

摘要

超支化聚合物和树枝状聚合物由于具有独特的分子结构和性能,从而具备了传统线型聚合物所没有的低粘度、高流变性和溶解性等特点。同树枝状聚合物相比,超支化聚合物在合成方法上具有明显的优势,可以通过“一步法”合成,而且其产物在分子结构和物理化学性质方面又与树枝状聚合物相似,因此成为了近年来研究的热点。有机硅氧烷聚合物是由重复的 Si-O 键组成的,硅氧键是柔性链,键能大,由它组成的聚合物兼具了耐热耐寒性,同时使聚合物具有良好的热稳定性和化学稳定性,分子表面反应性的基团,又使其很容易构筑超支化结构的聚合物,并作为“载体”来对聚合物进行功能化改性。本文在总结大量文献的基础上,通过研究合成超支化聚硅氧烷的方法,用水解法制备了超支化聚硅氧基硅烷,同时研究了催化剂直接反应生成超支化大单体的方法,并和传统水解法进行对比,并对制备的超支化聚硅氧基硅烷进行功能化改性,对其紫外光固化行为进行了研究,具体包括以下三个部分。

1. 通过格氏试剂制备了两种功能性(含硅乙烯键和烯丙基)的单氯硅烷:甲基乙基乙烯基氯硅烷和二甲基烯丙基氯硅烷,在 4, 4-DMAP 和三乙胺的催化作用下通过单氯硅烷和二氯硅烷共水解反应制备了两种 AB₂ 型的单体:甲基双(甲基乙基乙烯基硅氧基)氢硅烷(SiMV)和甲基双(二甲基烯丙基硅氧基)氢硅烷(SiMB)。在氯铂酸催化下,单体 SiMV 和 SiMB 发生硅氢加成聚合反应一步法合成了端基为硅乙烯基和烯丙基的超支化聚硅氧烷基硅烷聚合物 HPSiMV 和 HPSiMB。采用 FTIR、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、SEC-MALLS 和元素分析等对制备的单体和聚合物的结构进行了表征。结果表明,在由单体合成超支化聚合物过程中存在环化作用,利用小分子溶解性的差异,可将其沉淀出来。对提纯后的产物表征发现硅氢加成反应存在 α 和 β 两种方式。利用 FTIR 研究了在不同固化氛围(氮气和空气)下超支化聚合物的紫外光固化行为。结果表明,对于超支化聚合物 HPSiMV,不同氛围对其双键转化率影响较小,而对于超支化聚合物 HPSiMB,在氮气和空气中双键转化率有明显区别。采用 TGA 对超支化聚合物的热稳性进行了测试,由于在 HPSiMV 和 HPSiMB 的制备过程中引入了 Si-CH₂-CH₃,其热稳定性明显降低。

2. 通过 3 种 AB₃ 型单体(M-1, M-2, M-3)在氯铂酸催化作用下反应制备了 3 种超支化聚硅氧基硅烷(P-1, P-2, P-3)。详细介绍了在无水三氯化铁的催化作用下 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(γ -MPS)或乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)和

氯硅烷反应的过程及其机理。有别于氯硅烷的共水解法制备超支化聚硅氧烷的是，这种方法大大简化了合成含 Si-O-Si 的超支化聚硅氧烷的过程。通过 FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$, SEC/MALLS 和元素分析来表征了聚合物的分子结构，测试结果表明，烷氧基硅烷可以容易地在无水氯化铁催化下和氯硅烷发生反应并产生硅氧硅键。对比两种烷氧基硅烷和氯硅烷的反应情况发现，由于位阻效应的影响，相对于 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷而言，乙烯基三甲氧基硅烷更容易和氯硅烷发生反应。

3. 通过端基含硅氢键的超支化聚合物 **Hp** 和乙烯基三烯丙基硅烷 (VTAS) 在铂炭催化剂作用下反应制备了可紫外光固化的超支化聚硅氧基硅烷 **Hp-vi**。利用 FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$ 和 SEC/MALLS 表征来确定聚合物的分子结构。通过 UV-DSC 研究了在不同温度、光强和氛围中聚合物的紫外光固化行为，给出了在这些条件下热流和转化率对时间的关系曲线。借助数学软件 Matlab7.1 将实验数据和动力学方程进行拟合，求得了动力学参数。

关键词：超支化聚合物，硅氧基硅烷，金属卤化物催化，紫外光固化，动力学

Abstract

For their unique molecular structure and performance, hyperbranched polymers and dendrimers were regarded as having low viscosity, better rheology and dissolvability. Compared with dendrimers, hyperbranched polymers were superior in synthesis strategy, which can be obtained in one-pot polymerization process, and the properties of products were basically similar to that of dendrimers. Organic siloxane consists of repeating flexible Si-O bond, which results in both heating and cryogenic resistance in company with excellent thermal and chemical stability. The peripheral reactive groups in outside of polymers made it easy to construct highly branched polymers, and act as a "matrix" if further functionalization was needed on polymers. This thesis was mainly involved in research of synthetic strategy of hyperbranched polysiloxysilanes, where both hydrolytic way and anhydrous methods were employed to prepare hyperbranched polysiloxysilanes, and a comparison study was also carried out between them. The prepared hyperbranched polysiloxysilane was further functionalized, and its UV-curing behavior was studied. The following three parts were mainly involved.

(1) Two functional chlorosilanes, chloromethylethylvinylhydrosilane and chlorodimethylallylsilane were prepared via Grignard reagents. AB₂-type monomers, methylbis(methylethylvinylsiloxy)silane (SiMV), and methylbis(dimethylallylsiloxy)silane (SiMB) were synthesized via the hydrolyzation of chlorosilane and dichlorosilane catalyzed by (dimethylamino)pyridine (4,4'-DMAP) and triethylamine. Free radical initiated UV-curable hyperbranched poly(siloxysilane)s HPSiMV and HPSiMB carrying double bond (-CH=CH₂) and allyl group were obtained by polyhydrosilation reaction of SiMV and SiMB. The structure of AB₂-type monomers and hyperbranched poly(siloxysilane)s were characterized by FTIR, ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR, SEC-MALLS and elemental analysis. The result indicated that cycloaddition reaction existed in the one-step polymerization. The purification of hyperbranched can be fulfilled by extraction. The conversion of double bond, which was affected by different atmospheres and accelerants, was studied via FTIR. The results indicated that different atmospheres can cause little change to the conversion of HPSiMV, in contrast, marked acceleration in HPSiMB with allyl terminal groups was observed when it was catalyzed by

triethylamine or at N₂ atmosphere. Thermostability of cured polymers was investigated via TGA, the result revealed that thermostability of HPSiMV and HPSiMB was greatly decreased due to the existence of Si-CH₂-CH₃ groups.

(2) Three hyperbranched poly(siloxysilanes) were prepared from AB₃-type monomers at the presence of Karstedt catalyst. The detailed synthesis procedures of AB₃-type monomers by reaction between γ -methylacryloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS) or vinyltrimethoxysilane(VTMS) with chlorosilane using anhydrous ferric chloride as the catalyst were explored. This new approach can simplify the synthetic routes for hyperbranched polysiloxanes. FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR, elemental analysis and SEC/MALLS were employed to identify the structure of the polymers. The analyses revealed that the reaction between alkoxy silane and chlorosilane could be promptly catalyzed by anhydrous ferric chloride. The reaction of VTMS with chlorosilane could be carried out more easily than that of γ -MPS with chlorosilane due to its steric hindrance effect.

(3) UV-curable hyperbranched poly(siloxysilane) was synthesized via organosilicon polymer bearing silicon hydride end groups and vinyltriallylsilane at the presence of Pt/C catalyst. FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR and SEC/MALLS were employed to identify the structure of the polymer. UV curing experiments were conducted at different temperature, light intensity and atmosphere through UV-DSC. The relations of heating flow and conversion versus time at different temperature, light intensity and atmosphere were studied. Further analyses of the results revealed that the acceleration of light intensity to curing reaction may be of selective to temperature, and the termination of polymerization by oxygen was not remarkable at room and lower temperatures. The kinetic parameters were obtained by curvefitting of the experimental data with experiential formula (which was operated in software Matlab7.1). Compared with the experimental curves, the theoretic model showed well accordance to the experiment. The active energy E_a for curing and frequency gene A were obtained by plot of lnk versus -1/RT.

Key words: hyperbranched polymer, siloxysilane, metallic haloid catalyst, UV curing, kinetics

西北工业大学 学位论文知识产权声明书

本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于西北工业大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时本人保证，毕业后结合学位论文研究课题再撰写的文章一律注明作者单位为西北工业大学。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：王欣
2007年3月12日

指导教师签名：张明
2007年3月11日

西北工业大学 学位论文原创性声明

秉承学校严谨的学风和优良的科学道德，本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容和致谢的地方外，本论文不包含任何其他个人或集体已经公开发表或撰写过的研究成果，不包含本人或他人已申请学位或其它用途使用过的成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

本人学位论文与资料若有不实，愿意承担一切相关的法律责任。

学位论文作者签名：王欣
2007年3月12日

第一章 研究背景及文献综述

1.1 引言

自1978年, F. Vogtle^[1]等人首次成功合成了树枝状聚合物, 到八十年代中期 Kim^[2]第一次成功合成超支化聚合物并申请专利, 高度支化聚合物(highly branched macromolecules)以其新奇的分子结构、独特的性能和潜在的应用前景受到科学界和工业界的普遍关注^[3], 有关高度支化聚合物的研究一直是近十年来高分子化学领域中的热门话题之一。

超支化聚合物(hyperbranched polymer)和树枝状聚合物(dendrimer)同属于树形聚合物一大类。从分子结构上看, 二者具有明显区别^[4], 树枝状大分子具有三个主要的特征: 1) 分子结构中没有线性单元, 即支化度(Degree of branching, DB)等于1; 2) 单分散性, 即分子量分布的多分散指数为1; 3) 三维球状立体构造。与树枝状聚合物相比, 超支化聚合物具有的主要特征是: 1) 单体单元随机支化, DB小于1, 对于AB₂型单体, 当两个B官能团等活性时, 理论求出的最大DB为0.5^[5]; 2) 多分散型, 一般分子量分布较宽^[6], 3) 三维椭球状立体构造^[7]。尽管树枝状聚合物和超支化聚合物在结构上存在这些差别, 但是二者在诸多的化学和物理性质上十分相似, 例如与线型分子相比都有着较低的熔体和溶液粘度; 良好的流变性能; 分子外围都有大量的官能团; 在有机溶剂中有很大的溶解性; 玻璃化转变温度不受分子结构的影响等。从合成方法上来看, 树枝状聚合物可以通过“发散法”和“收敛法”来合成, 合成过程需要多步连续保护、脱保护步骤, 每步合成后均需要经过严格的分离提纯操作; 而超支化聚合物的合成相对简单得多, 通常情况下只需要“一锅法”即可反应得到产物, 省去了繁琐的分离纯化^[8], 因此, 超支化聚合物比树枝状聚合物更有广泛的工业应用前景, 更具发展潜力。近年来, 随着材料科学的迅猛发展, 新材料已成为当今高新技术的三大支柱之一; 有机硅高分子材料由于其具有优良的耐高低温、防潮、绝缘、耐老化及生理惰性等优良性能已成为新型高分子材料的后起之秀, 已在宇航、航空、电子电器、轻工、机械、化工、医学等领域得到了广泛的应用^[9], 成为材料研究领域中的一支生力军。本章将结合课题研究, 主要概述在紫外光固化的超支化有机硅聚合物方面的研究情况。

1.2 超支化聚合物概述

1.2.1 超支化的概念

在 高分子材料的应用中，大多采用线形聚合物作为主要材料。但是线形聚合物在 高分子质量时所具有的高粘度，使其无法应用在一些要求低粘度和材料性能 优异的领域，超支化高分子应运而生。超支化高分子（Hyperbranched polymer）因 其分子结构而得名，它是一种经一步法合成得到的高度支化的聚合物，由 AB_x 型 支臂原料和核组分(可以不加)反应而成，其中 A 和 B 是具有反应活性的官能团。 最终形成具有众多端基（B）的聚合物。超支化聚合物与线形聚合物比较具有显著 的优异性能，如极低的粘度、与其它聚合物良好的相容性、大量的末端基等，已 成为学术界的研究热点之一^[10]。

早在 1952 年，Flory 就第一次提出超支化高分子的概念^[11]，并指出只要单体 是 $AB_x(x \geq 2)$ 型的，A、B 均为有反应活性的官能团，就能制备出超支化结构的聚 合物。在这种结构中，链增长发生在两种不同的官能团之间，而无需另加保护步骤。 同时他还就其性质作了一些推测。但是，直到 20 世纪 80 年代初，杜邦公司的高 分子研究小组成功地实现了室温下活性丙烯酸单体聚合，包括超支化高分子在内 的结构高分子才引起了人们的极大兴趣。迄今为止，超支化高分子的研究已经历 了十多年的历程^[8]。

早期的工作集中在树枝状大分子(Dendrimer)的合成，树枝状大分子由多官能 团的核和 AB_x 单体聚合而成，每一层称为一代反应。理论上，树枝状大分子是应 具有严格的几何对称性，且最后形成的是一种完美的球形结构。在制备的每一步 反应中，树枝状大分子均需要特别的保护措施^[10]。每步反应之间对其纯度要求也 非常高，这不但使其反应工艺十分繁琐，复杂，且增加了其制造成本，实验室对 其进行小规模的合成用于科学研究还可以，但对其进一步的大规模生产并产业化 不现实。

1.2.2 超支化大分子的结构特点及性质

图 1-1 为超支化高分子、树枝状聚合物和传统的线型高分子的分子结构模型^[8]。 由图 1-1 可见，超支化高分子主要是分子中只含一个未反应的 A 基团，而含多个 未反应的 B 基团，具有三维的结构，其分子形状近似球形，且分子周边具有大量 的活性端基。超支化高分子与树枝形聚合物一样，单个分子的形状是球形的。但

是，由于树枝形聚合物的分子具有完美的分枝结构，整个分子中无缺陷，因此，

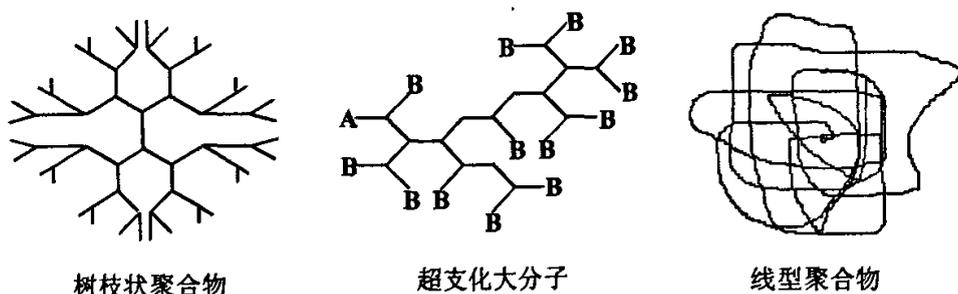


图 1-1 树枝状大分子、超支化聚合物与线型聚合物分子结构示意图

树枝形聚合物的分子是圆球形，而超支化高分子的分子中有缺陷，整个分子呈不完全对称，所以，超支化高分子的单分子形状是椭球形。与树枝状高分子分子相比，超支化高分子的分支是不完全的^[8]。超支化大分子具有树枝状大分子和线形大分子的一些特点，支化程度较树枝状大分子低，也没有树枝状大分子那样严格的几何外形。从合成与工业化应用角度而言，超支化大分子合成工艺简单，无需特别保护，具有更好的应用前景。

对于超支化聚合物，由于其与线形聚合物之间的明显不同，故对其结构提出一个支化程度的描述。Fréchet 等人提出了支化度(DB)的概念：所谓超支化聚合物的支化度是指完全支化单元和末端单元所占的摩尔分数，它标志着体系中 AB_x 型单体通过“一步法”或“准一步法”聚合而成的超支化聚合物的结构和由多步合成的完善的树枝状分子的接近程度，是表征超支化聚合物形状结构的关键参数。图 1-2

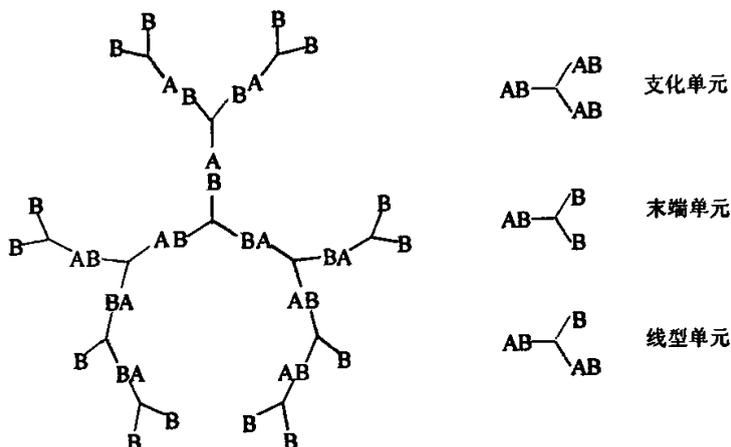


图 1-2 超支化聚合物分子结构式中 3 种重复单元

显示了超支化聚合物含有的 3 种不同类型的重复单元：末端单元、支化单元、线型单元。

式(1-1)表示 DB 与三种单元之间的数学关系。

$$DB = (\sum \text{支化单元} + \sum \text{末端单元}) / \text{全部单元数} \quad \text{式(1-1)}$$

超支化聚合物 DB 为 0~1。对于相同化学组成的超支化聚合物 DB 较大者具有较高的溶解性和低的熔融粘度^[10]。

超支化结构的表征一直是超支化聚合物研究的一个很大的不足。超支化结构的表征非常困难，以往所用的表征技术，其标准物为线形分子，而超支化聚合物与线形聚合物的流变特性大不相同，所以超支化聚合物的 GPC 表征，只能定性不能定量。对于超支化分子结构的链构象，人们已经进行了一定的理论研究。Lescanec 建立了一种数学模型，利用计算机模拟演算发现允许链末端向内折叠，并在靠近分子中心的位置上产生最大的密度层，讨论了回转半径与分子质量的关系^[10]。超支化大分子的结构还可用 NMR 和 MS 来表征。

超支化高分子因其分子众多的短支链、分子间无缠绕，导致了它具有许多特殊性能。主要表现为：

(1) 高流动性和溶解性

一些分子式相同的超支化高分子与线型高分子之间的性能差异较大。例如，聚苯是已知高分子中最难加工的高聚物之一，而超支化结构的聚苯却表现出惊人优异的流动性能。研究还发现，相对于脂肪族超支化高分子而言，含有苯环等刚性结构的单体单元因能提供更多开放的、易接近的孔穴而且更易分散，其溶解性能相对较好。

(2) 低粘度

超支化高分子及树枝状大分子最突出的特点是它们表现了惊人的低粘度。同线性聚苯相比，超支化结构的聚苯却表现出优异的流动性能。这种特殊的低粘度性能是由超支化高分子的结构特点所决定的。流体的粘度来源于分子间的内摩擦。超支化高分子的分子尺寸小，大量的短支链的存在，以及分子链本身及分子之间无缠绕使得分子间相互作用力小，因而粘度较低。

(3) 活跃的反应特性

超支化聚合物由于其终端官能度非常大，故其终端如有反应活性基团，则反应活性非常高。

与树枝形聚合物不同，超支化高分子具有一些传统高分子化合物的性质，如分子量分散性和异构性。现在，一些新的术语已经被用来强调超支化高分子这类

物质结构的独特性。超支化聚合物以其独特的优势正引起人们的广泛关注^[12]。

1.2.3 超支化聚合物的制备方法

虽然超支化高分子具有其独特的性质，但是超支化高分子在许多方面也表现出与传统的线型高分子相似的特点，如其制备方法就是已知高分子制备方法的延伸。超支化高分子通常是由具有 AB_x 型的单体聚合而成。当 $x \geq 2$ ，且 A 基团只能与另一分子上的 B 基团反应时，这种单体将聚合成高度支化的聚合物。而当同一个分子上的 A 与 B 基团之间可相互反应时，则导致因成环而中断聚合反应。反应得到带有一个未反应的 A 端基基团和 $(x-1)n+1$ 个未反应的 B 端基基团的高度支化的高分子物质，其中 n 是聚合度。类似地， A_2 和 B_3 或其它的多官能度的单体也能得到超支化高分子，条件是聚合必需控制在凝胶点以下。

理论上，任何已知的聚合方法如缩聚、加聚、开环等都用来聚合 AB_x 型的单体。一般而言，溶液聚合是使用最广泛的聚合方法之一，但是，现在也有关于本体聚合及固体聚合的报道。此外，人们对于用 AB_x 单体及用 AB 与 B_3 单体共聚来制备超支化高分子也很感兴趣，而且有人认为 B_3 单体的引入能更好地控制超支化聚合物的分子几何结构。

(1) 缩聚

通常，超支化聚合物的合成方法可分为无控制增长“一步法”和逐步控制增长“准一步法”。

I. 一步法

“一步法”是指由 AB_x 型单体不加控制一步反应。它是合成超支化聚合物最常用的也是研究得较成熟的方法。其优点是合成方法简单，一般无需逐步分离提纯，且聚合物仍可保持树形大分子的许多结构特征和性质；其缺点是常得到多分散性的聚合物，分子量无法控制，且易于水解，使聚合物的使用受到限制。目前已用该方法合成出一系列超支化大分子，如聚醚酮类，聚醚类，聚氨酯类，聚酰胺类，聚碳酸酯，聚酯类，聚硅烷类等等。

II. 准一步法

“准一步法”是指添加 B_y 型分子作为中心“核”。该方法的优点是： B_y 官能团的引入不仅能控制最终产物的分散性，而且能控制最终产物的分子量。

(2) 加聚

用加聚反应制备超支化高分子时，原料单体分子中应该同时包含一个引发基和一个增长基。与缩聚聚合机理不同，在加聚反应中是在已存在的引发基团上通

过乙烯基加成反应而逐步反应生成超支化高分子的。带有一个悬挂基团且含有乙烯基团的单体可用于加成聚合制备超支化高分子，其中，悬挂基团必须在外界刺激下能转变为引发基团。

(3)固相聚合

随着对超支化大分子研究的不断深入，人们也在寻求超支化大分子新的合成方法。特别是具有确定分子量、低分子量分布等特点的一步 AB_2 聚合反应更是研究的焦点。J.S.Moore 等人在研究用收敛法固相合成精确结构的苯乙炔树突时发现，用这种方法难以制备高代数的苯乙炔树形分子。受这一现象的启发，他们认为树形分子连接固体支撑物时会受到有限空间的限制，这可以作为在超支化大分子聚合中控制分子量的一种方法。为此，Moore 等人研究了 3, 5-二碘代苯乙炔的固相聚合反应。研究表明，由于受加到固体表面的相对单体量和固体支撑物性质的影响，固相聚合的超支化大分子的相对分子质量范围可控制在 5,000~25,000。他们认为，固相聚合之所以具有低的分子量分布和分子量极限，是由于聚合物在支撑物表面生长时有一个自平衡过程，即固相聚合遵循反馈机理。固相聚合时，由于聚合物的生长受到固体支撑物的限制以及相邻超支化大分子之间的互相碰撞，它的生长到达一定程度后就不再继续，即处于一种平衡状态，从而控制了超支化大分子的分子量及分子量分布。

(4)活性自由基聚合

由于乙烯基聚合反应研究得到了发展，Fréchet 等报道了“自缩合乙烯基聚合”合成超支化聚合物的新方法。即在自缩活性自由基聚合中，单体既是引发剂也是支化点，乙烯基单体在外激发作用下活化，产生多个活性自由基，形成新的反应中心，引发下一步反应。活性自由基聚合由于在聚合过程中增长链始终保持与单体反应的活性，没有链转移与链终止过程，故活性链的浓度始终保持不变。因此说，活性自由基聚合是一种可以人为精确控制聚合速率和产物分子量与结构的聚合方法^[13]。

(5)开环聚合

用于开环聚合制备超支化高分子的反应实例较少。现有的开环法制备超支化聚合物一般是利用环氧基团的开环反应，也还有一些其它的开环聚合。

(6)其它制备方法

除了上述几种主要的合成超支化聚合物的反应之外，还有另一类制备超支化高聚物的方法，它遵循以下思路：在线型大分子链上接上支链，然后在支链上再接支链，如此继续，直到得到超支化高分子，这种方法为发散法，与之相对应的

是收敛法，即先得到高度支化的支链，再将支链连接到线型高分子的主链上。用上方法得到的超支化高分子，即使分子量再大，也不会发生分子链的缠绕^[8, 13]。

树状支化大分子由于其独特的性能，越来越受到人们的重视。超支化聚合物具有同树枝状大分子相似的性能，但其合成简便得多，作为新一代的材料更具发展优势^[14]。

1.3 超支化聚合物功能性研究进展

随着超支化聚合物研究的进展，人们的注意力已经从合成各种不同类型的超支化聚合物逐步转移到超支化聚合物的功能化和开发超支化聚合物的应用上。超支化聚合物最大的特点是其支化程度高，形成球形结构而不易结晶，粘度也因此较线形聚合物低许多。有专利^[15]报道，使用超支化聚合物作分散剂，这样的分散剂可使油相在水相中稳定达6个月，粒径300~400nm。

超支化聚合物在生物医用方面有很多用途。超支化聚合物作为药物载体，采用生物兼容、且低毒性的原料制成超支化药物载体(片剂)，片剂在24h内释放药力，分子质量增大，药力释放更缓慢、更均匀。胡晖^[16]等用原子转移自由基聚合(ATRP)对氯甲基苯乙烯一步法得到了不同支化度的超支化聚合物(PCMS)，以PCMS为引发剂，再次运用ATRP聚合甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯(DMA)，得到核为超支化聚合物，外层为环境敏感性聚合物的功能高分子，并通过紫外可见分光光度仪对其包载小分子药物的药控释放行为进行了研究，发现通过pH值能有效地控制其包合药物的释放行为。最近，Kizhakkedathu^[17]等人利用聚甘油和聚乙二醇的阴离子开环聚合制备了新型的超支化聚合物，并在其中引入了多价态的正电场。通过血液相容性实验发现该聚合物对血小板活化、凝结、红血球絮凝以及溶血不会造成太大影响，同时，在纳米级别上绑定了DNA的该聚合物可以将DNA变成高浓缩、稳定、水溶性的纳米粒子，其尺寸在60-80nm之间。

超支化聚合物最广泛，最重要用途是粘度调节剂。已有报道^[18]介绍利用所得超支化聚合物作为PMMA的粘度调节剂，而且解决了由于超支化聚合物端基为极性基团而与本体不兼容的问题。超支化聚合物作为粘度调节剂不但可用于热塑性树脂，也可用于热固性树脂。Lu^[19]等人合成了一种用于环氧树脂的活性增韧促进剂的超支化聚合物，动态力学性能(DMA)研究发现增韧后的体系其玻璃化转变活化能不仅比增韧前高，而且整个体系还保持了较高的模量和良好热性能。Shi^[20]等人用超支化聚丙烯酸亚胺酯(HUA)作为聚丙烯的结晶增韧剂，加入少量的HUA即可增加大量的有效核子，从而促进结晶速率的提高并带来快速的三维生长。他们^[21]

还研究了利用超支化聚(3-羟苯基)磷酸盐(HHPP)作为双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)的固化剂, 并和 1, 3-二羟基苯(DHB)作比较, 结果发现用 HHPP 作固化剂时能提高固化速率, 同时降低了固化曲线峰顶温度和固化活化能, 而 DHB 的效果则使这两项数据增加。

此外, 超支化聚合物还广泛应用于涂料工业上, 尤其是应用于光固化涂料中。光固化树脂的主要成分是齐聚物和多官能团活性稀释剂单体, 这些齐聚物通常是由线形分子链组成, 其粘度随分子链长度增加而快速增大, 为得到合适的施工粘度, 需要加入大量的稀释剂单体, 会影响固化膜性能, 甚至降低存储寿命。同时单体的挥发性和毒性也限制了它们的应用。现在, 已有将超支化聚合物作为光固化涂料的树脂主体。利用其粘度低、高活性、与基材的高附着力的特性, 来提高固化产物的柔韧性和抗冲击性能^[8, 13]。

1.4 含硅超支化聚合物的功能化及其研究进展

近年来, 围绕超支化聚合物的研究主要集中在利用其高度支化的分子结构进行端基改性及功能化方面^[22], 其中超支化有机硅聚合物, 包括超支化聚硅(氧/碳/氮)烷, 由于具有良好的热性能和高反应活性成为一大研究热门。聚有机硅烷是指分子的结构单元中含有重复的 Si-C、Si-O 或者 Si-N 键的聚合物, 相应地被称为聚硅氧烷、聚硅碳烷和聚硅氮烷, 将超支化结构引入到聚合物中, 就变成了超支化聚硅(氧/碳/氮)烷。聚合物链结构中往往并不单纯含有以上这三种, 而是由两种或两种以上的结构组成, 因此又出现了诸如超支化聚硅氧碳烷、聚碳硅氮烷、聚硅氧基硅烷、聚烷氧基硅烷等的名字, 尽管如此, 它们仍然属于超支化聚硅烷一大类。按照超支化聚硅烷的功能性的不同, 可将其分为以下几种。

