M, Morita R, Akiyama E, Yamanobe T. *Macromolecules*, 2014, 47(3):888~896.
- [124] Yan H, Li S, Jia Y, Ma X Y. *RSC Adv*, 2015, 5(17):12578~12582.
- [125] Tsumura M, Ando K, Kotani J, Hiraishi M, Iwahara T. *Macromolecules*, 1998, 31(9):2716~2723.
- [126] Kudo H, Fujiwara Y, Miyasaka M, Nishikubo T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48(24):5746~5751.
- [127] Kong J, Schmalz T, Motz G, Mueller A H E. *Macromolecules*, 2011, 44(6):1280~1291.
- [128] Yuan W Z, Lu P, Chen S, Lam J W, Wang Z, Liu Y, Kwok H S, Ma Y, Tang B Z. *Adv Mater*, 2010, 22(19):2159~2163.
- [129] Zhao Z, Guo Y, Jiang T, Chang Z, Lam J W, Xu L, Qiu H, Tang B Z. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33(12):1074~1079.
- [130] Zhang D, Huo W, Wang J, Li T, Cheng X, Li J, Zhang A. *J Appl Polym Sci*, 2012, 126(5):1580~1584.
- [131] Zhang D, Liang E, Li T, Chen S, Zhang J, Cheng X, Zhou J, Zhang A. *RSC Adv*, 2013, 3(9):3095~3102.
- [132] Zhang D, Liang E, Li T, Chen S, Zhang J, Cheng X, Zhou J, Zhang A. *RSC Adv*, 2013, 3(24):9522~9529.
- [133] Hu J, Carver P I, Meier D J, Stark E J, Xu N, Zhang T, Hartmann-Thompson C, Dvornic P R. *Polymer*, 2012, 53(24):5459~5468.
- [134] Xu N, Stark E J, Dvornic P R, Meier D J, Hu J, Hartmann-Thompson C. *Macromolecules*, 2012, 45(11):4730~4739.
- [135] Yao R, Fu C, Mao Y, Zhang S, Feng Z, Chen L, Zhang Y. *Synth Met*, 2015, 207:79~86.
- [136] Wang S J, Fan X D, Kong J, Wang X, Liu Y Y, Zhang G B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46(8):2708~2720.
- [137] Wang S J, Liu X, Kong J, Tian W, Fan X D, Xu H, Lu J R. *Polym Int*, 2010, 59(10):1323~1330.
- [138] Redondo S U A, Radovanovic E, Torriani I L, Yoshida I V P. *Polymer*, 2001, 42(4):1319~1327.
- [139] Pinho R O, Radovanovic E, Torriani I L, Yoshida I V P. *Eur Polym J*, 2004, 40(3):615~622.
- [140] Naga N, Oda E, Toyota A, Horie K, Furukawa H. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207(6):627~635.
- [141] Naga N, Kihara Y, Miyanaga T, Furukawa H. *Macromolecules*, 2009, 42(10):3454~3462.
- [142] Naga N, Miyanaga T, Furukawa H. *Polymer*, 2010, 51(22):5095~5099.
- [143] Naga N, Miyanaga T, Furukawa H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2014, 52(7):973~984.
- [144] Naga N, Nagino H, Iwashita M, Miyanaga T, Furukawa H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2015, 53(11):1360~1368.
- [145] Erdodi G, Kennedy J P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(20):4953~4964.
- [146] Karunakaran R, Kennedy J P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46(12):4254~4257.
- [147] Zhang L, Zhao X, Liu D, Wang H, He C. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133(6):n/a-n/a.
- [148] Zhang B, Gu A, Liang G, Hu J-t, Zhuo D, Yuan L. *Polym Adv Technol*, 2011, 22(12):2415~2423.

The Progress of the Hydrosilylation Polymerization

HUA Xiu-fang^{1,2}, LI Chuan-yang^{1,2}, CUI Dong-mei^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Changchun Branch, Changchun 130022, China*)

Abstract: Hydrosilylation is one of the most important reactions in organosilicon chemistry, by which Si-X bond can be constructed. Using favorable monomers and catalysts, polymers with different structures and unique functions can be prepared through hydrosilylation polymerization, which is a frontier in polymer chemistry. In this paper, hydrosilylation polymerization of olefins, alkynes, aldehydes and ketones, as well as nonlinear hydrosilylation polymerization are mainly introduced. We focus on the molecular weight and properties of polymers obtained from diverse systems. By summarizing the previous works of hydrosilylation polymerization, it is hoped to give some ideas and inspirations for related researchers.

Key words: Hydrosilylation polymerization; Polycarbosilane; Polycarbosiloxane; Poly(silyl ether); Hyperbranched silicon-containing polymer