

超支化聚硅(碳/氧)烷的研究进展

■ 庆法, 范晓东^{*}, 王生杰, 孔 杰

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要: 总结了近十年来超支化聚有机硅(碳/氧)烷的研究进展, 其中着重综述了硅氢加成反应、亲核取代反应和脱氢反应在制备超支化聚硅(碳/氧)烷的过程中各种因素对反应过程及产物物化性能的影响。

关键词: 超支化聚合物; 聚有机硅氧烷; 聚有机碳硅烷; 硅氢加成; 脱氢聚合

高度支化聚合物(Highly Branched Polymers)是近十年来高分子领域中研究的热点之一。由于其新奇的结构、独特的性能和潜在的应用前景, 这类聚合物一经问世就受到了科学界和工业界的普遍关注。从结构特征来区分, 高度支化的聚合物可分为两类: 一类为树枝状聚合物(Dendrimers), 另一类为超支化聚合物(Hyperbranched Polymers)。树枝状聚合物分子具有规则的、可控制的支化结构, 通常它们必须经多步连续合成制备, 每一步合成后都要经过严格的分离、提纯等操作, 过程十分繁琐。而超支化聚合物是通过 AB_x ($x \geq 2$)型单体直接聚合得到的大分子, 其中, A能且只能和B反应, A和B自身不能反应。显然超支化聚合物比树枝状聚合物更有可能实现大规模工业化生产, 更具有应用潜力。但是超支化聚合物的分子也存在支化结构不完善, 且难以控制等缺点。尽管这两类聚合物在结构上存在差别, 但有许多化学和物理性质却十分相近。例如: 分子结构的表面上都有很高的官能度; 在有机溶剂中都有很大的溶解度; 与同类的线性分子相比, 它们的熔体和溶液都有较低的粘度, 而玻璃化转变温度不受分子结构的影响等。

由于线性聚有机硅(碳/氧)烷优异的物理化学性能, 广泛应用于航空航天、电子与电工以及日用化工等领域^[1]。但是线性聚有机硅(碳/氧)烷存在粘度大、与其它聚合物相容性差、反应活性不高等缺点。超支化的聚有机硅(碳/氧)烷由于其分子形态呈椭球形、表面分布了大量的官能团以及具有良好的相容性等特点, 同时超支化结构大分子内存在大量的空腔结构, 这些特殊的结构赋予了超支化聚有机硅(碳/氧)烷迥异于线性聚合物的加工性能^[2~30]。近几年有关超支化聚有机硅(碳/氧)烷的合成、表征及其应用被大量报道。

1 超支化聚合物的合成^[4]

Flory^[3]从理论上证明, 同一分子中含有一个A官能团和 x 个B官能团($x \geq 2$)的单体, 经过分子间的缩合反应, 可以形成一种高度支化的聚合物而不会发生凝胶。每一步A和B之间的反应, 将再生出 $x-1$ 个B官能团。对于这类单体的基本要求是:

- (1) 官能团A和B可通过某种方式活化, 例如通过催化剂或取出保护基团实现活化;
- (2) 经过活化的官能团A和B之间可相互反应, 但自身不会反应;
- (3) 官能团A和B的反应活性不会随反应的进行而变化;
- (4) 官能团A和B的反应活性应该足够高, 并且是专一的, 以便能聚合成高分子量的产物, 并能抑制副产物的产生;
- (5) 分子内不会发生环化反应。

基金项目: 西北工业大学博士论文创新基金资助项目(CX200325);

作者简介: ■庆法(1976-), 男, 博士研究生, 主要从事功能性有机硅、紫外光固化涂料等方面的研究工作;

^{*} 通讯联系人, E-mail: siqfa@126.com

AB_x 型单体增长的多种可能性见图 1, 从图 1 中可以看出, 三聚体只可能通过一个二聚体 **II** 与一个单体 **I** 反应制得, 结果将形成两个异构体 **IIIa** 和 **IIIb**。四聚体的形成可通过两个二聚体的结合或一个三聚体(**IIIa** 或 **IIIb**) 与一个单体 **I** 之间的反应来实现。四聚体有三种异构体(**IVa** ~ **IVc**), 其中只有一种是支化结构(**IVb**)。而五聚体有二十种异构体, 其中至少有六种是支化结构。

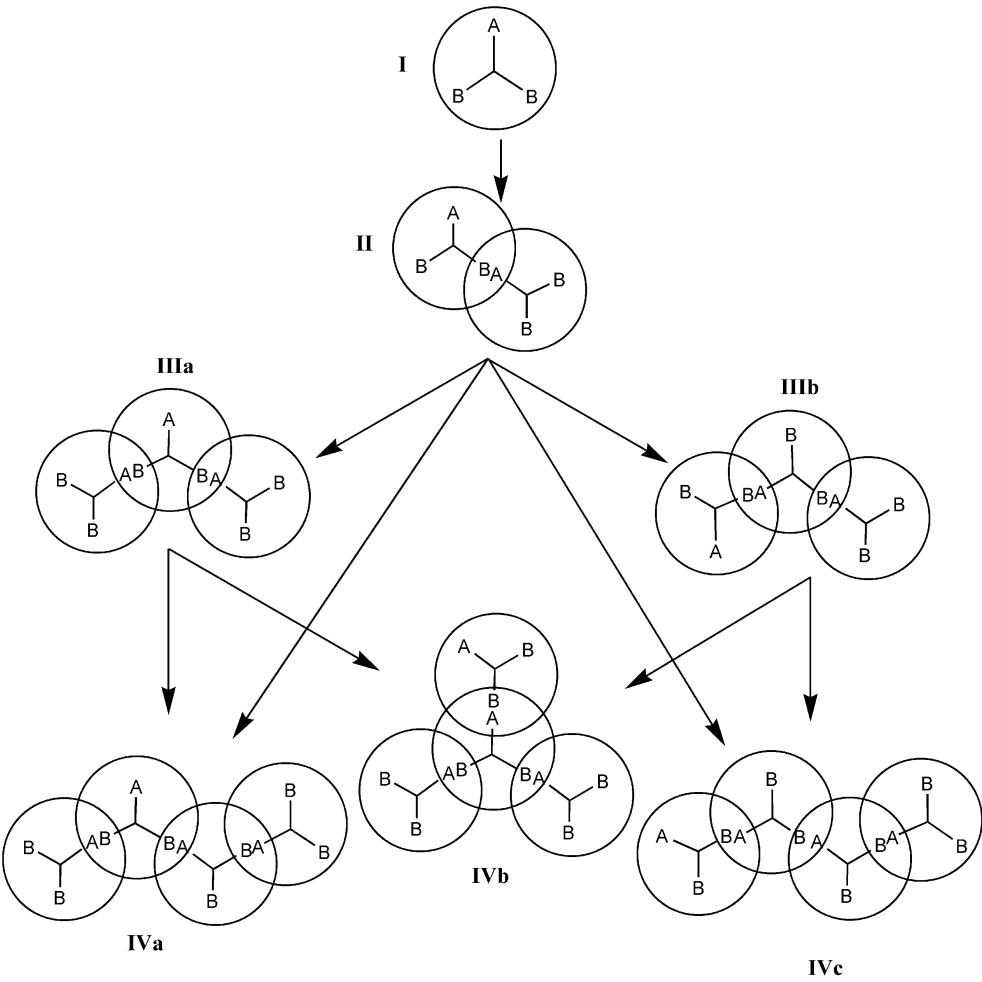


图 1 AB₂ 型单体制备超支化聚合物的可能存在的反应
Figure 1 Productions obtained from the reaction of AB₂ type monomer

支化结构一旦形成, 接下去的反应是在各个方向上按统计规律增长, 由此得到的产物分结构是不完全支化的和不完全对称的, 因此支化度是表征超支化聚合物的重要物理量之一。完全支化的树枝状聚合物的支化度为 1, 线性聚合物的支化度为 0, 而超支化聚合物的支化度则介于 0 与 1 之间。

从图 1 中还可以看出, 官能团 A 对聚合物分子的增长过程具有特殊的意义, 无论产物的聚合度有多大, 每个分支都具有一个且只有一个有反应活性的 A 官能团, 并保持到反应结束。