1. 光学活性超支化聚硅(氧/碳/氮)烷

由于超支化大分子具有众多的高反应活性的端基, 使得它很容易通过简单的硅氢化或硼氢化等反应引入各种光活性基团, 从而使聚合物具有各种光学活性。Gong^[23]等人通过硅氢加成反应制备了端基含有 Si-H 基团的超支化聚合物, 并分别进行环氧、氨基和羟基功能化, 最后将超支化聚合物和线型分子共聚成两种星形嵌段共聚物(star block copolymer)。首先制备了一种端基含有 Si-H 基团的超支化聚合物 1, 用乙腈沉淀环状小分子后, 得到分子量相对较大的产物, 然后在 Pt/C 催化剂作用下和烯丙基缩水甘油醚进行硅氢加成反应制备了带环氧基团的超支化聚合物 3。再在铂催化下分别与 N-(叔丁氧基酰基)烯丙基胺和三甲基烯丙氧基硅烷

反应制备了端基含氨基的超支化聚合物 **6** 和端基含羟基的超支化聚合物 **8**。聚合物 **3** 和普通的胺类固化交联剂相容性很好, 而相应的线型聚合物却只能与这些交联剂形成悬浮液, 这种聚合物可以用作聚合物的交联剂, 并可以用来提高材料的压缩强度。而氨基和羟基封端的聚合物 **6** 和 **8** 则可以用作例如环氧树脂、聚氨酯、聚酯体系的添加剂和改性剂。通过将超支化聚硅氧烷为“核”, 外围接枝上 PEO(聚氧乙烯)和 PIB(聚异丁烯), 分别制备了两种星型嵌段共聚物 **11** 和 **15**, 由于具有疏水的硅氧烷和亲水的端基基团, 使得这两种超支化聚合物都呈现出两亲性, 但由于具有球状结构的“核”, 它们的结晶性都不太理想, 只能在水中溶胀。这样的材料有望作为电池设计中的离子载体。

Si^[24]等人以甲基氢二氯硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷和二甲基二氯硅烷为原料, 通过格氏试剂单取代的办法制备了三种单氯硅烷(甲基乙基氢氯硅烷, 甲基乙烯基氢氯硅烷, 二甲基烯丙基氯硅烷), 并通过水解法进一步制备了三种 AB₂ 型超支化单体 **M-1**(甲基二(甲基乙基乙烯基硅氧基)硅烷)、**M-2**(甲基乙烯基二(甲基乙基硅氧基)硅烷)和 **M-3**(甲基二(二甲基烯丙基硅氧基)硅烷), 在铂碳(Pt/C)催化剂作用下通过硅氢加成反应一步法制备了两种端基含双键的超支化聚合物 I、III 和端基含硅氢键的超支化聚合物 II, 聚合物 II 再通过接枝上 GMA(甲基丙烯酸缩水甘油酯)而制备了端基含环氧基团的超支化聚合物 II-Ep。通过加入光引发剂在紫外光照射下实现了聚合物 I、III 的紫外光引发自由基固化和聚合物 II-Ep 的紫外光引发阳离子固化。作者研究了聚合物 I、III 和 II-Ep 分别在空气和氮气氛围中的固化行为发现, 发现三种聚合物在氮气中普遍比在空气中的固化时间短, 转化率高。聚合物 II-Ep 通过加入 4-甲氧基苯甲醇转化率由 70% 提高到了 82%, 作者认为这是激发单体机理和端基光引发剂的自由基机理引起的。三种聚合物的热失重分析结果显示, 固化前后聚合物 III 的初始分解温度都是最高, 作者认为这是由于聚合物 III 相对于聚合物 I 和聚合物 II-Ep 含有较短的硅甲基和丰富的碳碳键的原因。后来, 他们^[25]又以超支化聚合物 II 为基体, 通过硅氢加成在分子外围接上光引发剂, 从而制备了超支化的大分子光引发剂并用于环氧丙烯酸体系的固化, 结果这种超支化的大分子光引发剂表现出了比普通的光引发体系更好的引发效率和热稳定性。

Motoi^[26]等人通过硅醇盐和氯硅烷的缩合反应制备了一种手性旋光性质的超支化聚硅氧烷。首先由 S-(1-萘基)苯基乙烯基硅醇和 n-BuLi 制备了硅醇盐, 并进一步和甲基二氯硅烷反应制备了含一个硅氢和两个乙烯基的 AB₂ 型单体(S,S)-1,5-二苯基-1,5-二乙烯基-3-甲基三硅氧烷(**3**)。通过改变 **3** 和 1,1,3,3,-四甲基-1-乙烯基

二硅氧烷(4)的不同用量比制备了六种超支化聚合物,其旋光性随配比的不同而异。合成的超支化聚合物的 α 值比单体和线型聚合物低,这与窄分子量分布的超支化聚丙三醇其 α 值与单体和线型聚合物差异很小有所不同,作者认为这是由于超支化聚合物内部局部手性构象的差异所致。通过和树枝状聚合物重复的硼氢化反应以使树枝状聚合物的双键发生定量的羟基化,作者还制备了端基含大量羟基的树枝状多元醇,并将其用于树枝状液晶的前驱体。

2. 树枝状大分子的“核”

由于树枝状大分子相对完美的分子结构,使得它在某些时候体现出超支化聚合物无法取代的优势和功能。而超支化聚合物却可以用更简便的方法来制备,但是分子结构不够规整,于是有人研究用制备超支化聚合物的方法来合成树枝状大分子。Kim^[27]等人用三烯丙基硅醇和三氯硅烷在四甲基乙二胺的甲苯溶液中-78℃反

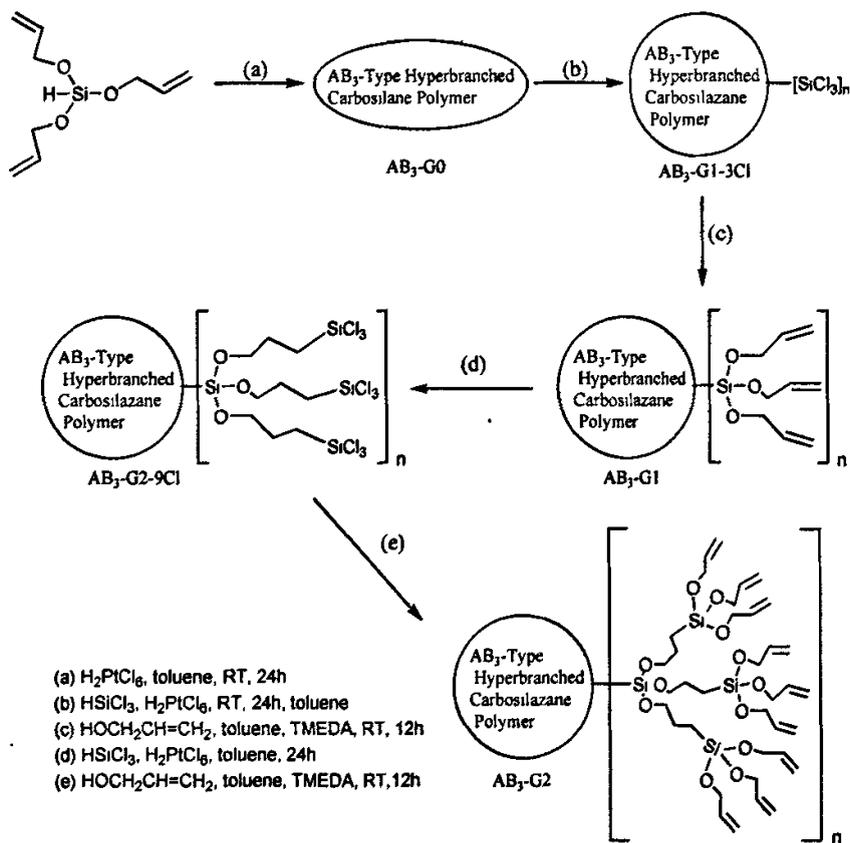


图 1-3 用作树枝状聚合物核的超支化聚硅氧烷的合成

应得到了三烯丙氧基硅烷,并以此为单体通过硅氢加成反应制备了超支化聚合物 AB_3-G_0 (图 1-3)。 AB_3-G_0 端基含有众多的碳碳双键官能团,很容易通过硅氢加成接枝上新的官能团,作者以此将 AB_3-G_0 作为合成树枝状大分子的“核”分子,通过硅氢加成和三氯硅烷反应,得到 AB_3-G_0-3Cl ,再进一步和烯丙醇反应,得到第一代树枝状大分子 AB_3-G_1 ,其官能度也相应地增加为 AB_3-G_0 的 3 倍。重复这个过程可以得到官能度增加为 9 倍的第二代树枝状大分子 AB_3-G_2 。通过对比第 0 代分子和第 1 代分子的分子量分布指数(PDI)发现,二者几乎没有差别,说明反应过程没有类似“核”分子的共聚等副反应发生,因此用这种方法来合成树枝状大分子是完全可行的。作者运用飞行质谱(MALDI-TOF)对分子结构进行了表征,发现分子结构尽管很复杂,但是比较规整,有望作为“核”用于树枝状大分子的合成。

3. 可交联与降解的超支化聚硅氧碳烷

超支化聚碳硅氧烷具有半有机半无机的分子结构,使得它们通常是热稳定性和加工性俱佳的聚合物,这促使了人们去研究和开发基于超支化结构的含硅新型树脂。Xiao^[28]等人由烯丙氧基硅烷通过简单的硅氢加成反应制备了新型的超支化乙炔树脂。聚合物外围含有众多的不饱和基团,可以在 $220^{\circ}C \sim 260^{\circ}C$ 发生热交联反应。通过不同的取代基的引入制备的三种超支化聚合物的热稳定性对比发现,烷基的引入会降低聚合物的热稳定性,热稳定性最好的聚合物 1P(聚三烯丙氧基硅烷)在 $1300^{\circ}C$ 氮气中热失重为初始的 63%,而含两个甲基的聚合物 2P 为 30%。但是低温固化对聚合物的热稳定性提高不明显,其在 $200^{\circ}C$ 、 $394^{\circ}C$ 和 $422^{\circ}C$ 固化后的产物热失重成分仅降低了 3%、5%和 10%。考虑到含苯乙炔基团的有机齐聚物和聚合物优异的热稳性及其广泛的应用,作者对超支化聚合物进行了端基改性,通过硅氢加成引入了二甲基苯乙炔基,结果显示苯乙炔基团的引入并没有提高聚合物的热稳定性,作者认为这是由于乙炔基加成后变成乙烯基不易热交联,同时引入苯乙炔的同时引入了二甲基对热稳定性不利以及改性后的聚合物其热交联温度比分解温度高的原因。

Sacarescu^[29]等人以 1,4-二锂-1,4-二氢萘和甲基氢二氯硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷为原料合成了双[1,4-双(三乙氧基硅乙基甲基硅氧基)-二氢萘](TEDN),并在二丁基锡二月桂酸酯催化下制备了不同温度和固化时间的交联聚合物。产物在 $50^{\circ}C$ 之前其固化交联时间随温度的升高而明显减少,但超过 $70^{\circ}C$ 后变化很小。由于聚合物交联而导致了其在凝胶点前后流动状态的差异,影响了官能基团相互碰撞得难易程度,使得交联聚合物在凝胶点前后的转化率差异很大。升高温度也会降

低交联聚合物的硬度并降低交联成分的转化率。

近年来, 由于仿生物酶和催化技术以及分子分离等领域引起了人们广泛的研究兴趣, 利用树枝状和超支化大分子的降解来制备带有特殊基团的纳米空腔成为了一个新的研究方向。Muzafarov^[30]等人通过甲基氢二氯硅烷和十一烯醇制备了含一个硅氢和两个双键的超支化单体, 通过氯铂酸和 $\text{Co}(\text{CO})_8$ 催化制备了超支化聚合物, 分别用四氢呋喃和甲醇、甲醇和盐酸溶液、甲醇和更稀的盐酸溶液进行降解实验, 发现在后两种体系中超支化聚合物可以降解得到甲基二烷氧基硅醇, 而在酸性环境下烷氧基硅烷可以降解并生成硅氧键, 当适当增加水的用量, 降解产物中的环状硅氧烷产物会增多。制备的超支化聚合物外围包含有众多的双键“壳层”, 可以进一步进行功能改性。这种聚合物还可以在适当的基体上作为“模板”分子来制备功能性的空腔。

4. 复合催化剂

由于树枝状硅碳烷对普通的有机金属试剂具有化学惰性, 其结构也容易改性, 且纳米尺寸的大分子催化剂通常很容易从反应体系中除去等优点, 超支化大分子催化剂已在连续性操作膜反应器 (continuously operating membrane reactor) 研究方面显示出了优越性。Schlenk 等^[31]首先通过三烯丙基硅烷的硅氢加成反应制备了端基为烯丙基的超支化聚碳硅烷(HCS), 然后通过和烷基锂化物反应将NCN(二(N,N-二甲氨基甲基)苯基)引入到超支化聚合物末端, 进而制备了含有 Pd(II)的活性催化剂体系, 并用来催化苯甲醛和异氰基醋酸甲酯的缩合反应来制备唑啉, 催化效果和结构分支完美的树枝状催化体系相似。聚合物可以通过苯甲酰纤维素膜进行微滤提纯以除去过量的 NCN, 表明这种聚合物还可以用来制备连续膜(continuous membrane)。

Schlögl^[32]等人用铂催化甲基二癸烯硅烷制备了端基含双键的长链烷烃超支化聚合物, 并进一步和双(五氟苯基)硼化氢进行硼氢化反应制备了端基含 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 的超支化聚硅氧碳烷, 将其作为金属茂合物催化剂的助催化剂用于制备全同聚丙烯, 结果显示, 这种助催化剂的加入能有效提高聚丙烯的分子量, 而且和单纯的助催化剂 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 相比, 超支化结构的硼烷活性要高于后者, 作者认为这是由于和在均相溶液中相比, 处于超支化基体中的活性离子运动受到限制, 从而保持了一个相对较长的周期的缘故。而具有聚合活性的锆离子也受助催化剂影响, 不仅其存在的活性周期变长了, 而且由于受到空间结构制约其运动受限, 从而使得支化结构内部的局部活性种浓度显著提高, 加强了催化效果。显然, 这比只能在分子外

围进行催化的树枝状大分子基体催化剂具有明显优势。同由传统催化剂载体（如矽土和矾土）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。

5. 超支化液晶

大分子液晶相比小分子液晶具有更好的机械性能，但是线型的大分子液晶却存在分子排列响应时间慢的问题，因此近年来越来越多的开始研究具有中间结构的混杂分子的液晶行为，树枝状大分子液晶就是其中一种。但是树枝状大分子制备过程相对繁琐，Ganicz^[33]等人用胆甾醇和甲基氯硅烷为原料制备了支化结构的侧链型液晶大分子(图 1-4)，并研究了其液晶性质和硅氧骨架拓扑结构之间的关系。用两种方法制备了液晶相产物，首先用含碳碳双键的联苯硅烷和二甲基氢氯硅烷在 Karstedt 催化剂下进行硅氢加成，再用 LiAlH_4 将 Si-Cl 键还原成硅氢；另一种方法是用端基为硅氢键的苯基硅烷和过量(1000%)的四甲基二硅氧烷进行硅氢加成制备了四种液晶相物质。通过一种所谓的“反向硅氢化”反应将液晶相接到聚甲基乙烯基硅氧烷上，该反应中硅氢键的量大于碳碳双键，这正好跟普通硅氢化反应相反。这样做是为了尽可能多地让液晶相加成到聚硅氧烷链上，同时由于普通

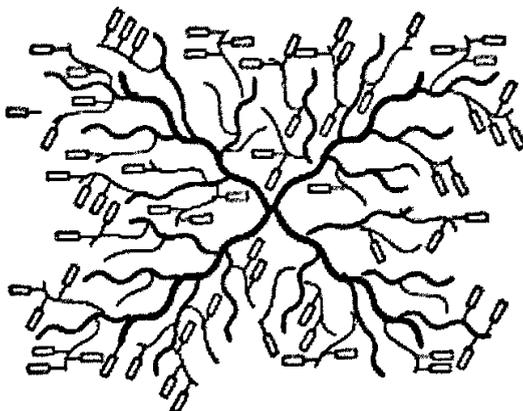


图 1-4 超支化聚合物液晶分子

硅氢加成中过量的乙烯基和 Pt 形成活性的 Pt-Vi 体系，为了使反应更加平稳，反应中使 Si-H 比 Vi 过量。制备的聚合物只有部分具有液晶性质，作者认为这是聚合物体系中的液晶相“浓度”(density)太低所致。低“浓度”一方面缘于起始聚合物中 Vi 含量太少，另一方面，硅氢加成难以 100%进行也导致了液晶相在聚合物中

所占比重的降低。对同一液晶相不同主链结构(树枝状、刷型)的聚合物的机械性能和热分析表明,树枝状主链结构的液晶成相温度更低,对分子结构规整度要求也不如刷状结构的高,但需要合适的液晶基元“浓度”(9-11mmol/g)。相比之下,第二代的树枝状聚合物比第一代具有更强的液晶性质。而刷状结构聚合物更容易形成柱状液晶而不是杆液晶。

此外,超支化聚合物液晶的研究也见诸于其他聚合物方面^[34-35]。

6. 聚合物薄膜

由于 Si-O-Si 结构赋予材料优良的化学和热性能,含硅的共轭聚合物在半导体和光电材料方面有很大的潜在性应用, Si-H 相对于氯硅烷和烷氧基硅烷不容易发生反应,可以用来制备透明的均相薄膜。Kwak^[36]等人用硅氢化和空气氧化法制备了均匀透明的荧光薄膜。首先用锂化的 m-二溴苯乙炔和二甲基氯硅烷反应制备了 m-双[二甲硅氢基]苯乙炔单体,在铑催化下硅氢加成并进一步空气氧化制备了一种基于超支化聚[(二甲硅氢基)(m-亚苯基)(反式乙烯)]的以硅氧键桥接的透明凝胶膜。对产物的表面和元素分析结果表明,聚合物基体中的硅氧桥键(Si-O-Si)呈规整排列,从而使得透明膜没有任何的相分离等缺陷。电子转移吸收测试发现产物发出肉眼看得见的很强的蓝光,作者认为其来源于电荷转移激发态而不是内部的激发 π^* 态。该薄膜具有优异的耐溶剂性和耐热性能,可望作为化学性能和耐热性俱佳的光-电器件和光学传感器。

C Liu^[37]等人利用水解和缩聚制备了一种新型的超支化氨基倍半硅氧烷薄膜。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-OCH₃ 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℃ 中进行交联制备元器件。

7. 非氧陶瓷先驱体

由于聚碳硅氮烷在耐高温、力学性能方面优异的表现,使得它很适合做各种陶瓷先驱体,鉴于超支化结构对于聚合物的功能性和相容性方面的贡献,国内外开展了不少超支化聚碳硅氮烷陶瓷先驱体的合成及光固化的研究。Kong J^[38]等人制备了一种可快速紫外光固化的超支化聚硅氮烷陶瓷先驱体。首先用甲基二氯硅烷和丙烯酸 2-羟乙酯共水解制备了改性的氯硅烷,然后通过共氢解作用一步合成了超支化聚合物。通过 FTIR 和 DSC 对聚合物的固化行为进行研究表明,在氮气氛围下固化 40s 聚合物的固化度达到 90%,这是由于丙烯酸酯的引入了,大大提高了聚合物对紫外光的敏感性,从而在固化速度和固化程度方面都得到了大幅度

的提高。后来他们又以树枝状硼烷为核，通过共氨解方法制备了一种超支化聚硅氮烷^[39](图 1-5)，对聚合物的结构表征和体积排除色谱表征发现，聚合物拥有规整

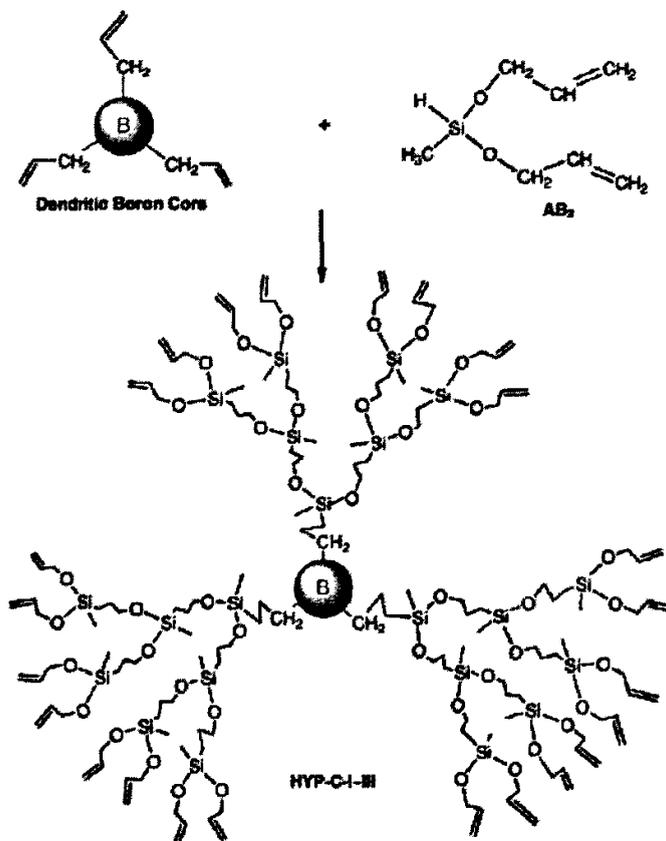


图 1-5 以树枝状硼烷为核的超支化聚硅氧碳烷

的分子结构，与相同分子量的超支化聚硅氮烷相比，以硼烷为核的超支化聚硅氮烷其分子量分布较小。树状硼烷核的引入同样也提高了聚合物的分解温度和陶瓷产率。张国彬^[40] 等用甲基氢二氯硅烷和甲基乙烯基二氯硅烷按照不同的比例共氨解制备了 4 种含活性基团的有机聚硅氮烷，并实现了预聚体的紫外光固化。对固化物的 TGA 分析结果表明，4 种产物的陶瓷产率分别达到了 56%、72%、74%和 77%，后来，他们^[41] 又用二甲基氯硅烷和二烯丙基胺共氨解制备了一种超支化聚碳硅氮烷，并可望作为氮化硅和碳化硅/氮化硅复相陶瓷前躯体。

8. 其它应用

Lach^[42]等人将基于唑啉的超支化大单体接枝到三元酸“核”上，并聚合成三聚体超支化聚合物。Makoto^[43]等人用超支化聚硅氧基硅烷作为聚合物刷用于温度敏感的高效液相色谱。

目前对超支化聚合物的研究已趋于成熟，在其合成、表征方面有大量的研究报告，鉴于含硅高分子材料的优异性能及广泛的用途，针对当前线性有机硅聚合物的不足，功能化含硅超支化聚合物的制备是当前以及今后该研究领域中的主要研究方向和发展趋势^[44]，例如对通过接枝反应将功能性基团接枝到超支化聚合物的外层从而实现功能化^[45-46]，或者通过分子设计将特殊结构或功能的分子结构引入到支化单元中从而实现功能化和分子结构的一体化^[47-49]。相比之下，通过接枝将不同性能的基团如温敏性、光敏性等引入到超支化聚合物的外围更为简单。紫外光固化是一种环保、节能、快速的固化技术，如果能通过分子设计将光固化基团引入到超支化含硅聚合物中，就能实现超支化聚合物的紫外光固化，下面就紫外光固化技术及紫外光固化含硅材料的研究进行综述。

1.5 紫外光固化研究进展

1.5.1 紫外光固化机理

根据引发剂和产生活性中心的机理的不同，紫外光固化可分为自由基和阳离子两种，两种固化各有优缺点，下面我们将比较这两种固化反应。

1. 光引发自由基聚合

光引发自由基聚合是在自由基光引发剂的引发下进行的聚合反应。光引发剂在吸收光能后由基态跃迁至激发态，激发态的光引发剂通过非辐射失活产生活性自由基，引发低聚物分子发生聚合反应。图 1-6 表示这种产生过程。

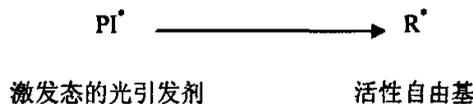


图 1-6 自由基产生过程

自由基光引发剂按产生活性自由基的作用机理不同，主要分为两大类：裂解型光引发剂，也称第一型光引发剂；夺氢型光引发剂，又称第二型光引发剂。

裂解型光引发剂：所谓裂解型光引发剂是指引发剂分子吸收光能后跃迁至光能激发单线态，经系间窜跃到激发三线态，在其激发单线态或三线态是分子结构

呈不稳定状态，其中的弱键会发生均裂，产生初级活性自由基，从而对乙烯基类单体进行引发聚合。此类光引发剂的结构多以芳基烷基酮类化合物为主，除使用了光敏剂外，光化学过程大多为单分子机理。

夺氢型光引发剂：夺氢型光引发剂一般以芳香酮结构为主，还包括某些稠环芳烃，它们具有一定吸旋光性能，而与之匹配的助引发剂，即氢供体，本身在常用长波紫外光范围内无吸收。夺氢型光引发剂吸收光能，在激发态与助引发剂发生双分子作用，产生活性自由基。

2. 光引发阳离子聚合

阳离子光引发聚合的作用特点是光活化到激发态，分子发生系列分解反应，最终产生超强质子酸（也叫布朗斯特酸 Brønsted acid）或路易斯酸（Lewis acid），之所以称为超强酸，是因为与酸中心配对的阴离子亲核性非常弱，酸中心束缚很小。酸的强弱是阳离子聚合能否引发并进行下去的关键，酸性不强，说明配对的阴离子具有较强亲核性，容易和碳正离子中心结合，阻止链增长，或者聚合不能引发，有可能得到低聚物。质子酸和路易斯酸都是引发阳离子聚合的活性种。适用于阳离子光聚合的单体主要有环氧化合物、乙烯基醚，其次还有内酯、缩醛、环醚等。

和自由基光引发聚合比较，阳离子光聚合具有如下特点：

(a)假如体系中没有胺、硫醇等亲核性较强的物质，质子酸或路易斯酸活性种在化学上是稳定的，不会像自由基那样偶尔消失，只能加到单体上引发聚合，并保持这种离子活性。

(b)自由基聚合速率快，几乎不受温度限制，活性自由基一旦产生，就能迅速引发聚合；阳离子聚合不同，在光照同时或光活化后，有时需要适当升温，以加速聚合。

(c)自由基光聚合虽然较快，但在光聚合进行过程中如将光源突然切断，聚合速率迅速下降，聚合转化率仍有少许增长，最终趋于恒定，可以认为，对自由基光聚合，光停聚合几乎马上停止；阳离子光聚合过程中如将光源突然切断，聚合速率并没有迅速降低，而是继续以较快速率增长，通过后期暗反应最终也能达到较为完全的聚合转化，换句话说，阳离子光聚合是不死聚合，只要初期接受光辐照，后期暗聚合照样顺利进行。

(d)自由基光聚合对分子氧特别敏感，容易发生氧阻聚，对水、胺碱等亲核试剂不敏感；阳离子光聚合则不存在氧阻聚问题，但水汽、胺碱等亲核物质将会与阳离子活性中心稳定结合，导致阻聚。

(e)阳离子光聚合完成后,涂层中心仍可能残存有质子酸,这对涂层本身和底材都有长期的危害。

制约阳离子光引发剂推广应用的一个关键问题是此类引发剂与聚合物的相容性较差,尤其是在非极性聚合物中溶解度很小,只是在二氯甲烷、四氢呋喃等极性溶剂中有一定的溶解度。有人通过使引发剂与齐聚物共同溶解在一种溶剂中来改善相容性,但是寻找溶剂的过程不仅要花费大量的时间,而且在固化时,即使是少量惰性溶剂的存在也会降低光引发的活性。阳离子光引发剂存在的另一个重要问题是其主要吸收带通常小于 300 nm,对常用紫外光源的利用效率不高。

1.5.2 紫外光引发聚合或固化的表征手段

在对紫外光引发聚合和固化的研究中,常采用的两种方法为实时红外光谱法(RT-IR)^[50-51]、光差动热分析法(DPC)^[52]及其它方法^[53]。

1. 实时红外光谱(Real time fourier transform infrared spectroscopy, RT-IR 法)

可光固化单体或聚合物中一般都含有双键或环氧基团,它们在红外光谱中都有特征吸收谱带,随着光固化反应的进行,这些特征谱带会逐渐减弱或消失,因此可以根据这些特征谱带的变化来表征固化进行的程度。早期都是利用间歇法来测定固化反应程度,不可避免地在实验结果中引入误差,而且对光固化速度太快的反应体系不能应用。将紫外光源与傅里叶转换红外光谱仪相结合,在光固化进行的同时监测反应体系中特征谱带的变化,即实时红外光谱法的应用,为研究光固化反应提供了一种非常有利的工具。Chen 等^[54]利用实时红外光谱研究了环脂族环氧的 UV 阳离子固化动力学,转化率和反应速率。

2. 光差动热分析法(Differential scanning photocalorimetry, DPC 法)

差示扫描量热法(DSC)用来研究聚合物的热性能方面已经得到了广泛的应用,当在 DSC 仪的上方加装紫外光源后,在恒温下研究光引发聚合(或交联)过程的方法称为光差动热分析法(DPC)。此方法的理论依据是反应程度和反应的热效应成正比,其动力学参数和转化率可以由反应的热焓求得,DPC 曲线上任一点的反应速率可以由该点的转化率对时间求导得到。光差动热分析可以获得需要的多种参数,是一种实时动力学研究方法^[55]。但是由于信号转换和热传导的滞后,不能研究固化速度非常快的光固化过程。

