

巯基-乙烯基加成反应合成含硅聚合物的研究进展

胡 笛, 徐彩虹*

(中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要: 巯基-乙烯基加成反应具有清洁、高效、条件温和的特点, 广泛应用于有机合成、聚合物科学和材料化学等诸多领域。国内外关于这一反应的研究已有大量文献报道, 但该反应在含硅聚合物的合成与应用研究中还少有触及。本文综述了巯基-乙烯基加成反应在聚硅氮烷、聚硅碳烷、聚硅氧烷三种含硅聚合物合成中的应用, 介绍了国内外的研究现状及发展趋势, 并对硅基聚合物中的巯基-乙烯基加成反应的反应机理、动力学特征及其潜在应用领域进行了概述。

关键词: 巯基-乙烯基加成; 含硅聚合物; 合成; 应用

引言

关于巯基-乙烯基(Thiol-ene)加成反应的理论研究已有 100 多年的历程^[1], 其涵盖的应用领域非常广泛, 从生物化学到高分子科学及材料科学诸多方面。巯基-乙烯基加成反应的优势在于^[2]: (1)可在有溶剂的热引发条件下反应, 也可在紫外光引发下进行本体反应, 可加入少量光引发剂也可不用光引发剂, 这样的光引发剂用量对提高制件厚度非常有利; (2)不受氧阻聚的影响, 在空气气氛中亦可快速光聚合, 这样可以避免氧阻聚作用使反应快速停止, 而使双键转化率大大提高; (3)巯基-乙烯基加成反应是一个自由基逐步增长反应, 分子量和聚合程度逐步增加, 推迟了体系凝胶点的出现; (4)反应过程中由于聚合程度逐步增加, 易于释放收缩应力, 从而使产物的内应力大大减小, 不会引起样品的变形; (5)巯基的引入在反应后生成了硫醚结构, 使得产物具有相当好的韧性、粘结性、高折光系数、耐热性、抗氧化性和低吸水性。近二三十年来国外研究者对巯基-乙烯基加成反应进行了进一步研究, 并有一些成果实现了产业化。例如, 美国 Armstrong 公司和 W. R. Grace 公司将巯基乙烯基加成反应有效地推向了实际应用; Morgan^[3~6]等的研究涉及浮雕印花版和正性电子涂层制造方面的应用; Ross^[7]等利用巯基-乙烯基光固化反应, 开发了耐磨损地砖。由于这些新产品的成功开发和利用, 使得巯基-乙烯基紫外光固化方法在美国第一次得到大规模的工业应用, 并对日后绿色环保概念的广泛推行注入了强劲动力。国外活跃于巯基-乙烯基加成反应及其应用研究的团队有, 20 世纪 90 年代德国的 Klemm^[8~14]及其团队、早期美国的 Jacobine、Woods^[15~22]及其团队、澳大利亚的 Toh^[23~27]及其团队。近十年来, 在美国国家自然科学基金的资助下, Høyle、Jonsson^[28~43]、Bowman、Cramer^[44~57]及其各自团队在南密西西比大学和科罗拉多大学分别进行了巯基-乙烯基体系光聚合反应机理及其在制备涂料和陶瓷微器件上应用的研究。最近, 点击化学由于在分子设计及材料官能化方面的显著优势, 越来越多的受到研究者们的广泛青睐。受此启发, Schlaad^[58]首次提出将高效、区域选择性好而且反应条件温和的巯基-乙烯基加成反应命名为“巯基-click”(Thiol-Click)反应。能够以此命名充分说明了巯基-乙烯基加成反应的高效、简便、易于设计的特点。随后, Hawker^[59, 60], Müller^[61]等许多人将巯基-乙烯基加成反应应用于高分子的合成, 使之成为点击化学在分子合成中得到应用的又一重要方法。

早期的巯基-乙烯基加成反应的报道广泛集中于含硫有机化合物的合成, 直到 1950 年, Burhard^[62]首次报道了此反应在有机硅小分子中的应用。近年来, Son^[63, 64]和 Parent^[65]特别研究了将巯基-乙烯基加成反应

收稿: 2011-07-31; 修回: 2011-08-25;

基金项目: 科技部 973 计划(No. 2010CB934705);

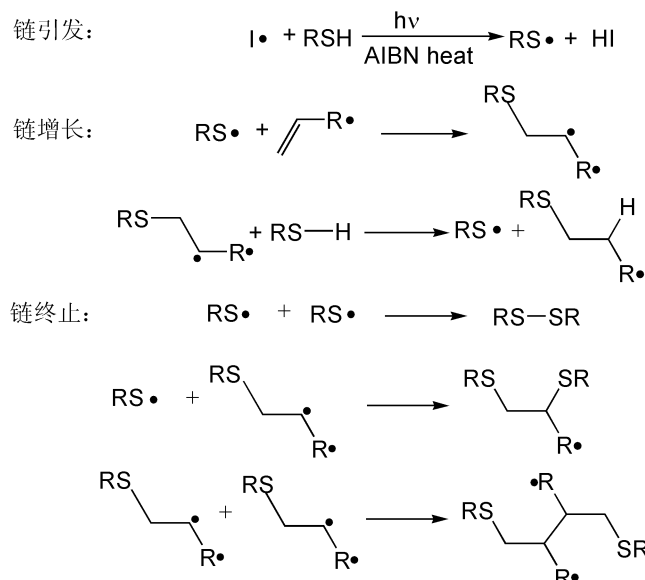
作者简介: 徐彩虹(1970—), 女, 研究员, 主要从事含硅聚合物的合成、性能与应用研究;

*通讯联系人; E-mail: caihong@iccas.ac.cn.