2 硅氢加成聚合反应制备超支化聚硅(碳/氧)烷

硅氢加成(hydrosilylation)是有机硅化学中应用最广泛、研究最多的一个反应。其特点是不受分子中有羰基、环氧基以及氯原子等活性基团存在的干扰, 在室温或稍高下即可进行反应, 在 150 ~ 300 °C 可迅速完成。常用催化剂为第八族过渡金属, 其中 Pt 催化效果最好, 用量在百万分之十(摩尔量)即可迅速完成反应。硅氢加成反应也是制备超支化聚硅(碳/氧)烷的首选方法, 不仅因其反应迅速, 而且具有反应过程中副反应少、产率高等特点^[4~11]。

2.1 聚硅氧烷

聚硅氧烷是一类以 Si—O—Si 为主链, 侧基为有机基团(如: 甲基) 的聚合物。这种半有机半无机的分子结构赋予了聚有机硅氧烷良好的物理化学性能, 如高温稳定性、强烈的憎水性、柔顺性等, 广泛地应用于树脂改性、耐热涂层等方面。

Mathias 和 Carothers^[4] 首先通过烯丙基三氯硅烷和二甲基氯硅烷在乙醚中水解制备了 AB₃ 型的单体一三(二甲基硅氧基) 烯丙基硅烷(**1**), 见图 2, 以 H₂PtCl₆·6H₂O 为催化剂硅氢加成聚合制备了平均分子量为 11000~35000 的超支化聚硅氧基硅烷。

Miravet 等^[5] 通过更高支化度单体的聚合对超支化聚合物制备过程中存在的位阻效应进行了系统地研究。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硅氧基硅烷, 合成的单体及其聚合物见图 2。以甲基乙烯基二氯硅烷和二甲基氯硅烷为原料, 在乙醚中进行分步水解、缩合, 并以 *N,N*-二甲氨基吡啶(DMAP) 和三乙胺(Et₃N) 为 SiCl₂SiOH 缩合的催化剂制备了 AB₂ 型单体**5** 和硅醇化合物**4**, 尽管**4** 的产率非常低(32%wt), 但是它在 4℃能存放很长时间而不发生缩合反应。硅醇化合物**4** 分别和甲基乙烯基二氯硅烷和乙烯基三氯硅烷反应制备了 AB₄ 型单体(**3**) 和 AB₆ 型单体(**6**)。在 PtCl₂ 催化剂的作用下, AB_x 型单体分别进行硅氢加成聚合得到超支化聚硅氧基硅烷。通过¹H NMR 或 FTIR 对反应过程进行监测, 当 Si—Vi 中 H 位移消失或者 1600cm⁻¹ 处 Si—Vi 振动吸收峰完全消失时, 可认为反应完全。利用超支化聚合物溶于乙醚而不溶于极性溶剂如甲醇、乙腈的性质, 通过沉淀方法除去了反应过程中生成的环状小分子。通过¹H、¹³C 和²⁹Si NMR 对反应产物的结构分析发现: 在超支化聚合物中, 存在着 α、β 两种不同的硅氢加成产物。GPC 测试表明单体**2**、**3** 和**6** 得到的超支化聚合物的 *M_w* 和 *M_w*/*M_n* 分别为 5800 和 1.7、8900 和 2.6、6500 和 2.2。

对于不同单体得到聚合物的分子量差别不大以及分子量分布宽的原因, Miravet 等认为以下几方面的因素影响了聚合物的聚合: 单体和齐聚物之间的环化反应, 结构上的位阻效应以及由于聚合物增长使功能基团活性降低等。为了研究位阻作用对聚合物分子量大小及分布的影响, 作者制备了 AB 型的单体, 以摩尔比 AB₂: AB=1:1 聚合后得到聚合物的分子量及其分布为 5900 和 1.8, 这说明结构上的位阻效应仅是影响聚合物分子量及分布的因素之一。

对于聚合过程中催化剂的作用, Miravet 等认为催化剂的寿命和转化率对于聚合的影响不大, 关于这一点, Fry^[6] 在通过硅氢加成反应制备线性聚合物中也有证明。采用向沉淀后的聚合物中滴加单体和催化剂混合物的方法对聚合物的分子量的提高影响不大, 这主要是由于受位阻效应以及反应动力学的影响, 当单体滴加到聚合物中, 聚合物末端官能团的活性、单体自身环化反应和单体与末端官能团的反应的竞争都会对聚合物的分子量的增长有着不同程度的影响。Miravet 等认为加入的新单体更倾向于生成新的齐聚物, 而不是和已有的大分子再进行反应。最后, Miravet 等对端基为 Si—H 基团的超支化聚合物以 Karstedt 催化剂进行了改性, 制备了含有不同端基的功能性超支化聚硅氧基硅烷。但是 Gong^[7] 采用¹H NMR 对以 AB₂(**5**) 型单体硅氢加成聚合反应进程进行了跟踪研究, 也认为是由于反应过程中的环化作用阻碍了聚合物的增长, 但采用单体缓慢滴加技术可以提高超支化聚硅氧基硅烷的分子量。GPC 测试表明: 通过单体缓慢滴加技术不但能够提高聚合物的分子量(从 8700 到 61000), 而且能够提高产率(从 72 提高到 79%wt)。Gong^[6] 认为虽然加入新单体不能阻止小分子环化产物的形成, 但是加入新单体与超支化大分子分子间的反应要高于新单体自我成环作用, 因为超支化大分子的表面存在大量的可供硅氢加成的反应官能团, 即使发生环化反应生成的环状小分子也可以利用它自身的 Si—H 基团和新加入的单体反应从而使得大分子可以进一步的生长, 正是这两方面的原因, 提高了超支化聚合物的分子量以及最终产率。此外, Gong 还采用种子聚合方法研究了反应早期存在的环状小分子对超支化聚合物的分子量大小和分布的影响, 结果表明, 采用该方法可以大大提高超支化聚合物的分子量。

Muzafarov^[8] 以甲基二氯硅烷和 10-癸烯-1-醇反应制备了 AB₂ 型单体, 然后采用硅氢加成聚合制备了可生物降解的含 Si—O—C 键的聚烷氧基硅烷。主要讨论了不同催化剂和溶剂对反应的影响, 以 Pt-二乙烯基四甲基二硅氧烷的混合物为共催化剂在二甲苯中反应时极易发生凝胶, 而在 THF 和正己烷中, 分别