1.5.3 紫外光固化含硅材料研究进展

要实现含硅材料的紫外光固化，首先要在分子中引入可紫外光固化的基团，如双键^[56-58]、环氧基团^[59]、乙烯氧基^[60]或其他杂环^[61]等，综观近年来的研究进展，引入光固化基团的方法主要有相转移催化（CTP）法^[62]、自由基加成法^[63]、硅氢加成法^[64]及水解缩聚法^[65]等方法。光固化有机硅材料以其各种优异的物理化学性能在各个领域广泛应用，除了利用线性和嵌段的聚硅氧烷之外，合成一些具有特殊结构和性能的可光引发交联的聚硅氧烷是当前和今后有机硅材料的研究方向之一。如前所述，大量的超支化含硅聚合物已经被合成，同线性含硅高分子材料相比，超支化含硅聚合物因其椭球形的分子形态、含有较多的官能团以及无链段的缠绕，表现出较高的反应活性、低的粘度等特性。因此合成可紫外光固化具有超支化结构的含硅高分子材料是今后光固化含硅材料的重点之一，并研究其分子形态、固化特性等物理化学性能同分子结构的关系，同时也可以实现超支化聚合物的功能复合化。

1.6 研究问题的提出

超支化聚合物作为一种新型的材料，有着线型聚合物不可比拟的性能优势。同树枝状聚合物相比，其合成工艺简单、成本较低，但同时又在某些性能上和树枝状聚合物相似，因此超支化聚合物有着十分广阔的工业化应用前景。而聚有机硅氧烷由于其半有机半无机的分子结构决定了其优异的物理化学性能，尤其是在耐热性和绝缘性方面，但存在与其它聚合物相容性不好的缺点。紫外光引发固化作为一种高效、节能、环保的技术，近几年获得了快速的发展，本课题目的就是要将这三者的优势集中在一起，尝试用新方法制备超支化的聚硅氧基硅烷，合成结构新颖的超支化聚硅氧基硅烷，并通过分子设计或功能化改性，将可紫外光固化的基团引入到超支化聚硅氧烷中，对其紫外光固化动力学进行研究。

第二章 超支化聚硅氧基硅烷的水解法制备及紫外光固化研究

2.1 引言

由于线性聚有机硅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^[66]。但是线性聚有机硅氧烷存在粘度大、与其它聚合物相容性差、反应活性不高等缺点,而超支化聚硅氧烷聚合物具有低粘度、高反应活性和良好的相容性等特点,同时超支化结构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氧烷迥异于线性聚合物的加工性能^[23, 24, 67-69]。其中以制备超支化的聚硅氧烷基硅氧烷和聚烷氧基硅氧烷^[70]为主。对于超支化聚硅氧烷主要是以 AB_x ($x = 2 \sim 6$) (其中A为双键, B为硅氢键) 型单体为原料,在氯铂酸或Pt/C的催化下,通过硅氢加成反应一步制备,最终聚合物的端基(B)为硅氢键^[23, 71-72],而双键则完全反应。此外也可通过含不同数目烷氧基硅烷的水解缩合制备超支化聚硅氧烷。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料

乙醚,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;溴乙烷,分析纯,天津市红岩试剂厂;镁粉,分析纯,天津市化学试剂公司分公司;硫酸镁(无水),分析纯,上海山浦化工有限公司;甲基氢二氯硅烷,工业级,浙江新安化工集团股份有限公司;烯丙基氯,化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司;乙腈、三乙胺,分析纯,天津市博迪化工有限公司;四氢呋喃,分析纯,天津市红岩试剂厂;二甲基二氯硅烷,工业级,浙江新安化工集团股份有限公司;4,4'-二甲氨基吡啶(4,4'-DMAP),工业级,江苏金坛化工厂;氯铂酸,工业级,陕西开达化工有限公司;碳酸氢钠,分析纯,天津市海晶精细化工厂;铂碳(Pt/C)催化剂,工业级,陕西开达化工有限公司;。

2.2.2 仪器设备与测试方法

1. 主要仪器设备:

电动搅拌仪 (DJ1)、磁力搅拌器 (85-2), 常州国华电器有限公司; 可调式封闭电炉, 汇鑫实验仪器设备厂; 真空旋转蒸发仪 (RE-5), 上海亚荣生化仪器厂; 温度指示控制仪 (WMZK-01), 上海医用仪表厂; 电子天平 (JA2002, 0.0001g), 上海天平仪器厂; 磁力加热搅拌器 (78-1A), 杭州仪表电机厂; 精密电子天平 (FA1004, 0.00001g), 上海精密科学仪器有限公司; 真空泵 (2XZ-1), 浙江黄岩黎明实业公司; 真空干燥箱 (ZK-82A), 上海实验仪器总厂; 电热恒温干燥箱 (202-00), 上海天缘实验仪器厂; 调制式 DSC (2910), 美国 TA 公司; Q50 型热失重分析仪, 美国 TA 公司; WQF-301 型傅里叶变换红外光谱仪; Specode 75 紫外分光光度计; Bruker DM X-50 型核磁共振仪; 德国 Vario ELIII 元素分析仪。

2. 测试方法:

红外光谱分析: 将样品涂覆于溴化钾压片上, 采用 WQF-31 FTIR 光谱仪进行 FTIR 分析;

$^1\text{H-NMR}$ 测定: 采用 Bruker DM X-50 核磁共振仪测定, CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅(TMS)为内标;

SEC/MALLS(凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用仪)测定聚合物的 dn/dc 值通过 Wyatt Optilab rEX 型示差折光仪测定, 聚合物 M_w 通过 Wyatt Dawn EOS 型多角度激光光散射仪测定, 四氢呋喃(THF, 色谱级)为流动相, 流速 1.0mL/min。

TGA 测试: 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 流速为 40ml/min 和 60ml/min。

双键转化率测定:

以反应前 Si-CH=CH_2 中 C-H 的弯曲振动吸收峰在 910cm^{-1} 处峰面积 A_0 , 反应 t 时刻以后其面积为 A_t , t 时刻双键的转化率按式 (2-1) 计算:

$$\text{Conversion}_{\text{vi}} = (1 - A_t/A_0) \times 100\% \quad \text{式 (2-1)}$$

为了消除仪器和样品对结果的误差, 以 1260cm^{-1} 处 Si-CH_3 峰面积作为参比。

2.2.3 格氏试剂的制备

1. 溴乙烷格氏试剂的制备

四口瓶经 120°C 烘干、氮气条件下冷却反复 3 次。向装配有冷凝管、搅拌装置和通氮气下的四口瓶中加入 8.40g 镁粉 (0.35mol, $M=24$) 和 130ml 乙醚, 冰浴, 通氮气 20min, 滴加溴乙烷 (0.30mol, 32.70g) 和乙醚 (20ml) 的混合物, 控制反

应不要暴沸。滴加完后室温保温反应 1h, 氮气保护下过滤至恒压漏斗中备用。

2. 烯丙基氯格氏试剂的制备

四口瓶经 120℃ 烘干、氮气条件下冷却反复 3 次, 其它仪器使用前经过严格干燥。向装配有搅拌装置、氮气导管和冷凝装置的四口瓶中加入镁粉 (0.30mol, 7.20g) 和四氢呋喃 (50ml), 室温通氮气 20min, 滴加烯丙基氯 (0.20mol, 15.30g) 和四氢呋喃 (70ml) 的混合物, 控制滴加速度使反应平稳进行。滴加完后室温保温反应 2h, 纱布过滤至恒压漏斗中, 备用。

2.2.4 功能性单氯硅烷的制备

1. 甲基乙基乙烯基氯硅烷

向经严格干燥并装配有冷凝管、搅拌装置和氮气导管的 500mL 四口瓶中加入甲基乙基二氯硅烷 (0.3mol, 42.3g) 和乙醚 (150ml), 冰浴, 将预先制备好的溴乙烷格氏试剂用恒压漏斗匀速滴加至四口瓶中, 控制滴加速度为 1~2 滴/s。滴加完后室温保温反应 2h, 过滤反应生成的镁盐后常压蒸馏除去乙醚, 减压精馏得到无色液体即为甲基乙基乙烯基氯硅烷, 密封保存。

2. 二甲基烯丙基氯硅烷

向经严格干燥并装配有冷凝管、搅拌装置和氮气导管的 500mL 四口瓶中加入二甲基二氯硅烷 (0.3mol, 38.7g) 和乙醚 (150ml), 冰浴, 将预先制备好的烯丙基格氏试剂用恒压漏斗匀速滴加至四口瓶中, 控制滴加速度为 1 滴/2s。滴加完后室温保温反应 2~3h, 过滤镁盐后常压蒸馏除去溶剂 (乙醚, 四氢呋喃), 减压精馏得到无色液体, 密封冷冻保存。

2.2.5 单体的合成

1. 甲基双 (甲基乙基乙烯基硅氧基) 氢硅烷 (SiMV) 的合成

向 250mL 三口瓶中加入碳酸氢钠 (0.183mol, 15.41g)、水 (0.093mol, 1.67g) 和乙醚 (100ml), 冰浴, 滴加甲基氢二氯硅烷 (0.045mol, 5.18g)、甲基乙基乙烯基氯硅烷 (0.099mol, 13.32g) 和乙醚 (20ml) 的混合物。控制地加速度为 1~2 滴/s, 保持室温水浴反应 2h, 过滤反应体系中的碳酸氢钠和氯化钠。滤液经无水硫酸镁干燥三次后转移到另一三口瓶中, 并加入三乙胺 (0.025mol, 2.52g) 和 4,4'-DMAP (0.00038mol, 0.046g), 室温水浴下滴加甲基乙基乙烯基氯硅烷 (0.025mol, 3.36g) 和乙醚 (10ml) 的混合物, 控制滴加在 15min 内完成, 室温保

温反应 2h。过滤沉淀后常压蒸馏除去乙醚，减压精馏得到无色液体，即为甲基双（甲基乙基乙烯基硅氧基）硅烷（SiMV）。（5.5g; 48.96%; bp, 85-90°C/20mmHg）。

2. 甲基双（二甲基烯丙基硅氧基）氢硅烷（SiMB）的合成

向 250mL 三口瓶中加入碳酸氢钠（0.183mol, 15.41g），水（0.093mol, 1.67g）和乙醚（100ml），冰浴，滴加甲基氢二氯硅烷（0.045mol, 5.18g），二甲基烯丙基氯硅烷（0.099mol, 13.32g）和乙醚（20ml），控制速度为 1~2 滴/s，保持室温水浴反应 2h。产物经无水硫酸镁干燥三次转移到另一三口瓶中，加入三乙胺（0.025mol, 2.52g）和 4,4'-DMAP（0.00038mol, 0.046g），室温下滴加二甲基烯丙基氯硅烷（0.025mol, 3.36g）和乙醚（10ml）的混合物，控制滴加在 15min 内完成，保温反应 2h。过滤反应产物，常压蒸馏除去溶剂，减压蒸馏得到无色透明液体，即为甲基双（二甲基烯丙基硅氧基）氢硅烷（SiMB）（5.17g; 66%; bp, 88-90°C/20mmHg），密闭冷冻保存。

2.2.6 超支化聚合物的合成

1. 聚合物 HPSiMV 的合成

50mL 单口瓶中加入 SiMV（3g）和氯铂酸（7mg），在通 N₂ 及 50°C~60°C 下反应。通过 FTIR 监测反应的进程，当反应体系中无硅氢键特征吸收峰（IR: ~2150cm⁻¹）时，结束反应，一般反应时间为 4~5 小时。向反应体系中加入乙醚（1mL）溶解后加入乙腈（50mL）沉淀（分子内环化作用生成的环状小分子），反复操作 3 次，最后得到的无色液体为聚合物 HPSiMV（1.20g）。

¹H-NMR(CDCl₃, δ): -0.05~0.05(SiCH₃), 0.53-0.62(SiCH₂CH₂Si), 0.96-1.10(-CH₂-CH₃), 5.73(-HC=CH₂), 5.92-6.05(H₂C=CH-), 4.69(Si-H); IR(cm⁻¹): 1600(Si-CH=CH₂), 1260(Si-CH₃), 1100-1014(Si-O-Si).

2. 聚合物 HPSiMB 的合成

50mL 单口瓶中加入 SiMB（3g）和氯铂酸（7mg），在通 N₂ 及 50°C~60°C 下反应，通过 FTIR 监测反应的进程，当反应体系中无硅氢键特征吸收峰（IR: ~2150cm⁻¹）时，结束反应。向反应体系中加入乙醚（1mL）溶解后加入乙腈（50mL）沉淀，反复操作 3 次，最后得到的聚合物 HPSiMB（1.18g）为无色液体或淡黄色液体。

¹H-NMR(CDCl₃, δ): -0.01~0.06(SiCH₃), 0.75-0.86(SiCH₂), 5.64(-CH₂-HC=CH₂), 5.70-5.79(-CH₂-HC=CH₂); IR:cm⁻¹2155(Si-H), 1627(-CH₂-CH=CH₂), 1257(Si-CH₃), 1081-1023(Si-O-Si).

2.2.7 超支化聚合物的 UV 固化

分别称取一定量的聚合物 HPSiMV 和 HPSiMB, 加入 4(wt)% 的光引发剂 IHT-PI 185 以及其它助剂, 搅拌溶解。将样品涂敷于载玻片上放入密闭石英器皿中, 分别在 O₂ 和 N₂ 的氛围中固化。

2.3 结果与讨论

2.3.1 功能性单氯硅烷制备工艺的确定

实验中, 采用甲基乙烯基二氯硅烷和二甲基二氯硅烷作为原料来制备单氯硅烷, 如何控制格氏试剂与二氯硅烷的反应是控制产物结构的关键。实验中我们采取如下措施:

(1) 理论上, 格氏试剂与二氯硅烷应按 1:1 的摩尔比来反应, 但为了使格氏试剂反应完全, 防止生成二取代产物, 按照格氏试剂:二氯硅烷=1:1.5 的摩尔比进行反应。

(2) 采用缓慢滴加格氏试剂的方法。

实验中保持 1-2 滴/s 的滴加速度或更慢, 在允许的情况下尽量放慢滴加速度, 让二氯硅烷始终处于“饥饿状态”, 使其中只有一个氯能与格氏试剂发生反应, 生成一氯取代产物。同时在反应过程中要保持较快的搅拌速度, 使格氏试剂能够在二氯硅烷溶液中迅速分散, 防止其局部浓度过高产生出二取代物。

2.3.2 甲基乙基乙烯基氯硅烷的合成与表征

图 2-1 为甲基乙基乙烯基氯硅烷的合成路线, 图 2-2 为甲基乙基乙烯基氯硅烷的 ¹H-NMR 谱图。从图 2-2 可以看出: 在化学位移位于 0.12-0.13 范围内为与硅相连的甲基氢(-SiCH₃)的特征峰, 而化学位移为 0.95-0.98 则是硅乙基上甲基氢(-CH₂-CH₃)的特征峰, 化学位移位于 5.87-6.08(-HC=CH₂)和 6.11-6.23(H₂C=CH-)范围内分别为双键上 1H 和 2H 的特征峰。

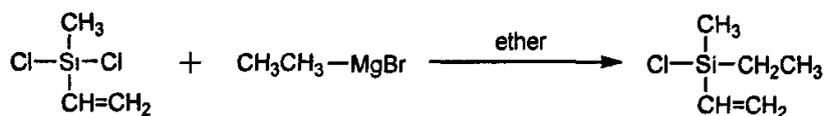


图 2-1 甲基乙基乙烯基氯硅烷的合成

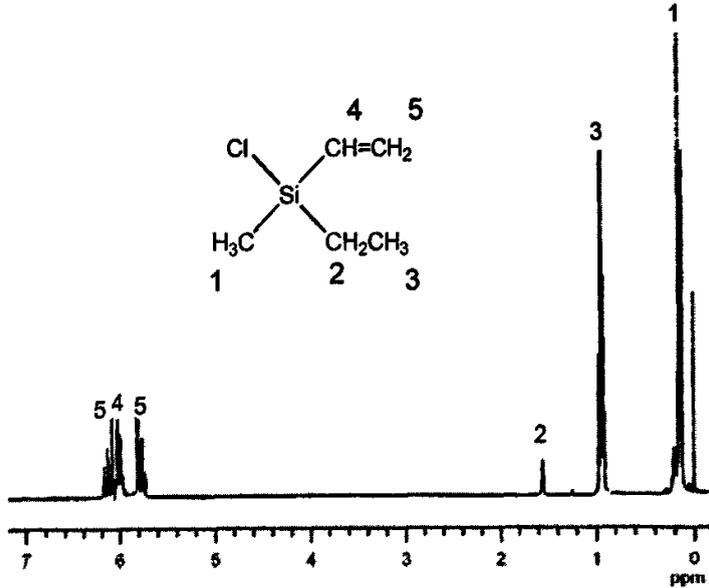


图 2-2 甲基乙基乙烯基氯硅烷的 ¹H-NMR 谱图

2.3.3 二甲基烯丙基氯硅烷的合成与表征

在制备烯丙基氯格氏试剂中，采用四氢呋喃作为溶剂，而四氢呋喃也是反应生成的镁盐的良溶剂，因此在制备二甲基烯丙基氯硅烷的过程中采用了乙醚作溶剂，这样可以最大程度地沉淀反应生成的镁盐，反应后还可加入适量的乙醚沉淀氯化镁。

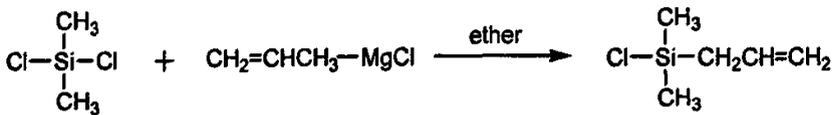
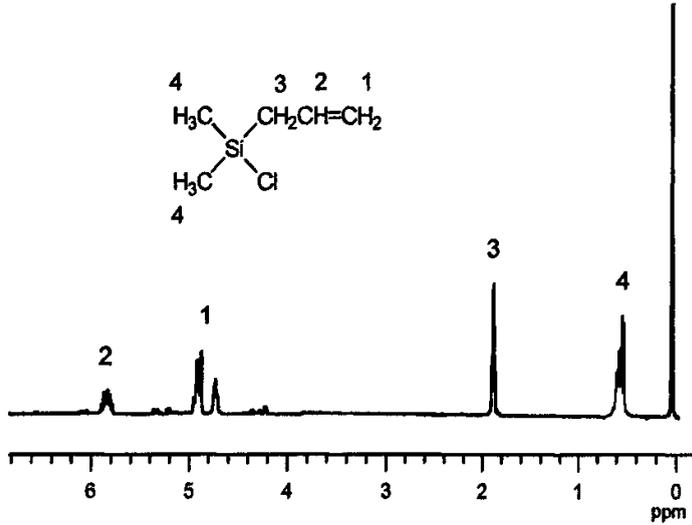


图 2-3 二甲基烯丙基氯硅烷的合成

图 2-3 为二甲基烯丙基氯硅烷的合成示意图。图 2-4 为二甲基烯丙基氯硅烷的 ¹H-NMR。从图 2-4 可见，在化学位移位于 1.10-1.24 范围内是与硅原子直接相连的乙基氢(SiCH₂)的特征峰，化学位移位于 5.64-5.70 和 5.74-5.80 范围内分别是是双键氢 1H(-HC=CH₂) 和 2H (H₂C=CH-)的特征峰，这表明，二甲基烯丙基氯硅烷已经成功合成。

图 2-4 二甲基烯丙基氯硅烷的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3.4 甲基双(甲基乙基乙烯基硅氧基)硅烷(SiMV)的合成与表征

AB_2 型单体是利用一氯硅烷与二氯硅烷在乙醚中水解反应得到的。实验中两种单体(SiMV, SiMB)的合成反应过程如图 2-5、图 2-6 所示。在该反应过程中,

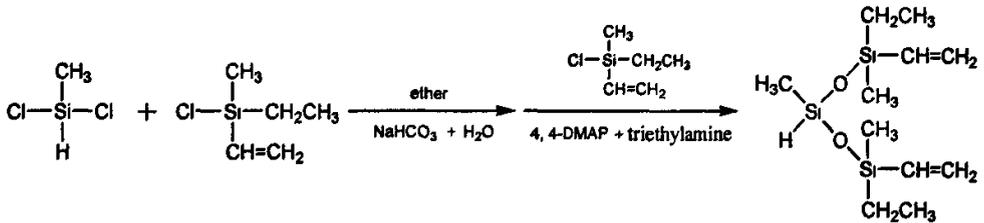


图 2-5 SiMV 的合成路线

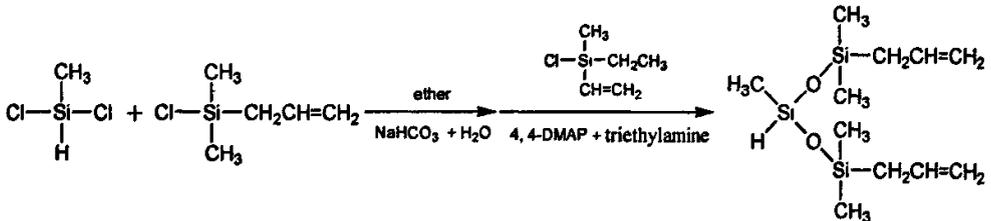
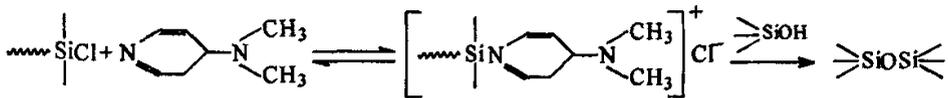


图 2-6 SiMB 的合成路线

氯硅烷水解并缩合，产生大量的 HCl，这时的反应体系向酸性转变，这不但促进了 Si-Cl 的水解，而且也可促进水解后 Si-OH 的缩合，对反应的平稳进行极为不利。为保持反应体系的中性，实验中加入过量的 NaHCO₃ 以中和生成的 HCl，过量的 NaHCO₃ 和反应产生的 NaCl 可以加以过滤除去。

理论上二氯硅烷和单氯硅烷可按照 1:2 的摩尔比反应生成 AB₂ 型单体，但是在第一步反应中不可避免地要生成一部分甲基（甲基乙基乙烯基硅氧基）硅醇，因此在第二步反应中加入过量的甲基乙基乙烯基氯硅烷，与硅醇缩合反应生成单体 SiMV。三乙胺和 4,4'-二甲氨基吡啶（4,4'-DMAP）作为反应 SiOH/SiCl 缩合的催化剂。三乙胺和 4,4'-DMAP 作为强的亲核试剂，均可促进 SiOH 与 SiCl 之间的缩合反应。但是有研究表明在二者共存情况下，三乙胺的催化作用可以忽略，实际上只是起到 HCl 吸收剂并沉淀出铵盐，其中 4,4'-DMAP 与硅原子形成一配合物，然后此配合物可以和 SiOH 反应生成硅氧烷，反应历程见图 2-7。SiMV 单体减压蒸馏分离后产率为 48.69%。



- 图 2-7 4,4'-DMAP 对 SiCl/SiOH 的催化作用机理

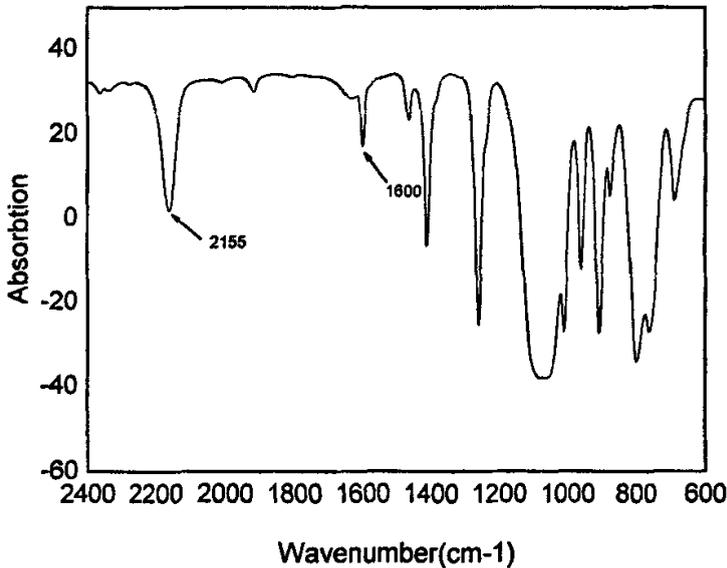


图 2-8 SiMV 的 FTIR 谱图

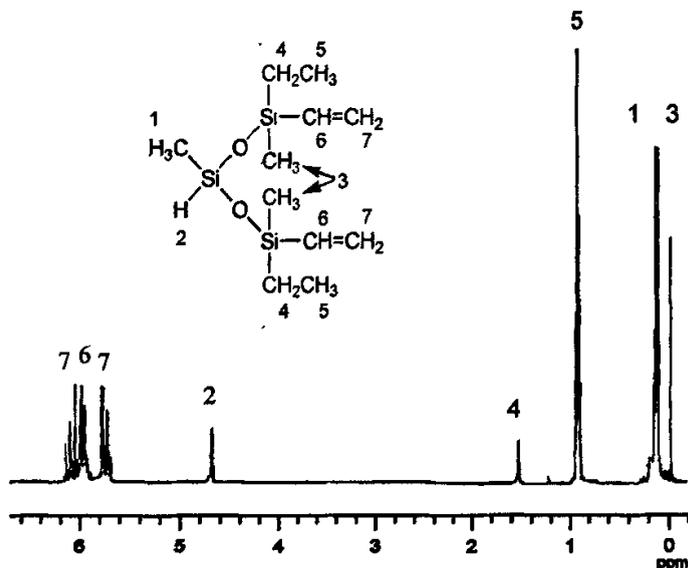
图 2-9 SiMV 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

图 2-8 和图 2-9 分别为单体 SiMV 的红外谱图和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从图 2-8 中可见，位于 2155cm^{-1} 处为 Si-H 键的特征吸收峰，位于 1600cm^{-1} 处为与硅原子相连的双键的伸缩振动吸收峰，位于 1270cm^{-1} 处为 Si-CH₃ 的伸缩振动吸收峰。在图 2-9 中，化学位移位于 0.12-0.13 处为 SiCH₃ 上 3H 位移，0.56-0.60 处为 SiCH₂-中 2H 位移，0.91-0.97 处为 -CH₂-CH₃ 中 3H 位移，化学位移位于 5.79, 5.94-6.05 处分别为 -CH=CH₂ 中 1H 和 2H 的位移，4.69 处为 Si-H 中的位移。从图 2-8 和图 2-9 可以清楚地反应出所合成单体 SiMV 的各个基团，表明已经成功合成出了 AB₂ 型的单体 SiMV。

2.3.5 甲基双（二甲基烯丙基硅氧基）硅烷（SiMB）的合成与表征

SiMB 的合成方法及工艺同 SiMV，产率为 66%，不同的是为防止双键交联，SiMB 单体必须低温保存。图 2-10 和图 2-11 分别为 SiMB 的红外谱图和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从图 2-10 可以看出各特征吸收峰的位置，位于 2155cm^{-1} 为 Si-H 键的特征吸收峰， 1627cm^{-1} 为烯丙基双键的伸缩振动吸收峰， 1257cm^{-1} 为 Si-CH₃ 的伸缩振动吸收峰， $1048\sim 1084\text{cm}^{-1}$ 为 Si-O-Si 的特征吸收峰。在图 2-11 中分别列出了各种氢的化学位移，化学位移为 0.07-0.11 处为硅甲基(SiCH₃)上 3H 的位移，1.75-1.86 为 SiCH₂-中 2H 的位移，5.74-5.82ppm 分别为(-CH₂-HC=CH₂)中 1H 和 2H 的位移，

4.68ppm 处为 Si-H 中的位移。

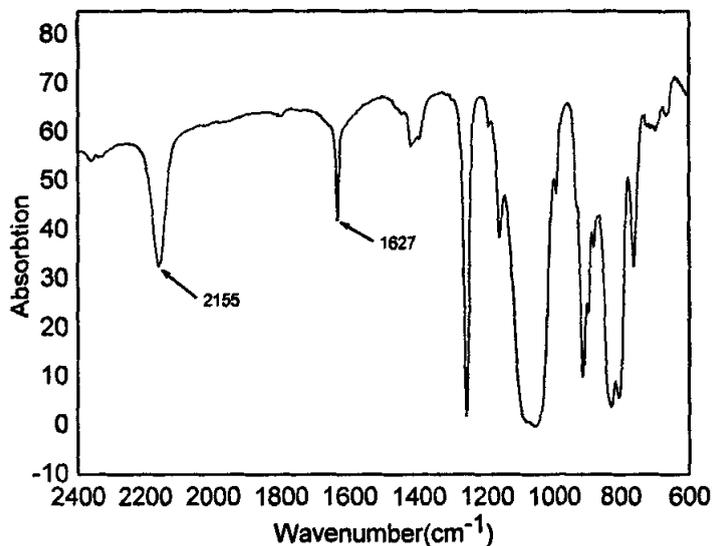


图 2-10 SiMB 的 FTIR 谱图

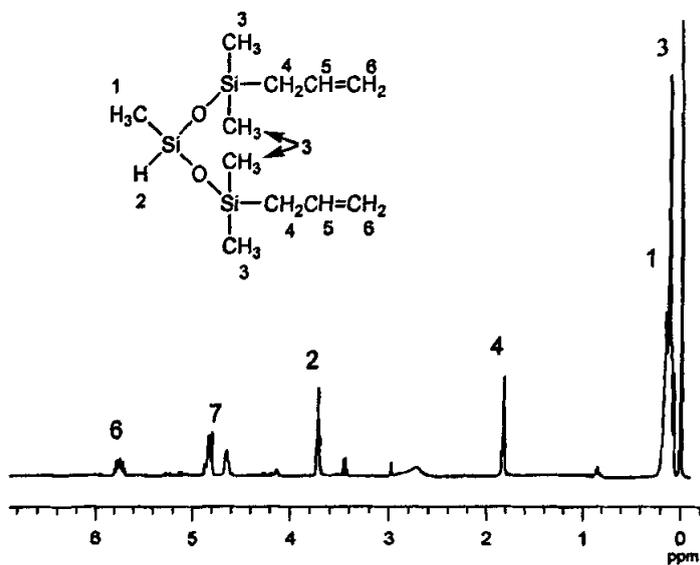


图 2-11 SiMB 的 ¹H-NMR 谱图

2.3.6 超支化聚合物 HPSiMV 的合成与表征

超支化聚合物 HPSiMV 是通过 AB_x 型单体分别在氯铂酸和活性 Pt/C 的催化物下进行硅氢加成聚合制备，如图 2-12 所示。图 2-13 和图 2-14 为聚合物 HPSiMV