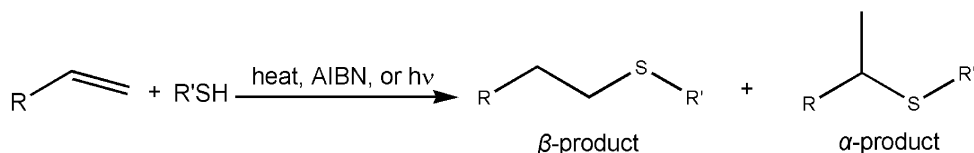
应用于有机硅化合物改性,深入探讨了 thiol-click 反应在有机硅材料制备中的应用。本文综述了基于巯基-乙烯基加成反应制备含硅聚合物的合成进展及其应用情况,并在此基础上展望了该类聚合物的研究趋势。

1 巯基-乙烯基加成反应机理

巯基-乙烯基加成反应可以在热引发或紫外光照射下进行,自由基引发剂如过氧化苯甲酰(BP)、偶氮二异丁氰(AIBN)、安息香二甲醚(DMPA)常被用来促进含硫中心的自由基和反马氏(anti-Markovnikov)加成产物的形成。此外,也可以不加引发剂进行反应,但反应速率较慢。巯基-乙烯基体系在紫外光照射或自由基引发剂下进行的加成反应,根据乙烯基单体的不同结构,其反应机理有如下两种^[44, 47, 56, 66]:(1)(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯和共轭二烯等富电子乙烯基单体,它们聚合速率快,易均聚。反应过程中,既存在乙烯基单体的均聚反应,也存在巯基和乙烯基的共聚反应,属自由基链式均聚机理;(2)乙烯基醚、烯丙基醚等稀电子乙烯基单体,它们聚合速率较慢,基本上只存在巯基与乙烯基的共聚反应,而乙烯基单体的均聚反应很少甚至没有。这种机理中聚合物分子量逐步增长,体系粘度很低,故可推迟凝胶现象的发生,而且需要的光引发剂用量非常少,甚至可以不用,有利于制备大厚度高表面比的试件。另外,巯基-烯类单体聚合体系对氧气的不敏感解决了烯类单体遇氧阻聚的难题^[2]。反应机理如下式所示:



含有碳碳双键的乙烯基硅类化合物和巯基化合物的反应,目前认为同样遵循上述巯基-烯类单体的反应机理。Burhard^[62]将一系列的乙烯基硅烷分别与巯基乙酸、巯基乙酸甲酯及对甲硫酚进行自由基加成反应。研究发现,硫原子的引入不会破坏硅碳键,加成过程中羧基和酯基对自由基活性没有影响。巯基-乙烯基硅的加成反应按照下式进行,但反马氏产物(anti-Markovnikov, β -product)占主导。



之后, Wetterlin^[67]对比了碱催化和过氧化物催化下的一系列巯基化合物-三甲基乙烯基硅烷的无溶剂热引发加成反应,结果同样表明 β -product 占主导, α -product 含量很少(3%~6%)。Ito 和 Weber^[68]研究了巯基-乙烯基硅在紫外光引发下的加成反应,并共同发表了第一篇关于巯基-乙烯基硅紫外光引发的反应机理的研究报道。最近, Son^[69]等对乙烯基硅基的巯基-乙烯基加成聚合进行了比较全面的综述。

2 硅氮烷聚合物的巯基乙烯基加成反应

陈立新等^[70~72]研究了一系列的巯基化合物与乙烯基硅氮烷的反应机理与历程。他们以安息香二甲醚

(DMPA)为光引发剂,研究了季戊四醇缩四(3-巯基丙酸酯)(Tetrathiol)、1,3-丙二醇缩二(3-巯基丙酸酯)(Trithiol)、二(α-巯基丙酸)1,3-丙二醇酯(Dithiol)、1,6-己二硫醇(HDT)、苯硫酚(thiolbenzene)等不同结构的巯基化合物与乙烯基硅氮烷 VL20(美国 KION 公司生产,数均分子量 560)之间的巯基-乙烯基紫外光固化反应,制备聚硅氮烷(polysilazane, PSZ)基的聚合物陶瓷前驱体。多官能巯基化合物及 VL20 的结构式如图 1 所示:

