

## 梯形聚硅氧烷的研究进展

曹新宇\*, 张榕本, 谢 萍, 方世璧, 马永梅\*

(中国科学院化学研究所, 北京 100190)

**摘要:**梯形聚硅氧烷(R-LPS)因其独特的双链或多重链结构而具有较单链聚硅氧烷更高的耐热、耐氧化、耐辐射性以及良好的生物稳定性。自从上世纪 60 年代 R-LPS 首次被报道以来,一直受到广泛的关注。随着人们对分子间弱相互作用认识的加深,对 R-LPS 的形成机理、制备方法和性能的研究,都有进一步的发展,并涉及超分子自组装、化学合成、纳米结构及性能表征等许多高分子科学的前沿问题。本文根据近五年来采用“超分子构筑调控逐步偶联和聚合”方法合成的新型双链、三重链及四重链梯形聚硅氧烷及其性能进行了综述,其中包括具有不同侧基的 R-LPS 的合成与表征。

**关键词:**梯形聚硅氧烷;超分子构筑合成;逐步偶联聚合

### 引言

聚硅氧烷具有良好的耐高低温性、耐辐射性、良好的生物相容性和稳定性,因而在航天航空、电子器件、生物医药等各领域有着广泛的应用。梯形聚硅氧烷(R-LPS)具有以 Si—O 键连接的双主链结构或多重主链结构,主链间通过“桥基”以化学键相连,形成类似梯子的结构,因此称为梯形聚硅氧烷。R-LPS 由于梯形主链 Si—O 键内旋转受阻而表现出更高的刚性,同时也表现出许多不同于单链聚硅氧烷的其它特性,与一般的单链聚合物相比,双链梯形聚合物对于热、辐射、化学、力学或生物等各种类型的降解具有更高的抵抗力<sup>[1]</sup>,具有  $\pi$ - $\pi$  共轭效应的侧基或桥基表现出独特的光电特性和液晶行为等。同时,不同于单链聚硅氧烷的交联体,梯形聚硅氧烷还可以软化/熔融或者溶解,因此有利于再加工和灵活地适应更广泛的应用<sup>[2]</sup>。虽然梯形聚合物的梯形主链也会受到外界降解因素的影响发生断裂,但是在同一个梯撑上相连的两个单键在其它单键无规断裂以前同时断裂的机会微乎其微,而且随着分子量(或聚合度)的增加这种断裂的机会更小,所以随之引起的聚合物的性能变坏的问题变得很次要。这正是梯形聚合物要比相应单链聚合物更耐各种类型降解的主要原因所在。

R-LPS 可以按照侧基的种类、桥基的种类、主链数目或是否具有反应活性等多种方式分类。到目前为止,文献报道的大多是主链为双链的梯形聚硅氧烷(Radical-sided double-chain-bonded ladder polysiloxane,简称 R-DLPS),最近文献报道了主链为三重链的梯形聚硅氧烷(Radical-sided triple-chain-bonded organo-bridged ladder polysiloxane,简称 R-TLPS)和主链为四重链的梯形聚硅氧烷(Radical-sided quadruple-chain-bonded ladder polysiloxane,简称 R-QLPS)。

对于双链梯形聚硅氧烷(R-LPS)按其桥基的结构不同主要可分为以下三种类型:(a)桥基为氧原子的梯形聚倍半硅氧烷(Radical-sided ladder polysilsesquioxane,简称 R-LPSQ);(b)桥基为有机基的梯形聚硅氧烷(Radical-sided organo-bridged ladder polysiloxane,简称 R-OLPS)和(c)桥基为硅氧烷基的梯形聚硅氧烷(Radical-sided siloxane-bridged ladder polysiloxane,简称 R-SLPS)。图 1 为不同“桥基”的梯形聚硅氧烷分子结构示意图。R-LPSQ 的分子通式为  $(R-SiO_{3/2})_n$ ,其主链上的每一个硅原子与

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.003

收稿:2014-10-18;修回:2014-11-06;

基金项目:国家自然科学基金(CNSF51373179);

作者简介:曹新宇(1969—),女,副研究员,主要从事有机硅高分子材料、响应性功能高分子材料的研究;

\* 通讯联系人:E-mail: xinyucao@iccas.ac.cn;马永梅,E-mail: maym@iccas.ac.cn.

3/2(倍半)个氧原子相连,以“—O—”为桥基,具有类似于无机物-硅酸盐的结构,所以其耐高温,耐辐射等性能优良;R-OLPS 和 R-SLPS 仍以 Si—O—链接为主链,但桥基不同。R-OLPS 以有机基为桥基,虽然其耐高温,耐辐射等性能略受影响;R-SLPS 以有机硅氧烷为桥基(桥基可表示为(—R'<sub>2</sub>Si—O—)<sub>m</sub>),其兼顾了其它两种梯形聚硅氧烷的优点,有机桥基的存在使得它比一般有机高分子具有更高的相容性,耐热性又优于 R-OLPS,这对于通过共聚或共混方法改进有机高分子的耐高温、耐辐射等性能十分有利。

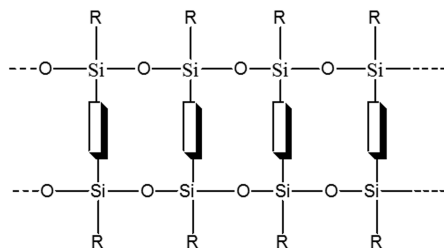


图 1 梯形聚硅氧烷(R-LPS)的结构示意图

—— 分别代表氧桥基,有机桥基和(—R'<sub>2</sub>Si—O—)<sub>m</sub>,相应的式中 R-LPS 分别代表:

(a) R-LPSQ; (b) R-OLPS; (c) R-SLPS。其中  $m$  为  $\geq 1$  的整数。

Figure 1 Schematic illustration of the molecular structure of the ladder polysiloxane (R-LPS)

When represents the bridge group. When it is oxido, organic group and (—R'<sub>2</sub>Si—O—)<sub>m</sub> respectively, the formula represents: (a) R-LPSQ; (b) R-OLPS; (c) R-SLPS. Wherein “ $m$ ” is an integer  $\geq 1$ .