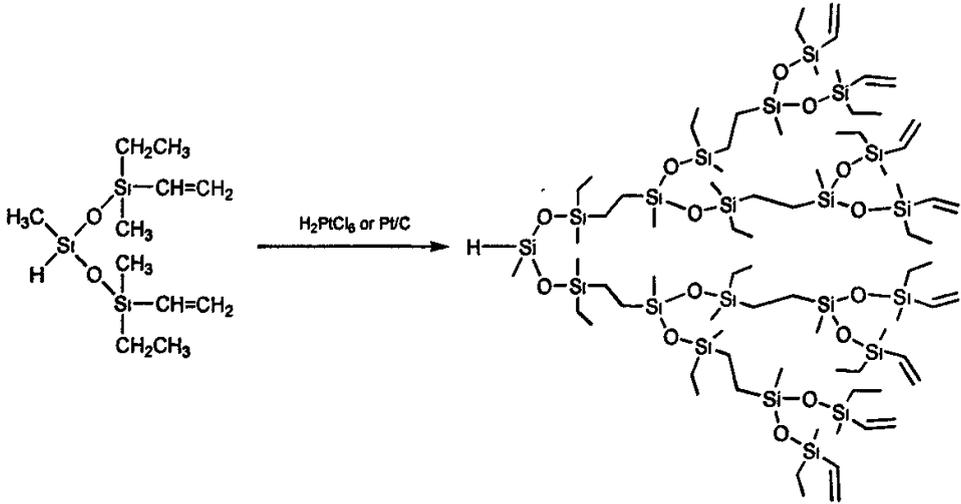


图 2-12 超支化聚合物 HPSiMV 的合成

的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图和红外谱图。当反应完成时，单体 SiMV 中硅氢键完全反应，这也是监测反应进程的最直接的手段，表现在红外和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上就是 2155cm^{-1}

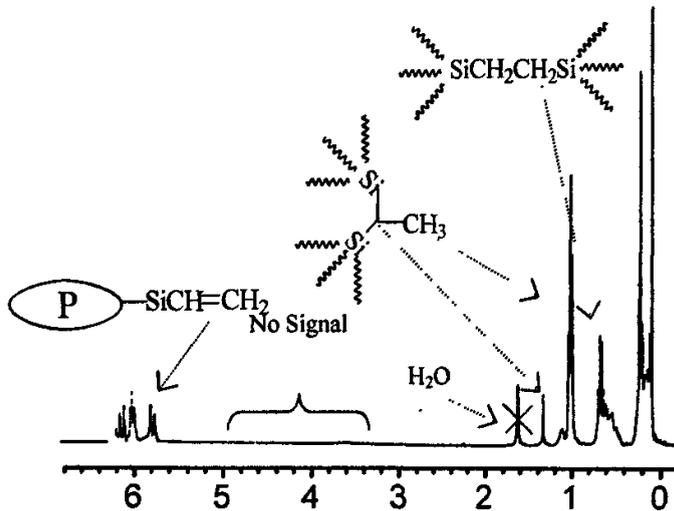


图 2-13 超支化聚合物 HPSiMV 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

和化学位移为 4.69 处的 Si-H 特征峰消失。实验中发现：氯铂酸的催化效果好于 Pt/C 催化剂，同样条件下，从 FTIR 来看采用氯铂酸 Si-H 在 4h 左右就可以完全消失了，而采用 Pt/C 催化剂要反应 5~6 h。但是采用 Pt/C 催化剂得到的聚合物的贮存性要好于氯铂酸得到的聚合物，这主要是由于 Pt/C 催化剂作为一个多相催化体系，在聚合完成后可以通过过滤的方法将其除掉，而氯铂酸由于包埋于聚合物球形大分子中，即使通过沉淀的方法也不能将其除去。

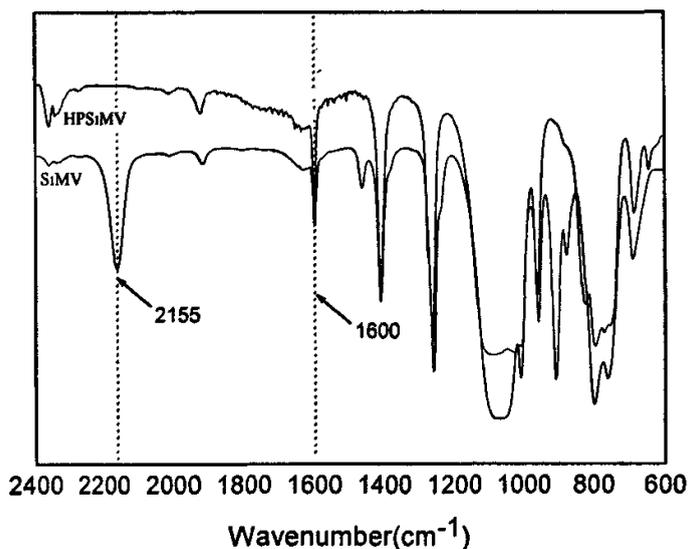


图 2-14 超支化聚合物 HPSiMV 和单体 SiMV 的红外谱图比较

图 2-15 为沉淀后的超支化聚合物 HPSiMV 中分离出来的小分子环状聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从图 2-13 和图 2-15 中可以发现其主要差异在于在化学位移为 0.6 左右的峰，这是环状聚合物中亚甲基的特征峰。由 AB_x 型单体进行聚合时，单分子中的 A 和 B 进行反应则生成环状单体，这就使得反应无法生成超支化大分子聚合物。但是环状聚合物和超支化聚合物溶解性有很大的不同，超支化聚合物溶于大部分溶剂，如正己烷和醚类等，但是不溶于极性溶剂，如甲醇和乙腈。利用超支化聚合物的这一特性，可以通过沉淀的方法将反应中生成的环型小分子除去。这一点可以从聚合物分离后产物中的 $^1\text{H-NMR}$ 中证实。

在硅氢加成反应中存在 α 和 β 加成，其中以 β 为主，但也存在一定的 α 加成，从图 2-13 中的 $^1\text{H-NMR}$ 看出同时存在 α 和 β 位 H 特征峰，其中， α 位加成后的甲基氢位移位于 1.1，而 β 加成后亚甲基氢的位移位于 0.3-0.5。通过对 α 和 β 位氢谱的积分表明： α 加成产物约占总产物的 15(wt)%， β 加成产物为 85(wt)%。

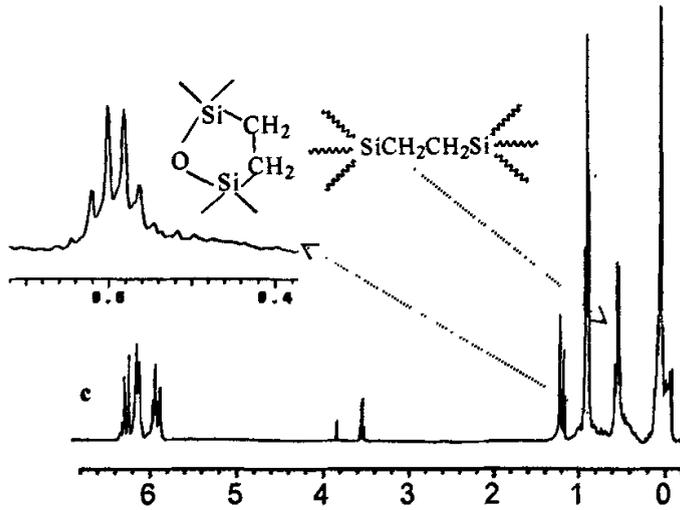
图 2-15 超支化聚合物 HPSiMV 中环状小分子的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

图 2-14 为单体 SiMV 和聚合物 HPSiMV 的红外谱图，从图 2-14 中可以看出，位于 2155cm^{-1} 处 Si-H 键(SiMV)的伸缩振动吸收峰在反应后完全消失了，同时，位于 $1083\text{-}1047\text{cm}^{-1}$ 的 Si-O-Si 键的吸收峰变为 $1100\text{-}1014\text{cm}^{-1}$ ，峰变宽，说明 Si-O-Si 键在每个大分子中的含量增加。

2.3.7 超支化聚合物 HPSiMB 的合成与表征

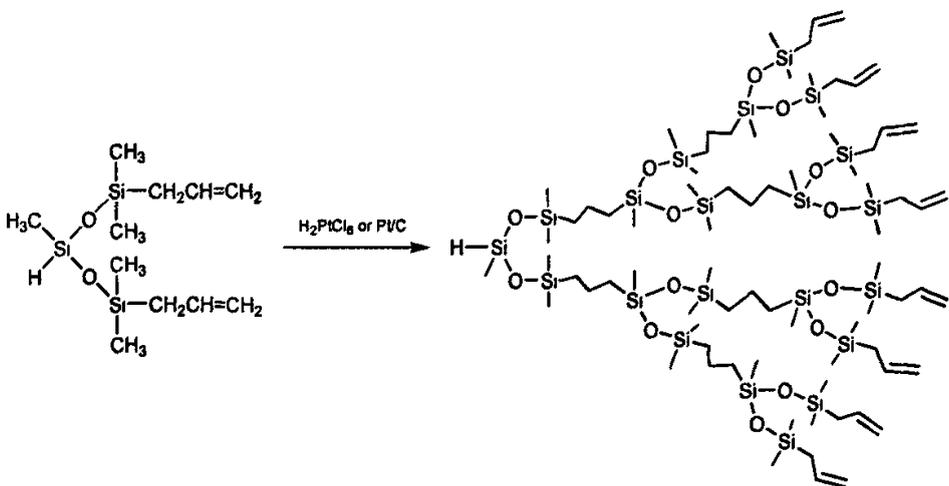


图 2-16 超支化聚合物 HPSiMB 的合成

由于超支化聚合物 HPSiMV 中双键反应活性不高, 因此制备了双键反应活性高、端基为烯丙基的超支化聚合物 HPSiMB, 合成如图 2-16 所示。

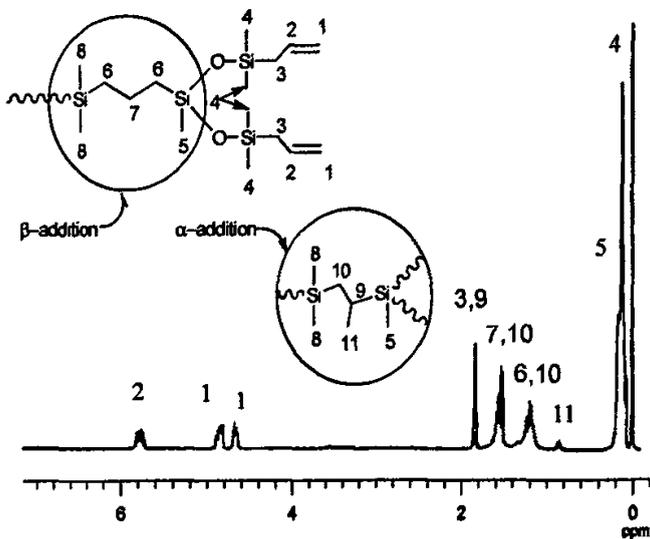


图 2-17 超支化聚合物 HPSiMB 的 ¹H-NMR 谱图

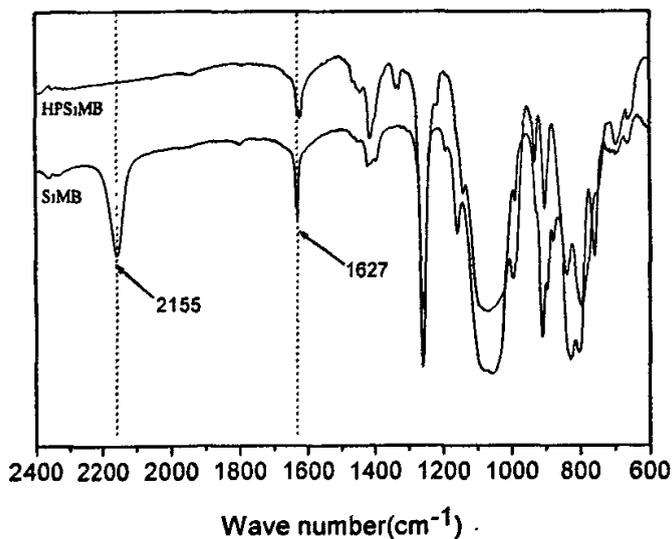


图 2-18 超支化聚合物 HPSiMB 和单体 SiMB 的红外谱图

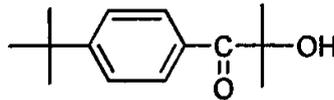
图 2-17 和图 2-18 分别为超支化聚合物 HPSiMB 的 ¹H-NMR 以及单体 SiMB

和聚合物 **HPSiMB** 的红外谱图对比。从图 2-17 可以看出化学位移位于 0.01-0.06 处为硅甲基(SiCH_3)的 3H 的特征峰, 1.15-1.25 处为 SiCH_2 -的 2H 的特征峰, 5.64-5.70、5.70-5.79 为烯丙基中双键氢($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)中 1H 和 2H 的特征峰。对比图 2-18 中的单体 **SiMB** 和聚合物 **HPSiMB** 的 FTIR 谱图, 可以看出当反应结束后, 位于 2155cm^{-1} 处(Si-H)键完全消失, 而 1627cm^{-1} 处($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)则保留, $1081-1023\text{cm}^{-1}$ 处为(Si-O-Si)键。

2.3.8 超支化聚合物的 UV 固化

1. 超支化聚合物的固化行为

利用聚合物固化过程中红外光谱的变化采用红外光谱法对超支化聚合物的紫外光固化行为进行了研究, 即利用检测样品在紫外光辐射下, 参加反应的官能团的红外光谱特征峰面积的变化, 从而表征反应动力学。对于聚合物 **HPSiMV**, 固化前硅乙烯键 ($\text{Si-CH}=\text{CH}_2$) 在 $\sim 1610\text{cm}^{-1}$ 为伸展振动吸收峰, C-H 弯曲振动吸收峰在 960cm^{-1} 处, 但是由于固化反应中使用的光敏剂(图 2-19)含有苯基, 在 1600cm^{-1}



IHT-PI 185

图 2-19 光敏剂的结构式

存在叠加现象。为此选择了反应前 910cm^{-1} 处 C-H 弯曲振动吸收峰峰面积作为 A_0 , 反应 t 时刻后峰面积为 A_t , 则 t 时刻转化率按式 (2-1) 计算。图 2-20(a、b)分别为聚合物 **HPSiMV** 和 **HPSiMB** 在不同氛围中和采用光促进剂等条件下双键转化率随时间的变化曲线。从图 2-20 中可以看出, 对于以光引发自由基机理进行固化的聚合物 **HPSiMV** 和 **HPSiMB** 来说, 同在空气中相比, 氮气氛围中双键转化率均有所提高, 聚合物 **HPSiMV** 在空气中 780s 时双键转化率达到 51%, 而在氮气中 170s 就可以达到 63%; 不同氛围对聚合物 **HPSiMB** 的影响更大, 由空气中 140s 时的 82% 提高到氮气中 80s 时的 84%。对于紫外光引发自由基固化机理, 在光引发自由基聚合过程中, 光敏剂引发生成的是自由基, 而自由基可以和空气中的氧气偶合, 使得自由基失活。通入氮气则排除了固化表面的氧气, 进而提高了双键转化率下可与阳离子活性中心稳定结合。在聚合物 **HPSiMV** 和 **HPSiMB** 中加入适量的

光促进剂三乙胺可以提高双键的转化率。从图 2-20 (a 和 b)中可看出, 加入三乙胺后, 对于聚合物 **HPSiMV** 在空气氛围中双键转化率在 720s 已经达到 51%, 而不加三乙胺时 720s 双键转化率为 50%, 二者差别很小; 加入三乙胺后在氮气氛围中双键的转化率略有提高; 而对于聚合物 **HPSiMB**, 加入三乙胺后无论是在双键转化率还是反应速率方面均有提高。究其原因, 可能是因为聚合物 **HPSiMV** 中与双键相连的是硅原子, 而聚合物 **HPSiMB** 中与双键相连的是碳原子, 二者电负性的不同, 对双键的自由基引发特性产生了极大的影响。而加入三乙胺后, 三乙胺中

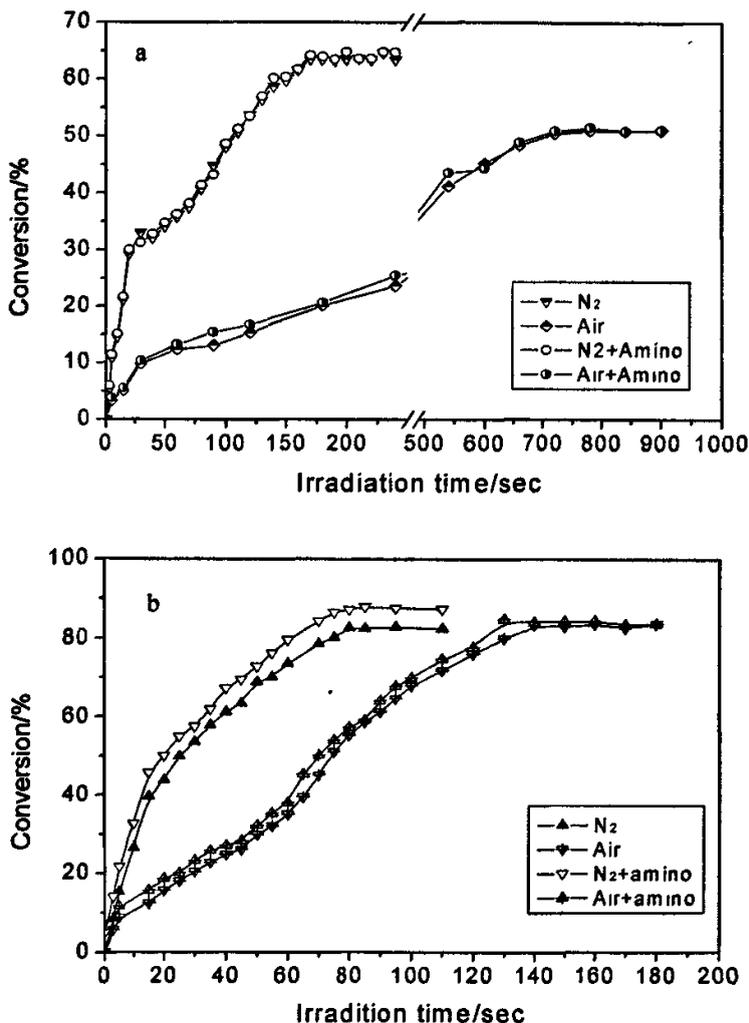


图 2-20 超支化聚合物(**HPSiMV**, **HPSiMB**)的光固化曲线
(a) Polymer **HPSiMV** - 4(wt)% IHT-PI 185; (b) Polymer **HPSiMB** - 4(wt)% IHT-PI 185

与氮原子相连的甲基或者亚甲基对气-液相界面中的氧气有强烈的吸附作用，极大地降低了界面间氧气的浓度，从而实现了阻聚作用，提高了双键的转化率。

2. 超支化聚合物的热性能

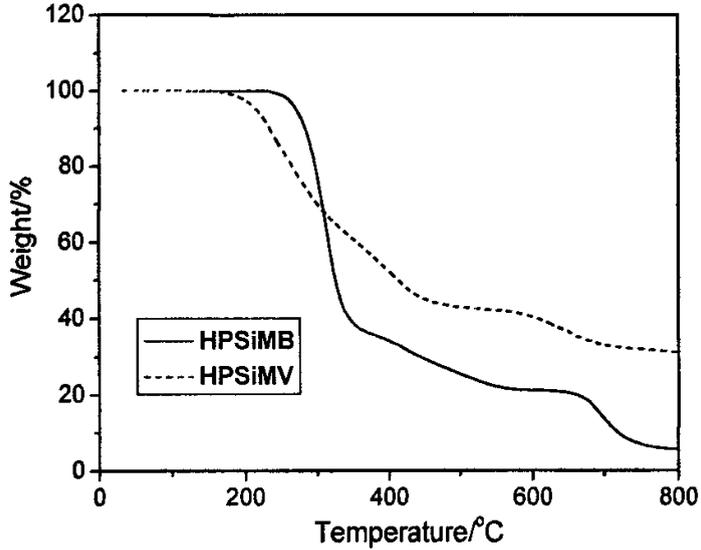


图 2-21 超支化聚合物 HPSiMV 和 HPSiMB 的热失重曲线

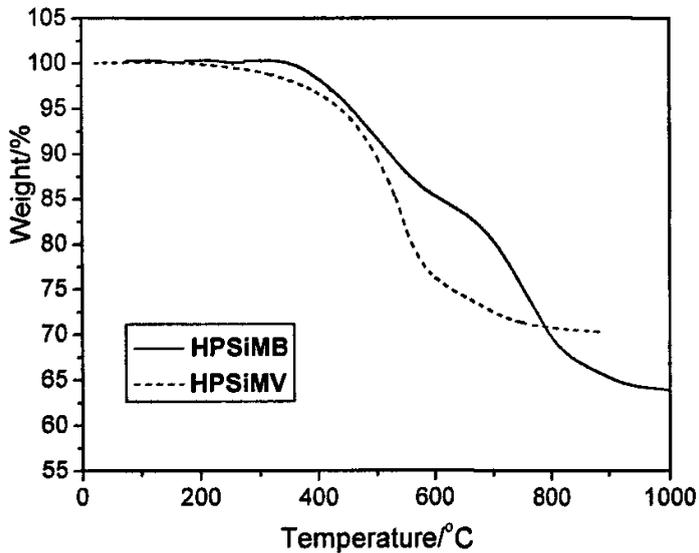


图 2-22 超支化聚合物 HPSiMV 和 HPSiMB 固化后的热失重曲线

图 2-21 和图 2-22 分别为超支化聚合物 HPSiMV 和 HPSiMB 及其固化后的 TGA 曲线。图 2-21 中可看出二种超支化聚合物的初始分解温度：HPSiMB (239 °C) > HPSiMV (188 °C)，最终残留物重量比为 HPSiMV (31.6%) > HPSiMB (5.54 %)；在固化后，聚合物的初始分解温度为 HPSiMB (350 °C) > HPSiMV (254 °C)，最终残留物重量比为：HPSiMV (70.4%) > HPSiMB (60.9%)。聚合物的热性能主要由分子结构决定。从图 2-12 和图 2-16 二种聚合物的分子结构可以看出，在固化前后，聚合物初始主要以 Si-CH₃ 和 C-C 键为主。Si-C 的键能与侧基长短有很大的关系，当侧基为甲基时，键能为 396.6 kJ/mol，高于 C-C 键的键能 357 kJ/mol，而当侧基为乙基或者更长时，则 Si-C 的键能减弱，其中 Si-CH₂-CH₃ 的键能为 277.2 kJ/mol，因此，聚合物 HPSiMV 和 HPSiMB 在热性能上表现出差异。

2.4 本章小结

通过格氏试剂合成了一种含有乙烯基的单氯硅烷和一种含烯丙基的单氯硅烷，进而水解缩合制备了两种 AB₂ 型的单体 SiMV 和 SiMB，采用一步法硅氢加成制备了可紫外光引发自由基固化的超支化聚硅氧基硅烷 HPSiMV 和 HPSiMB。

通过 ¹H-NMR 对超支化聚合物的结构进行表征研究发现：采用“一步法”制备的超支化聚合物中存在一部分的环状齐聚物；通过傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 对不同条件下紫外光引发超支化聚合物双键和环氧基团的转化率进行了监测，结果表明，在空气加入三乙胺后能明显促进超支化聚合物的紫外光引发自由基固化。

对二种超支化聚合物固化前后的热性能进行了研究，结果发现，由于在 HPSiMV 的制备过程中引入了 Si-CH₂-CH₃，大大降低了其热稳定性。

第三章 超支化聚硅氧基硅烷的非水解法合成及其表征

3.1 引言

基于线性聚硅氧烷在国防、能源和化工等领域的广泛应用，具有新颖拓扑结构和大量功能性端基的超支化聚硅氧烷引起了国内外科学工作者的广泛兴趣^[73-79]。到目前为止，主要是采用水解缩聚的方法合成超支化单体，在铂系催化剂存在下进行硅氢加成反应或者在碱催化剂存在下进行质子转移聚合制备超支化聚合物^[24, 80-82]。然而，以上合成超支化聚硅氧烷的方法仍然存在一定的不足。例如，水解法步骤繁琐，通常在第一步反应结束后需要多次除水，并继续滴加单氯硅烷以得到完全取代的大单体；同时多官能度单体容易水解自缩聚，产生 A_2B_4 或 A_3B_6 等副产物，不仅不利于结构控制，在进一步的聚合过程中容易导致交联而失效；而原子转移聚合条件较为苛刻，过程不易控制，限制了其推广应用。如何用简单而高效的方法来制备超支化聚硅氧烷是本研究要解决的主要问题。

基于这种原因，本章采用无水氯化铁为催化剂，用烷氧基硅烷与氯硅烷反应制备了 AB_3 型单体，并通过进一步硅氢加成反应制备了三种端基含硅氢(Si-H)的超支化聚合物，并采用 FTIR、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{29}Si -NMR、SEC/MALLS 对合成的单体和超支化聚合物进行了表征。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

硫酸镁(无水)，分析纯，上海山浦化工有限公司；乙醚，分析纯，天津市富宇精细化工有限公司；甲基氢二氯硅烷($MeSiHCl_2$)，二甲基氢氯硅烷(Me_2SiHCl)， γ -甲基丙烯酰氧丙基三(甲氧基)硅烷(γ -MPS)，乙烯基三(甲氧基)硅烷(VTMS)，工业级，浙江新安化工有限公司；溴乙烷，分析纯，天津富宇精细化工有限公司；镁粉(含量 $\geq 99\%$)，分析纯，天津市科密欧化学试剂开发中心；无水氯化铁，分析纯，天津市耀华化学试剂有限公司；对苯醌，分析纯，上海远航试剂厂；氯铂酸(H_2PtCl_6)，分析纯，陕西开达化工有限公司。所有的溶剂和硅烷单体在使用前经精馏提纯。

3.2.2 仪器设备与测试方法

(1)主要仪器设备:

电动搅拌机 (DJ1)、磁力搅拌器 (85-2), 常州国华电器有限公司; 可调式封闭式电炉, 汇鑫实验仪器设备厂; 真空旋转蒸发仪 (RE-5), 上海亚荣生化仪器厂; 温度指示控制仪 (WMZK-01), 上海医用仪表厂; 电子天平 (JA2002, 0.0001g), 上海天平仪器厂; 磁力加热搅拌器 (78-1A), 杭州仪表电机厂; 精密电子天平 (FA1004, 0.00001g), 上海精密科学仪器有限公司; 真空泵 (2XZ-1), 河南巩义真空泵厂; 真空干燥箱 (ZK-82A), 上海实验仪器总厂; 电热恒温真空干燥箱 (202-00), 上海天缘实验仪器厂; WQF-301 型傅里叶变换红外光谱仪; Bruker AV-300 核磁共振仪; Bruker AV-500 核磁共振仪; 德国 Vario ELIII 元素分析仪; Wyatt Optilab rEX 型示差折光仪; Wyatt Dawn EOS 型多角度激光光散射仪。

(2)测试方法:

傅立叶转换红外光谱分析, 溴化钾空白片上涂覆样品测试。

$^1\text{H-NMR}$ 测定使用 CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅(TMS)为内标。

$^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 测定使用 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标。

SEC/MALLS(凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用仪)测定聚合物的 dn/dc 值通过 Wyatt Optilab rEX 型示差折光仪测定, 聚合物 M_w 通过 Wyatt Dawn EOS 型多角度激光光散射仪测定, 四氢呋喃(THF, 色谱级)为流动相, 流速 1.0mL/min。

3.2.3 单体的合成

1. 甲基乙基氯硅烷的合成

用溴乙烷和金属镁粉制备格氏试剂, 并进一步合成甲基乙基氯硅烷 (MeEtSiHCl), 见第二章实验部分, 或者参见文献^[83-84], 常压收集 69.00~71.00°C 的产物(33.76%)。

2. γ -甲基丙烯酰氧丙基三(甲基乙基氢硅氧基)硅烷(M-1)的合成

γ -甲基丙烯酰氧丙基三(甲基乙基氢硅氧基)硅烷(M-1)的合成是向装有搅拌器和冷凝管的 250mL 四口瓶中加入 MeEtSiHCl (0.13mol, 14.46g)、无水氯化铁 (0.30g)和四氢呋喃(50mL), 通氮气并搅拌下向其中缓慢滴加 γ -MPS (0.026mol, 6.45g)和 THF(5mL)的混合溶液, 55°C水浴反应 3h。减压除去过量的 MeEtSiHCl 和 THF 并滤除催化剂得无色透明液体即为单体 M-1 (9.22 g, 84%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 0.15 (SiCH_3), 0.56 ~ 0.63 (SiCH_2), 0.94(CH_3CH_2),

1.24(CH₃CH₂), 1.73~1.77 (CH₂CH₂CH₂), 1.90 (CH₃C), 4.07~4.11 (OCH₂), 4.58~4.60 (SiH), 5.51~6.07 (H₂C=C)。元素分析, 理论值: C 45.50%, H 9.00%; 实测值: C 45.12%, H 9.10%。

3. 乙烯基三(甲基乙基氢硅氧基)硅烷(M-2)的合成

乙烯基三(甲基乙基氢硅氧基)硅烷(M-2)的合成是 VTMS 和 MeEtSiHCl 反应, 其余步骤和 M-1 类似, 产物为无色透明液体(4.27 g, 78%)。

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 0.19 ~ 0.22 (SiCH₃), 0.62 ~ 0.71 (CH₃CH₂), 0.98 ~ 1.03(CH₃CH₂), 4.59~4.68(SiH), 5.90(CH₂=CH), 5.80~6.00(CH₂=CH)。元素分析, 理论值: C 40.99%, H 9.32%; 实测值: C 40.55%, H 9.45%。

4. 乙烯基三(二甲基氢硅氧基)硅烷(M-3)的合成

乙烯基三(二甲基氢硅氧基)硅烷(M-3)的合成是 VTMS 和 Me₂SiHCl 反应, 其余步骤和 M-1 类似, 反应在 45℃ 下回流 3h。减压收集 48℃ 的淡黄色透明产物即为单体 M-3 (2.23 g; 39.8%; bp, 20 Pa 下 48-49 °C)。

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 0.24 ~ 0.25 (SiCH₃), 4.78 ~ 4.79 (SiH), 5.86 ~ 6.05 (CH₂=CH), 5.92 (CH₂=CH)。元素分析, 理论值: C 34.28%, H 8.57%; 实测值: C 34.14%, H 8.66%。

3.2.4 超支化聚合物的合成

1. 聚合物 P-1 的合成

Karstedt 催化剂(四甲基二乙烯基二硅氧烷与氯铂酸的络合物)的合成参见文献^[85]。聚合物P-1的合成成为50 mL 单口瓶中加入M-1 (2.56 g)和Karstedt 催化剂 (0.05 g), 并加入甲苯(5 mL)和适量对苯醌以防止双键的自聚, 60 °C 下反应。通过 FTIR 监测反应进程, 当反应体系中1637 cm⁻¹处丙烯酸红外特征吸收峰消失时停止反应。减压除去甲苯, 加入5 mL 正己烷溶解聚合物, 加入30 mL 甲醇沉淀, 最后得到的聚合物为淡黄色液体(1.50 g, 58%)。

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 0.09 (SiCH₃), 0.53~0.55(SiCH₂), 0.92~0.94(CH₃CH₂), 1.15~1.26(CH₃CH₂), 1.15~1.26 (SiC(CH₃)₂), 1.26 (CH₃), 1.69~1.70(CH₂CH₂CH₂), 2.53(CH₃CH), 4.01(OCH₂), 4.61(SiH); M_w = 6858, dn/dc (mL/g) = 0.042, M_w/M_n = 2.74.