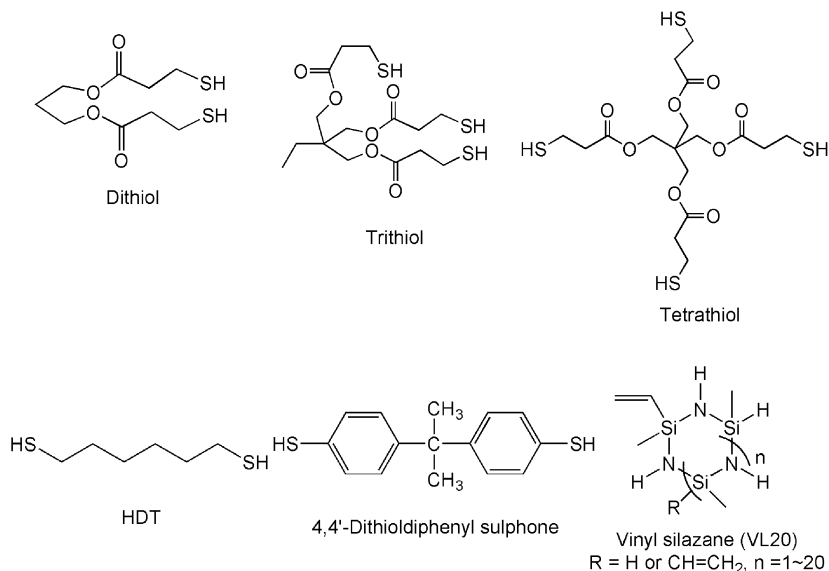


图 1 多官能巯基化合物和 VL20 的结构式

Figure 1 Structural formula of multithiols, vinylsilazane and polysilazane

研究表明, 巯基-VL20 紫外光聚合反应不受氧阻聚的影响, 最大反应速率随巯基官能度的提高而增大, 而碳碳双键转化率则随之降低; 反应动力学级数为 1 级, 反应速率与碳碳双键浓度的一次方成正比, 与巯基浓度无关, 这与 Bowman 的结果是一致的。研究还发现, 巯基丙酸酯类化合物比烷基硫醇类化合物更易与乙烯基硅氮烷反应, 而对于硫醇体系和硫酚体系, 前者的反应速率和最终转化率都明显高于后者。原因是硫醇单体上的巯基的硫原子受到烷基基团的推电子作用, 降低了对氢的束缚能力, 从而使其具有较高的反应活性。与对应的硫酚单体上巯基的硫原子受到苯环的强烈共轭作用, 增加了其对氢的束缚能力, 从而使其活性大大降低。

他们还研究了乙二硫醇、季戊四醇、四巯基季戊烷三种巯基化合物与乙烯基硅氮烷 PSN-1(中国科学院化学研究所提供, 数均分子量 636)共聚合体系的紫外光聚合反应动力学特征^[73], 为陶瓷结构设计和采用该方法制备抗氧化陶瓷涂层提供了理论依据。PSN-1 的结构式如图 2 所示。研究发现, 巯基和乙烯基以化学计量比 1:1 反应; 在巯基和乙烯基的量之比相等和乙烯基过量的情况下, 反应速率与巯基浓度的一次方成正比, 与乙烯基的浓度无关。共聚物经高温裂解后最终生成氮化硅基陶瓷, 氮气氛围下 1000℃热解陶瓷产率为 69%。作者还报道了在含 30%PSN-1 的溶液中加入 10%~20%的钛粉做填料所制得的复合物, 有望作为碳材料的抗氧化陶瓷涂层。

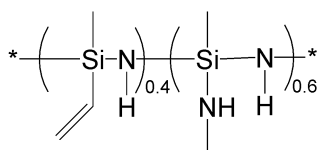


图 2 乙烯基硅氮烷 PSN-1 结构示意图

Figure 2 Structural formula of PSN-1

有机硅氮烷化合物在陶瓷前驱体制备、耐热材料研发、辉光放电反应等方面具有重要的应用, 聚硅氮烷经热解制备的陶瓷膜和纤维材料已经在航空航天等方面得以应用。Bowman 等^[53]通过对巯基-乙烯基硅氮烷的光固化体系进行热解, 制备出了微型陶瓷制件。

巯基-乙烯基硅氮烷 VL20 体系可用作作为粘合剂粘合陶瓷器件, 粘合后经高温裂解可成为陶瓷材料, 并与陶瓷器件形成一体, 在光固化涂料、光敏胶和功能陶瓷等方面具有很好的应用前景。Bowman^[53] 利用平板印刷技术, 用四官能巯基化合物与 VL20 聚合, 制备具有微米尺寸的试件, 后经高温裂解形成陶瓷材料器件(见图 3), 为陶瓷材料用于微机电系统(MEMS), 尤其是在耐热和耐腐蚀方面, 如微型传感器、微型振动器、微型燃烧室、微型流体设备、热交换器等领域的应用提供了一条途径。



图 3 光引发聚合的静电激励器结构

(a) 裂解前结构; (b) 裂解后结构

Figure 3 Photopolymerized electrostatic actuator structures

(a) polymer structures and (b) structures after pyrolysis.

3 硅碳烷聚合物的巯基-乙烯基加成反应

目前, 巯基-乙烯基加成制备聚硅碳烷 (polycarbosilane, PCS) 的研究主要集中于超支化 PCS。超支化有机硅聚合物则兼具有有机硅聚合物和超支化结构的优良性能, 在催化剂载体、陶瓷前驱体、发光材料和耐热材料等领域都有非常广阔的应用前景。美国 Son^[63] 的课题组长期致力于硅基超支化聚合物的制备研究, 包括聚碳硅烷和聚硅碳氮。他们研究了不同官能基团的巯基化合物与乙烯基硅烷紫外光反应时的最佳条件, 图 4 为由不同结构的巯基化合物制备含硅硫醚化合物的示意图。巯基化合物本身的性质对反