苯基梯形聚倍半硅氧烷 (polyphenylsilsesquioxane, Ph-LPSQ) 是最早被报道的梯形聚硅氧烷 (R-LPS)<sup>[3]</sup>,1960 年由 Brown 等以苯基三氯硅烷通过简单的水解和“热平衡缩聚法”首先制得,作者认为这有可能是一种“自发”的形成具有规整双链结构的过程,为多官能团单体合成了类似 DNA 双链结构的聚合物提供一种可能的途径,因而引起了广泛的关注。此后,人们用类似的方法合成了多种 R-LPSQ<sup>[4]</sup>,也得到了相应的笼状聚合物/低聚物。对于具有笼状结构的多面体低聚倍半硅氧烷 PSQ 或 POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane),多数产物可以通过结晶提纯,确定其组成和结构,也已有多篇综述文章对其进行总结<sup>[5,6]</sup>,在本文中不赘述。而对于以 Ph-LPSQ 为代表的梯形聚硅氧烷的分子结构,如构型、构象、规整性等,一直存在着一些争议<sup>[7]</sup>。虽然如此,由于 R-LPS 特殊的结构和性能,人们还是不断在尝试各种新的 R-LPSQ、R-OLPS 和 R-SLPS 的合成,或设计新的合成路线,以取得更好的结构可控性或功能性。张榕本课题组上世纪 80 年代提出了“超分子构筑调控逐步偶联和聚合”的方法制备了高规整性的侧基为苯基、甲基、乙烯基、丙烯基和(硅)氢的 R-LPSQ 及其共聚物<sup>[2]</sup>,2006 年他们报道了通过侧基为菲基 (triphenylene) 的三官能团硅氧烷单体,首次在溶液中聚合得到了具有完美梯形结构的 triphenylene-LPSQ<sup>[8]</sup>。我国化学家于同隐和施良和等在梯形聚倍半硅氧烷的合成与其溶液性质研究方面做了大量工作<sup>[9,10]</sup>。

R-LPS 的制备,需要从多官能团单体出发,合成得到一维或二维网状结构,合成中侧基和中间体的模板作用非常重要,为得到具有新的侧基或更高规整性的 R-LPS,设计和利用分子间弱相互作用和超分子模板作用非常重要,这包括硅羟基之间的氢键作用、侧基或桥基的  $\pi$ - $\pi$  叠加效应、侧基或桥基的氢键效应、侧基或桥基的给-受体作用,以及它们之间的协同效应。2009 年谢萍等的专著对相关工作做了较全面的总结<sup>[11]</sup>。

合成结构规整的双链或多重链梯形高分子的挑战在于,它必定要涉及到使用三官能单体和/或四官能单体,而从这些多官能单体出发进行聚合,不可避免地会遇到许多难以克服的困难:诸如支化、交联、环化、不溶解,而导致沉淀分相,以及由于统计因素的限制带来的结构缺陷等等。所以至今结构规整的梯形聚硅氧烷的合成一直是国际高分子界半个多世纪以来一直存在的难题。

采用“超分子构筑调控逐步偶联聚合”方法合成新型结构规整的双链、三重链及四重链梯形聚硅氧烷 (R-LPS) 都不同程度或不同途径地利用了超分子模板的作用,特别是从梯形单体分子自组装构成梯形超结构是整个 R-LPS 合成的最关键的过程。关于梯形聚硅氧烷 (R-LPS) 的表征方法除了普通常用的 FT-10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.003

IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC/VPO (测分子量)、DSC、TGA、DMA 等方法测试其组成、分子量和性能外,一般还需要 $^{29}\text{Si-NMR}$ 和 XRD (X-ray diffraction) 的表征其缩合程度和分子链间距等。尤其是 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱中代表重复单元中的 Si 原子的共振峰的基线宽度( $\Delta$ )或半峰宽越窄,表明结构越单一,而 XRD 谱所得到的分子链间距一般与理论计算比较吻合。以下就这一领域近期的研究报道,特别是对近五年来的相关文献进行综述,对其合成方法和产物突出的性能进行介绍,并展望梯形聚硅氧烷的应用和发展。如没有特别强调,所述为双链梯形聚硅氧烷。

## 1 梯形聚倍半硅氧烷(R-LPSQ)

### 1.1 “同时生长、同时断裂”合成梯形硅氢聚倍半硅氧烷(H-LPSQ)

R-LPSQ 可以通式  $(\text{RSiO}_{3/2})_n$  表示,是迄今为止研究最多的一类梯形聚硅氧烷,但对于具有反应活性侧基的 R-LPSQ 的报道还比较有限。2008 年 Ren 等<sup>[12]</sup>报道了以三氯硅烷( $\text{HSiCl}_3$ )为原料,将“超分子构筑调控逐步偶联和聚合”方法与“同时断裂-原位缩合”的方法相结合,制备了高规整性的梯形聚氨基倍半硅氧烷(H-LPSQ)。 $\text{Si-H}$  可以与  $\text{C}=\text{C}$  进一步发生硅氢加成反应,或水解变成  $\text{Si-OH}$ ,继而发生水解、缩合等一系列反应。H-LPSQ 是一个纯无机梯形高分子,不含有有机基团,所以 H-LPSQ 在有机溶剂中的几乎不溶解,很易沉淀析出;由于与 Si 相连的侧基为“H”,其体积小,不存在  $\pi-\pi$  叠加效应或空间位阻效应,而且  $\text{Si-H}$  基不稳定,容易发生许多副反应,这都增加了合成和表征的困难。Ren 等合成 H-LPSQ 的反应步骤可以分为两步,如图 2 所示。