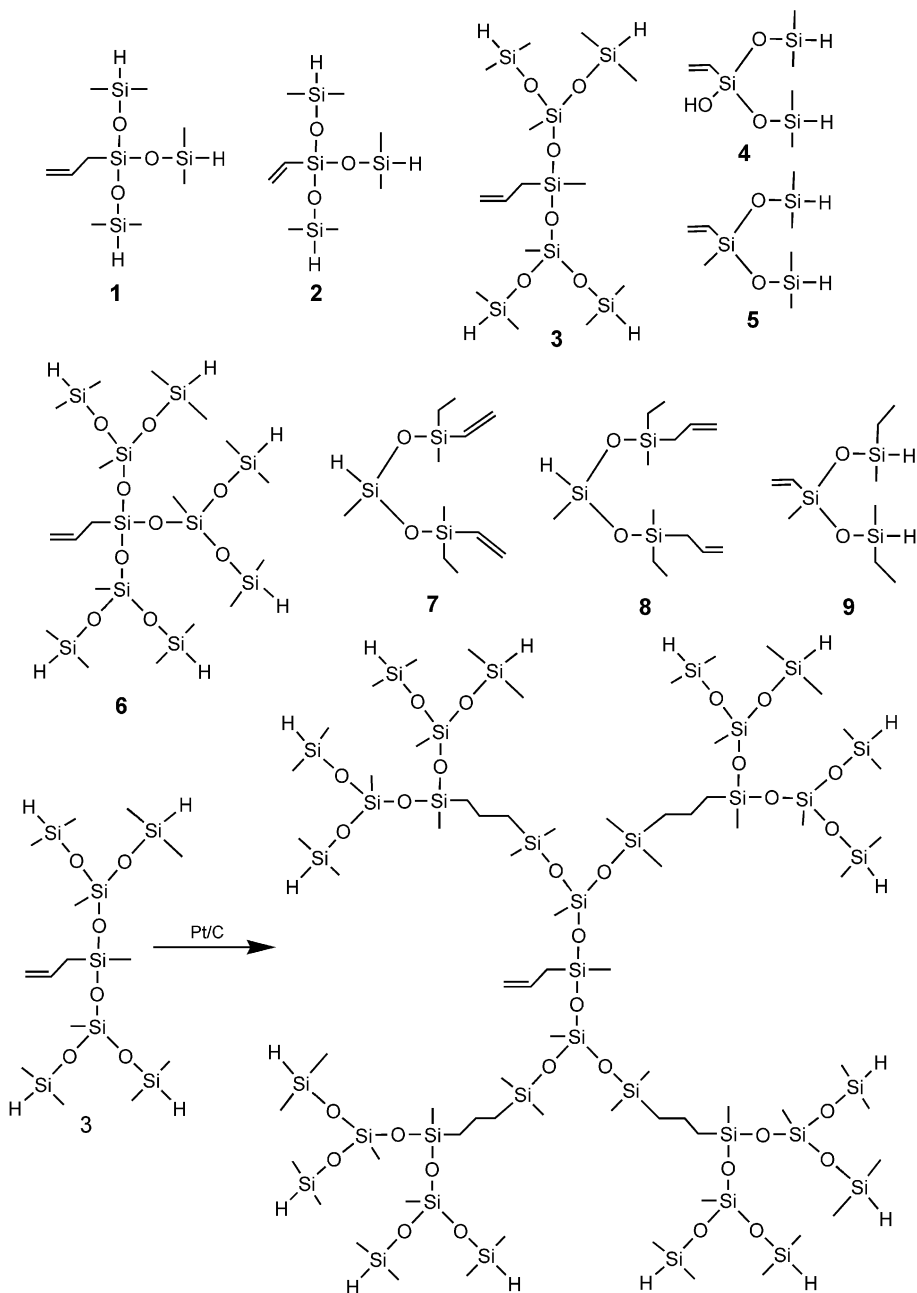


图 2 AB_x 型单体以及超支化结构聚合物的制备
Figure 2 AB_x type monomers and synthesis of hyperbranched polymer

H₂PtCl₆ 和 Co₂(Co)₈ 为催化剂, 均可以得到可溶性的超支化聚合物。对于凝胶反应的发生 Muzafarov 认为发生了重排反应, 生成了 B₂ 和 A₂B 型单体, 反应见图 3。

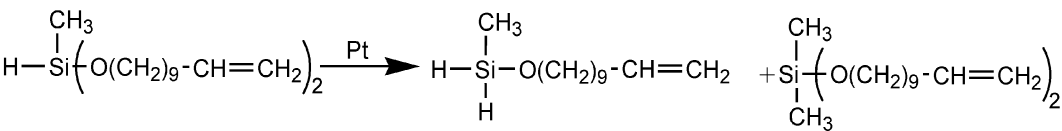


图 3 AB₂ 型单体硅氢加成聚合反应过程中的重排反应
Figure 3 Rearrangement reaction during the polyhydrosilylation of AB₂ type monomer

Oishi 等^[9, 10] 以手性分子(S)-(-)-(1-萘基)-苯基乙烯基硅醇和甲基二氯硅烷在乙醚中丁基锂的催化下
进行 Li-卤素交换反应合成了手性分子(S,S)-1,5-二(11-萘基)-11,5-二苯基-1,5-二乙烯基-3-甲基三硅氧

烷(AB_2 型单体), 然后在 Pt 催化下和四甲基乙烯基二硅氧烷($A'B'$ 单体) 进行硅氢加成反应制备了具有光学活性的超支化聚合物。研究了两单体不同进料比对聚合物的分子量大小及分布、产率、聚合物组成、支化度及光学活性的影响。

Si 等^[11] 首先采用格氏试剂法制备了三种功能性的单氯硅烷—甲基乙基乙烯基氯硅烷、二甲基烯丙基氯硅烷和二甲基乙基氯硅烷, 然后和二氯硅烷水解制备了 AB_2 型的单体甲基双(甲基乙基乙烯基硅氧基) 硅烷(**7**)、甲基双(二甲基烯丙基硅氧基) 硅烷(**8**)和甲基乙基双(二甲基乙基硅氧基) 硅烷(**9**)。利用 Pt/C 催化制备了超支化聚合物 **P7**、**P8** 和 **P9**。其中 **P7** 和 **P8** 是端基为双键和烯丙基的可紫外光引发自由基固化的超支化聚硅氧基硅烷, 对 **P9** 利用硅氢加成接枝了 GMA 从而将环氧基团引入到了超支化聚合物的末端实现了聚合物的可紫外光引发阳离子聚合。对三种聚合物在不同气氛下、不同光引发剂和光促进剂对固化行为的影响进行了研究。

Gong 和 Fr chet^[12] 同样采用不同氯硅烷的水解制备了 AB_x 型单体, 利用硅氢加成聚合的方法制备了端基为 Si—H 基团的超支化聚硅氧基硅烷, 然后采用乙烯氧基缩水甘油醚、 N -(*t*-butoxycarbonyl) allylamine 和三甲基烯丙氧基硅烷进行改性制备了端基为环氧基、氨基和羟基的超支化聚合物。为制备端羟基的超支化聚合物, 首先将三甲基烯丙氧基硅烷利用硅氢加成反应接枝到聚合物中, 然后在酸性条件下水解得到了端基为羟基的聚合物。通过对含有环氧基团的线性和超支化聚硅氧烷聚合物在相同胺类固化剂条件下比较发现: 端环氧基的超支化聚合物与胺类固化剂的相容性以及粘接性能均好于线性聚硅氧烷。同样通过硅氢加成反应, 作者采用玻璃化温度低、柔性好的乙烯基封端的 PIB 和水溶性烯丙基封端的 PEO, 以超支化聚合物为核分别制备了星型聚合物和超支化—线性嵌段共聚物。

Xiao 等^[13] 采用不同的炔丙醇和氯硅烷(三氯硅烷和甲基二氯硅烷) 反应分别制备了 AB_3 单体(**10**, **11**) 和 AB_2 型的单体(**12**), 如图 4 所示。以 Pt/C 为催化剂硅氢加成聚合形成了端基为炔丙氧基的超支化聚硅氧基硅烷(**P10**, **P11** 和 **P12**)。对超支化聚合物的 DSC 测试表明: 由于 **P11** 聚合物中的 2 位炔基碳原子上的甲基阻碍了聚合物的链段运动, 使得 **P11** 的玻璃化温度最高(56°C)。尽管 **P12** 和 **P11** 在结构上相差无几, 但是作为由 AB_2 型单体聚合得到的超支化聚合物 **P10** 却由于聚合物链段拥有更大的自由旋转空间而使得其玻璃化温度大大下降(-39°C)。由于 **P10** 聚合物中无甲基的存在, 因此其玻璃化转变温度最低(-73°C)。但是也正是由于甲基的存在降低了超支化聚合物 **P11** 和 **P12** 的灼烧灰份, TGA 测试表明, 三种聚合物 1300°C 灼烧后残留灰分为: **P10**(63%) > **P12**(50%) > **P11**(30%)。