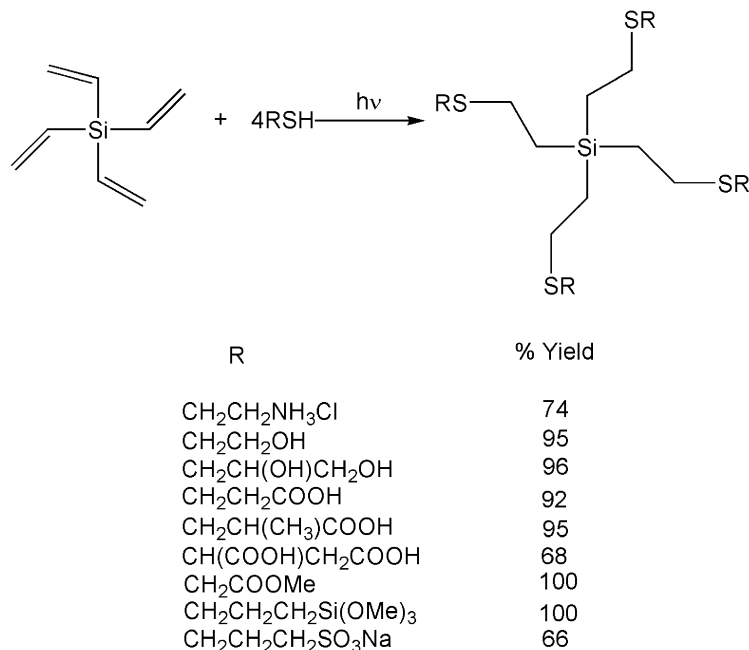


图 4 巯基-乙烯基光引发制备含硅硫醚化合物

Figure 4 The photochemical thio-ene preparation of silicon thioether compounds

应时间、马氏产物(α 结构)的产率、光引发剂的用量都会有影响。巯基硫代甘油和甲基巯基乙酸与四乙烯基硅烷在二苯甲酮引发下 4h 即可完全反应,但如果没有光引发剂则需两倍时间。巯基丁二酸、硫代乳

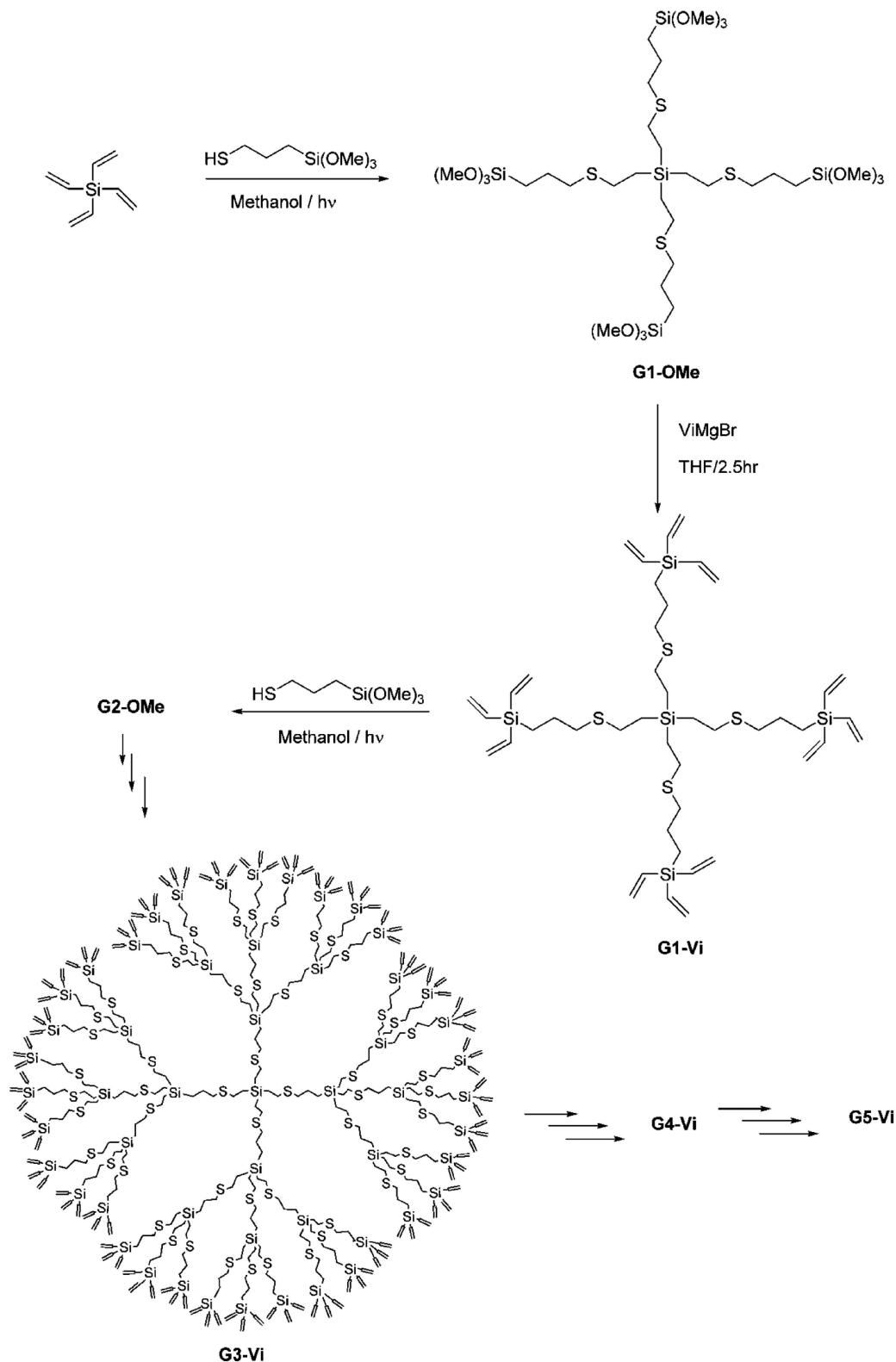


图 5 巯基-乙烯基加成与格氏反应交替进行制备含硫碳化硅树枝状聚合物合成示意图(Vi 为 $\text{CH}=\text{CH}_2$)

Figure 5 Synthesis of Carbosilane-Thioether Dendrimers by Thiol-Ene and Grignard Reactions (Vi = $\text{CH}=\text{CH}_2$)