(1)通过预偶联,形成以  $\text{Si-N}$  链接的 4,6-双(辛氧基)苯-1,3-二胺(4,6-bis(octyloxy)benzene-1,3-diamine)桥基的 H-I,通过桥基的  $\pi-\pi$  叠加效应和氢键效应形成梯形超结构(ladder superstructure, H-LS),桥基上的长脂肪链辛基增加了中间体在有机溶剂中的溶解性;

(2)加入间苯二甲酰氯(isophthaloyl dichloride, IPC)作为断链剂,由于其分子结构和空间构象的协同作用使其两端的  $\text{Si-Cl}$  键可以使桥基的  $\text{Si-N}$  键同时断裂,在桥基断裂达到约一半的时候,加入水和催化剂,使断开形成的  $\text{Si-OH}$  原位聚合,即所谓的“同时断裂,同时生长”,形成高规整性的 H-LPSQ。

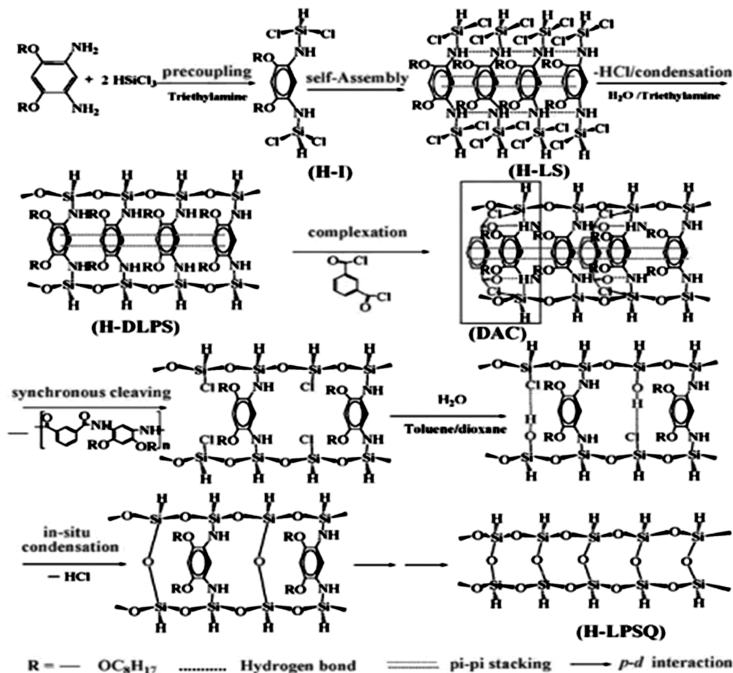


图 2 “同时生长、同时断裂”合成梯形硅氢聚倍半硅氧烷(H-LPSQ)的反应式

Figure 2 The proposed reactions in the synthesis of H-LPSQ by “synchronous cleavage and grown” process

所形成的 H-LPSQ 的结构不仅通过 FT-IR、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、XRD 等表征得到了证实。为了使 H-LPSQ 在溶液状态下便于表征,通过其 H-LPSQ 与环己烯的硅氢加成转化为易溶的环己烷基梯形聚倍半硅氧烷(ladder polycyclohexylsilsesquioxane, Ch-LPSQ),进一步证实了其梯形规整性和 Si-H 基的反应活性。值得注意的是,梯形超结构 H-LS、中间体 H-DLPS 及产物 H-LPSQ 的加成产物 Ch-LPSQ 溶液的 $^{29}\text{Si-NMR}$  化学位移出峰位置在  $-20\text{ppm}$  附近,而固态 H-LPSQ 的化学位移则出现在  $-87.9\text{ppm}$ , 固态 Ch-LPSQ 的出峰位置按常规也应  $\leq -60\text{ppm}$ 。在溶液状态,产物 $^{29}\text{Si-NMR}$  谱图中峰的基线宽度( $\Delta$ )小于  $1\text{ppm}$ ,说明梯形结构近乎完美。

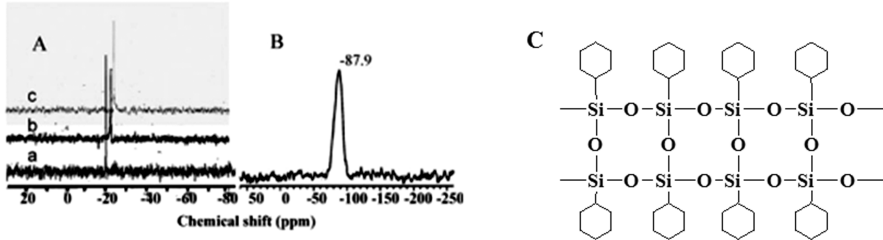


图 3 A. 产物及中间产物溶液中的 $^{29}\text{Si-NMR}$  谱图;

(a) Ladder superstructure (H-LS); (b) H-DLPS; (c) Ch-LPSQ; B. H-LPSQ 固体 CP/MAS  $^{29}\text{Si-NMR}$  谱图;  
C. Ch-LPSQ 的分子结构示意图。

Figure 3 A. spectra of (a) Ladder superstructure (H-LS); (b) H-DLPS; (c) Ch-LPSQ; B. Solid state CP/MAS  $^{29}\text{Si-NMR}$  of H-LPSQ; C. Schematic illustration of the Ch-LPSQ formula.