2.2 聚硅碳烷

聚碳硅烷是一类以 Si—C—Si(或含有 Si—O—C) 为主链, 侧基为有机基团的聚合物。其在电子工业、陶瓷拉丝等方面有着广泛的应用。

Drohmann^[14] 采用烯丙基氯格氏试剂, 以不同的氯硅烷为原料, 合成了 AB_x ($x \geq 2$) 型硅烷单体: 甲基二乙烯基硅烷、甲基二烯丙基硅烷、三烯丙基硅烷和甲基二癸烯基硅烷, 并以硅氢加成聚合制备了相应的超支化聚碳硅烷。主要讨论了不同反应条件下对超支化聚合物分子量及分布的影响, 研究发现分子中取代基的不同对反应的影响非常大。以 H_2PtCl_6 为催化剂在溶剂中反应, 甲基二乙烯基硅烷、甲基二烯丙基硅烷、三烯丙基硅烷均不能得到高分子量的聚合物。但在本体中反应时, 即使在很低的催化剂浓度下, 短链(乙烯基和烯丙基) 硅烷单体仍易于发生凝胶; 而采用 Pt(0) 和 Pt(II) 的混合物为催化剂则可以在很大的温度范围内及催化剂用量范围下得到可溶于多种有机溶剂的聚合物。而对于长链的甲基二癸烯基硅烷的聚合反应情况则相反, 在 H_2PtCl_6 催化下可以顺利地进行聚合, 而以 Pt(0) 则有凝胶倾向。对于短链硅烷发生凝胶反应 Drohmann 认为这是由于在超支化聚合物的形成过程中, 发生了 Si—H 基团的重排或者交换反应。但是通过 ^1H 和 ^{29}Si NMR 监测反应的进程不能证实该反应过程的存在, 可能是由于此类反应产物的量少。对于 Si—H 和长链基团双键的反应, 也可能是形成了复杂的中间产物而该中间产物可以抑制交联反应的发生。对于甲基二烯丙基硅烷和甲基二癸基硅烷的聚合, 催化剂的选择对聚合物分子量分布的影响非常的小, 但高浓度的催化剂会增加副反应的发生。提高反应温度, 可以加快反应速率, 但会使分子量的分布变宽。为了提高聚合物的分子量, Drohmann 采用了单体滴加技术以期在提高分子量的同时

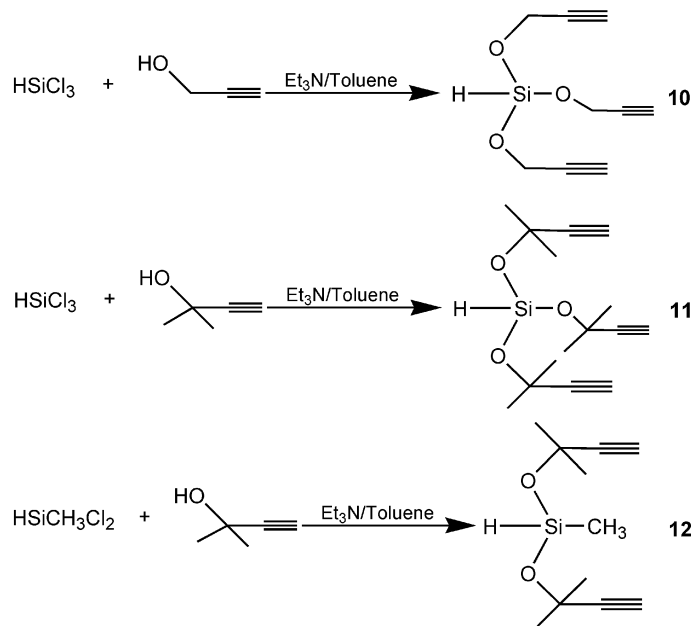


图 4 通过 SiCl/OH 缩合制备 AB_x 型单体
Figure 4 Synthesis of AB_x type monomers via condensation of OH/SiCl

增加支化度和多分散性,但是该方法对甲基二乙烯基硅烷和甲基二烯丙基硅烷得到的聚合物的分子量影响不大,而甲基二癸烯基硅烷每次滴加都可以提高聚合物的分子量。

Sun 等^[13]通过 Li-卤素交换反应制备了超支化的聚二茂铁硅烷,如图 5 所示。通过 FTIR、¹H、²⁹Si NMR 及 SEC 等对合成的聚合物结构进行了表征。为了提高超支化聚合物的溶解性,选择了含不同碳原子数的 R 基团的氯硅烷进行反应,研究了 R 基团对聚合物的溶解性、形态、分子量大小及分布、产率等的影响,发现:随着 R 基团中碳原子数含量的增加,聚合物溶解性在常用有机溶剂中(如甲苯、正己烷等)得到提高,如当 R=CH₃ 或者 CH₂=CH₃ 时,聚合物不溶于任何的常用有机溶剂,而当 R=C₈H₁₇、C₁₂H₂₅、C₁₆H₃₃、C₁₈H₃₇ 时,聚合物能完全溶解。但随着 R 基团的增加,聚合物的分子量变大,聚合物的状态由固态向橡胶态转变。且随着 R 基团中碳原子数的增加,聚合物存在一定结晶现象。通过 UV 分光光度计,发现聚合物在紫外光区的最大摩尔吸收度随着 R 基团的增大而增加,作者认为这是由于聚合物中存在 Si—Siσ 键共轭作用。与同类线性聚合物的热解研究表明:由于超支化聚合物在热解过程中产生的陶瓷材料隐藏在超支化聚合物大分子的空腔中,这使得超支化聚二茂铁硅烷热解得到磁性陶瓷材料的产率明显高于线性同类聚合物。

Xiao 等^[14]通过 AB₂ 型的单体甲基二乙炔基硅烷进行硅氢加成反应制备了末端含有乙炔基、乙烯基为桥的超支化聚乙烯基乙炔基硅烷(Poly(silylenevinylene)),通过²⁹Si、¹H NMR、IR、GPC、DSC 和 TGA 等对聚合物的结构和性能进行了研究。

在聚硅氧烷的主链中,含有苯基能够提高其热稳定性以及机械加工性能,但是过多的引入苯基会使得树脂聚(苯基硅烷-硅氧烷)的玻璃化温度升高及结晶性能增强,而使得其在低温应用中受到限制。同时苯基的存在对于小分子硅氧烷齐聚物的热稳性影响不大(400℃左右),而该温度也是树脂使用的极限温度,其热稳定性主要决定于分子链中 Si—O—Si 的数量。因此,减少树脂体系中 Si—O—Si 则是提高聚苯基硅烷—硅氧烷耐热性的有效途径。但是减少 Si—O—Si 使得体系的流动性变差。为了使其优点最大化的集中在一种树脂中,Yoon^[17]通过 Li-卤素交换反应,合成了三种 AB₃ 型的单体(13, 14 和 15)以及线型聚合物(16),结构见图 6。然后通过硅氢加成聚合制备了超支化的聚苯基硅烷。TGA 对 P13 的测试表明在 975℃时,只有 31%的失重。但是由于聚合物 P13 较强的分子规整性,易结晶,难加工。为了改善聚合物的加工处理性能以及降低其结晶能力,合成了 AB₃ 型单体 13 和 15。

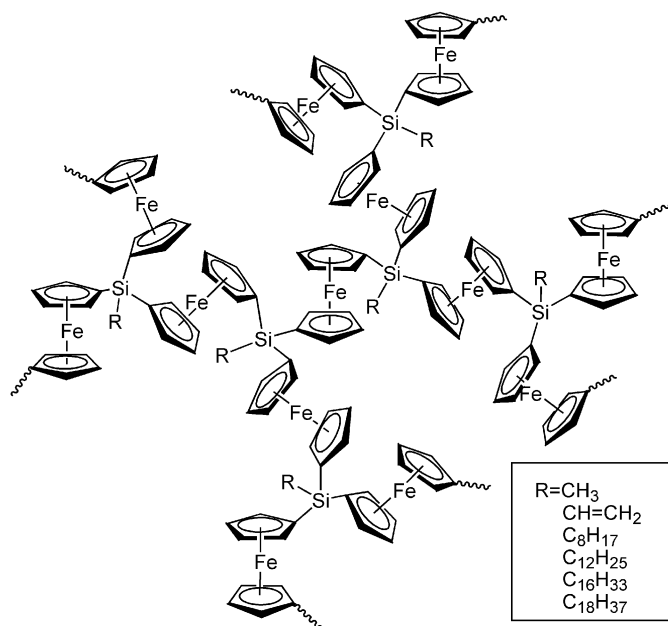


Figure 5 Synthesis route and structure of hyperbranched poly(ferrocenylsilylene)s