酸、3-巯基-1-丙磺酸钠在无光引发剂存在下甚至不能发生巯基-乙烯基加成。相反, 巯基乙醇、三甲氧基硅烷没有光引发剂也能反应, 反马氏体(β 结构)最高产率为 95%。

在此基础上 Son^[64] 采用四乙烯基硅烷与巯基三甲氧基硅烷紫外光加成, 将四乙烯基转化为十二甲氧基, 然后经格氏反应和巯基-乙烯基加成反应交替进行, 得到具有五代的树枝状聚硅碳烷, 合成步骤见图 5。而在此工作中, 最关键的是巯基-乙烯基加成反应的应用, 相对温和的反应条件降低了副反应的发生, 反马氏加成产物的产率高达 85% 以上, 除去了色谱级纯化的繁琐步骤。另外, 富电子的硫原子均匀引入树枝状结构中, 可以改变聚合物的内部极性, 扩大树枝状聚硅碳烷的应用范围, 如金属封装及分散稳定剂领域。

张国彬^[74] 采用四元巯基化合物与超支化烯丙基聚硅碳氮陶瓷前驱体进行巯基-乙烯基紫外光固化反应, 制备了聚硅碳氮凝胶, 并将该体系与紫外光固化的超支化自聚体系和二官能-巯基体系进行对比, 结果表明超支化-巯基化合物体系可在低引发剂浓度(0.1 wt %)、低辐照强度(5 mW/cm^2)的情况下迅速发生光固化反应; 与超支化自聚反应相比固化速率高、双键转化率高; 而与二官能-巯基化合物体系相比, 由于超支化分子结构的独特性, 导致固化速率快, 双键转化率偏低。

4 硅氧烷聚合物的巯基乙烯基加成反应

20 世纪 90 年代末, 高分子科学家将巯基-乙烯基加成反应应用于含硅聚合物的制备与改性。1996 年, Müller^[79] 应用巯基-乙烯基光引发技术研究了硅氧烷的交联体系。同年, Chojnowski^[77] 用有机硫化物对聚硅氧烷侧链进行改性。在此工作中, Chojnowski 设计了两条反应路线, 如图 6 所示。第一条是从带有乙烯基的环三硅氧烷出发(如图 6a 所示), 与叔丁基硫醇进行巯基-乙烯基加成, 再将所得环三硅氧烷开环聚合, 得到侧链含硫的线型聚硅氧烷。从环三硅氧烷出发的另一个方法是先开环聚合得到侧链含有乙烯基的聚硅氧烷, 然后向侧链引入叔丁基硫醇进行巯基-乙烯基加成反应。第二条路线如图 6b 所示, 先由羟基封端的线型聚硅氧烷与甲基乙烯基二氯硅烷进行缩聚反应将乙烯基引入侧链, 然后再和叔丁基硫醇加成, 得到线型聚硅氧烷。两条路线都可以根据硅氧烷重复单元数的不同来调节侧链上杂原子硫的间隔。另外, 巯基-乙烯基硅加成对于分子量大、乙烯基密度高的聚合物的反应速率慢。分子链中乙烯基侧基间隔一个硅氧单元的速率比间隔四个硅氧单元的慢, 并且在后者中, 乙烯基侧基可以完全反应。此例中, 乙烯基侧链的自聚合非常少, 核磁共振氢谱也未发现主链有变化, 因此巯基-乙烯基加成对硅氧键没有影响。

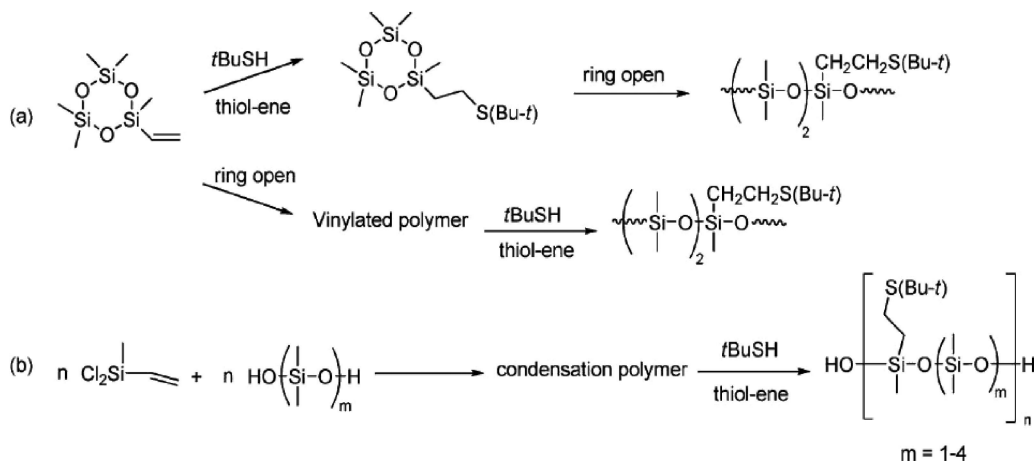


图 6 侧链改性聚硅氧烷的合成路线示意图

Figure 6 Synthetic route for the side-chain modification of polysiloxanes

八角倍半硅氧烷(POSS)是笼形结构, 它的八个顶点上悬挂的基团可以进一步官能化, 可以利用这一点进行分子设计。König 等^[78] 分别考察了 2-巯基吡啶、硫酚、环己硫醇改性单角和八角的乙烯基-POSS。巯基-乙烯基加成反应很顺利, 倍半硅氧烷的结构没有被破坏, 产物完全是反马氏加成结构。König 还用巯基