图 3 所示的方法是一种较为普适的方法,随后,Ren 等以类似的方法合成了规整的梯形聚苯基倍半硅氧烷 (Ph-LPSQ)<sup>[13]</sup>, 并与原位形成的烷氧基取代的聚间苯二甲酰胺 (alkoxy substituted polyisophthalamide, Cn-PA) 复合,电纺制备了复合纳米纤维,其良好的相容性和可纺性可能与复合纤维中存在 N—H/SiOSi 的氢键作用密切相关<sup>[14]</sup>。

## 1.2 侧基模板置换法

2010 年 Chen 等<sup>[15]</sup> 报道了(对-癸基苯胺基)梯形聚倍半硅氧烷(ladder-like poly(*p*-decyl aniline) silsesquioxane, 如图 4 中 PASQ)的合成,其反应式如下图所示,这种方法可以从廉价的原料六氯二硅氧烷(hexachlorodisiloxane)和 4-癸基苯胺(4-decyl aniline)出发,先形成侧基为 Si—N 链接的“对癸基苯胺”( *p*-decyl aniline),增强制备中侧基的模板作用,提高梯形结构的规整性。其侧基含有反应性 Si—N 键,在一定条件下,它比 Si—H 键更稳定,但仍可进一步发生水解、置换、氧化等化学反应。当得到 PASQ 后,利用 Si—N 的反应性,通过置换反应,将  $\text{Me}_3\text{Si—O—}$  引入侧基,可以得到一种新的三甲基硅氧基梯形聚倍半硅氧烷(如图 4B 所示的 LMQ)。这种侧基模板置换法,为侧基(R)模板效应不强的 R-LPSQ 的制备提供了很多可能的途径。

## 2 梯形有机桥基聚硅氧烷(R-OLPS)

有机桥基聚硅氧烷,其桥基与主链的硅原子可以通过 Si—C\Si—N\Si—O 键等多种方式连接,其中 Si—C 键比较稳定,不受一般酸/碱条件的影响, Si—NR、Si—OR 虽反应活性比 Si—Cl 低,但在酸/碱催化下,仍可进一步水解缩合。相对而言,以 Si—C 键链接的有机桥基性能更稳定。在光电材料中,发光基团的聚集态不同,发光性能也会不同。为提高光电材料的成膜性和可加工性,往往需要将小分子光电材料引入大分子链,然而,在大功率光电器件中,由于普通高分子材料的耐热性不足,以及芳香基的无规聚集,会降低发光效率和稳定性。将发光基团作为桥基引入梯形聚硅氧烷,为提高材料的热稳定性和光电性能提供了一种新的途径。

Zhang 等<sup>[16]</sup> 合成了结构规整的 9, 10-二苯基蒽桥基梯形聚硅氧烷(DPAnLP),利用 9,10-二苯基蒽 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.003

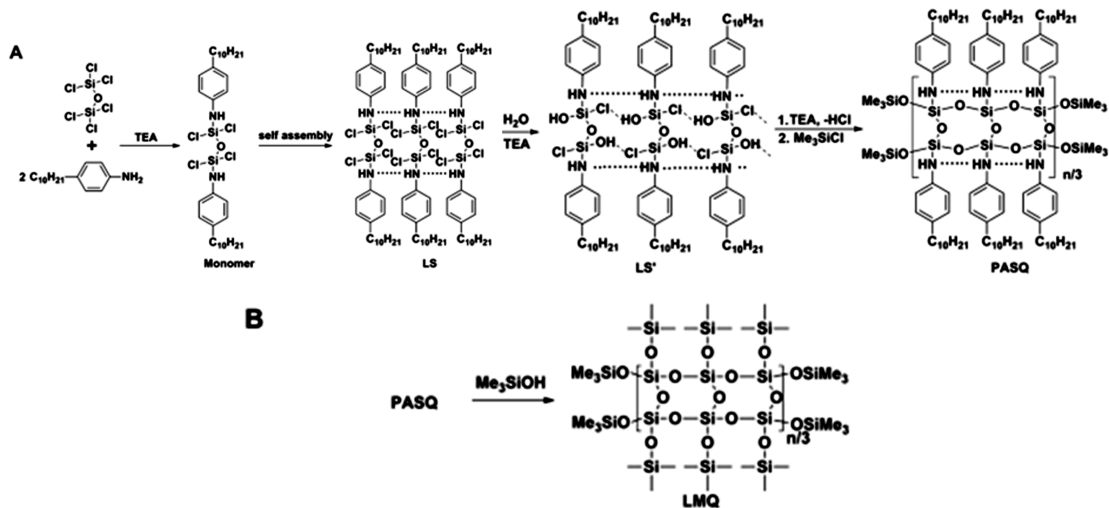


图 4 A. 以六氯二硅氧烷和 4-癸基苯胺合成 PASQ 的反应式; B. 通过  $\text{Me}_3\text{Si-O}$  的置换反应制备 LMQ。

Figure 4 A. The synthetic reaction of PASQ from hexachlorodisiloxane and 4-decylaniline. B. Synthetic reaction of LMQ from PASQ by replacement of the side group *p*-decylaniline by  $\text{Me}_3\text{Si-O}$ .