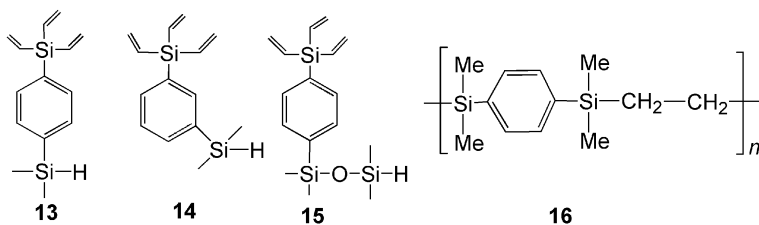


Figure 6 AB_x type monomers prepared via Li-halogen exchange reaction

Kim^[18] 以烯丙基醇和三氯硅烷为原料,在-78℃下制备了 AB₃ 型单体三烯丙氧基硅烷,然后硅氢加成聚合制备了超支化聚合物,并以此聚合物为核制备了树枝状聚合物。

Lam 等^[19] 通过 1, 2, 3, 4, 5-Pentaphenylsilyl (PS) 和 1-辛炔在 TaCl₅-PhSn 催化下合成了含有 PS 结构的超支化聚合物,如图 7 所示。从结构上分析,该类聚合物的耐热性非常好, TGA 测试表明当加热至 350℃ 以上时,聚合物无任何热失重现象发生。该类聚合物具有高的电极接受能力、快的电子迁移率等性能。Chen 等^[20] 在研究该类化合物的过程中首次发现了其具有聚集发光 (aggregation-induced emission, 简称 AIE) 现象, 该类聚合物聚集成纳米簇 (Nanoclusters) 或者制成薄膜时, AIE 现象比聚合物在其良溶剂中更高。主要讨论了两种单体不同进料比对所得聚合物的分子量大小及其分布、热稳定性以及光学性能的影响, 与同类线性聚合物的发光性能相比, 超支化聚合物不但具有更高的发光性, 而且可以通过降低温度使其发光性得以提高。究其原因作者认为是由于超支化分子中, 存在着更大的自由体积供苯环在分子内旋转, 进而影响了其发光性。

Rim 等^[21] 采用 Li-卤素交换反应制备了硅烷基取代的四氢呋喃和噻吩 AB_x 型单体, 通过硅氢加成反

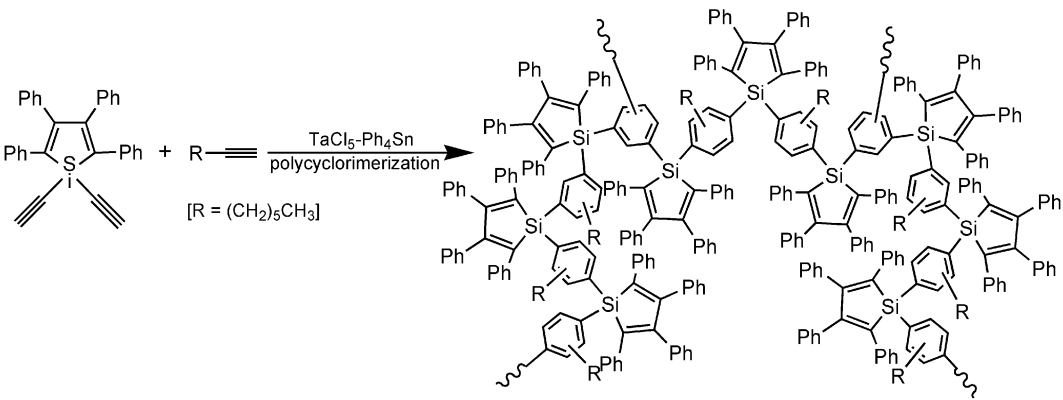


图 7 基于 Ta 引发体系的超支化聚苯硅基的合成

Figure 7 Synthesis of hyperbranched poly(phenylenesiloxanes) by polycotimerization of alkynes catalyzed by tantalum-based initiator

应制备了超支化的聚碳硅烷聚合物。

3 亲核取代反应制备超支化聚硅(碳/氧)烷

Whitmarsh 等^[22] 首先以氯甲基三氯硅烷与镁反应制备了格氏试剂, 然后进行多步反应制备了端基为 Si—Cl 的具有超支化结构的聚碳硅烷, 并且以 LiAlH₄ 对聚碳硅烷进行了 Si—H 封端。对反应过程跟踪监测表明: 聚合过程中的最初阶段几乎是生成等当量的 Cl₃SiCH₃MgCl, 而生成的 Cl₃SiCH₃MgCl 几乎全部以“头—尾”的结合方式和 SiCl₃ 进行反应生成了含有 SiCl₃CH₂—、—SiCl₂CH₂—、—SiClCH₂—、—SiCH₂—。该类聚合物可以应用在无溶剂颜料、药物缓释等方面。

Rushkin^[23] 以商品级超支化的聚碳硅烷为原料, 采用不同的方法对其进行了改性研究。首先利用²⁹Si 和¹H NMR 及元素分析对所购买的聚碳硅烷进行了详细的分析, 证明其结构的组成为“[SiH₂CH₂]”。利用格氏试剂或者锂-卤素交换的方法, 向超支化的聚碳硅烷的大分子中引入了苯基和不同链长的烷基基团。T_g 测试表明: 同原聚合物相比, 引入苯基和烷基侧链后均可以提高聚合物的玻璃化转变温度, 但是不同链长的侧基对聚合物的玻璃化温度影响不明显。然后作者通过硅氢加成反应将含氢硅烷和含氢氯硅烷接枝到含有烯丙基的聚碳硅烷中。

Yao^[24] 和 Interrante^[25] 采用亲核取代反应制备超支化聚合物。在该方法中对制备超支化聚合物的单体的要求是单体中必须含有在硅氢加成反应条件下可进行加成的不饱和基团, 具体反应见图 8。首先采用炔丙基氯和甲基二氯硅烷在本体中以 Pt 为催化剂通过硅氢加成反应制备了新的单体甲基氯烯丙基二氯硅烷(**I**), 尽管单体 **I** 存在难以分离的 α 和 β 两类加成产物, 但这两类加成产物对于其后的亲核取代反应影响很小。单体 **I** 和镁粉共同作用形成了 AB₂ 型单体的 **II**, **II** 中的一 SiCH₂CH=CHMgCl 和 —SiCl 进行反应生成了端基为 Si—Cl 基团的超支化聚合物 **HBP-1**。由于 Si—Cl 极易水解, 因此在反应后期加入了 LiAlH₄ 进行回流, 生成稳定性相对较好的 Si—H 基团。在制备格式试剂的过程中, 如果单体滴加过快, 则会生成大量的副产物, 作者采用单体缓慢滴加技术提高了超支化聚合物的反应收率。

Fry 等^[26] 采用同样的方法以氯甲基甲基二氯硅烷为原料, 在 THF 中通过 Mg 制备了 AB₂ 型的单体, 然后 AB₂ 型单体之间反应生成了支化度较高、端基为 Si—Cl 的聚硅碳烷, 加入 LiAlH₄ 进行氢化处理得到了端基为 Si—H 基团、可进行紫外光固化的聚硅碳烷超支化聚合物。通过气相色谱技术对产物进行分析表明产物中含有大量的环数为 3~7 元的环体齐聚物。以 bis(acetylacetonato) platinum 为光引发剂, 加入四乙烯基硅烷(TVS)为活性稀释剂, 在紫外光照射下固化得到了坚硬且多孔的陶瓷先驱体材料。