化的 POSS 和乙烯基化的 POSS 加成聚合, 得到完全是笼形结构组成的嵌段聚硅氧烷。Lee 等^[79] 将巯基糖苷和八乙烯基 POSS 在 1:1 的水/THF 混合溶液中, 以 AIBN 为引发剂, 紫外光辐照进行聚合, 制备了基于倍半硅氧烷基的糖簇, 糖簇产率为 66~73%。制备路线如图 7 所示。

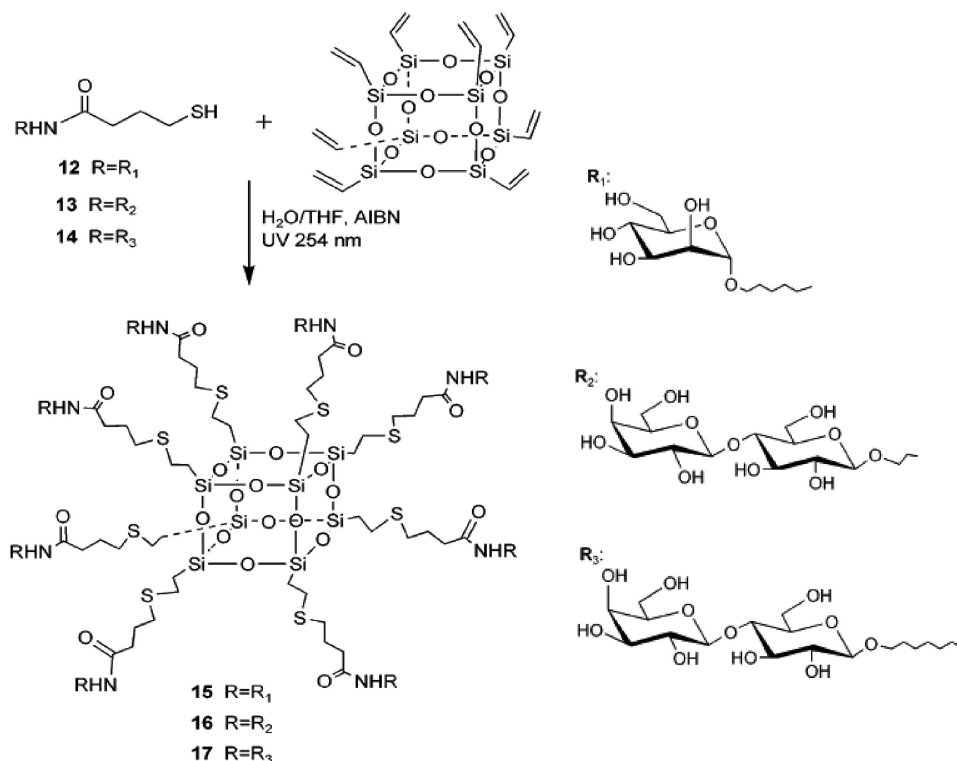


图 7 硅基糖簇的合成示意图

Figure 7 Synthesis of Glycodusters

巯基-乙烯基紫外光固化技术应用到聚硅氧烷(polysiloxane, PSO)的交联网络制备上是一个非常具有应用前景的新方法。这样得到的材料具有低介电性、疏水性, 可以应用于光学器件和电子材料的粘结领域。Müller 和 Kuntze^[79] 将 α, ω -硅氧烷、线型双巯基封端的硅氧烷和多官能的巯基硅氧烷共混, 紫外光共交联得到具有优异的机械性能的 PSO 薄膜, 拉伸强度和断裂伸长率超过 500%。Klemm^[14] 制备了烷氧基硅改性的聚丁二烯, 即巯基烷氧基硅与 1, 2-结构的聚丁二烯侧链上的乙烯基加成, 得到侧链带有烷氧基的聚丁二烯, 然后经酸催化烷氧基硅水解交联, 形成 PSO 交联网络。这个网络是一种热稳定的、透明的有机无机杂化网络, 具有很好的物理和光学性能, 可用作高性能耐磨涂料。

利用聚硅氧烷先驱体转化制备陶瓷材料受到了人们的关注。在惰性气氛和 NH_3 中裂解可分别得到性能优良的 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ 陶瓷, 成为低成本制造高性能陶瓷材料的理想先驱体。国外已开发出商品名为 BlackglasTM 的系列 PSO 先驱体, 专门用于制备陶瓷材料。先驱体法制备的陶瓷薄膜具有许多独特的性质, 如光致发光、半导体性和高硬度; 以碳纤维或碳化硅纤维为增强体, PSO 为先驱体, 经浸渍-交联-裂解制备的高强、耐高温陶瓷基复合材料, 对低频雷达波有较高的吸收率, 可望用作隐形战斗机、火箭和导弹的端头等尖端武器中的防热、隐身、承载一体化材料。

结语

巯基化合物-有机硅加成反应是一种高效、精确、条件温和、操作简单的巯基自由基加成乙烯基硅的反应。该反应的聚合机理为自由基逐步聚合机理, 将此技术应用于有机硅聚合物的合成, 通过带有不同官能团的巯基化合物的引入, 可以实现含硅聚合物的分子结构设计及应用领域的拓展。相比于传统含硅聚合物