桥基具有  $\pi$ - $\pi$  堆积作用, 与硅羟基之间的氢键作用相互协同, 从而有利于形成规整的梯形超分子结构及规整的梯形聚合物, 其反应式如图 5 所示。

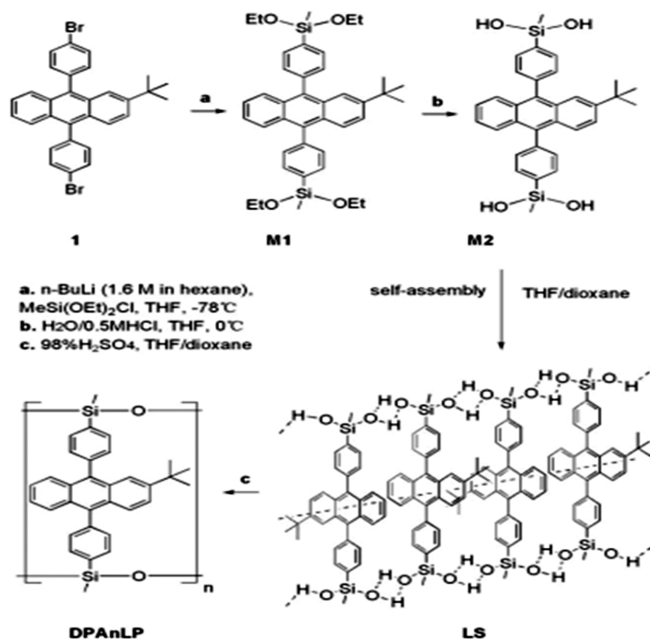


图 5 9, 10-二苯基萘桥基梯形聚硅氧烷(DPAnLP) 的合成反应路线

Figure 5 Synthetic route for DPAnLP

Fu 等<sup>[17]</sup>通过 1,6,7,12-四-叔丁基-苯氧基萘-3,4,9,10-四羧酸二酐(1) (1,6,7,12-Tetra-tert-butylphenoxyperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride)与 3-氨基丙基硅烷首先形成带有苯氧基萘桥基的 M1(如图 5 所示), 类似地, 通过 M1 的水解产物 M2 自组装形成 LS 超结构, 进一步缩合成 PDI-LPS, 目标聚合物 PDI-LPS 的  $^{29}\text{Si}$ -NMR 谱图中, 归属与主链硅( $\text{Si-O}$ )的峰基线宽度( $\Delta$ ) $<1\text{PPM}$ , HR-TEM 观测到的结构与 PDI-LPS 层状结构很好地相对应, 表明其具有很高的梯形规整度。PDI-LPS 呈现良好的溶解性、高的热稳定性、广泛光吸收区域, 适当的 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.003

最低未占轨道)能级等物理特性。

由 XRD、<sup>29</sup>Si-NMR 等证实了中间体及产物的高规整梯形结构。由于将发光基团固定在梯撑上,其在溶液中和固态的聚集都被有效地防止,聚合物显示了高的荧光量子效率和发光稳定性。独特的梯形聚硅氧烷主链赋予材料优良的热稳定性、成膜性等。电化学测试显示产物具有较高的空穴注入能力。这一研究为克服生色团的聚集现象提供了一种新途径,在制备综合性能优良的光电材料方面有着潜在应用价值。

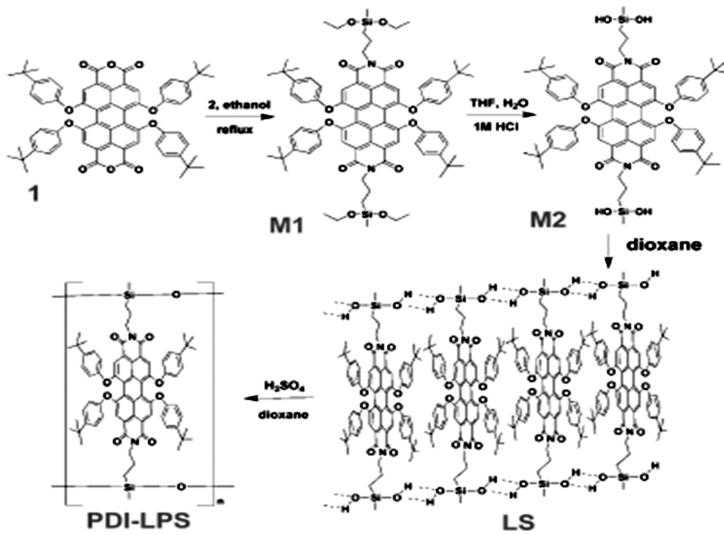


图 6 PDI-LPS 的合成反应式

Figure 6 The synthetic route to PDI-LPS

### 3 桥基为硅氧烷基的梯形聚硅氧烷(R-SLPS)

值得注意的是,上述带有一般常用的有机侧基(如 R=甲基,苯基,乙烯基等)的 R-LPSQ 和 R-OLPS 在室温下多为固体,而且其玻璃化温度多在 100℃ 以上,这给应用带来许多限制。最近,作者合成了硅氧烷桥基梯形聚硅氧烷 R-SLPS,这是一类新型高硅氧烷含量的梯形高分子<sup>[18]</sup>,由于其硅氧烷桥基引进了两个既耐高温和耐辐射,又具有高柔性 Si—O—Si 键,可以根据侧基类型和分子量的不同,在室温下可为液体或固体,它可以像普通单链聚硅氧烷一样呈现出硅油、硅橡胶和硅树脂等不同状态,它们有望在耐温性、耐辐射性和力学性能等方面都较之普通单链聚硅氧烷和 R-LPSQ 以及 R-OLPS 有质的飞跃,因此值得进一步深入探索这类新型 R-SLPS,使之成为高技术领域所需的新材料。