4 脱氢偶合方法制备超支化聚硅(碳/氧)烷

最近几年聚甲基硅酯(Poly(silyl) ester)s 作为一种新型单组份可降解共聚物而大量报道, 其降解机理

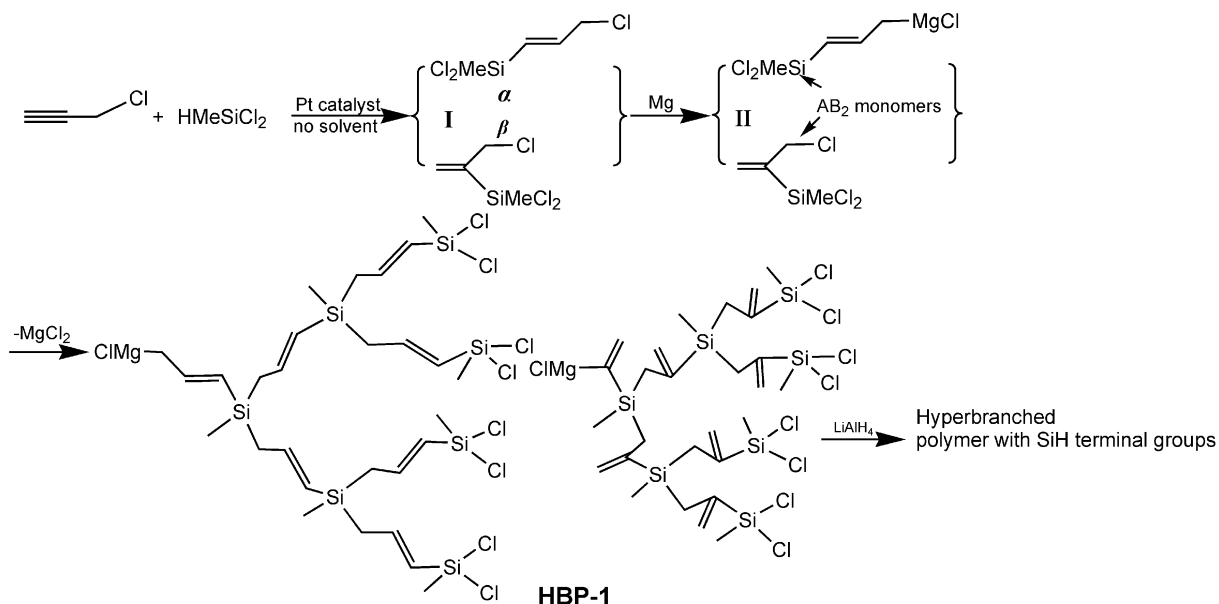


图 8 亲核取代反应制备超支化聚合物

Figure 8 Synthesis of hyperbranched polymer via nucleophilic substitution reaction

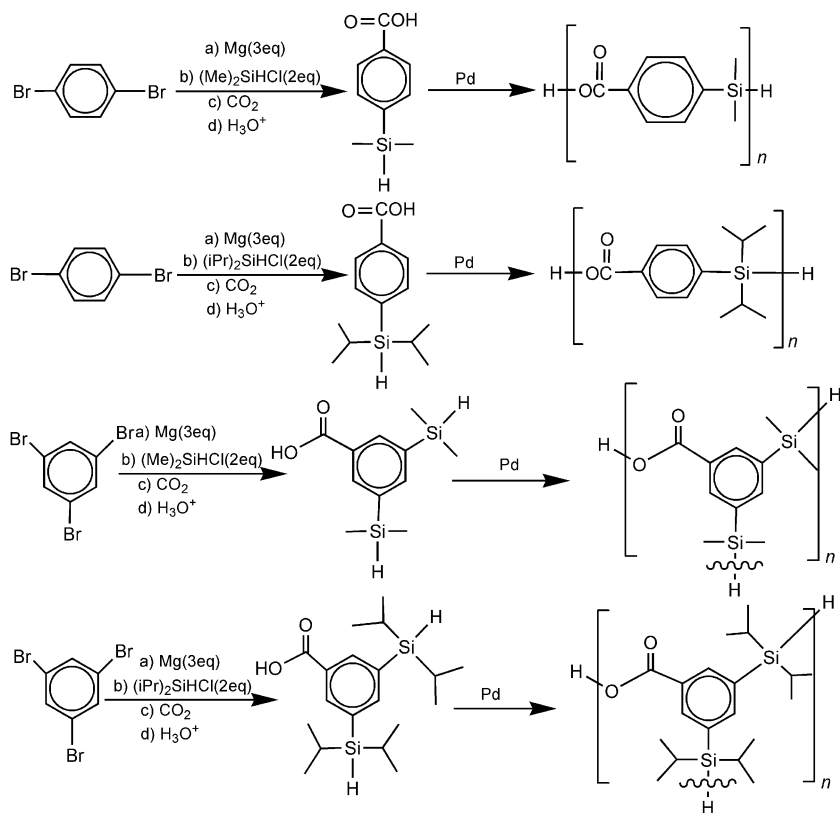


图 9 脱氢偶合方法制备超支化聚合物

Figure 9 Hyperbranched polymer prepared via cross-dehydrocoupling chemistry

为亲核试剂的进攻引发断链, 降解速率具有快速和可协调性等特点。一般对其要求是降解成单体组分的时间为 2 周或者数周, 研究发现硅酯键断裂降解速率与硅酯键相连的取代基的电子效应和位阻效应有关系。其主要合成方法有: 硅甲烷基的酯交换以 AA/BB 共聚, AB 单体的酯交换, 以及 AB 单体的硅氢加成反应。而 Wang^[27] 以脱氢偶合方法, 以 AB₂ 型单体为原料, 制备了可降解的超支化聚甲硅烷酯, 以期得到

一个与线型聚合物完全不同降解模式的超支化聚合物,合成方法见图 9。一个支化度为 50%的聚合物其具有 25%单体重复单元位于超支化聚合物的末端部分。因此,任何 25%主链链节的断裂只能有一个单体单元释放出来,这就最大限度地减少了整个大分子的降解。同酯交换和硅氢加成反应相比,脱氢缩合方法反应中不含有反应活性高和对潮气敏感的硅酯键,这可以减少在单体提纯和处理过程中的困难。以 Pd/C 为催化剂在不同溶剂中进行反应制备了超支化聚合物,通过 SEC 和 NMR 研究发现:溶剂和反应物的浓度对反应产物的组成有着决定性的影响。在极性溶剂中脱氢反应要快于在非极性溶剂中如甲苯中的速度,而在高浓度的情况下,则得不到超支化结构的聚合物。究其原因作者认为是由于 AB₂ 型单体在聚合过程主要发上了环化作用而生成了环状大分子所致。在极端条件下如不同反应温度、催化剂、溶剂体系都未使异丙基取代的聚合物发生反应。对其降解性试验结果发现,甲基取代基的硅酯键的水解稳定性要小于异丙基取代基的聚合物,对于超支化结构的聚合物的降解实验得到了一个不同于线型聚合物的试验结果,其初始降解速率非常慢,而后加快。作者给出了他们的降解模型同线性聚合物一样,超支化聚合物都会发生任意硅酯链节的断裂,其降解速度都非常快,SEC 和 NMR 研究表明:同线性聚合物一样,超支化聚合物中也存在分子量的减少,但仍然存在 31%的硅酯键位于聚合物的末端,作者认为是由于超支化聚合物中的环状大分子或者环状超支化的大分子的开环所致。生成了末端基为硅酯键的线型聚合物,而在分子量上则没有任何的损失。