2. 聚合物 P-2 的合成

聚合物P-2 的合成成为取2 g 单体M-2 进行反应, 其余步骤和P-1 类似, 当位于

1601 cm^{-1} 处的乙烯基红外特征吸收峰消失时结束反应(1.30 g, 65%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 0.08~0.19 (SiCH_3), 0.62(SiCH_2), 0.96~1.00(CH_3CH_2), 1.27(CH_3CH_2), 4.62~4.70 (SiH); $M_w = 12060$, $d\ n/d\ c\ (\text{mL/g}) = 0.036$, $M_w/M_n = 4.82$.

3. 聚合物 P-3 的合成

聚合物P-3 的合成如下所述: 50 mL 单口瓶中加入M-3 (3.31g)和Karstedt 催化剂(0.05g), 并加入少量对苯醌, 40 $^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌反应4 h。产物中加入5 mL 乙醚溶解, 并加入50 mL 乙腈沉淀除去小分子物质, 40 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥箱内放置12 h, 得到的无色透明粘性液体即为聚合物P-3 (2.08 g, 62%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 0.16~0.23 (SiCH_3), 0.36~0.56 (SiCH_2), 1.03~1.10 (CH_3CH), 4.69~4.77(SiH). $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: -1.37~-1.09($\text{OSi}_2(\text{CH}_3)\text{H}$), 4.31~4.93 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 7.27~7.63($\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}$), 8.63~9.32 (SiCH_2), 14.67 ($\text{SiCH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}$). $^{29}\text{Si-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: -65.67~-62.02($\text{CH}_2\text{Si}(\text{O})_3$), -7.10~-5.89 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 7.24~9.13 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$); $M_w = 19800$, $d\ n/d\ c\ (\text{mL/g}) = 0.023$, $M_w/M_n = 3.25$.

3.3 结果与讨论

3.3.1 功能性单氯硅烷的制备

甲基乙基氯硅烷的制备路线如图3-1所示。功能性单氯硅烷的制备过程分为格氏试剂的制备和与甲基氢二氯硅烷进一步反应两步, 其中制备格氏试剂时需要缓慢滴加溴乙烷, 以防反应太过剧烈而暴沸, 将格氏试剂滴加到二氯硅烷当中反应时更不能过快, 否则会生成部分二取代产物, 具体的反应历程参照第二章格氏试剂和功能性单氯硅烷的制备。

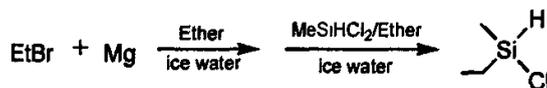
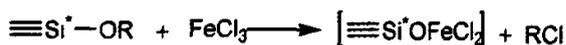


图 3-1 功能性单氯硅烷的制备

3.3.2 单体的合成与表征

1. 单体的合成反应机理

在无水氯化铁(FeCl_3)存在下, 烷氧基硅烷可以和硅氯键(Si-Cl)发生缩合反应^[86], 整个过程分为两步进行。 FeCl_3 首先进攻烷氧基, 使碳氧键断裂, 形成一个络合物中间体, 该中间体保留了硅氧键, 然后再与硅氯键发生取代反应, 最终形成硅氧硅键, 同时还原出 FeCl_3 , 如式(3-1)所示。但也有人^[86]认为是 FeCl_3 首先进攻 Si-Cl , 离子化成 $[\text{FeCl}_4]^{-1}$, 后者和硅形成电荷平衡的中间体, 然后带正电荷的硅原子进攻富电子的氧, 结合形成硅氧硅键。



式(3-1)



2. 单体M-1的合成

单体M-1的合成路线如图3-2所示。

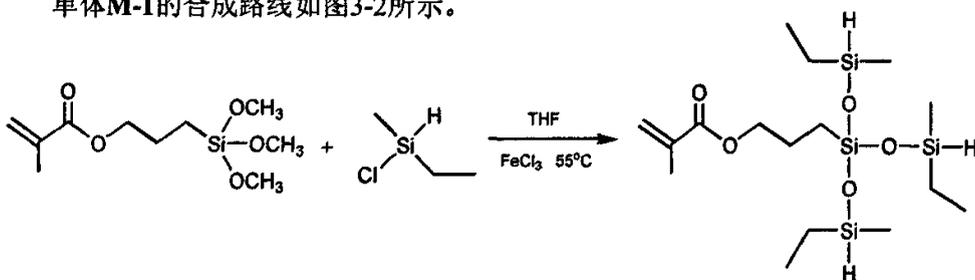


图 3-2 单体 M-1 的合成

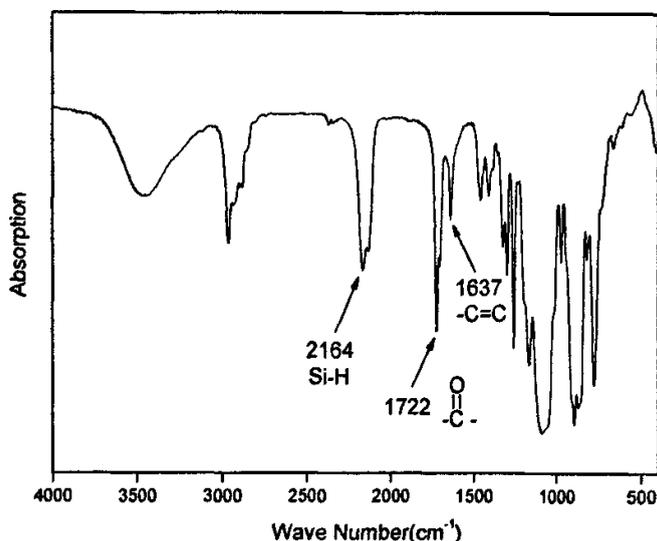


图 3-3 单体 M-1 的红外谱图

图3-3和图3-4分别为单体M-1的红外光谱图和¹H-NMR谱图。从图3-3上可以看出,各种基团的特征吸收峰很清楚地呈现出来,其中,在2164cm⁻¹处为硅氢键的伸缩振动峰,在1722cm⁻¹处为羰基的特征吸收峰,在1637cm⁻¹处为丙烯基上的双键的伸缩振动峰,而在位于1072cm⁻¹处可见明显的Si-O-Si特征吸收峰。从图3-4单体的核磁氢谱上可以看出,硅甲基氢的信号出现在化学位移为0.15处,δ=0.56~0.63, 1.24, 1.73~1.77和4.07~4.11分别为四种位置的亚甲基氢核磁信号, 0.94和1.90处为甲基氢的信号。在4.59~4.68范围内出现了Si-H的特征峰, 5.90和5.80~6.00范围内分别出现了甲基丙烯基中双键上的两个氢的特征信号, 由于该双键中次甲基上的氢被甲基取代, 因此出现了双峰而不是双键氢通常出现的三峰头。单体M-1的FTIR和¹H-NMR谱图说明产物结构符合了我们既定的分子设计, 说明单体M-1已经成功的合成。

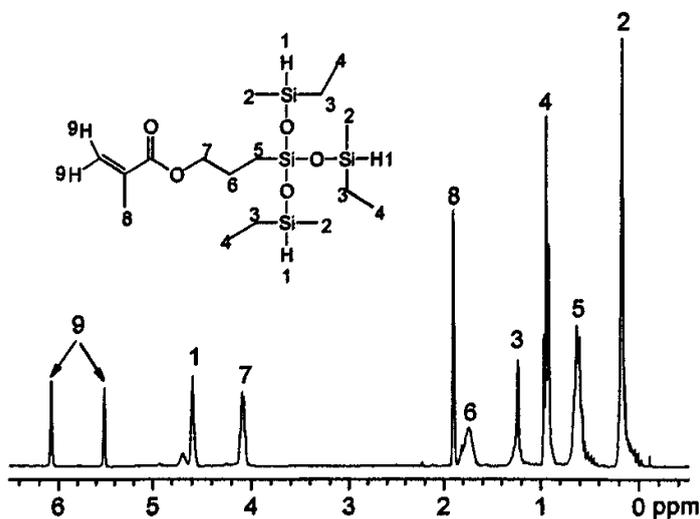


图 3-4 单体 M-1 的 ¹H-NMR 谱图

3. 单体M-2的合成

单体M-2的合成示意图如图3-5所示。

图3-6和图3-7是单体M-2的红外谱图和¹H-NMR谱图。图3-5中在1601cm⁻¹处出现了双键的伸缩振动峰,而在2129cm⁻¹处则是硅氢键的特征吸收峰,两个标志性的基团的红外吸收峰初步说明了单体结构中的反应官能团的存在。通过进一步对单体M-2的¹H-NMR谱图分析,在δ= 0.19~0.22处为硅甲基氢的化学位移,乙基中的

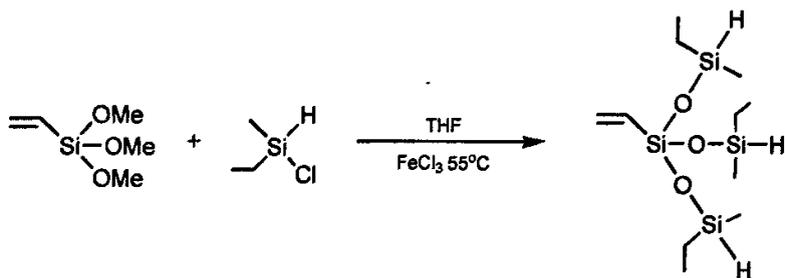


图 3-5 单体 M-2 的合成

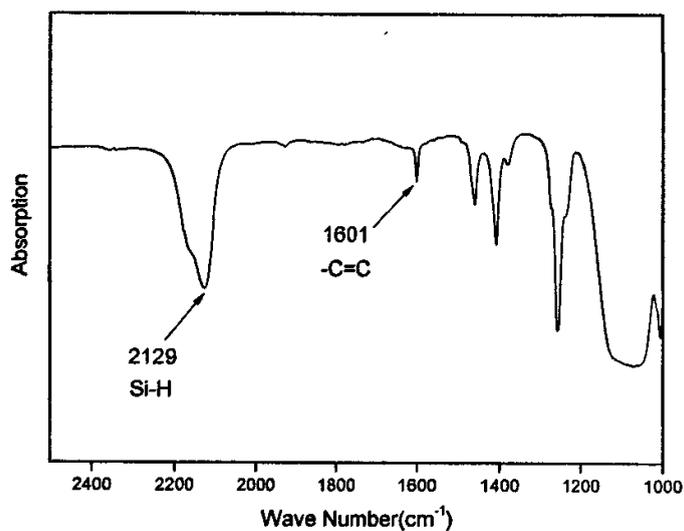
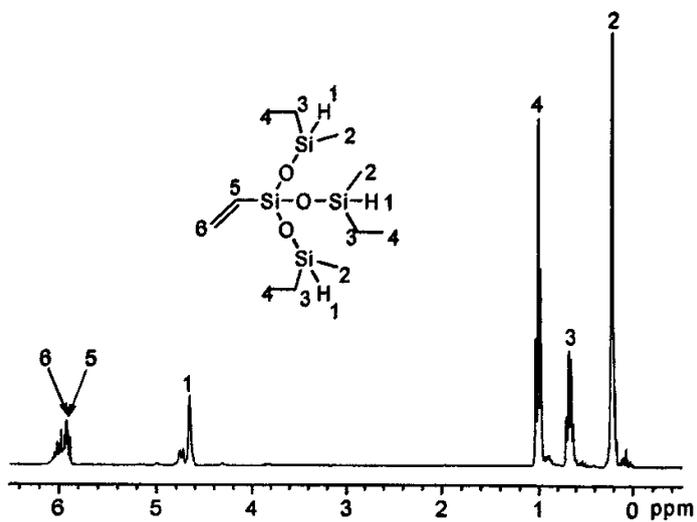


图 3-6 单体 M-2 的红外谱图

图 3-7 单体 M-2 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

甲基氢的化学位移在0.98~1.03处,亚甲基的化学位移则在0.62~0.71处,在4.59~4.68范围内出现了硅氢键的特征峰,在5.90和5.80~6.00范围内分别出现了双键氢的三峰头,核磁氢谱的分析说明单体M-2已经成功地合成。

4. 单体M-3的合成

单体M-3的合成路线如图3-8所示。M-3是通过乙烯基三甲氧基硅烷和原料二甲基二氯硅烷在催化剂作用下反应得到的超支化单体,制备M-3的目的是为了比较它和M-2两种单体在合成超支化聚合物时的难易程度,同时也是为了检验之前用格氏试剂制备出的功能性单氯硅烷在后续反应过程中与直接购买的工业原料有何异同。

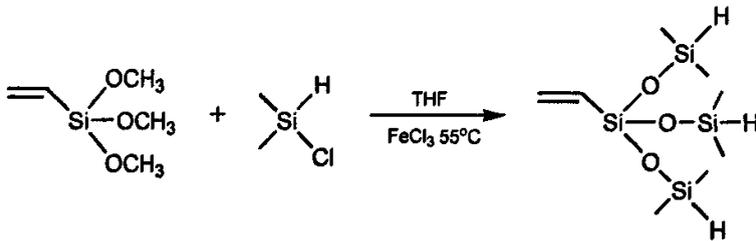


图 3-8 单体 M-3 的合成

M-3的红外谱图和¹H-NMR谱图如图3-9和图3-10所示。在图3-9的红外谱图中,1601cm⁻¹处为双键的伸缩振动吸收峰,2131cm⁻¹处为硅氢键的特征吸收峰。在图3-10

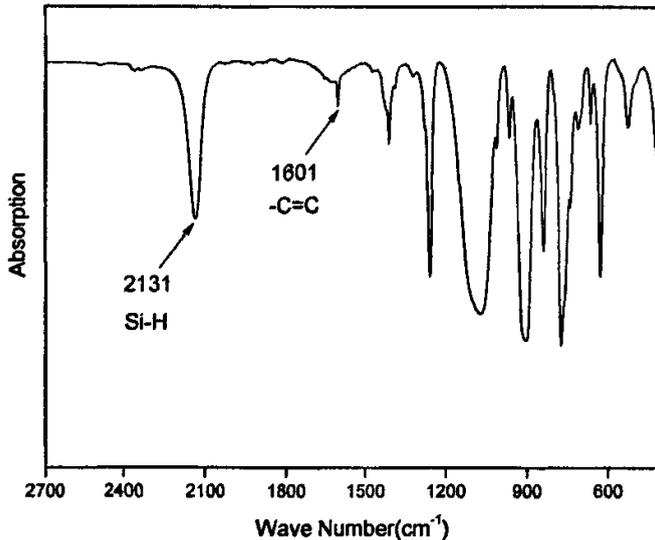


图 3-9 单体 M-3 的红外谱图

的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, 在 $\delta=0.24\sim 0.25$ 范围内是M-3的硅甲基氢的化学位移, 在4.78附近是硅氢的化学位移, 而 5.86~6.05 和5.92则分别是双键中三个氢典型的三峰头, 由此可见, 单体M-3已成功合成。

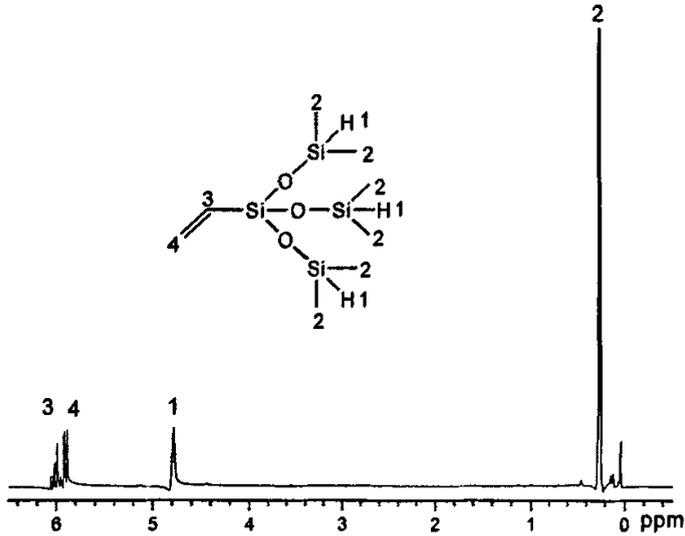


图 3-10 单体 M-3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

对M-2 和M-3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析还发现,双键氢和硅氢的相对峰面积比值分别为1.03/1.10 和1.24/1.10 (两者理论值均为1/1), 比M-1中这两种基团的比值更接近理论值, 这是位阻效应影响的结果, VTMS 由于含有相对于 $\gamma\text{-MPS}$ 较小的侧基, 从而增加了它和氯硅烷的碰撞几率, 使得它更容易受到硅氯键的攻击。

3.3.3 超支化聚合物的合成与表征

1. 聚合物P-1的合成

P-1是单体M-1在氯铂酸的催化作用下“一步法”制备的超支化聚合物, 其反应示意图如图3-11所示。单体中的硅氢键和碳碳双键通过发生硅氢加成反应, 双键被大量地消耗, 最终P-1的红外谱图上 1637 cm^{-1} 处烯丙基的特征吸收峰消失, 而在 2127 cm^{-1} 处的硅氢键特征吸收峰和 1722 cm^{-1} 处羰基的特征吸收峰则保留, 如图3-12所示。在P-1的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上, 5.51~6.07 区域内也没有任何化学位移出现, 如图3-13所示, 这说明双键已经和硅氢键完全反应消耗掉了, 而硅氢键由于和双键发生加成也消耗了一部分, 使得相对峰面积由2.17减小到1.00。硅氢加成反应中存在 α 和 β 两种加成反应, 由于M-1聚合中发生 α 加成生成的季碳没有氢的核磁信号, 而

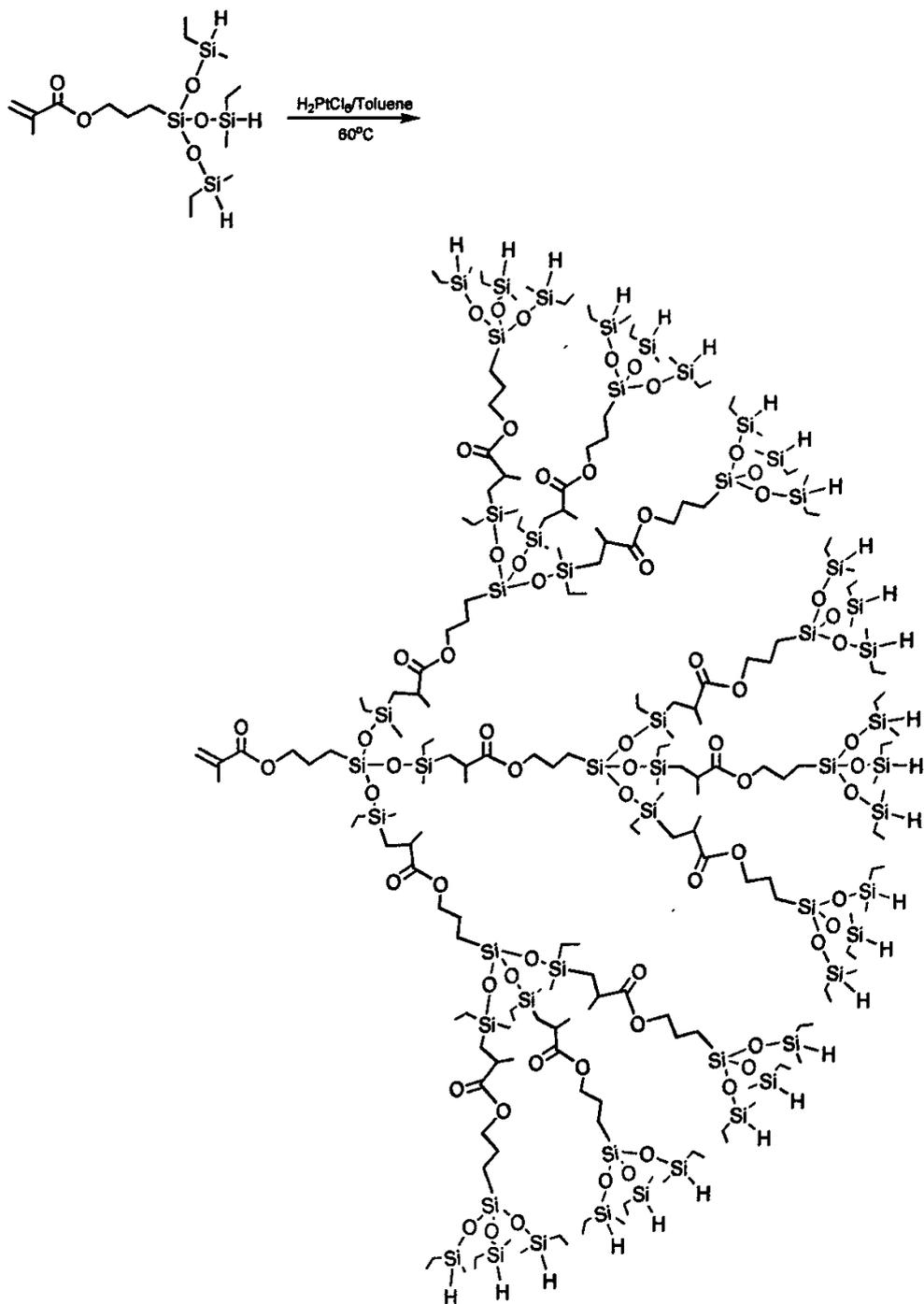


图 3-11 超支化聚合物 P-1 的合成

甲基氢(11) 又和亚甲基氢(3) 化学位移重叠(图 3-13), 所以难以从核磁谱图上直接得到关于 α 加成的信息, 但是可以从别的基团的变化可以来计算出 α 和 β 两种加成反应产物的比例。理论上, 在聚合物 P-1 中, β 加成产物中和酰氧基相连的亚甲

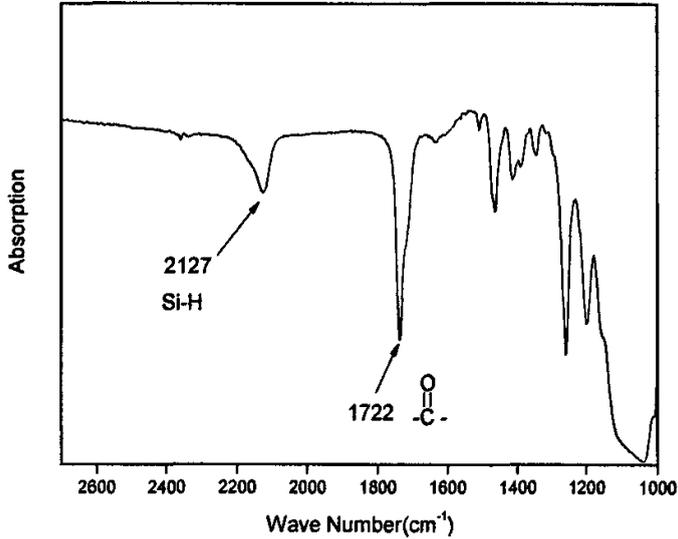


图 3-12 超支化聚合物 P-1 的红外谱图

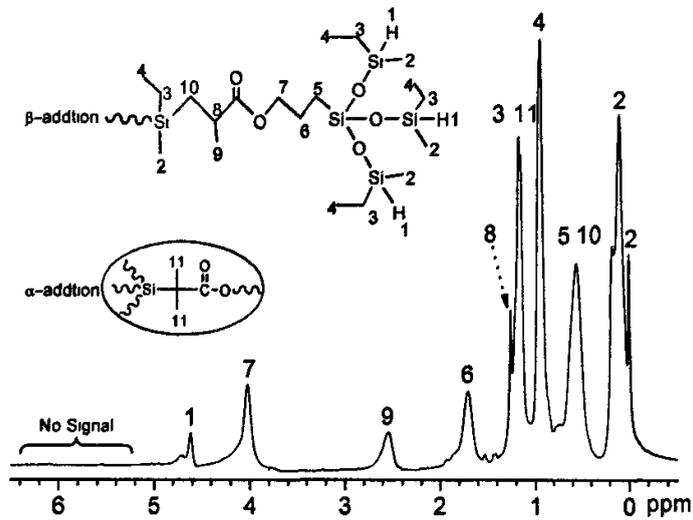


图 3-13 超支化聚合物 P-1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

基氢(7) 与甲基氢(9) 的比例为 2 : 3, 如果发生 α 加成, 则会使甲基氢(9) 减少, 通过对两者相对峰面积积分对比可知, 反应中的 α 加成产物和 β 加成产物分别约占 71%和 29%。