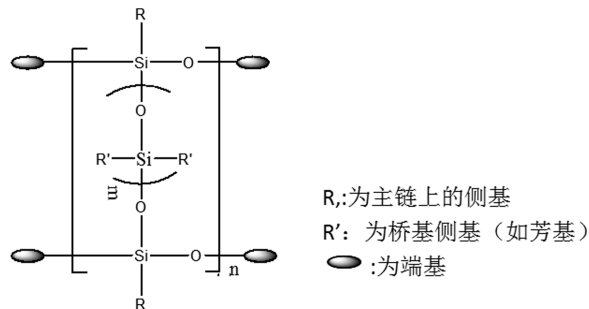


图 7 R-SLPS 的分子结构示意图

Figure 7 The schematic molecular structure of R-SLPS

R-SLPS 的合成与 R-LPSQ 和 R-OLPS 类似,一般包括以下四步:

(1) 硅氧烷桥基梯形单体(Radical-sided ladder monomer, 简称 R-LM)制备:

(2) R-LM 形成梯形超结构(Radical-sided ladder superstructure, 简称 R-LS);

(3) R-LS 通过受控聚合制备活性基 Si-X'(X'=Si-OH 或 Si-OMe 等)封端的硅氧烷桥基的梯形聚硅氧烷 R-SLPS;

(4) 合成目标封端基 Si-X(X=Me<sub>3</sub>SiO-, Me<sub>2</sub>ViSiO-或 Me<sub>2</sub>HSiO-)封端 R-SLPS。

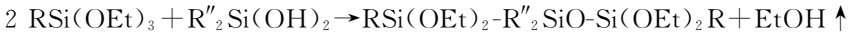
梯形单体 R-LM 制备是关键的第一步,可以采用两类反应:

(1) 脱-氯化氢缩合:



反应条件是在低温下,采用三乙胺等为催化剂和氯化氢吸收剂进行。此法对于活性高的单体(如 RSiCl<sub>3</sub>)适合,缺点是由于反应释放腐蚀性氯化氢,污染环境。

(2) 脱-醇缩合:



反应条件参考并改进芬兰专利<sup>[19]</sup>,在低温下采用不同类型催化剂进行。

得到所需的硅氧烷桥基梯形单体 R-LM 后,采用适当的极性溶剂,通过侧基或桥基 R''<sub>2</sub>SiO-的相互作用(比如 Ph<sub>2</sub>SiO-等的 π-π 堆积作用)和主链 Si-OH 的氢键协同作用下,形成梯形超结构 R-LS。R-LS 通过再受控缩合,得到以 Si-X'(X'=SiOH 或 Si-OMe 等)活性基封端的 R-SLPS。最后,采用适当封端剂封端,得到 Si-X(X=Me<sub>3</sub>SiO-, Me<sub>2</sub>ViSiO-或 Me<sub>2</sub>HSiO-)目标基封端 R-SLPS。根据分子量和侧基种类不同,目标基封端 R-SLPS 可为液体或固体。

## 4 主链为多重链的梯形聚硅氧烷

### 4.1 主链为三重链的梯形聚硅氧烷 (R-TLPS)

Ren 等<sup>[20]</sup>在 2010 年报道了采用“超分子构筑调控逐步偶联和聚合”高分子量的 R-TLPS,高分辨率的透射电子显微镜观察到具有规整的宽度为 1.4nm 的链结构,与 X 射线衍射数据所得到的数据相吻合,<sup>29</sup>Si-NMR 谱图中峰的半峰宽,0.5~2.5ppm,说明产物具有高的规整性。通过 Mark-Houwink-Sakurada 公式计算得到特性粘度 [η] 对分子量(M<sub>w</sub>)的依赖性指数系数为 R=1.19,这表明 TCLP 有一个半刚性的梯形结构;动态机械分析试验还表明 TCLP 具有高储能模量和高热稳定性,当温度高于 250℃ 后至 350℃,其模量稳定在 2320MPa。

其合成反应如图 8 所示。通过<sup>29</sup>Si-NMR、XRD、VPO 对反应中间产物的表征,证实聚合过程中 LS, DCLP 和 TCLP 三个梯形中间体的存在。

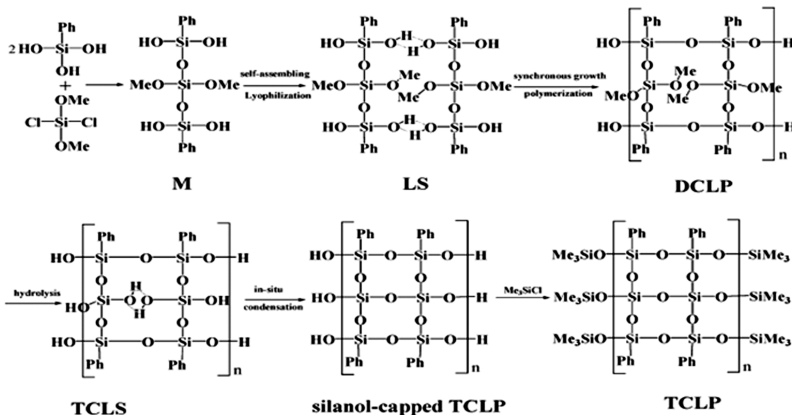


图 8 TCLP 的合成反应路线

Figure 8 The synthetic route of TCLP

### 4.2 主链为四重链的梯形聚硅氧烷 (R-QLPS)

Chen 等<sup>[21]</sup>延伸了如图 1 所示的“同步断裂-原位缩合”的方法,制备得到可溶性良好的四重链梯聚 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.003