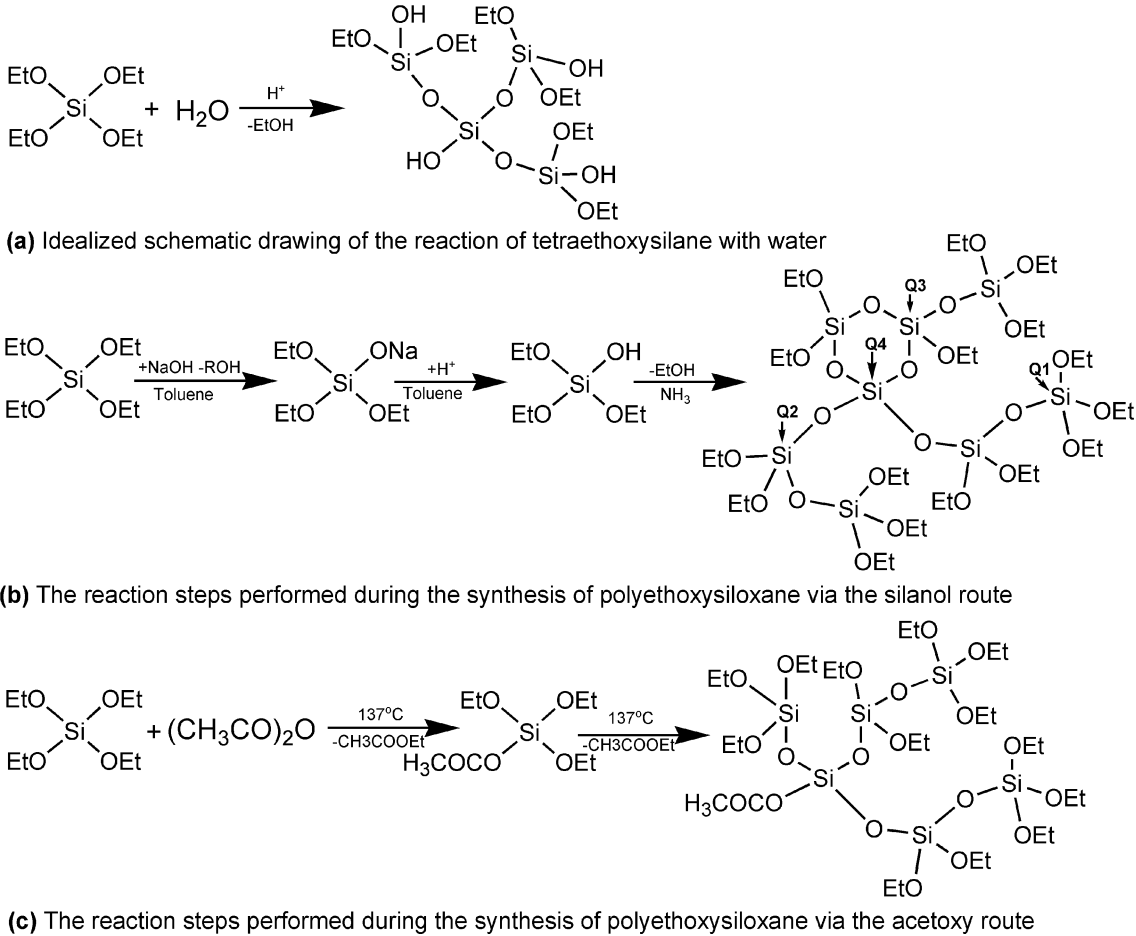


图 10 水解制备超支化聚硅氧烷

Figure 10 Hyperbranched polysiloxanes prepared via hydrolyzation of TEOS

5 其它方法制备超支化聚硅(碳/氧)烷

以四乙氧基硅烷^[28, 29] (TEOS) 水解可得到高支化的聚有机硅氧烷。为了防止其凝胶,H₂O 和 TEOS 的

摩尔比最高可达 1.5, 超过 1.5, 则会发生凝胶, 得到超支化聚合物的摩尔分子质量为 $2.8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 ^{29}Si NMR 研究表明聚合物大分子为超支化结构, 见图 10(a), 此外还存在一定的环状小分子。但是该方法制备的超支化聚硅氧烷分子结构中, 含有一部分的羟基, 这使得其保存存在一定的问题。为了控制所得聚有机硅氧烷的分子量、支化度、贮存稳定性和减少不稳定组分, Jaumann 等^[39] 采用新的合成路线制备了不含有 $\text{Si}-\text{OH}$ 的超支化聚有机硅氧烷, 具体方法见图 10(b 和 c)。首先合成制备了含有羟基和乙酰氧基的三乙氧基硅烷, 然后进行反应得到了两种超支化的聚硅氧烷, 并用 ^{29}Si NMR、MALDI-ToF MS(基质辅助激光解吸附电离-飞行质谱联用仪) 对其分子结构、支化度和内部交联程度进行了详细的表征, 通过 SEC、粘度和光散射实验对所得聚合物的分子量分布以及大小进行了测试。

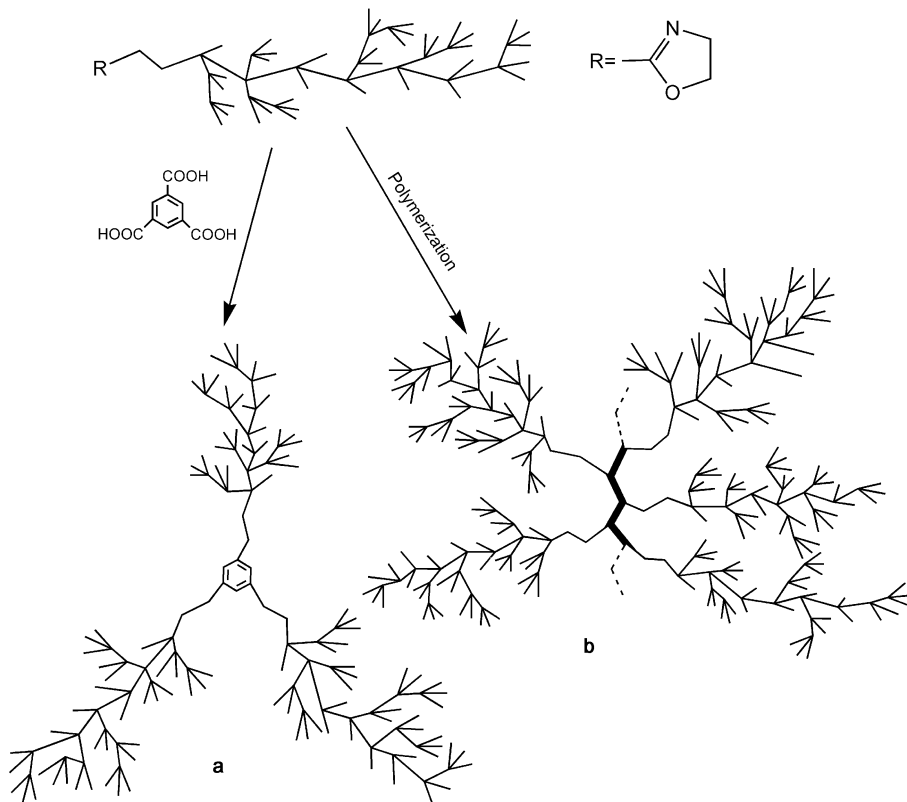


图 11 通过功能性超支化大单体制备的聚合物结构示意图

Figure 11 Schematic representation of polymer architectures through reaction at the focal functional group of hyperbranched macromonomers

(a) core-linked hyperbranched polymers; (b) side-chain hyperbranched polymer

基于超支化聚合物大分子的含有完美树枝状侧基大分子的制备由于其较大的位阻效应使得聚合非常困难, 已经有好几个研究小组开展了此方面的工作, Percec 等^[31,32] 报道了以反应性的树枝状聚合物与功能性的聚合物不能形成更高代数的新的树枝状聚合物, 而通过大分子单体的共聚则可以制备更高分子量的树枝状聚合物。Percec 等也对树枝状—单体的共聚性能进行了研究, 但是立体位阻效应依然是限制聚合度的重要问题。Lach 等^[33,34] 对合成的超支化聚碳硅烷进行了咪唑化改性, 然后利用接枝的咪唑环和均三苯甲酸在二甘醇二甲醚溶剂中进行反应制备了均三苯甲酸为核的新型超支化聚合物。和苯并咪唑共聚得到了另外一种聚硅碳烷超支化结构, 结构见图 11。

Paulasaari 等^[35] 采用 $\text{P}_4\text{-}t\text{-Bu}$ 为催化剂的超强碱催化质子转移聚合, 以 1-羟基二甲基硅氧基五甲基环三硅氧烷为单体, 开环制备了超支化的聚二甲基硅氧烷(PDMS)。在开环过程中, 由于亲核试剂攻击环状单体不同位置(D 或 T 链节)的硅原子, 形成了异构化的硅醇锂盐/硅醇, 而形成的每个硅醇锂盐/硅醇均存在平衡的质子转移现象, 由于质子转移非常快, 因此在超支化聚二甲基硅氧烷中存在很多的异构化结构。