2. 聚合物P-2的合成

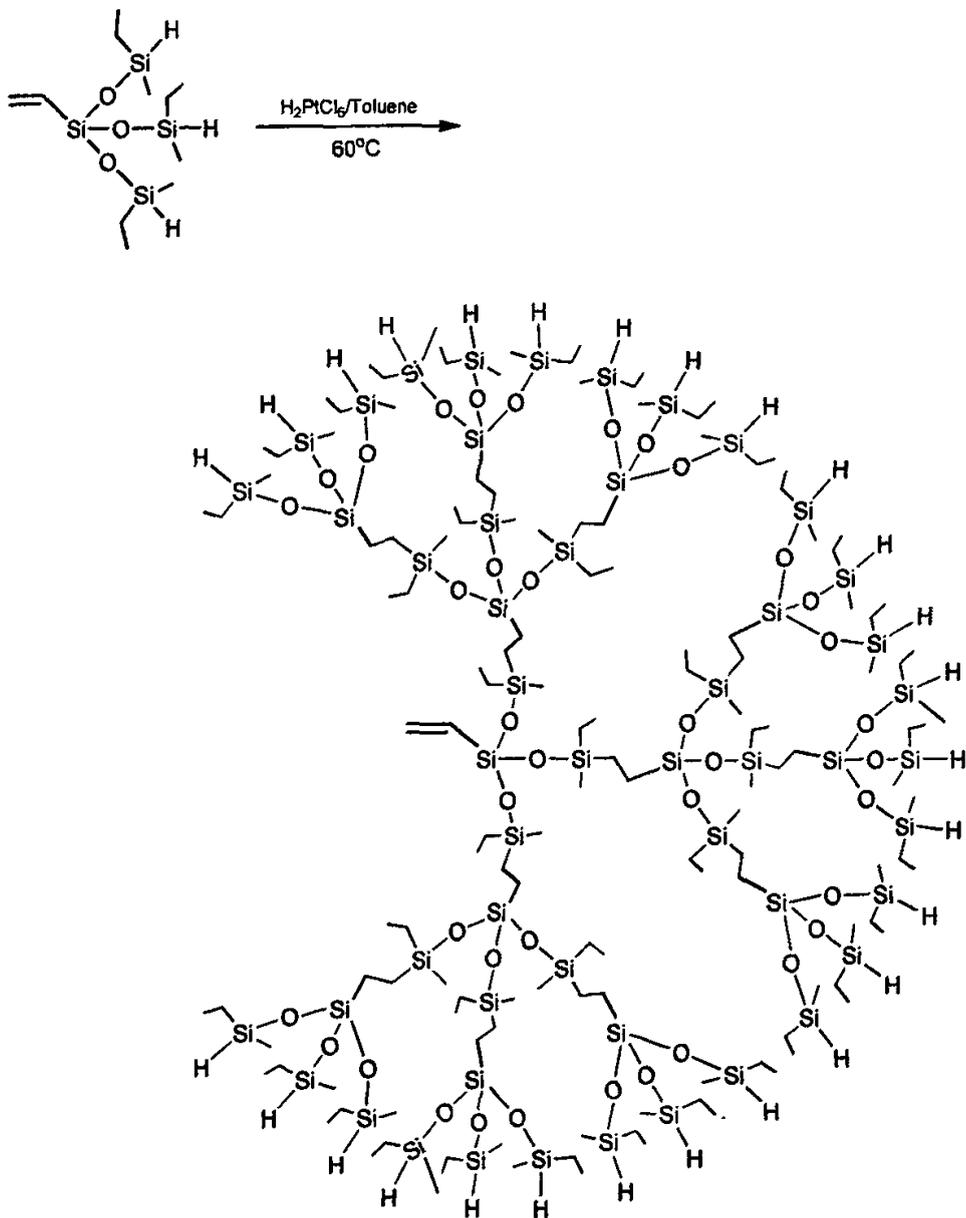


图 3-14 超支化聚合物 P-2 的合成

P-2 是 VTMS 和 MeEtSiHCl 在催化剂作用下缩合而成的单体通过硅氢加成“一步法”制备的超支化聚合物，聚合过程通过检测乙烯基特征吸收峰的变化来监测反应进程，反应式如图 3-14 所示。由于在 AB₃ 型单体 M-3 中较多的反应官能团是硅氢基团，因此当反应结束时，位于红外谱图上 1601cm⁻¹ 处的乙烯基特征吸收峰

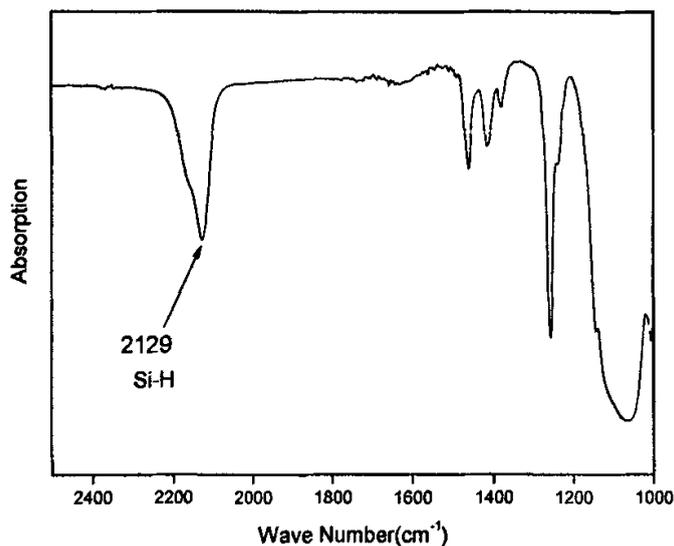


图 3-15 超支化聚合物 P-2 的红外谱图

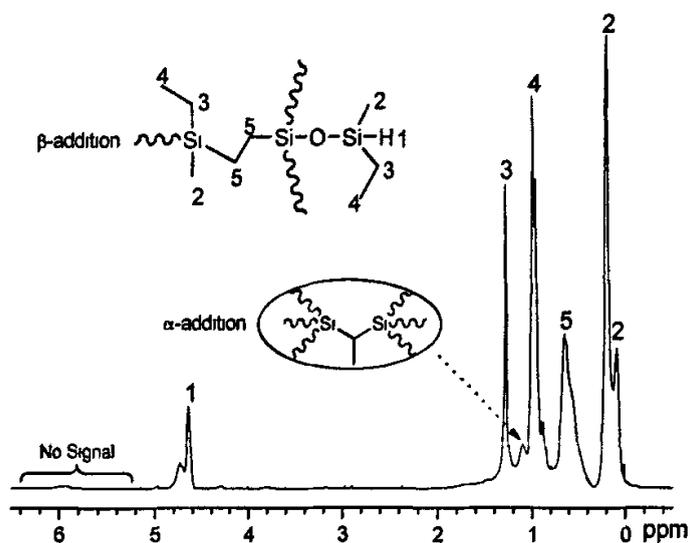


图 3-16 超支化聚合物 P-2 的 ¹H-NMR 谱图

消失, 而 2129 cm^{-1} 处的硅氢键特征吸收峰则保留, 如图 3-15 所示。P-2 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 3-16 所示, 和单体 M-2 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 (图 3-7) 相比, P-2 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中在 $5.20\sim 6.40$ 范围内已没有了双键氢的信号, 在 $\delta=4.62\sim 4.70$ 范围内是硅氢键的化学位移峰信号, 在 $0.08\sim 0.19$ 和 $0.96\sim 1.00$ 范围内分别是硅甲基 1H 和乙基中 3H 的化学位移信号, 乙基中 2H 的化学位移位于 1.27 附近, β 加成产物中的乙基氢的化学位移位于 0.62 附近, 而 α 加成产物则是在 1.10 附近出现了与次甲基相连的甲基氢的化学位移。通过计算 α 加成和 β 加成产物中特征化学位移的相对峰面积可知, P-2 中 α 加成产物和 β 加成产物分别占总产物的 12% 和 88%。

3. 聚合物 P-3 的合成

聚合物 P-3 是 VTMS 和 Me_2SiHCl 在催化剂作用下缩合而成的单体 M-3 通过硅氢加成“一步法”制备的, 反应过程同样是通过监测乙烯基在 1600 cm^{-1} 附近的特征吸收峰的变化来进行的, 图 3-17 是聚合物 P-3 的红外谱图, 可见当反应结束后红外谱图上的乙烯基特征吸收峰已经消失, 2131 cm^{-1} 处为硅氢键的特征吸收峰。P-3 的分子外围含有大量的官能团 (图 3-18), 而且内部官能位阻也比 P-1 和 P-2 的小, 实验中发现 P-2 和 P-3 在氯铂酸的催化作用下 4h 即可完全聚合, 而 P-1 却需要 6h, 其原因一方面是由于空间位阻的影响, 另一方面, 羰基的存在降低了双键的电子云密度, 从而减缓了反应速度^[80]。图 3-19 是 P-3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 从图中可以看出, $5.70\text{--}6.20$ 范围内已经没有碳碳双键的化学位移信号, 4.70 附近是硅

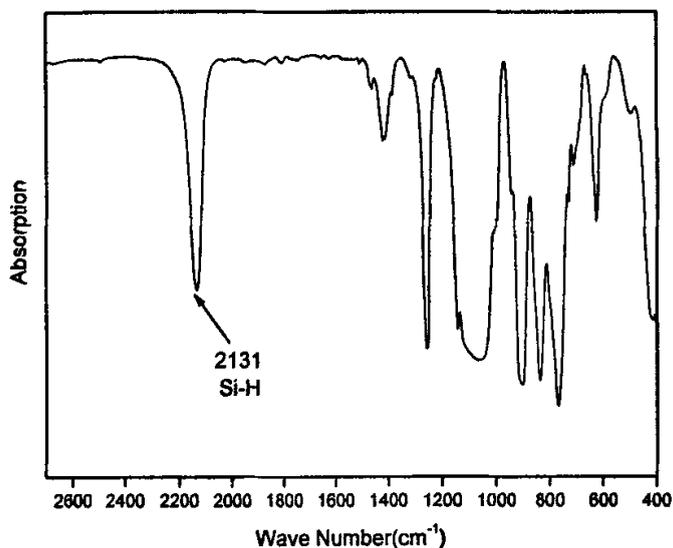


图 3-17 超支化聚合物 P-3 的红外谱图

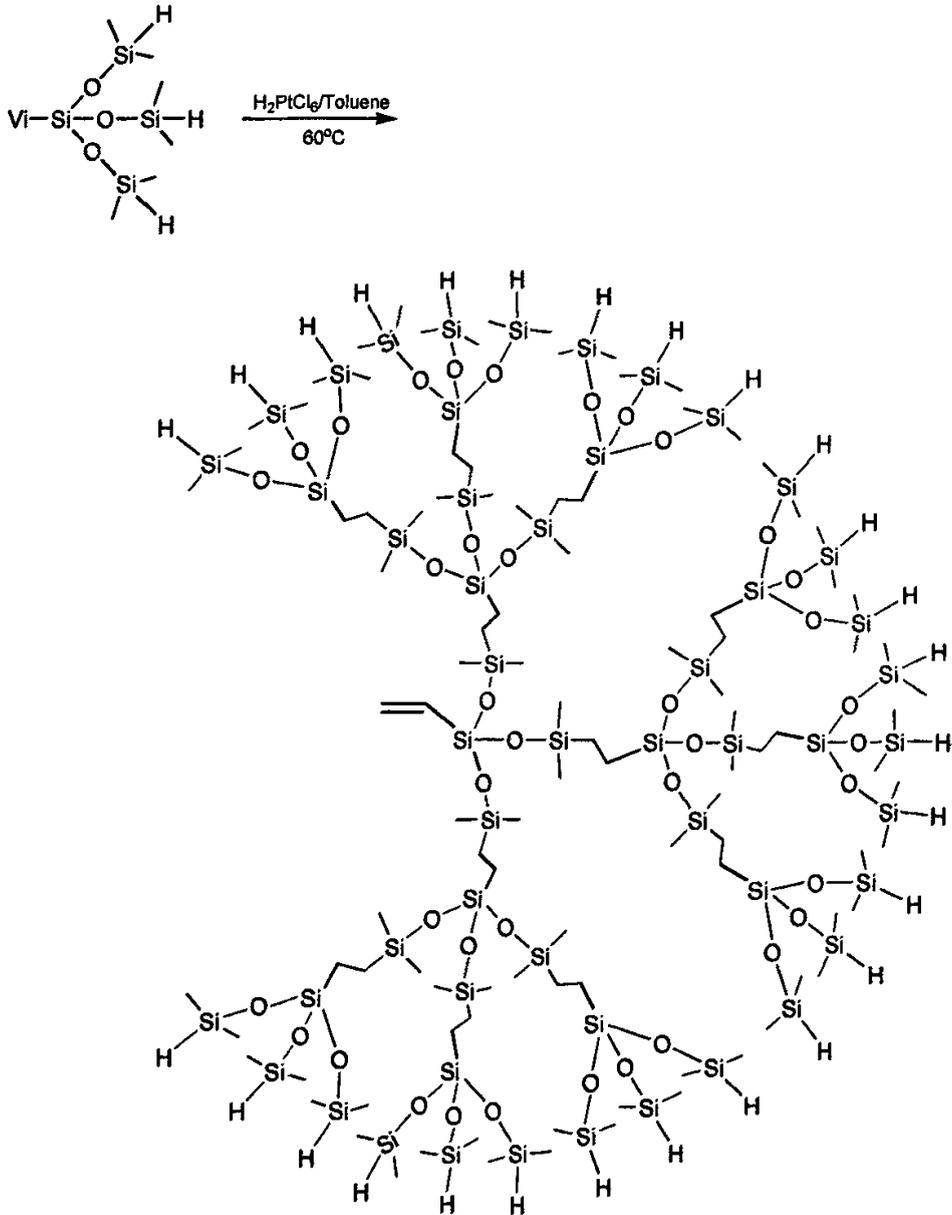


图 3-18 超支化聚合物 P-3 的合成

氢键的化学位移，而硅甲基氢和乙基氢的化学位移分别在0.16~0.23和0.36~0.56范围内，在1.10附近还出现了一部分次甲基的峰，这是 α 加成反应的结果，通过计算 β 加成和 α 加成产生的特征基团(亚乙基和甲基)相对峰面积与理论值的比值可

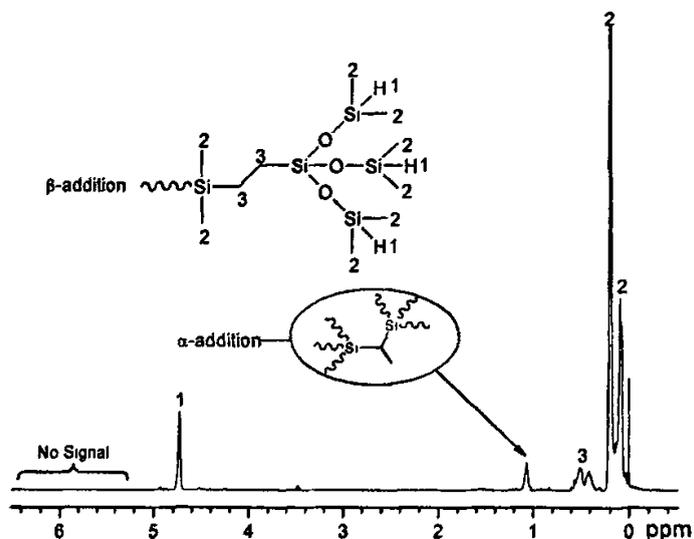


图 3-19 超支化聚合物 P-3 的 ^1H -NMR 谱图

知，P-3 中 β 加成产物占总产物的 69%，而 P-2 中 β 加成产物占总产物的 88%，这和 P-1 中 α 加成产物占大部分刚好相反。究其原因，可以从分子结构方面来解释，从 3 种单体的结构上可以看出，M-1 中由于 γ -MPS 引入的酰氧基和双键直接相连，导致双键上电子云向 α 位偏移，更容易受到硅原子的进攻，从而造成了 3 种聚合物在

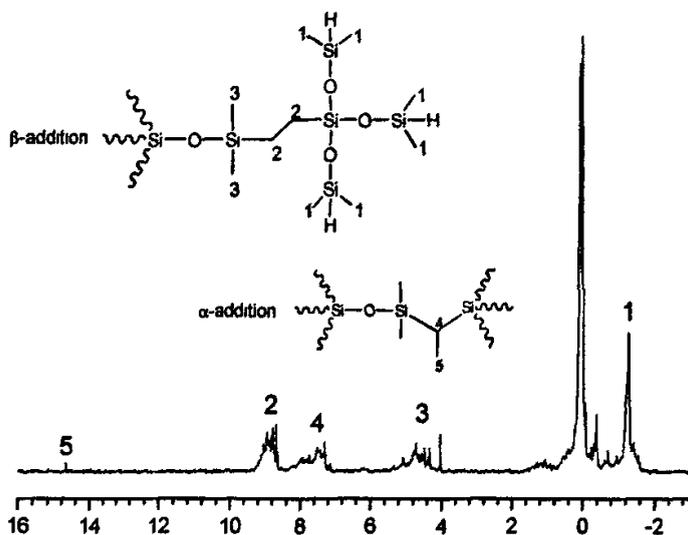


图 3-20 超支化聚合物 P-3 的 ^{13}C -NMR 谱图

主要加成方式上存在差异。

从P-1、P-2 和P-3 的分子结构可以看出，每种聚合物均含有3 种不同的硅原子，但这3 种硅原子所处的空间基团环境在3 种聚合物中具有相似性，因此，选取结构具有代表性的P-3做 ^{29}Si -NMR和 ^{13}C -NMR分析。图3-20和图3-21分别为P-3的 ^{13}C -NMR谱图和 ^{29}Si -NMR谱图，图3-20中列出了各种位置的碳的化学位移及其归

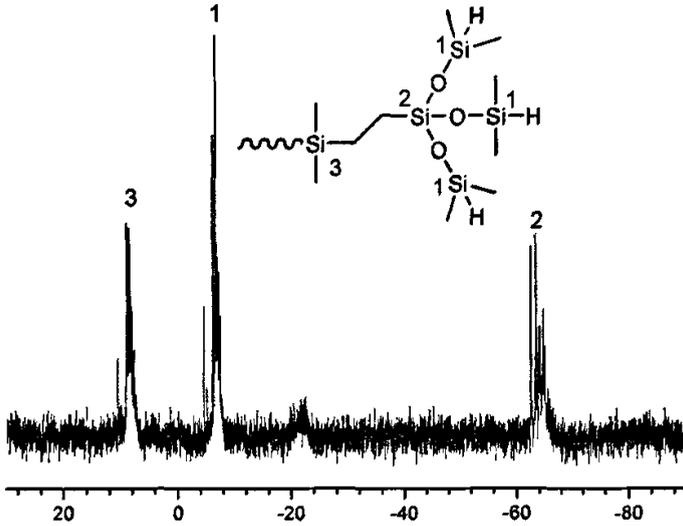


图 3-21 超支化聚合物 P-3 的 ^{29}Si -NMR 谱图

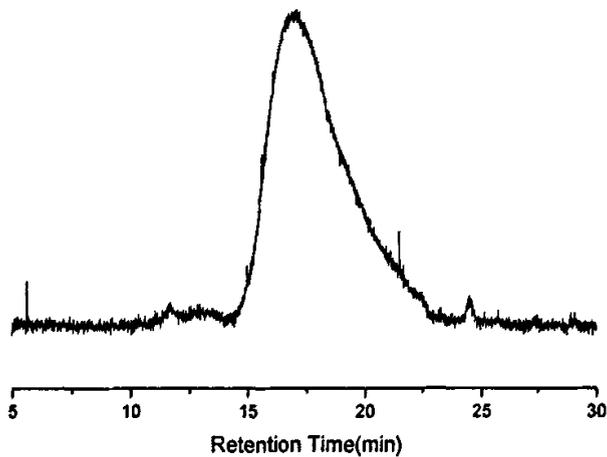


图 3-22 聚合物 P-1 的 GPC 曲线

属, 在7.30和14.6附近也出现了 α 加成产物的化学位移, $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱图中在-65.67~ -62.02, -7.10~ -5.89 和7.24~9.13 分别出现了3种硅原子的化学位移峰, 如图3-21所示, 这我们的分子设计很好地吻合。通过凝胶渗透色谱和多角度激光光散射联用仪对3种超支化聚合物的分子量进行测定, 跟踪谱图分别如图3-22, 图3-23和图3-24所示。3种聚合物的重均分子量分别为6858, 12060和19800, 超支化聚合

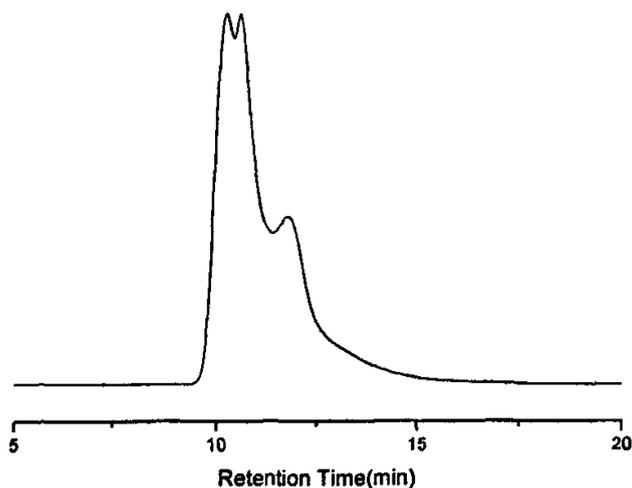


图 3-23 聚合物 P-2 的 GPC 曲线

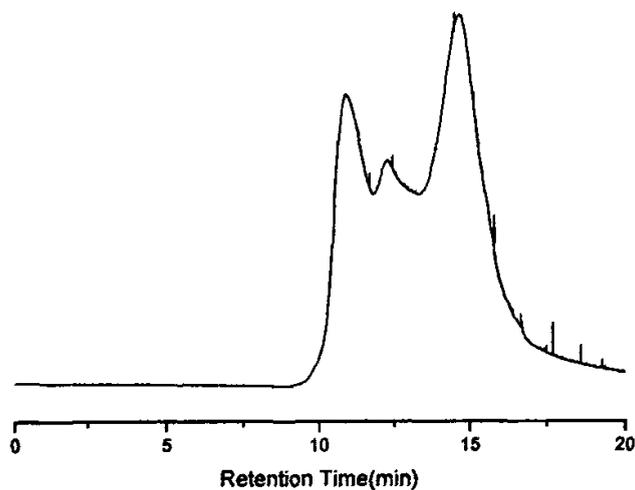


图 3-24 聚合物 P-3 的 GPC 曲线

物的分子量多分散指数(PDI)分别为2.74, 4.82和3.25, 说明其分子量分布较宽, 这和文献所述^[87]相符合。

3.4 本章小结

通过烷氧基硅烷和氯硅烷在催化剂作用下反应的方法可以简化传统的共水解法等制备 AB_x 型单体的方法, 提高反应效率。通过对单体和聚合物的结构表征发现目标产物符合既定的分子设计。硅氢加成聚合过程中存在 α 和 β 两种加成反应, 由于电负性和基团位阻效应的原因, 基于 γ -甲基丙烯酰氧丙基三(甲氧基)硅烷(γ -MPS) 的产物以 α 加成为主, 而基于乙烯基三(甲氧基)硅烷(VTMS) 的产物则以 β 加成为主。由于侧基位阻效应影响的不同, VTMS 比 γ -MPS 更容易和氯硅烷反应。所合成的超支化聚硅氧烷端基含有丰富的硅氢基团, 可以进一步通过硅氢加成反应进行功能化改性, 制备可紫外光固化的超支化聚硅氧基硅烷。

第四章 超支化聚硅氧基硅烷的改性及其紫外光固化动力学研究

4.1 引言

近来, 新型超支化聚合物和具有光学活性的聚合物的合成成为了高分子科学研究的发展趋势与广为关注的前沿, 也成了今后高分子科学基础研究的重要方向^[88]。紫外光固化技术在诸多传统线型聚合物上的飞速发展, 迅速渗透到了超支化、树枝状等新颖结构的聚合物领域^[79, 89-97]。紫外光固化一般可分为自由基和阳离子两大类, 自由基固化速度快, 效率高, 引发剂能够很好地和聚合物相容。目前, 合成可自由基引发紫外光固化的超支化聚硅烷的方法多为在单体中引入光敏基团, 如乙烯基、烯丙基等^[24, 81, 98], 然而活泼双键的存在往往使其不太稳定, 由于对光的敏感性, 很容易发生双键交联而凝胶。而作为可紫外光固化的硅烷类, 可以先合成含相对稳定端基的聚合物, 在超支化聚合物的功能性端基上引入可光固化的基团, 不仅克服了以上困难, 而且还可以根据需要引入不同官能度的特定基团, 实现不同机理的受控光固化。我们利用金属卤化物催化烷氧基硅烷和氯硅烷的缩合反应, 设计合成了一种超支化聚硅氧基硅烷^[99], 这种聚合物端基上含有大量的硅氢键, 在此基础上进一步通过硅氢加成进行功能化改性, 制备了可自由基引发紫外光固化的超支化聚硅氧基硅烷, 对其大分子结构进行了表征, 并利用UV-DSC研究了聚合物的紫外光固化行为。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

实验原料列于表 4.1

表 4-1 实验原料一览表

名称	纯度	生产厂家
二甲基氢氯硅烷(Me_2SiHCl)	工业级	浙江新安化工有限公司
乙烯基三(甲氧基)硅烷(VTMS)	工业级	浙江新安化工有限公司
乙烯基三氯硅烷	工业级	浙江新安化工有限公司

烯丙基氯	分析纯	国药集团有限公司
镁粉(含量≥99%)	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
无水氯化铁	分析纯	天津市耀华化学试剂有限公司
对苯醌	分析纯	上海远航试剂厂
铂碳催化剂 (Pt/C)	分析纯	陕西开达化工有限公司
自由基光引发剂(IHT-PI185)	分析纯	北京英力科技有限公司

硅烷单体和溶剂在使用前经精馏提纯。

4.2.2 仪器设备与测试方法

用 WQF-310 型傅立叶转换红外光谱仪进行 FTIR 分析, 溴化钾空白片上涂覆样品测试。

$^1\text{H-NMR}$ 测定使用 Bruker AV-300 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅(TMS) 为内标。

$^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 测定: Bruker AV-500 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标。

SEC/MALLS(体积排除色谱-多角度激光光散射联用仪)测定: 聚合物的 dn/dc 值通过 Wyatt Optilab rEX 型示差折光仪测定, M_w 通过 Wyatt Dawn EOS 型多角度激光光散射仪测定, 四氢呋喃(THF, 色谱级)为流动相, 流速 1.0mL/min。

UV-DSC 测定使用美国 TA 公司 2910 型 DSC 仪, 并联机 EXFO2100 型光量热计附件, 紫外光源规格为 100W 中压汞灯, 波长范围 320~500nm。

4.2.3 可紫外光固化的超支化聚硅氧基硅烷的合成

1. 乙烯基三烯丙基硅烷(VTAS)的合成

在装配有通氮装置、恒压滴液漏斗、机械搅拌和冷凝管的四口烧瓶中, 加入 11.9 g (0.495 mol) 镁粉和 150 mL 干燥的四氢呋喃, 在氮气气氛下, 加热到 60 °C。逐滴加入乙烯基三氯硅烷 (0.15mol, 24.2 g)、烯丙基氯(0.495 mol, 37.9 g) 和四氢呋喃(50 mL) 的混合液, 使反应在微沸状态下进行, 整个滴加过程大约持续 3 h, 然后继续保温反应 24 h。过滤除去沉淀并蒸除溶剂后, 于 62~64 °C, -0.1 MPa 减

压蒸馏得到无色液体即为产物 VTAS (g, 68%)。

FTIR(cm^{-1}): 约 3080, 3052 ($=\text{CH}_2$), 约 1633 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 约 1595 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); $^1\text{H-NMR}$: 6.02 ~ 6.08 ($-\text{CH}=\text{CH}_2, 3\text{H}$), 5.70 ~ 5.85 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, 3\text{H}$), 4.86 ~ 4.92 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, 6\text{H}$), 1.64 ~ 1.67 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, 6\text{H}$); 元素分析: 理论值, C 74.16, H 10.11, 实测值, C 74.24%, H 10.13;

2. 超支化聚合物的改性

利用第三章合成的超支化聚硅氧基硅烷 **P-3** 来改性, 通过与乙烯基三烯丙基硅烷反应来将可紫外光固化基团引入到聚合物中, 合成聚合物 **Hp-vi**。

聚合物 **Hp-vi** 的合成, 取 0.84g 超支化聚合物 **Hp** 和 1.55g 乙烯基三烯丙基硅烷 (VTAS), 并加入 2mg 铂碳催化剂, 50°C 下反应, 通过 FTIR 监测反应进程, 当位于 2131cm^{-1} 处的硅氢键特征吸收峰完全消失时停止反应。反应结束后在体系中加入少量 THF 并过滤掉催化剂, 滤液经旋转蒸发除溶剂, 剩余产物放在恒温真空干燥箱中, 70°C 下真空干燥 24h, 以去除过量的乙烯基三烯丙基硅烷, 最后得到的无色透明粘稠液体即为聚合物 **Hp-Vi** (1.49g, 77.56%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.09 (SiCH_3), 0.49 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.61 ~ 0.64 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.96 ~ 1.08 (SiCHCH_3), 1.38 ~ 1.40 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.58 ~ 1.61 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 4.84 ~ 4.90 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.77 ~ 5.82 ($\text{CH}_2=\text{CH}$)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 2.22 (SiCH_3), 9.28 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 18.61 ($\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 112.91 ~ 112.93 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 133.85 ($\text{CH}_2=\text{CH}$)。

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): -67.10 ~ -64.82 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{O})_3$), -8.70 ~ -8.81 (OSiH), 3.15 (CH_2SiCH_2), 6.53 ~ 9.87 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$)。

$M_w=37,100$, $dn/dc(\text{mL/g})=0.11$, $M_w/M_n=5.18$ 。

3. 超支化聚合物的紫外光固化

取一定量的聚合物 **Hp-vi** 并加入 5phr 的 IHT-PI185, 搅拌溶解, 取 1~3mg 放入 DSC 样品池中, 在氮气和空气氛围中进行紫外光固化。

4.3 结果与讨论

4.3.1 超支化聚合物的合成

通常, 烯丙基化反应分两步完成, 首先是生成烯丙基格氏试剂, 继而和氯硅烷发生取代反应将烯丙基接在硅原子上, 缺点是诱导期长, 且易暴沸; 而通过在加

热的条件下采用一步法制备乙烯基三烯丙基硅烷(VTAS), 诱导期明显缩短, 且反应的剧烈程度可以由滴加速度来调节, 控制反应在平稳的状态进行^[100]。超支化聚合物 **Hp-vi** 的合成反应示意图如图 4-1 所示。通过 FTIR 监测 Hp 和 VTAS 的硅氢加成反应进程, 如图 4-2 所示。随着时间延长, 硅氢键由于和碳碳双键发生加成反应而消耗, 表现在红外谱图上即是 2131cm^{-1} 处硅氢键特征吸收峰减小, 但是和超支化单体发生聚合反应的时间(约 6h)^[99]相比, 聚合物 Hp 和 VTAS 进行硅氢加成反应完成的时间明显变长, 原因可能有两个, 一是和单体相比, 聚合物的端基相互之间的距离更近, 再者 VTAS 具有四官能度, 两者都增加了加成反应的位阻效应; 二是由于考虑到聚合物的稳定性, 将催化剂由氯铂酸换成了 Pt/C, 在反应结束后