苯基硅氧烷(Ph-QLPS),反应过程如图 9 所示。其中,单体分子首先在非共价协同作用下自组装形成规整的多层梯形超分子结构,间苯二胺桥接作为模板调控单体受限聚合,得到双链梯形聚合物(DCLP);含有反应性官能团的双链梯形聚合物进一步缩合得到四链聚合物;最后,使用间苯二酰氯为断撑剂,将四链聚合物中的间苯二胺桥基同步转化为硅氧桥基,从而得到规整性较高的目标四链聚硅氧烷。

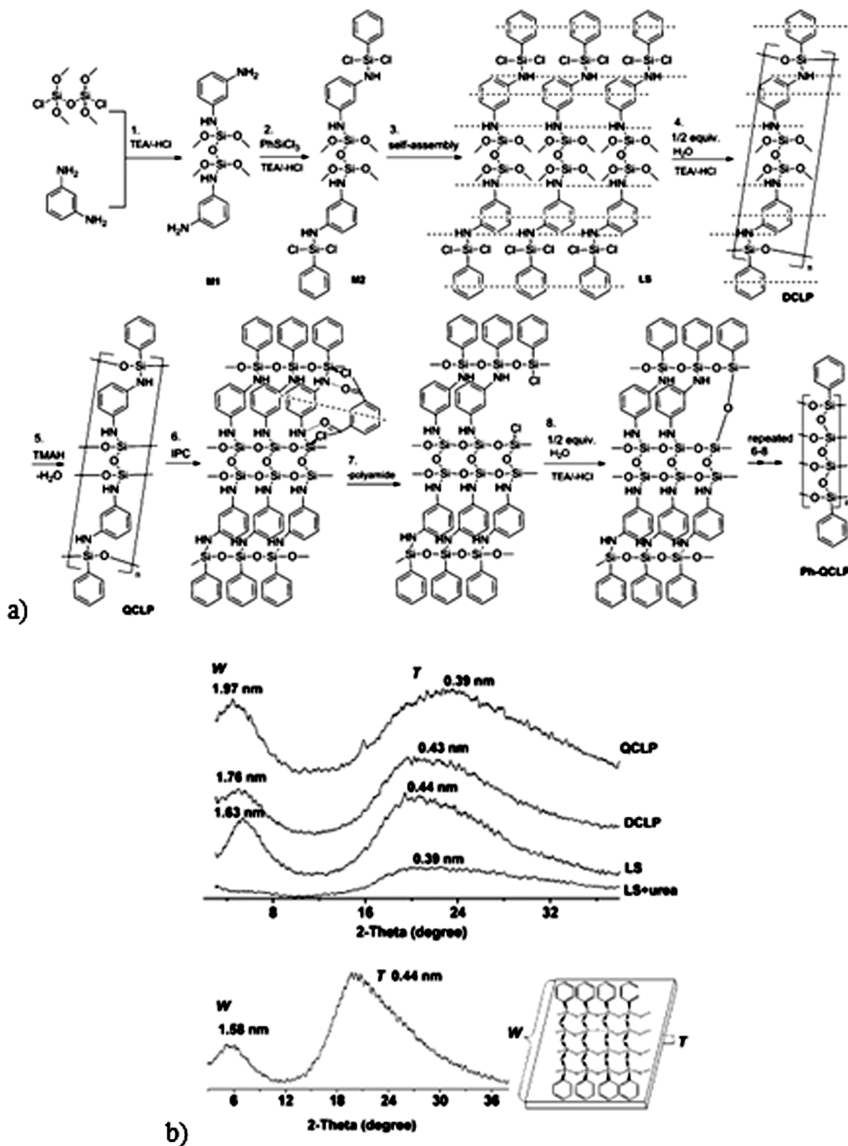


图 9 (a) Ph-OCLP 的合成路线;(b) 反应过程中相应的中间体 LS (M2 的自组装结构), LS+urea, DCLP, QCLP 和最终产物 Ph-QCLP 的 XRD 谱图

Figure 9 (a) The synthetic route of Ph-OCLP; (b) XRD profiles of LS (namely the assembly of M2), LS+urea, DCLP, QCLP and Ph-QCLP

其中,一系列中间体及产物的结构规整性都利用 XRD,<sup>29</sup> Si-NMR 等测试表征。图 9 表明反应过程中的中间产物及最终产物,XRD 出现两个峰(LS+urea 除外),低角度处的峰表征分子链间距离,与分子模拟得到的数值基本吻合。与一般三维无规网状高分子不同,规整的四链高分子可能具有规则的二维网状结构,其热分解温度高达 609℃,T<sub>g</sub>为 215℃。

## 5 总结及展望

本文综述了近五年来梯形聚硅氧烷(R-LPS)制备和性能方面的研究进展,随着人们对基于反应分子或基团间弱相互作用的超分子模板在精确调控合成高分子结构认识的不断深入,通过多种方法和途径制备了不同类型侧基和桥基的梯形聚硅氧烷,特别是得到高规整性的具有反应活性基团的 R-LPS,例如, H-LPSQ、R-N-LPSQ,以及多重链梯形聚硅氧烷。其中,“同时断裂-原位缩合”法、侧基置换法不仅可以制备得到高规整性的侧基为苯基、三甲基硅氧烷的梯形聚硅氧烷,还为制备侧基和桥基为具有反应活性的 R-LPS 提供了新的途径。R-LPS 的超分子模板合成为高分子化学与物理、纳米化学、纳米物理等提供新的研究对象,丰富了其研究内容,具有重要的理论价值。同时,由于 R-LPS 具有特殊的二维“网状”结构,其可以同时具备极高的耐热性、耐辐射、优良的力学性能、可溶性和可加工性等;尤其像硅氧烷桥基梯形聚硅氧烷 R-SLPS,可存在液体或固体状态,更开拓了广泛的应用前景。这些梯形聚硅氧烷(R-LPS)通过共混或共聚方式可以有效改善通用有机高分子和单链聚硅氧烷材料的耐热性、耐辐射及力学性能。并且,这些梯形聚硅氧烷(R-LPS)本身作为高分子骨架,引入适当的光电基团,可以有效地防止其无规聚集,表现出特殊的光电性能,在高效光电材料方面展示了潜在应用价值。