的制备,这种新方法逐渐显示出独特的优势。在薄膜、凝胶制品方面,通过紫外光交联得到的含硅聚合物网络由于柔性的硫醚基团的连接使其具有优异的粘结性、高折光指数及耐热性,低氧化性及水渗透性;在当前蓬勃发展的微机电系统方面,其所需材料正在向耐高温及耐腐蚀环境方向发展,传统的微机电系统材料如硅、玻璃、聚合物和金属受到很大限制,由该技术制备的含硅碳氮的聚合物陶瓷先驱体则备受瞩目,成为苛刻环境中的首选。当然巯基-乙烯基加成制备硅基聚合物的技术也存在不足,如巯基化合物的难闻味道,产品保存期不长等,但是人们正在研究新的方法来克服这些缺陷,相信在不久的将来这一技术将在更多领域得以最为充分的利用。

参考文献:

- [1] Posner T. Ber Dtsch Chem Ges, 1905 38, 646.
- [2] Charles E Hoyle, Tai Y L, Todd R. 2004, 42, 5301.
- [3] Morgan C R, Ketley A D. J Radiat Curing 1980, 7, 10.
- [4] Morgan C R, Ketley A D. J Polym Lett Ed. 1978, 16, 75.
- [5] Morgan C R, Magnotta F, Ketley A D. J Polym Sci Polym Lett Ed. 1977, 15, 627.
- [6] Morgan C R. USP 3784524, 1974.
- [7] Ross J S, Leininger L W, Sigel G A, Tian D. RadTech NA Tech Conf Prog. 2000, Vol. I, 241.
- [8] Klemm E, Sensfuss S, Holfter U, Schutz H. Makromol Chem, 1990, 191, 2403.
- [9] Klemm E, Beil U. Angew Makromol Chem, 1991, 188, 189.
- [10] Klemm E, Bellstodt K, Kuse A, Martin R, Riesenberger E, Wolf H. German Patent DD 301155, 1992.
- [11] Klemm E, Gorski U. Angew Makromol Chem, 1993, 207, 187.
- [12] Klemm E, Gorski U. Angew Makromol Chem, 1995, 224, 125.
- [13] Kuhne G, Diesen J S, Klemm E. Angew Makromol Chem, 1996, 242, 139.
- [14] Gorski U, Klemm E. Angew Makromol Chem, 1998, 254, 11.
- [15] Jacobine A F, Glaser D M, Nakos S T. In Radiation Curing of Polymeric Materials; Hoyle C, Kinstle J, Eds.; ACS Symposium Series 417; ACS: Washington, DC, 1990, 160.
- [16] Jacobine A F, Glaser D M, Nakos S T, Masterson M, Grabek P J, Rakas M A, Mancini D, Woods J G. In Radiation Curing of Polymers II; Randell D R, Ed.; RSC Special Publication 89; RSC: Cambridge, England, 1991, 342.
- [17] Rakas M A, Jacobine A F. J Adhes, 1992, 36, 247.
- [18] Woods J G, Jacobine A F. RadTech NA Tech Conf Prog. 1992, Vol. I, 173.
- [19] Dowling J P, Richardson S C, Quigley K. USP 5358976, 1994.
- [20] Glaser D M, Jacobine J F, Grabek P J. USP 5399624, 1995.
- [21] Glaser D M, Jacobine J F, Grabek P J. USP 5459173, 1995.
- [22] Jacobine A F, Woods J G, Rakas M A. USP 5516455, 1996.
- [23] Diggins D R, Toh H K. EUP A UPL5865, 1992.
- [24] Toh H K, Bateman I R, Diggins D R, Cielinski B G. USP 5977276, 1999.
- [25] Toh H K, Fang C. WO 00/64956, 2000.
- [26] Toh H K, Bateman I R, Diggins D R, Cielinski B G. USP 6313251, 2001.
- [27] Bateman I R, Toh H K, Diggins D R, Kloubek H. USP 6391983, 2002.
- [28] Hoyle C E, Cole M, Bachemin M, Kuang W, Yoder B, Nguyen C, Jonsson E S. Polym Prepr, 2001, 42(2), 697.
- [29] Lee T Y, Lowery K A, Guymon A C, Jonsson E S, Hoyle C E. Polym Prepr, 2003, 44(1), 21.
- [30] Roper T M, Hoyle C E, Guymon A C. Polym Prepr, 2003, 44(1), 111.
- [31] Clark S C, Hoyle C E, Jonsson S, Morel F, Decker C. Polymer, 1999, 40, 5063.
- [32] Hoyle C E, Cole M, Bachemin M, Kuang W, Jonsson S. RadTech NA Tech Conf Prog. 2002, 675.
- [33] Cole M, Bachemin M, Nguyen C, Viswanathan K, Hoyle C E, Jonsson S, Hall H K. RadTech NA Tech Conf Prog. 2002, 211.
- [34] Hoyle C E, Cole M, Bachemin M, Kuang W, Jonsson S. RadTech NA Tech Conf Prog. 2002, 675.
- [35] Nason C, Cole M, Hoyle C E, Jonsson S, Viswanathan K. RadTech NA Tech Conf Prog. 2002, 687.
- [36] Roper T M, Rhudy K L, Chandler C M, Hoyle C E, Guymon C A. RadTech NA Tech Conf Prog. 2002, 697.
- [37] Lee T Y, Hoyle C E, Roper T M, Guymon C A, Jonsson S, Kudyakov I. RadTech NA Tech Conf Prog. 2002, 705.
- [38] Hoyle C E, Roper T M, Pan B, Nason C, Lee T Y, Turner T, Jonsson S. RadTech Eur Tech Conf Prog. 2003, Vol. I, 571.
- [39] Hoyle C E, Lee T Y, Nason C, Roper T, Pan B, Clark T, Guymon A C, Jonsson S. RadTech Asia Tech Conf Prog. 2003, 267.
- [40] Hoyle C E, Cole M, Bachemin M, Kuang W, Kalyanaraman V. In Photoinitiated Polymerization; Belfield K D, Crivello J V, Eds.; ACS Symposium Series 847; ACS: Washington, DC, 2003, 52.
- [41] Pojman J A, Varisli B, Perryman A, Edwards C, Hoyle C. Makromol, 2004, 37, 691.