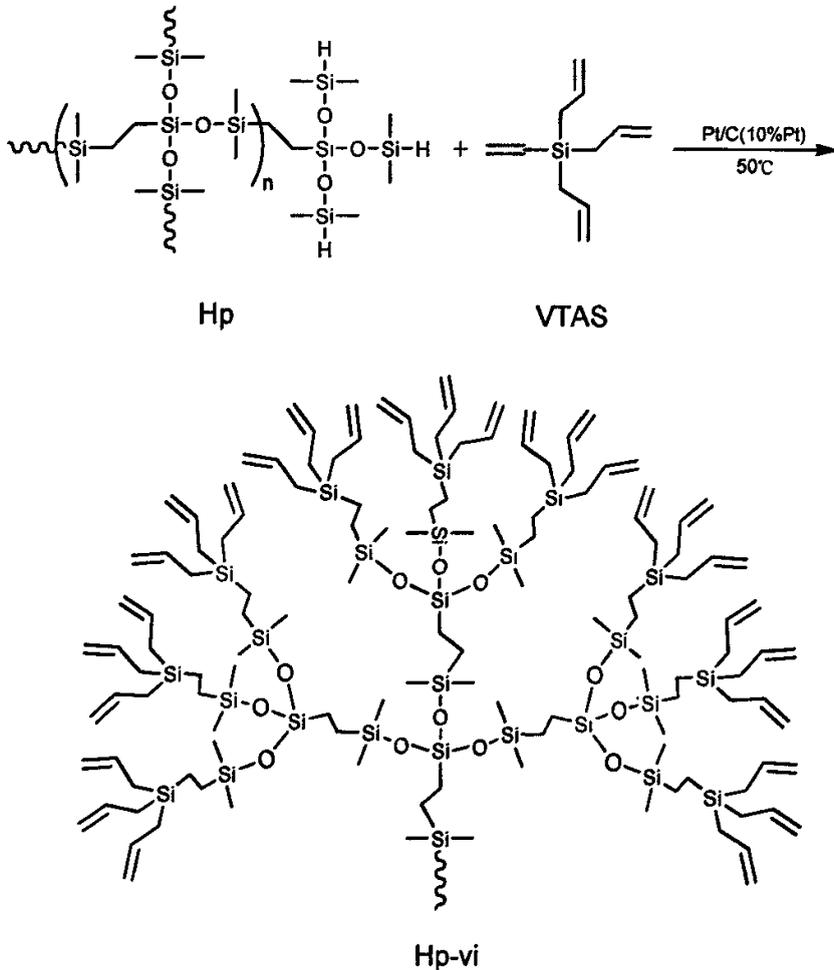


图 4-1 可紫外光固化的超支化聚合物 **Hp-vi** 的合成示意图

可以将催化剂从体系中除去,但是由于 Pt/C 是异相催化剂,催化活性不及氯铂酸,从而使得反应进行的时间较长。当反应进行到 37h 以后,硅氢键已经基本消失,说明反应已基本进行完全。

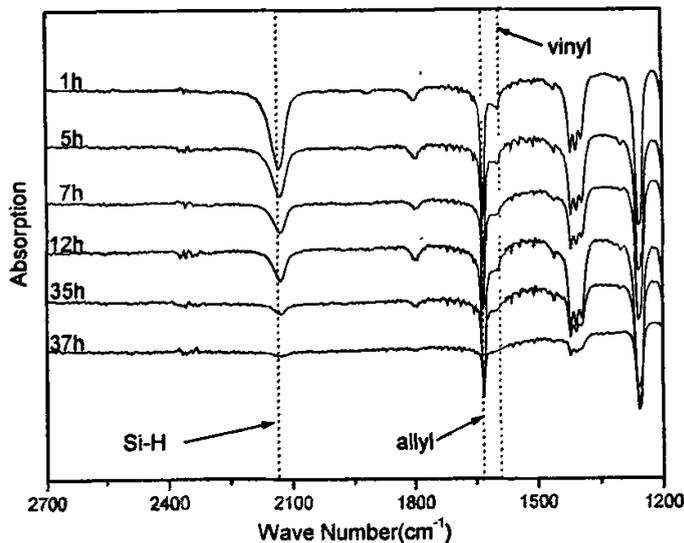


图 4-2 超支化聚合物 Hp-vi 在不同反应阶段的红外谱图

4.3.2 超支化聚合物的表征

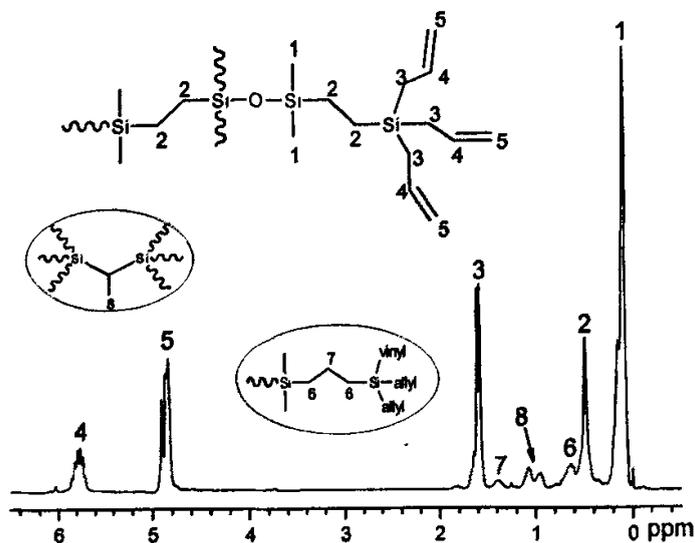


图 4-3 超支化聚合物 Hp-vi 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

图 4-3 是聚合物 Hp-vi 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 从图上可见, 聚合物结构受加成方式的影响而呈现多样性。首先, 在由单体聚合成 Hp 的过程中存在 α 和 β 加成, 其中以 β 加成为主, 而超支化聚合物 Hp 在与 VTAS 加成反应过程中也存在两种加成方式, 其中 α 加成产生了甲基氢的位移位于 1.00 附近。尽管受电子云密度影响, 在乙烯

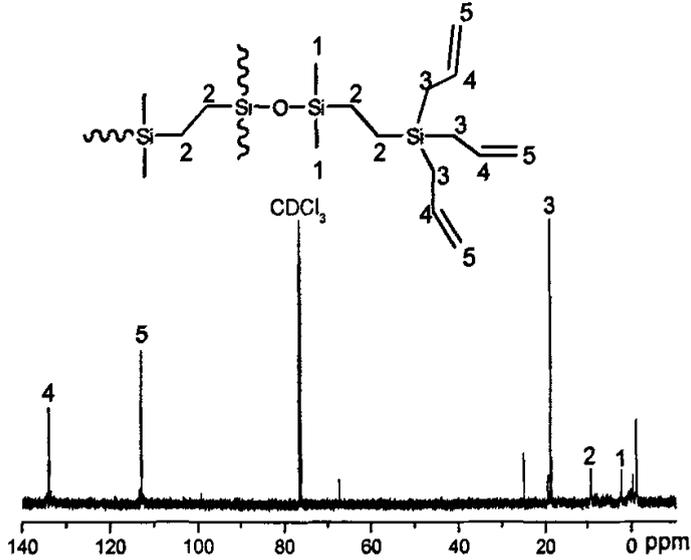


图 4-4 超支化聚合物 Hp-vi 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图

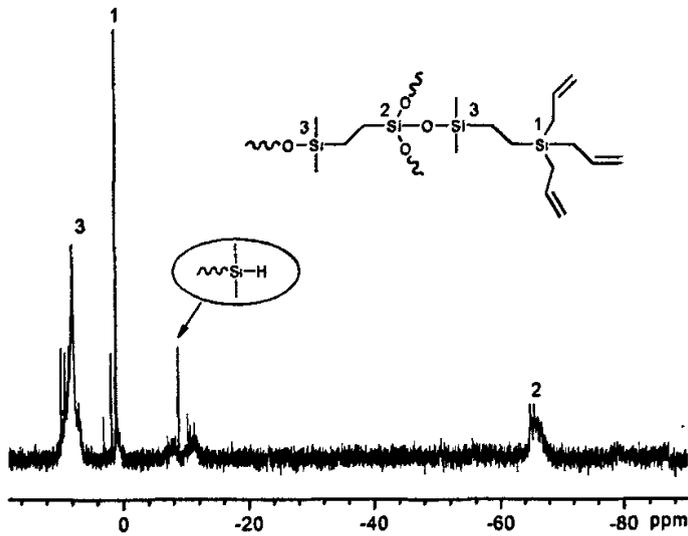


图 4-5 超支化聚合物 Hp-vi 的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱图

基和烯丙基同时存在时, 硅氢键会优先和乙烯基反应, 但是体系中还是有一部分烯丙基参与了加成反应, 表现在核磁氢谱上即是位于 0.64 和 1.40 处的两种亚甲基氢的化学位移。聚合物 **Hp-vi** 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 表征(图 4-4)可见, 在 2.22 附近出现了甲基碳的化学位移峰, 在 9.28 和 18.61 附近是乙基碳的化学位移峰, 而 112.91~112.93 和 133.85 范围内则是双键的两种碳的化学位移峰。聚合物的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 表征(图 4-5)发现, 在 -67.10~-64.82, 3.15 和 6.53~9.87 范围内出现了 **Hp-vi** 的三种硅原子的核磁硅谱信号, 而在 -8.70~-8.81 则出现了硅氢键的化学位移峰, 可能是由于反应难以进行彻底而残留的部分硅氢键。从图 4-4 和图 4-5 进一步看出, VTAS 已经通过硅氢加成接枝到了超支化聚合物 **Hp** 上。图 4-6 为聚合物

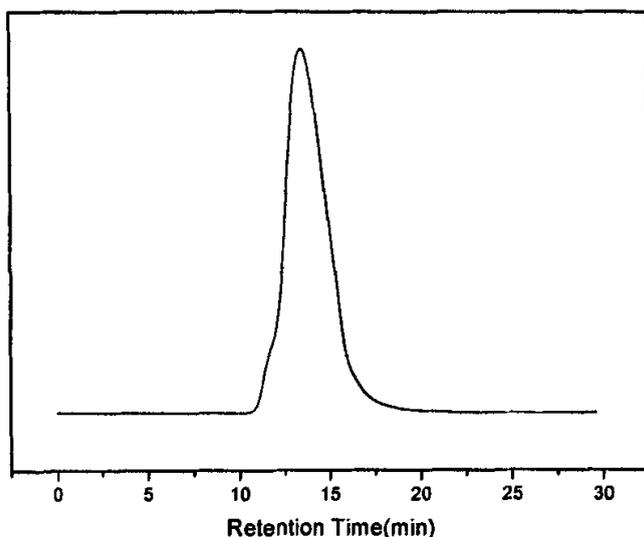


图 4-6 聚合物 **HP-vi** 的 GPC 曲线

的 GPC 谱图, 聚合物的分子量测定显示 **Hp-vi** 的重均分子量为 27,100, 并且有一个较宽的分子量分布(5.18), 均高于超支化聚合物 **Hp** 的这两项数据($M_w=19\,800$, $M_w/M_n=3.25$)^[99], 一方面这是由于 VTAS 的引入增加了聚合物的分子量, 另一方面, 受自由基活性的影响, 加成的难易程度和加成方式的差异造成了分子量分布呈现出更为复杂的多样性。

4.3.3 超支化聚合物的紫外光固化

1. 温度对固化的影响

图 4-7 和图 4-8 分别是超支化聚合物 **Hp-vi** 在 49.92 mW/cm^2 和 499.2 mW/cm^2

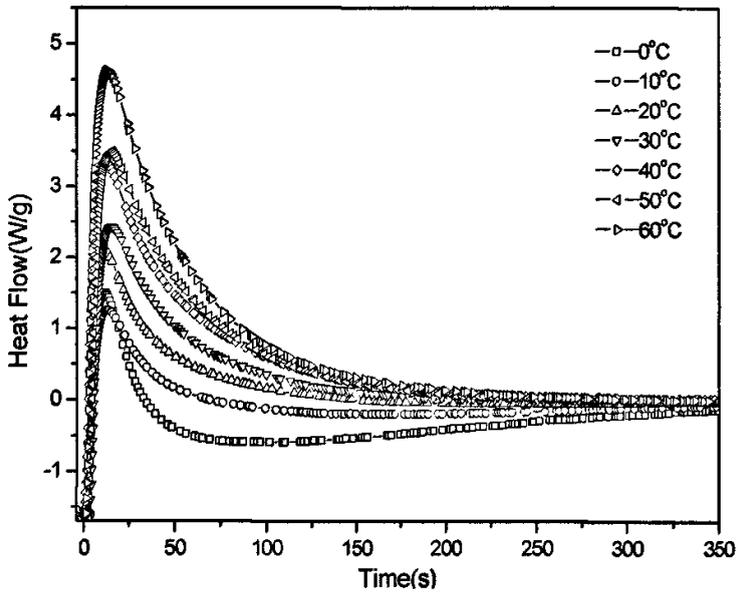


图 4-7 超支化聚合物 Hp-vi 在引发剂含量为 5phr, 氮气氛围中, 光强为 $49.92\text{mW}/\text{cm}^2$ 条件下不同温度下的恒温固化放热曲线

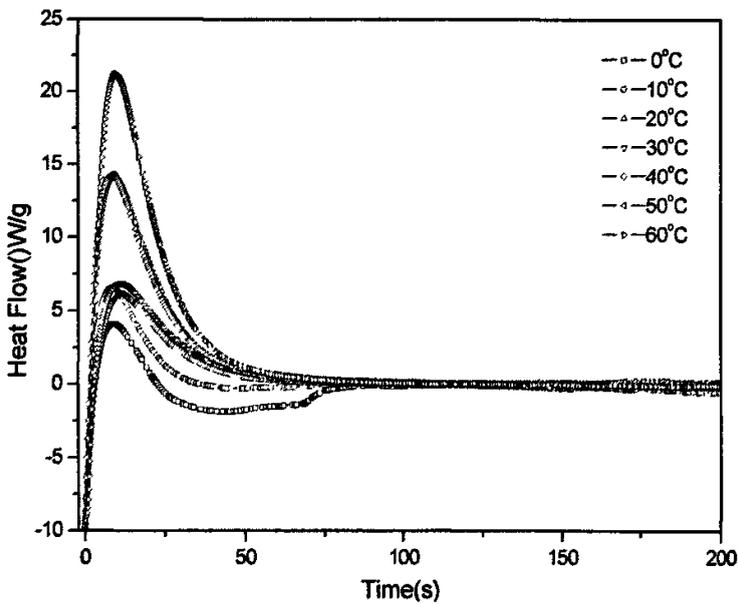


图 4-8 超支化聚合物 Hp-vi 在引发剂含量为 5phr, 氮气氛围中, 光强为 $499.2\text{mW}/\text{cm}^2$ 条件下不同温度下的恒温固化放热曲线

两种光强下,在氮气氛围中的不同温度下,热流随时间变化的曲线。表 4-2 列出了两种光强下热流达到最大值的时间 t_h 和反应活化能 E_a ,从 E_a 来看,无论是在高光强还是低光强下,均随着温度的升高而增加,说明升高温度能促进光固化。低光强下,除了从 30℃ 到 40℃ 和 50℃ 到 60℃ 时 t_h 略有降低外,总体上 t_h 随着温度的升高呈现出增加的趋势,而在高光强下 t_h 在 30℃ 达到极大值,这说明在较弱的紫外光的照射下,升高温度有利于充分固化。在低光强下,当温度从 0℃ 升到 60℃,由于热固化在其中占了一定比重,从而激发了更多的双键参与固化,因此聚合物需要较长的时间来突破固化势能位垒。而在较强的紫外光下,光强已足以使大部分双键参与光固化,热固化所占比重则很少,温度的“激励”作用只在常温(30℃)以下才表现得明显,因此当温度升高到 30℃ 以后, t_h 呈现下降的趋势。

表 4-2 氮气氛围中不同光强和温度下对应的达到最大热流的时间 t_h

光强(mW/cm ²)	49.92		499.2	
	t_h (s)	E_a (J/g)	t_h (s)	E_a (J/g)
0	8.10	92.17	6.71	101.30
10	8.28	115.30	6.90	118.20
20	8.70	129.10	8.25	159.50
30	9.70	194.50	8.40	206.40
40	9.60	211.70	7.58	301.50
50	10.41	255.40	7.30	384.40
60	10.30	288.80	7.29	458.70

2. 光强对固化的影响

图 4-7 和图 4-8 分别是在 49.92 mW/cm² 和 499.2mW/cm² 两种光强下超支化聚合物 Hp-vi 的固化曲线,表 4-2 是在不同光强和温度下,聚合物在氮气氛围中进行固化反应时热流到达最大值的时间表。从表 4-2 中热流到达最高点的时间数据可以明显看出,在同一温度下,光强越大,反应放热越多,固化进行得越充分。然而,光强对于固化反应的促进作用并不是在任何温度下都能表现的很显著,从表 4-2 中可以看出,从 0℃ 到 30℃,两种光强下的 E_a 相差不大,在 20℃ 时两种光强下的 t_h 最为接近,高光强下仅比低光强下少 0.45s,而在 20℃ 以上 t_h 的差距比 20℃ 以下明显要大,显然,光强对于固化的促进作用对温度具有选择性,在低于常温下表现得不太显著。

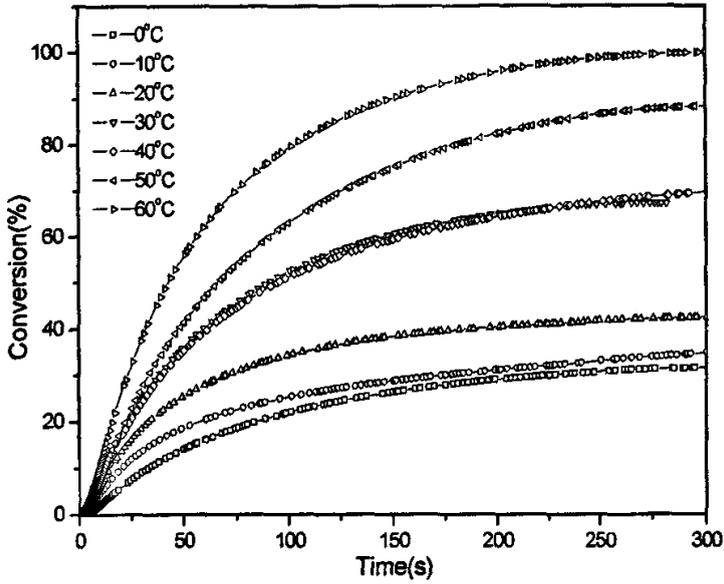


图 4-9 超支化聚合物 Hp-vi 在氮气氛围中, 光强为 49.92mW/cm² 条件下不同温度下的固化反应转化率曲线

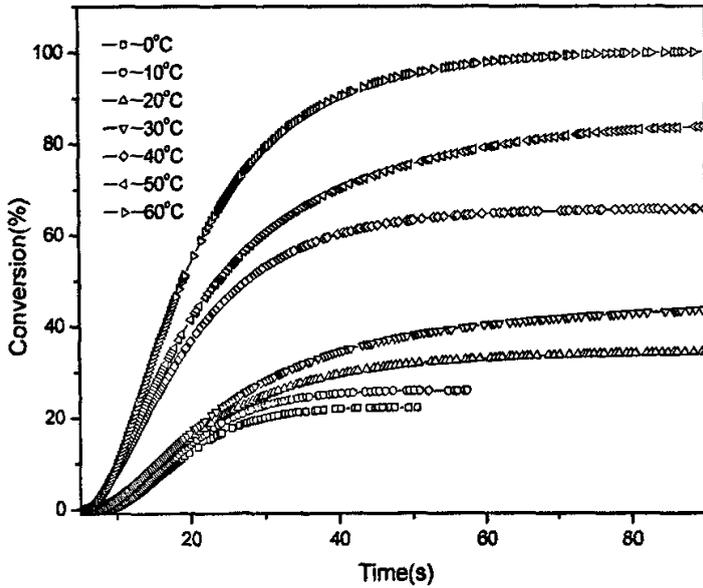


图 4-10 超支化聚合物 Hp-vi 在氮气氛围中, 光强为 499.2mW/cm² 条件下不同温度下的固化反应转化率曲线

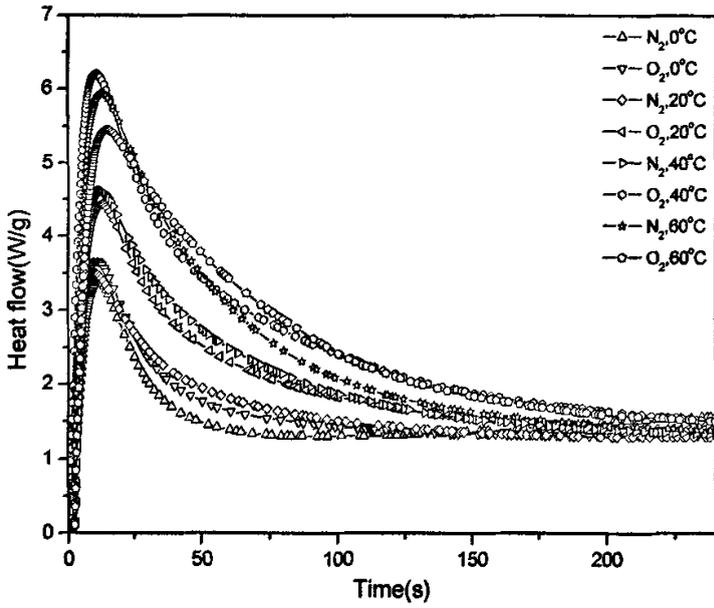


图 4-11 超支化聚合物 Hp-vi 在不同氛围中(N₂ 和空气)不同温度下的固化反应恒温放热曲线

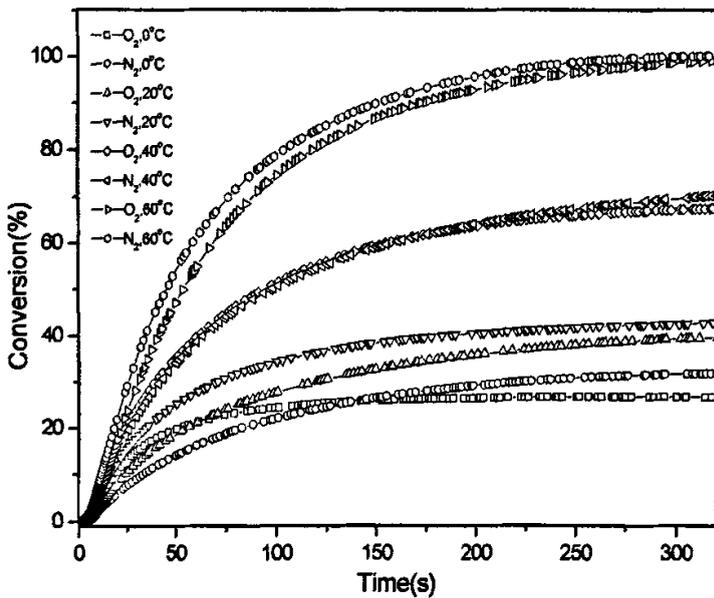


图 4-12 超支化聚合物 Hp-vi 在不同氛围中(N₂ 和空气)的固化反应转化率曲线

图 4-9 和图 4-10 是在两种光强下，聚合物在氮气氛围中的固化转化率随时间变化的曲线。从图中可以看出，在高光强下，固化反应达到相同转化率的时间更短，而同一时间高光强下的转化率约为低光强下的 1.5 倍。

3. 固化氛围的影响

图 4-11 和图 4-12 分别是在光强为 49.92mW/cm^2 下，氧气和氮气中的固化曲线和转化率曲线。从图 4-11 中可见， t_g 在两种氛围中没有很明显区别，在 60°C 以下，氮气中的转化率并非如升温固化那样比在氧气中的高(图 4-12)，这可能是由于在该紫外光强下有利于促进固化反应，使氧气的阻聚作用不是很明显。

4. 固化反应动力学方程

在光固化的动力学研究方面，此前已有不少学者作了很多有基础性的工作^[55, 101-105]。其中主要是将固化动力学看作具有自催化反应的特征，并据此建立动力学模型式(4-1)：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad \text{式(4-1)}$$

其中 α 代表反应程度，即单体转化率， k 是反应速率常数， m 和 n 分别是固化反应热流到达最大值前后部分的反应级数。在对光固化放热反应所作的假设^[106]下，可以得到如式(4-2)的式子

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{total}} \times \frac{dH}{dt} \quad \text{式(4-2)}$$

其中 dH/dt 是反应放热速率，在放热时间曲线上即就是纵坐标热流的大小， ΔH_{total} 是理论上固化反应完全进行总的焓变，我们在这里取各个温度下固化反应的最大反应热，以此来近似取代反应的理论最大放热。对式(4-1)两端取对数，并结合式(4-2)，得到式(4-3)的方程：

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln\left(\frac{1}{\Delta H_{total}} \frac{dH}{dt}\right) = \ln k + n \ln \alpha^{\frac{m}{n}}(1-\alpha) \quad \text{式(4-3)}$$

其中 m/n 就是在热流最大值前后的单体转化率的比值，因此 $\ln(d\alpha/dt)$ 和 $\ln(\alpha^{m/n}(1-\alpha))$ 都是已知，用 $\ln(d\alpha/dt)$ 对 $\ln \alpha^{m/n}(1-\alpha)$ 作图，即可求出在某一温度下的反应速率常数 k 和反应级数 m 、 n 。但是在本实验中，由于用这种方法发现 $\ln(d\alpha/dt)$ 对 $\ln \alpha^{m/n}(1-\alpha)$ 的线性关系不显著，因此需要寻求参数 k 、 m 和 n 以使得实验数据和理论模型满足最小二乘原理(即差的平方和最小)。借助数学软件 Matlab7.1 的知识，将实验数据通过与式(4-3)直接拟合，即可求出在满足最小二乘条件下的 k 、 m 和 n ，各种温度下的参数列于表 4-3。

由于 k 和 T 在这种固化反应的条件中符合 Arrhenius 方程, 如式(4-4)所示:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad \text{式(4-4)}$$

表 4-3 氮气氛围中不同温度下的动力学参数值

T(°C)	k	m	n
0	0.0139	0.3155	3.0158
10	0.0163	0.2670	3.1178
20	0.0210	0.2633	3.1123
30	0.0260	0.3085	3.5040
40	0.0291	0.2836	2.9350
50	0.0380	0.3213	1.8421
60	0.0423	0.3390	1.8067

式(4-4)两端取对数, 得到如式(4-5)的式子:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \text{式(4-5)}$$

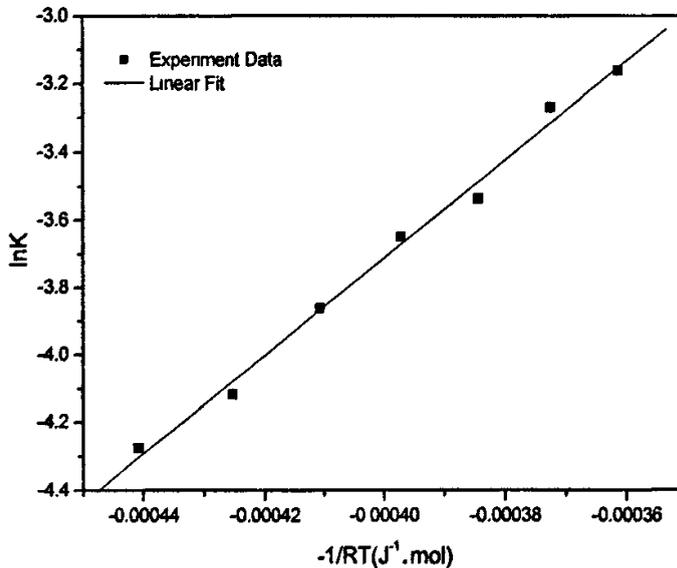


图 4-13 $\ln k$ 对 $-1/RT$ 的线性关系图

将 0°C 到 60°C 下的 k 和 T 值代入上式, 用 $\ln k$ 对 $-1/RT$ 作图, 并进行直线拟合, 如图 4-13 所示, 即可求出频率因子 A 为 7.98 s^{-1} , 活化能 E_a 为 14.47 kJ/mol 。将表 4-3 的数据代入式(4-1)中, 得到 α 对 t 的常微分方程, 借助 Matlab7.1 解出该方程即可求得转化率对时间的函数, 将函数曲线与实验谱图进行对比, 得到图 4-14, 对比二者的符合情况, 发现曲线吻合的较好。