## 参考文献:

- [1] Bailey W J. Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Kroschwitz J I, Ed. New York, John Wiley & Sons, 1990: 516.
- [2] Zhou Q, Yan S, Han C C, Xie P, Zhang R. *Adv Mater*, 2008, 20 (15): 2970.
- [3] Brown F Jr, Vogt L H Jr, Katchman A, Eustance J W, Kiser K M, Krantz K W. *J Am Chem Soc*, 1960, 82 (23):6194.
- [4] Andrianov K A, Emel'yanov V N, Troenko V I. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1969, 185:327.
- [5] Baney R H, Cao X, Chapter "polysilsesquioxane" in *Silicon-containing Polymer*, Ed. Jones R G, Ando W, Chojnowski J. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2000:157~184.
- [6] Cordes D B, Lickiss P D, Rataboul F, *Chem Rev*, 2010, 110 (4): 2081.
- [7] Frey C L, Klosowski J M. *J Am Chem Soc*, 1971, 93(18), 4599; Kovar J. *Chem Commun*, 1975, 40(9): 2616.
- [8] Zhang X, Xie P, Shen Z, Jiang J, Zhu C, Li H, Zhang T, Han C C, Wan L, Yan S, Zhang R. *Angewandte Chem int Ed*, 2006, 45 (19): 3112.
- [9] Fang Z, Qin A, YU T. *Chin J Polym Sci*, 1987, 5 (4): 340; Fang Z, Li D, Qin A, Yu T. *Chin J Polym Sci*, 1987, 5 (4): 332.
- [10] Zhang X, Chen S, Shi L. *Chin J Polym Sci*, 1987, 5(2), 162; Huang C, Xu G, Zhang X, Shi L. *Chinese J Polym Sci*, 1987, 5(4): 347.
- [11] 谢萍,张榕本,曹新宇,超分子构筑调控高分子合成导论,北京,化学工业出版社,2009: 218.
- [12] Ren Z, Cao X, Xie P, Zhang R, Yan S, Ma Y. *Chem Comm*, 2009 (27): 4079.
- [13] Ren Z, Xie P, Jiang S, Yan S, Zhang R. *Polym Chem*, 2010,1(7): 1095.
- [14] Ren Z, Zhang R, Wang F, Yan S. *Polym Chem*, 2011, 2(3), 608.
- [15] Chen Z, Ren Z, Zhang J, Fu W, Zhang R. *React & Func Polym*, 2012, 72(8):503.
- [16] Zhang J, Chen Z, Fu W, Xie P, Yan S, Zhang R. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2010, 48(11), 2491.
- [17] Fu W, He C, Jiang S, Chen Z, Zhang J, Li Z, Yan S, Zhang R, *Macromolecules*, 2011, 44(2): 203.
- [18] 曹新宇,张榕本,谢萍,方世壁,马永梅. 中国, CN201310081054.0, 2013年3月14日.
- [19] Silecs OySilecs Oy, PCT/FI2012/050601, 2012年6月14日,公开号 WO 2012172176 A2 公开日 2012年12月20日, Country of ref document: EP.
- [20] Ren Z, Xie P, Jiang S, Yan S, Zhang R. *Macromolecules*, 2010, 43(5):2130.
- [21] Chen Z, Li Z, Guo H, Zhang J, Ren Z, Yan S, Xie P, Zhang R. *Chem Mater*, 2012, 24(10), 1968.

## Research Progress of the Ladder Polysiloxanes (R-LPS)

CAO Xin-yu\* , ZHANG Rong-ben, XIE Ping, FANG Shi-bi, MA Yong-mei\*

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

**Abstract:** Due to the unique double-or multiple-chain structure, Ladder-like polysiloxanes (R-LPSs) have shown much higher resistance to heat, oxidation and radiation than the corresponding single-chain polysiloxanes. Since the first report in 1960s by Brown, R-LPS has attracted a lot of attention worldwide, and great efforts have been made in synthesis novel R-LPS and enhance the regularity of the ladder structures since then. With the deepening understanding of the no chemical bonded inter-molecular interaction, the synthesis mechanism of R-LPS has also been further developed. It involves broad theoretical and experimental research in polymer frontiers, such as supramolecular assistant synthesis method, ladder macromolecular formation mechanism, nanostructure and material properties characterization, etc. This paper first gives an overall introduction of R-LPSs, and then reviews the most recent progress in this field. Especially, this paper reviews the publications on the synthesis of R-LPS based on the “super-molecular coupling and the gradually build-up polymerization”. The R-LPSs in this review are generally classified based on structure of the main chain as three categories: Radical-sided double-chain-bonded ladder polysiloxane (R-DLPS), Radical-sided triple-chain-bonded organo-bridged ladder polysiloxane (R-TLPS) and Radical-sided quadruple-chain-bonded ladder polysiloxane (R-QLPS). Synthesis and characterization of R-LPSs with different side groups are demonstrated. The cited papers are mostly published in the nearest five years.

**Key words:** Ladder-like polysiloxane; Supramolecular templated synthesis; Gradual coupling polymerization