- [42] Roper T M, Guymon A C, Hoyle C E. *Polym*, 2004, 45, 2921.
- [43] Roper T M, Chandler C, Guymon C A, Hoyle C E, Jonsson S E. *RadTech NA Tech Conf Prog*, 2004, 4, 3.
- [44] Cramer N B, Bowman C N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39, 3311.
- [45] Cramer N B, Bowman C N. *Polym Prepr*, 2003, 44(1), 17.
- [46] Cramer N B, Reddy S K, O' Brien A K, Bowman C N. *Macromol*, 2003, 36, 7964.
- [47] Cramer N B, Scott J P, Bowman C N. *Macromol*, 2002, 35, 5361.
- [48] Cramer N B, Davies T, O' Brien A K, Bowman C N. *Macromol*, 2003, 36, 4631.
- [49] Cramer N B, Beckel E, Harant A W, Davies T, Williamson D L, Bowman C N. *Liq Cryst*, 2002, 29, 1291.
- [50] Cramer N B, Bowman C N. *Polym Prepr*, 2001, 42(2), 699.
- [51] Beckel E, Cramer N B, Harant A W, Bowman C N. *Polym Prepr*, 2002, 43(2), 530.
- [52] Reddy S K, Cramer N B, Cross T, Raj R, Bowman C N. *Polym Prepr*, 2003, 44 (2), 543.
- [53] Reddy S K, Cramer N B, Cross T, Raj R, Bowman C N. *Chem Mater*, 2003, 15, 4257.
- [54] Cramer N B, Davies T, O' Brien A K, Bowman C. *Polym Prepr*, 2003, 44, 23.
- [55] Cramer N, Beckel E, Harant A, Bowman C. *Proc Int Waterborne High-Solids Powder Coat Symp*, 2003, 30, 311.
- [56] Reddy S K, Cramer N B, O' Brien A K, Cross T, Raj R, Bowman C N. *Macromol Symp*, 2004, 206, 361.
- [57] Cramer N B, Reddy S K, Lu H, Cross T, Raj R, Bowman C N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 1752.
- [58] Gress A, Volkel A, Schladt H. *Macromol*, 2007, 40, 7928.
- [59] Killips K, Campos L, Hawker C. *J Am Chem Soc*, 2008, 130, 5062.
- [60] Hagberg E, Malkoch M, Ling Y, Hawker C, Carter K. *Nano Lett*, 2007, 2, 233.
- [61] Goldmann A, Walther A, Nebhani L, Joso R, Ernst D, Loos K, Kowollik C, Barner L, Müller A. *Macromol*, 2009, 42, 3707.
- [62] Burhard C A. *J Am Chem Soc*, 1950, 72, 1078.
- [63] Rissing C, Son D. *Organomet*, 2008, 27, 5394.
- [64] Rissing C, Son D. *Organomet*, 2009, 28, 3167.
- [65] Parent J, Sengupta S. *Macromol*, 2005, 38, 5538.
- [66] Chiou B S, English R J, Khan S A. *Macromol*, 1996, 29, 5368.
- [67] Wetterlin K. *Acta Chem Scand*, 1964, 18, 899.
- [68] Ito T I, Weber W P. *J Org Chem*, 1974, 39, 1694.
- [69] Rissing C, Son D Y. *Main Group Chemistry*, 2009, 8, 251.
- [70] 陈伟伟, 陈立新, 宋家乐, 王亚洲, 王汝敏. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24, 65.
- [71] 宋家乐, 陈立新, 王亚洲, 王汝敏. *高分子学报*, 2009, 11, 1077.
- [72] 陈立新, 王亚洲, 宋家乐, 张教强. *无机化学学报*, 2009, 25, 37.
- [73] 陈少杰, 张教强, 苏力宏, 寇开昌. *材料保护*, 2010, 43, 4.
- [74] 张国彬, 范晓东, 孔杰, 王生杰, 刘郁杨, 佘庆法. *高分子学报*, 2006, 1, 173.
- [75] Yajima S, Hayashi J, Omoni M, Okamura K. *Nature*, 1976, 261, 683~685.
- [76] Müller U, Kunze A, Herzig C, Weis J. *J Macromol Sci Chem A*, 1996, 3, 439.
- [77] Rozga-Wijas K, Chojnowski J, Zundel T, Boileau S. *Macromol*, 1996, 29, 2711.
- [78] König H J, Marsmann H C, Letzel M C, in *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials*, edited by N. Auner and J. Weis (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003).
- [79] Gao Y, Eguchi A, Kakehi K, Lee Y C. *Org Lett*, 2004, 6, 3457.

Research Progress of Silicon Containing Polymers by Thiol-ene Chemistry

HU Di, XU Cai-hong *

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: The thiol-ene addition reaction is a clean, efficient, robust and mild method with wide applications in organic synthesis, polymer and materials chemistry. Till now, there are a lot of references about this reaction, but which has been used rarely in organosilicon and this micro-review summarizes the reports that describe the thiol-ene reactions of vinylsilanes prepared in polycarbosilane, polysiloxane and polysilazane. The mechanism, kinetics and its potential applications of thiol-ene addition reaction were overviewed as well.

Key words: Thiol-ene addition; Silicon containing polymers; Synthesis; Application.