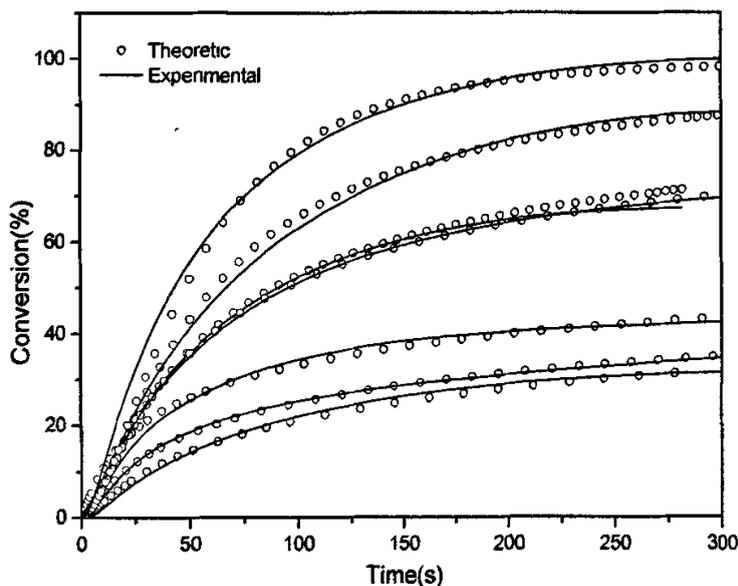


图 4-14 不同温度下实验值和理论值的对比情况

4.4 本章小结

通过硅氢加成反应在端基含硅氢键的超支化聚合物聚乙烯基(二甲基硅氧基)硅烷(Hp)的外围接枝上乙烯基三烯丙基硅烷(VTAS), 成功地将可光固化基团引入到超支化聚合物中, 并有望由此方法合成更多功能性的超支化聚硅氧烷。通过 FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 和 SEC/MALLS 对聚合物的结构进行了表征。在聚合物中加入自由基光引发剂, 通过 UV-DSC 研究了聚合物在不同光强、温度和氛围中的固化行为, 发现在较弱的紫外光的照射下, 升高温度更加有利于充分固化, 光强对于固化的促进作用对温度具有选择性, 而在常温下, 氧气的阻聚作用并不是很明显。通过建立自催化反应动力学模型, 给出了光固化反应动力学方程, 将该方程和实验数据进行对比, 二者吻合较好。

第五章 结 论

1. 超支化聚硅氧基硅烷的水解法制备及紫外光固化研究

通过格氏试剂合成了一种含有乙烯基的单氯硅烷和一种含烯丙基的单氯硅烷,进而水解缩合制备了两种 AB_2 型的单体 $SiMV$ 和 $SiMB$,采用一步法硅氢加成制备了可紫外光引发自由基固化的超支化聚硅氧基硅烷 $HPSiMV$ 和 $HPSiMB$ 。

通过 ^1H-NMR 对超支化聚合物的结构进行表征研究发现:采用“一步法”制备的超支化聚合物中存在一部分的环状齐聚物;通过傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 对不同条件下紫外光引发超支化聚合物双键和环氧基团的转化率进行了监测,结果表明,在空气加入三乙胺后能明显促进超支化聚合物的紫外光引发自由基固化。

对三种超支化聚合物固化前后的热性能进行了研究,结果发现,由于在 $HPSiMV$ 的制备过程中引入了 $Si-CH_2-CH_3$,大大降低了其热稳定性。

2. 超支化聚硅氧基硅烷的非水解法合成及其表征

通过烷氧基硅烷和氯硅烷在催化剂作用下反应的方法可以简化传统的共水解法等制备 AB_x 型单体的方法,提高反应效率。通过对单体和聚合物的结构表征发现目标产物符合既定的分子设计。硅氢加成聚合过程中存在 α 和 β 两种加成反应,由于电负性和基团位阻效应的原因,基于 γ -甲基丙烯酰氧丙基三(甲氧基)硅烷 (γ -MPS) 的产物以 α 加成为主,而基于乙烯基三(甲氧基)硅烷 (VTMS) 的产物则以 β 加成为主。由于侧基位阻效应影响的不同,VTMS 比 γ -MPS 更容易和氯硅烷反应。所合成的超支化聚硅氧烷端基含有丰富的硅氢基团,可以进一步通过硅氢加成反应进行功能化改性。

3. 超支化聚硅氧基硅烷的改性及其紫外光固化动力学研究

通过硅氢加成反应在端基含硅氢键的超支化聚合物聚乙烯基(二甲基硅氧基)硅烷(HP)的外围接枝上乙烯基三烯丙基硅烷(VTAS),成功地将可光固化基团引入到超支化聚合物中,并有望由此方法合成更多功能性的超支化聚硅氧烷。通过 FTIR、 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 、 $^{29}Si-NMR$ 和 SEC/MALLS 对聚合物的结构进行了表征。在聚合物中加入自由基光引发剂,通过 UV-DSC 研究了聚合物在不同光强、

温度和氛围中的固化行为，发现在较弱的紫外光的照射下，升高温度更加有利于充分固化，光强对于固化的促进作用对温度具有选择性，而在常温下，氧气的阻聚作用并不是很明显。通过建立自催化反应动力学模型，给出了光固化反应动力学方程，将该方程和实验数据进行对比，二者吻合较好。

参考文献

- 1 Buheier E, Wehner W, Vogtle F. *Synthesis*, 1978
- 2 Y H Kim. USP: 4,857,630, 1978
- 3 M Seiler, D. Kohler, W. Arlt, Hyperbranched polymers: new selective solvents for extractive distillation and solvent extraction, *Separation and Purification Technology*, 2002, 29: 245~263
- 4 高超, 上海交通大学博士学位论文, 2001
- 5 Hölter, D.; Burgath, A.; Frey, H. Degree of branching in hyperbranched polymers. *Acta Polym.* 1997, 48: 30~35
- 6 Yan, D. Y.; Zhou, Z.P. Molecular weight distribution of hyperbranched polymers generated from polycondensation of AB₂ type monomers in the presence of multifunctional core moieties. *Macromolecules*, 1999, 32(3): 819~824
- 7 Fréchet, J. M. J. ; Hawker, C. J. ; Gitsov, I. ; Leon, J. W. Dendrimers and hyperbranched polymers: two families of three-dimensional macromolecules with similar but clearly distinct properties. *J. M. S. —Pure Appl. Chem.* 1996, A33(10): 1399~1425
- 8 宁盟, 黄鹏程. 超支化高分子研究进展, *高分子材料科学与工程*. 2002, 6: 11~15
- 9 杜作栋, 陈剑华, 贝小来等, 有机硅化学, 北京, 高等教育出版社, 1986.
- 10 陈梦茹, 金养智. 超支化聚合物, 热固性树脂, 2003, 1:24~27
- 11 Flory P.J. *J Am Chem. Soc.* 1952, 75: 2718
- 12 王治国, 童身毅. 超支化聚合物在涂料中的应用, *中国涂料*, 2003, 2: 27~29
- 13 赵辉. 超支化聚合物的合成及应用, *开封大学学报*.2003, 4:70~73
- 14 施文芳, 黄宏.超支化聚合物研究进展, *高等学校化学学报*.1997, 8: 1398~1405
- 15 Axel R B,Brigitte I V. Hyperbranched polymers: modification with flexible chains [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 1995, 73:176
- 16 胡晖, 曹中林, 范晓东. 环境敏感性超支化聚合物的合成及药物的控制释放. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(2): 102~105
- 17 Rajesh Kumar Kainthan, Muthiah Gnanamani, Munia Ganguli, Tanay Ghosh, Donald E. Brooks, Souvik Maiti, Jayachandran N. Kizhakkedathu. Blood compatibility of novel water soluble hyperbranched polyglycerol-based multivalent cationic polymers and their interaction with DNA, 2006, *Biomaterials*, 27: 5377~5390
- 18 唐在峰.紫外光固化涂料的进展, *云南印刷*.1981, 1: 21~22
- 19 Lu shao-rong, Wei chun, Yang xiao-wang. A novel chain-extended urea containing hyperbranched polymer used as toughening modifier for epoxy resin. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16: 665~670
- 20 Gang xu, Wenfang shi, Peng hu, etc. Crystallization kinetics of polypropylene with hyperbranched polyurethane acrylate being used as a toughening agent. *European Polymer*

- Journal, 2005, 41: 1828~1837
- 21 Yao liang, Deng jing, Qu bao-jun, etc. Cure kinetics of DGEBA with hyperbranched poly(3-hydroxyphenyl) phosphate as curing agent studied by non-isothermal DSC. Chem. Res. Chinese U. 2006, 22(1): 118~122
 - 22 侣庆法, 范晓东. 高分子通报, 2004, (1): 21~29
 - 23 C Gong, J M J Fréchet. End functionalization of hyperbranched poly(siloxysilane): Novel crosslinking agents and hyperbranched-linear star block copolymers. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38(16): 2970~2978
 - 24 Qing-fa Si, Xin Wang, Xiao-dong Fan, etc. Synthesis and characterization of ultraviolet-curable hyperbranched poly(siloxysilane)s. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2005, 43 (9): 1883~1894
 - 25 Qing-fa Si, Xiaodong Fan, Yuyang Liu, etc. Synthesis and characterization of hyperbranched-poly(siloxysilane)-based polymeric photoinitiators. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2006, 44: 3261~3270
 - 26 M Oishi, M Minakawa, I Imae, etc. Synthesis and Characterization of Optically Active Hyperbranched Poly(carbosiloxane)s. Macromolecules, 2000, 35 (13): 4938~4945
 - 27 C Kim, H Kim. Synthesis of hyperbranched carbosiloxane macromolecule with triallyloxysilane and applications to the dendritic core. Comptes Rendus Chimie, 2004, 7 (5): 503~507
 - 28 Y Xiao, D Y Son. Hyperbranched polymers from propargyloxysilanes: New types of acetylenic resins. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2001, 39 (19): 3383~3391
 - 29 L Sacarescu, E Capmare, A Rodinel, etc. Hyperbranched polycyclocarbosiloxane. European Polymer Journal, 2002, 38 (5): 983~987
 - 30 A M Muzafarov, M Golly, M Möller. Degradable Hyperbranched Poly(bis(undecenyl)oxy)methylsilane)s. Macromolecules, 1995, 28 (24): 8444~8446
 - 31 C Schlenk, A W Kleij, H Frey, etc. Macromolecular-Multisite Catalysts Obtained by Grafting Diaminoaryl Palladium(ii) Complexes onto a Hyperbranched-Polytriallylsilane Support. Angew Chem Inter, 2000, 39 (19): 3445~3447.
 - 32 M Schlögl, S Riethmueller, C Troll, etc. A Hyperbranched Polysilane-Based, Borane Cocatalyst for the Metallocene-Catalyzed Polymerization of Propylene. Macromolecules, 2004, 37 (11): 4004~4007
 - 33 T Ganicz, T Pakula, W Fortuniak, etc. Linear and hyperbranched liquid crystalline polysiloxanes. Polymer, 2005, 46 (25): 11380~11388
 - 34 曹胜光, 翁家宝, 林雪芳. 一种超支化分子液晶性的研究. 液晶与显示, 2002, 17 (5): 353~357
 - 35 贺小华, 张海良, 王霞瑜. 新型超支化聚羟甲基醚液晶的合成. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (2): 209~212
 - 36 G Kwak, A Takagi, M Fujiki, etc. Facile Preparation of Transparent, Homogeneous, Fluorescent Gel Film Based on σ - π -Conjugated, Hyperbranched Polymer with Siloxane Linkages by

- Means of Hydrosilylation and Aerial Oxidation. *Chem Mater*, 2004, 16 (5): 781~785
- 37 C Liu, N Naismith, Y Huang, etc. Synthesis and characterization of novel hyperbranched poly(imide silsesquioxane) membranes. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41 (23): 3736~3743.
- 38 Jie Kong, Xiaodong Fan, Guobin Zhang, etc. Synthesis and UV-curing behaviors of novel rapid UV-curable polyorganosilazanes. *Polymer*, 2006, 47 (5), 1519~1525
- 39 Jie Kong, Xiaodong Fan, Qingfa Si, etc. Hyperbranched polycarbosiloxane with dendritic boron cores: Synthesis, characterization, and structure regulation. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2006, 44 (12): 3930~3941
- 40 张国彬, 范晓东, 王生杰, 等. 含活性基有机硅氮烷的合成及紫外光固化与热裂解研究. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22 (2): 79~82
- 41 张国彬, 范晓东, 孔杰, 等. 超支化聚碳硅氮烷的合成与表征. *高分子学报*, 2006, (1): 173~176
- 42 C Lach, R Hanselmann, H Frey, etc. Hyperbranched carbosilane oxazoline-macromonomers: polymerization and coupling to a trimesic acid core. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19 (9): 461~465
- 43 Makoto Seino, Kazutoshi Yokomachi, etc. Preparation of poly(N-isopropylacrylamide) grafted silica bead using hyperbranched polysiloxysilane as polymer brush and application to temperature-responsive HPLC. *Polymer*, 2006, 47 (6): 1946~1952
- 44 伯庆法, 范晓东, 王生杰, 等. 超支化聚硅(碳/氧)烷的研究进展. *高分子通报*, 2006, (6): 44~56
- 45 Mori H., Boker A., Krausch G., Muller A. H. E. Surface-grafted hyperbranched polymers via self-condensing atom transfer radical polymerization from silicon surfaces, *Macromolecules*, 2001, 34(20): 6871~6882.
- 46 Murota M, Sato S, Tsubokawa N. Scale-up synthesis of hyperbranched poly(amidoamine)-grafted ultrafine silica using dendrimer synthesis methodology in solvent-free dry-system, *Polym. Advanc. Technol.*, 2002, 13(2): 144-150.
- 47 Okazaki M., Murota M., Kawaguchi Y., Tsubokawa N. Curing of epoxy resin by ultrafine silica modified by grafting of hyperbranched polyamidoamine using dendrimer synthesis methodology, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 80(4): 573-579.
- 48 Kim C., Kim H. End capped AB₃ type hyperbranched carbosilane macromolecules, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2001, 39: 3287~3293.
- 49 高超, 钱卉, 王寿柏, 等. 用 ATRP 法构筑核壳型梯度极性的多羟基多臂星状超支化聚合物及聚合物刷—三层聚合物刷的合成与表征. *高分子学报*, 2004, 6: 26-31.
- 50 Kumar R N, Woo C K, Abusaman A. UV curing of surface coating system consisting of cycloaliphatic diepoxide-enr-glycidyl methacrylate by cationic photoinitiators -characterization of the cured film by FTIR spectroscopy. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73: 1569~1577.
- 51 Harkness B R, Takeuchi K, Tachikawa M. Photopatternable thin films from silyl hydride

- containing silicone resins and photobase. *Polym Adv Technol*, 1999, 10: 669~677.
- 52 Hou S S, Chung Y P, Chan C K, etc. Function and performance of silicone copolymer. Part IV. Curing behavior and characterization of epoxy-sukixane copolymers blended with diglycidylether of bisphenol-A. *Polymer*, 2000, 41: 3263~3272.
- 53 Litvinov V M, Dias A A. Analysis of network structure of UV-cured acrylates by $^1\text{H-NMR}$ relaxation, $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy, and Dynamic Mechanical Experiments. *Macromolecules*, 2001, 34: 4051~4060.
- 54 Chen J X, Soucek M D. Ultraviolet curing kinetics of cycloaliphatic epoxide with real-time Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90: 2485~2499.
- 55 Grassino S B, Strumia M C, Couve J, etc. Photoactive films obtained from methacrylo-urethanes tannic acid-based with potential usage as coating materials: analytic and kinetic studies. *Prog Org Coat*, 1999, 37: 39~48
- 56 Liu C Q, Zhao H T, Xie P, et al. Synthesis and characterization of a novel reactive ladderlike 4,4'-phenylene ether bridged polyvinylsiloxane, *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*. 2000, 38: 2702~2710
- 57 Tan B P, Irshad H, Chen X H. Synthesis of ultraviolet-curable modified polysiloxane and its surface properties, *J Appl Polym Sci*, 2002, 86 (9): 2135~2139.
- 58 Yasuda N, Yamamoto S, Wada Y, etc. Photocrosslinking reaction of vinyl functional polyphenylsilsesquioxanes sensitized with aromatic bisazide compounds. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 4196~4205
- 59 Feng S Y, Cui M Z. Study of polysiloxanes containing epoxy groups I. Synthesis and characterization of polysiloxanes containing 3-(2,3-epoxypropoxy) propyl groups. *React Function Polym*, 2000, 45: 79~83
- 60 Rajaraman S K, Mowers W A, Crivello J V. Interaction of epoxy and vinyl ethers during photoinitiated cationic polymerization. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 4007~4018.
- 61 Ardeleanu R, Airinei A, Sacarescu G, etc. Photosensitive crown ether-siloxane copolymers bearing azobenzene chromophores. *Europ Polym J*, 2002, 38 (11): 2265~2270.
- 62 Youssef B, Lecamp L, Garin S, etc. New synthesis of photocurable silanes and polysiloxanes bearing heterocyclic or olefinic functions. *Nu Instru Metho Phy*, 1999, 151: 313~317.
- 63 Wijas K R, Chojnowski J, Boileau S. Optically active dimethylsiloxane copolymers with nucleophilic chiral sulfur groups pendant to the polysiloxane chain. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 879~888.
- 64 Crivello J. V., Lohden G. Preparation of 1-propenyl ether functional siloxanes by chemoselective hydrosilation and their cationic photopolymerization, *Macromolecules*, 1995, 28: 8057~8064.
- 65 Abdellah L., Boutevin B., Caporiccio G., et al. Study of photocrosslinkable polysiloxanes bearing gem distyrenyl groups synthesis and thermal properties, *Eur. Polym. J.*, 2003,

- 39:49~56.
- 66 佘庆法, 范晓东. 功能性有机聚硅氧烷的研究进展. 高分子通报, 2004, (1): 21~29.
- 67 王国建. 高分子合成新技术. 北京: 化学工业出版社, 2004: 111~112.
- 68 Oishi M., Minakawa M., Imae I., Kawakami Y. Synthesis and characterization of optically active hyperbranched poly(carbosiloxane)s. *Macromolecules*, 2002, 35(13): 4938~4945.
- 69 Xiao Y, Son Y. Hyperbranched polymers from propargyloxysilanes: new types of acetylenic resins. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39(19): 3383~3391.
- 70 Kim C, Kim H. End capped AB₃ type hyperbranched carbosilane macromolecules. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 2001, 39: 3287~3293..
- 71 Yao J. Z., Son D. Y. Synthesis of an organosilicon hyperbranched oligomer containing alkenyl and silyl hydride groups. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37 (20): 3778-3784.
- 72 Miravet J F, Fréchet J M J. New Hyperbranched Poly(siloxysilanes): Variation of the Branching Pattern and End-Functionalization. *Macromolecules*, 1998, 31(11): 3461~3468.
- 73 Gong C, Fréchet J M J. End functionalization of hyperbranched poly(siloxysilane): Novel crosslinking agents and hyperbranched-linear star block copolymers. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2000, 38 (16): 2970~2978.
- 74 Chojnowski J, Cypryk M, Fortuniak W, etc. Synthesis of Branched Polysiloxanes with Controlled Branching and Functionalization by Anionic Ring-Opening Polymerization. *Macromolecules*, 2003, 36 (11): 3890~3897.
- 75 Kim C, Kim H. Synthesis of hyperbranched carbosiloxane macromolecule with triallyloxysilane and applications to the dendritic core. *Comptes Rendus Chimie*, 2004, 7(5): 503~507.
- 76 Jaumann M, Rebrov E A, Kazakova V V, etc. Hyperbranched Polyalkoxysiloxanes via AB₃-Type Monomers. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(7): 1014~1026.
- 77 张其震, 张静智, 王艳. 含偶氮苯基侧基聚硅氧烷的合成及光致变色性. 高分子学报, 1996, (1): 121~125.
- 78 张其震, 刘建强, 唐新德, 等. 端基含 36 个己氧基偶氮苯基元的二代碳硅烷光致变色液晶树状高分子的光化学研究. 高分子学报, 2005, (4): 544~548.
- 79 寇会光, 施文芳. 超支化聚(胺酯)的合成及其光固化性能研究. 高分子学报, 2000, (5): 554~558.
- 80 Gong C, Miravet J, Fréchet J M J. Intramolecular cyclization in the polymerization of AB_x monomers: Approaches to the control of molecular weight and polydispersity in hyperbranched poly(siloxysilane). *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1999, 37 (16): 3193~3201.
- 81 佘庆法, 范晓东, 王欣, 等. 可紫外光固化的超支化聚硅氧烷合成及固化研究. 高分子学报, 2005, (6): 947~952
- 82 Paulasaari J K, Weber W P. Synthesis of Hyperbranched Polysiloxanes by Base-Catalyzed Proton-Transfer Polymerization. Comparison of Hyperbranched Polymer Microstructure and Properties to Those of Linear Analogues Prepared by Cationic or Anionic Ring-Opening

- Polymerization. *Macromolecules*, 2000, 33(6): 2005~2010
- 83 廖学巍, 史宝川, 张茂根, 等. 聚甲基苯基硅烷及其共聚物的合成与表征. *有机硅材料*, 2000, 14 (5): 1~3
- 84 李光亮. *有机硅高分子化学*. 北京, 化学工业出版社, 1992
- 85 Karstedt. B. D. USP 3 775 452, 1973-11-27
- 86 杜作栋, 陈剑华, 贝小来, 等. *有机硅化学*. 北京, 高等教育出版社, 1990
- 87 魏焕郁, 施文芳. 超支化聚合物的结构特征、合成及其应用. *高等学校化学学报*, 2001, 22 (2): 338~344
- 88 董建华. *高分子科学前沿与进展*. 北京, 科学出版社, 2005: 42~43
- 89 Maruyama K, Kudo H, Ikehara T, etc. Synthesis of photocrosslinkable hyperbranched polyesters and their film properties. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2005, 43(19): 4642~4653
- 90 Makita S, Kudo H, Nishikubo T. Synthesis of alkaline-developable, photosensitive hyperbranched polyimides through the reaction of carboxylic acid dianhydrides and trisamines. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2004, 42 (15): 3697~3707
- 91 Dong H, Zheng R, Lam J W Y, etc. A New Route to Hyperbranched Macromolecules: Syntheses of Photosensitive Poly(arylene)s via 1,3,5-Regioselective Polycyclotrimerization of Bis(aryloxy)s. *Macromolecules*, 2005, 38 (15): 6382~6391
- 92 Hong C S, Jikei M, Kikuchi R, etc. Chemically Amplified Photosensitive Polybenzoxazoles Based on tert-Butoxycarbonyl Protected Hyperbranched Poly(o-hydroxyamide)s. *Macromolecules*, 2003, 36 (9): 3174~3179
- 93 张其震, 刘建强, 殷晓颖, 等. 端基含己氧基偶氮苯基元的一代光致变色液晶碳硅烷树状物的光响应行为研究. *高等学校化学学报*, 2004, 25 (7): 1368~1372
- 94 张其震, 殷晓颖, 李爱香. 周边含己氧基的三代光致变色液晶树枝状大分子的光化学. *化学学报*, 2006, 64 (16): 1743~1748
- 95 施文芳. 可光固化星形超支化聚酯的合成与表征. *高分子学报*, 1997, (5): 549~554.
- 96 Asif A, Huang C Y, Shi W F. UV curing behaviors and hydrophilic characteristics of UV curable waterborne hyperbranched aliphatic polyesters. *Polymers for Advanced Technologies*, 2003, 14 (9): 609~615
- 97 Wei H Y, Lu Y, Shi W F, etc. UV curing behavior of methacrylated hyperbranched poly(amine-ester)s. *J App Polym Sci*, 2001, 80(1): 51~57
- 98 Miravet J F, Fréchet J M J. New Hyperbranched Poly(siloxysilanes): Variation of the Branching Pattern and End-Functionalization. *Macromolecules*, 1998, 31(11): 3461~3468
- 99 王欣, 范晓东, 王生杰, 等. 超支化聚硅氧基硅烷的合成及其表征. *高分子学报*, 2006, (9): 1112~1116
- 100 王生杰, 范晓东, 孔杰, 等. *高分子学报*, 2006, (8): 1024~1028
- 101 Cho J D, Hong J W. Photo-curing kinetics for the UV-initiated cationic polymerization of a cycloaliphatic diepoxide system photosensitized by thioxanthone. *Eur Polym J*, 2005, 41 (2):

367~374

- 102 Kim W G, Lee J Y. Cure kinetics of methacrylate-type resin that include cyclohexane moiety. *Polymer*, 2003, 44 (20): 6303~6309
- 103 Zvetkov V L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines.: I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine. *Polymer*, 2001, 42 (16): 6687~6697
- 104 Lecamp L, Youssef B, Bunel C, Lebaudy P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 2. Kinetic studies. *Polymer*, 1999, 40 (6): 1403~1409
- 105 Lecamp L, Youssef B, Bunel C, Lebaudy P. Kinetic studies of photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1999, 151: 285~289
- 106 潘明旺, 杨洪义, 朱普坤, 等. 环氧丙烯酸酯型光敏胶的光固化动力学研究. *河北工业大学学报*, 1999, 28 (1): 29~32

攻读硕士期间发表论文和参加科研情况

发表论文情况:

- 1 王欣, 范晓东, 等. 超支化聚硅氧基硅烷的合成及其表征. 高分子学报, 2006, (9): 1112~1116 (SCI: 000243040800015).
- 2 Qing-fa Si, Xin Wang, Xiao-dong Fan, et al. Synthesis and Characterization of Ultraviolet- Curable Hyperbranched Poly(siloxysilane)s. *J Polym Sci Part A: Polym Chem.* 2005, 43: 1883~1894 (SCI: 000228499400012).
- 3 侣庆法, 范晓东, 王欣, 等. 可紫外光固化的超支化聚硅氧烷合成及固化研究. 高分子学报, 2005, (6): 947~952 (SCI: 000234131200028).
- 4 王生杰, 范晓东, 孔杰, 王欣, 等. 可光固化超支化聚硅氧基硅烷的合成与表征. 高分子学报, 2006, (8): 1024~1028(SCI: 000243040600016).
- 5 Jie Kong, Xiaodong Fan, Qingfa Si, Guobin Zhang, Shengjie Wang, Xin Wang. Hyperbranched Polycarbosiloxane with Dendritic Boron Cores: Synthesis, Characterization, and Structure Regulation. *J Polym Sci Part A: Polym Chem.* 2006, 44: 3930~3941 (SCI: 000228499400012).
- 6 Sheng-Jie Wang, Xiao-Dong Fan, Xiang Liu, Jie Kong, Yu-Yang Liu, Xin Wang. Dendritic Carbosilane Based Macrophotoinitiator: Synthesis, Characterization, and Photoinitiating Behavior. *Polymer International.* In press.
- 7 龚彦, 范晓东, 唐敏峰, 王欣, 等. 单组分聚氨酯乳液制备及其结构与性能研究. 中国胶粘剂, 2006, 5(8): 8~10
- 8 侣庆法, 王欣, 范晓东. 可紫外光固化的超支化聚硅氧烷基硅烷的合成、表征及固化. 中国第四届高分子材料科学与工程研讨会论文集, 上海, 2004, 75~76.
- 9 王生杰, 范晓东, 王欣. 超支化聚碳硅烷基光引发剂的合成与表征. 二零零六 全国高分子材料科学与工程研讨会论文集, 绵阳, 2006: 192~193.

科研成果:

攻读硕士期间参与国家自然科学基金(20604019)和西北工业大学科技创新基金(M450211)的课题研究工作, 取得了阶段性的成果。

获奖情况:

攻读硕士期间两次荣获“三好研究生”荣誉称号，获“航材”专项奖学金和西北工业大学一、二等奖学金各一次，并被评为2007届西北工业大学“优秀毕业生”。

致 谢

本论文是在范晓东教授的悉心指导下完成的。从我做为一个本科生在实验室做毕业设计开始，范老师对我的学习给与了大力的指导，许多谆谆教诲仍令我记忆犹新。当我成为他的硕士研究生后，他更是在学习和生活上给了我大力的指导和无微不至的关怀，从硕士论文的选题、实验方案的确定和改进，科技论文的发表，论文的审阅方面都倾注了他大量的心血和汗水，范老师深厚的知识积淀，敏捷的学术思维，严谨的治学精神和独到的科学见解使我受益匪浅，尤其是他专注的科学态度将是我今后学术道路乃至人生旅途的航灯。在此，谨向他表示我最诚挚的谢意，愿他身体健康，万事如意。

在这两年半里，我还有幸得到了刘郁杨老师的指点和帮助，刘老师平易近人，学术见解精辟，尤其在论文撰写方面颇有心得，每一次与他的交谈都是愉快而又发人深思，给人以无穷的启发，他曾在文章方面给了我许多有益的建议，在此我也向他表示深深的感谢。

特别感谢王生杰师兄对我课题研究方面全面而细心的指导以及对我生活上的关心与帮助，他扎实的专业知识，严谨的治学精神值得我认真学习，他豁达的人生态度，灵活的处事方法曾经多次帮助我走出困境，在他博士学业也即将圆满完成之际，向他表示衷心感谢，祝福他今后的人生大放异彩。感谢已经离开实验室的侣庆法师兄，他曾经指导了我顺利完成了本科毕业设计，引领我走进了超文化有机硅这一专业方向，他为课题组打下的基础和探索的道路让后来者都受益匪浅。

感谢师兄孔杰博士后在文章发表和生活方面给与的帮助，感谢张国彬，唐敏峰，陈卫星博士对我工作的大力支持，感谢曹中林，龚彦，张翔宇，俞国星硕士在这两年半的支持与帮助，正是两年半里与他们一起探讨有益的学术问题，才拓展了我的知识面，激发了我的灵感。感谢实验室其他人员：田威，程广文博士，姜敏，周志勇，于瑜硕士给与本论文工作的支持。本论文部分工作得到西北工业大学、陕西师范大学和兵器工业 204 所分析测试中心的支持，在此一并表示感谢。

感谢含辛茹苦抚养我长大成人的父母，感谢他们给了我宝贵的生命，教育我做人的道理，鼓励我学习，他们数十年如一日地支持和关怀，使我我从本科念到硕士，他们给了我一片属于自己的天空，使我能够展翅翱翔。感谢所有关心我支持我的人。

感谢西北工业大学科技创新基金（基金号 M45021）的支持。