作者通过和采用硅醇锂盐催化体系制备的线性聚二甲基硅氧烷比较发现, 催化剂体系的催化效率高于传统的硅醇锂盐体系, 并且采用 P_4-t-Bu 催化体系得到的超支化聚合物可以保存数天而不会发生交联, 作者认为这主要由于 P_4-t-Bu 催化体系对 $Si-OH$ 的缩合无催化作用。此外, 作者对线性和超支化聚二甲基硅氧烷的分子量、 T_g 以及热失重性能进行了测试与表征。

Sacarescu 等^[36] 采用 Li -卤素交换反应, 制备了含氢环状硅氧烷单体, 然后通过硅氢加成反应将乙烯基三乙氧基硅烷接枝到环状硅氧烷单体中, 得到了超支化的环状聚硅氧烷。通过乙氧基的水解反应, 研究了所得到超支化聚合物的水解反应过程。

Londergan^[37] 以 $Pd(OAc)_2(PPh_3)_3$ 为催化剂, 1, 3-二乙烯基四甲基二硅氧烷和 4-乙酰基溴苯脱 HBr 反应制备了 AB_2 型单体 [1- β -(4'-乙酰基苯基) 乙烯基-3-乙氧基-1, 1, 3, 3, -四甲基二硅氧烷 (17)], 然后在 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 催化下制备了超支化聚合物, 具体反应方程式见图 12。

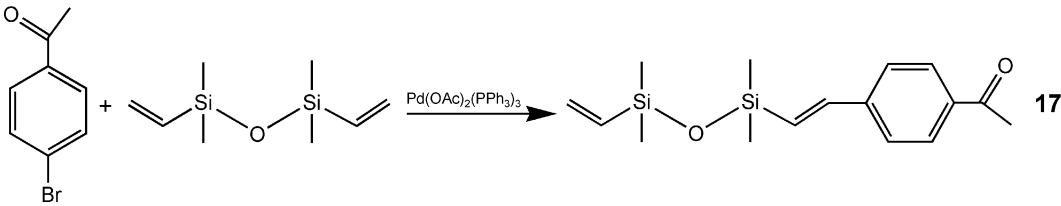


图 12 AB_2 型单体 17 的合成
Figure 12 Synthesis of monomer 17

6 超支化聚硅(碳/氧)烷的应用

由于超支化聚合物的空腔可以包埋普通的有机金属试剂, 结构易改性及纳米尺寸的大分子催化剂易从反应体系中除去等优点, 超支化大分子催化剂已成为连续操作膜反应器(a continuous operating membrane reactor)的研究重点, 为此 Schlenk 等^[38] 首先通过三烯丙基硅烷的硅氢加成反应合成了端基为烯丙基的超支化聚碳硅烷(HCS), 以 HCS 为母体进行了 NCN 改性, 进而制备了含有 $Pd(II)$ 的活性催化剂体系。

Martin^[39] 首先以甲基二癸烯基硅烷的硅氢加成聚合制备了末端含有大量双键的聚有机碳硅烷, 然后进行硼氢加成制备了末端含有 $B(C_6F_5)_2$ 的超支化聚硼烷共催化剂, 以此产物为催化剂制备 PP 的结果表明该催化剂有着非常优异的活性。同 $B(C_6F_5)_2$ 相比, 超支化结构的聚硼烷的催化活性明显高。作者认为这是由于超支化聚硼烷的纳米结构减少了催化剂的流动性, 进而提高了活性中心的浓度。同由传统催化剂载体(如砂土和矾土)制备的 PP 相比, 采用超支化聚硼烷无论是在宏观还是微观结构对制备的 PP 均无任何的影响, 也不存在相分离。

Liu 等^[40] 以(γ -缩水甘油醚)丙基三甲氧基硅烷(A-184)中的环氧基和以氨基封端的超支化聚酰亚胺(HPI)反应制备了末端基 $Si-OCH_3$ 基团的新型超支化聚酰亚胺, 以期获得高交联密度的聚合物。然后在 $80^\circ C$ 中进行交联制备元器件。

参考文献:

[1] 王庆法, 范晓东. 高分子通报, 2004, 9: 21~29.
[2] 王国建. 高分子合成新技术 北京: 化学工业出版社, 2004, 121~129
[3] Flory P J. J Am Chem Soc, 1952, 74: 2718~2723.
[4] Mathias L J, Carthens T W. J Am Chem Soc, 1991, 113: 4043~4044.
[5] Miravet J F, Fréchet J M J. Macromolecules, 1998, 31: 3461~3468
[6] Fry B E, Neckers D C. Macromolecules, 1996, 29: 5306~5311
[7] Gong C, Miravet J F, Fréchet J M J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 3193~3201.
[8] Muzafarov A M, Golly M, Moller M. Macromolecules, 1995, 28: 8444~8446.
[9] Oishi M, Minakawa M, Imae I, et al. Macromolecules, 2002, 35: 4938~4945.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [10] Oishi M, Kawakami Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 1960~1963
- [11] Si Q F, Wang X, Fan X D, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 1883~1894
- [12] Gong C, Fréchet J M J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2970~2978.
- [13] Xiao Y, Son D Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 3383~3391
- [14] Drobmann C, M?ller M, Gorbatsvich O B, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 741~751
- [15] Sun Q, Xu K, Peng H, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 2309~2320.
- [16] Xiao Y, Wong R A, Son D Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 7232~7234
- [17] Yoon K, Son D Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 5210~5216
- [18] Kim C, Kim H. *Chim C R*, 2004, 7: 503~507.
- [19] Lam J W Y, Chen J, et al. *Macromol Symp*, 2003, 196: 289~300
- [20] Chen J, Peng H, Law C C W, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 4319~4327.
- [21] Rim C, Son D Y. *Macromolecules*, 2003, 36: 5580~5584
- [22] Whitmarsh C K, Interrante L. *Organometallics*, 1991, 10: 1336~1344
- [23] Rushkin I L, Shen Q, Lehman S E, et al. *Macromolecules*, 1997, 30: 3143~3146
- [24] Yao J, Son D Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 3778~3784
- [25] Interrante L V, Rushkin I, Shen Q. *Appl Organometal Chem*, 1998, 12: 695~705.
- [26] Fry B E, Guo A, Neckers D C. *J Organomet Chem*, 1997, 538: 151~161.
- [27] Wang M, Gan D, Wooley K L. *Macromolecules*, 2001, 34: 3215~3223.
- [28] Unger K, Kalb J S, Straube B, et al. *J Polym Sci*, 1995, 253: 658~663.
- [29] Sakka S, Tanaka Y, Kokubo T. *J Non-Cryst Solids*, 1986, 82: 24~29
- [30] Jaumann M, Rebrov E A, Kazakova V V, et al. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 1014~1026.
- [31] Percec V, Schlieter D. *Macromolecules*, 1997, 30: 5783~5790.
- [32] Percec V, Ahn C H, Barboiu B. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 12978~12979
- [33] Lach C, Hanseman R, Frey H, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 461~465.
- [34] Lach C, Muller P, Frey H, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 253~256.
- [35] Paulasari J K, Pweber W. *Macromolecules*, 2000, 33: 2005~2010.
- [36] Sacarescu L, Capmare E, Ardeleanu R, et al. *Eur Polym J*, 2002, 38: 983~987.
- [37] Londergan T M, Weber W P. *Polym Bull*, 1998, 40: 15~20
- [38] Schlenk C, Kleij A W, Frey H, et al. *Angew Chem*, 2000, 39: 3445~3447.
- [39] Schlogl M, Riethmueller S, Troll C, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 4004~4007.
- [40] Liu C, Naismith N, Huang Y, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 3736~3743.

Development of the Research on the Hyperbranched Polycarbosilanes/Polysiloxysilanes

SI Qing-Fa, FAN Xiao-Dong, WANG Sheng-Jie, KONG Jie

(*Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072, China*)

Abstract: The development of the research on hyperbranched polycarbosilanes/polysiloxysilanes is reviewed. The influence of different conditions on the synthesis of hyperbranched polycarbosilanes/polysiloxysilanes via polyhydrosilylation, nucleophilic substitution reaction and polydehydrocoupling, is primarily discussed.

Key words: Hyperbranched polymers; Polysiloxanes; Polycarbosilanes; Polyhydrosilylation; Polydehydrocouple