

·研究简报·

可控降解超支化聚碳硅氮烷的合成与表征^{*}

张国彬 范晓东^{**} 孔 杰 刘 勤 刘郁杨 王生杰

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

摘 要 通过锂化四甲基二乙烯基二硅氮烷分别与甲基氢二氯硅烷和二甲基氢氯硅烷的亲核取代反应合成了 AB_4 和 AB_2 型单体 AB_4M 和 AB_2M , 两种单体通过 Karstedt 催化剂催化的硅氢加成反应分别生成聚碳硅氮烷 PAB_4M 和 PAB_2M . 单体和聚合物的结构通过 FT-IR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{29}Si -NMR 和体积排除色谱-多角度激光光散射联用 (SEC-MALLS) 技术进行了表征, 结果表明, 单体的结构与设计结构相符合. 单体聚合时主要以 α -硅氢加成方式为主. 聚合物具有超支化结构并由 $N(=Si-C\equiv)_3$ 链节和大量端基双键组成. PAB_4M 和 PAB_2M 的重均分子量分别为 7800 和 5860 g/mol, 分子量分布系数分别为 2.54 和 2.31. 对 PAB_4M 稳定性的初步研究表明, 该聚合物对氯硅烷和在中性条件下对水稳定, 但在 HCl 水溶液中可以降解, 且通过控制 HCl 浓度可以调节其降解速度, 从而实现对其控制降解.

关键词 超支化, 聚碳硅氮烷, 硅氢加成, 可控降解

自 1991 年 Mathias^[1] 首次报道了超支化聚有机硅氧烷以来, 具有超支化结构的有机硅聚合物的构筑与合成引起了研究者们极大的兴趣. 目前已合成出多种超支化聚有机碳硅烷、聚有机硅氧烷^[2~12], 并应用于催化剂载体、发光材料、铁磁性陶瓷材料等, 其功能和应用领域不断拓宽^[13~17]. 其中 Muzafarov 等^[18] 合成了可降解的超支化聚烷氧基硅烷, 有望作为分子模板来制备纳米空腔, 同时在酶模拟和分子分离方面也有潜在的应用前景. Son 等^[19] 合成了由 $N(=Si-C\equiv)_3$ 结构组成的树枝状碳硅氮烷, 也表现出可控降解性能. 树枝状聚合物虽然具有较为完美的结构, 但其合成繁琐、效率低, 而超支化聚合物具有和树枝状聚合物类似的结构和性能并可通过一步法方便地合成, 因此更适合于工业化制备和应用. 我们曾报道制备了超支化聚碳硅氮烷^[20], 但由于其 $=Si-N(C\equiv)_2$ 基团不稳定, 易水(醇)解, 也易被氯硅烷裂解, 因此限制了其进一步的改性和应用. 鉴于此, 我们提出设计合成由较为稳定的 $N(=Si-C\equiv)_3$ 结构组成的超支化聚碳硅氮烷, 赋予聚合物一定的稳定性, 从而为其功能化改性和应用奠定基础. 本文通过硅氢加成聚合制备了超支化聚碳硅氮烷, 使用 FT-IR、 ^1H -、 ^{13}C -和 ^{29}Si -

NMR 以及体积排除色谱-多角度激光光散射联用技术 (SEC-MALLS) 对其结构进行了表征, 并初步研究了其对氯硅烷和水的稳定特性.

1 原料与仪器

四甲基二乙烯基二硅氮烷 (TMDVDS, 96%), 二甲基氢一氯硅烷 (Me_2HSiCl , 97%) 和正丁基锂的正己烷溶液 ($n-BuLi$, 2.2 mol/L), Alfa Aesar 公司, 直接使用; 甲基氢二氯硅烷 ($MeHSiCl_2$) 和二甲基二氯硅烷 (Me_2SiCl_2), 工业品, 浙江新安化工有限公司, 使用前重蒸; 氯铂酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, AR), 陕西开达化工有限公司, 制成 Karstedt 催化剂使用^[21]; 色谱级四氢呋喃 (THF), 美国 Dikma 公司. FT-IR 分析, 涂膜法, 使用北京瑞利 WQF-310 型 FT-IR 光谱仪测定; ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 ^{29}Si -NMR 分析, $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标, 使用瑞士 Bruker 公司 AVANCE-500 型核磁共振仪测定. 聚合物分子量及其分布测定, 使用美国 Wyatt 公司的 SEC-MALLS 联用仪测定, 流速 0.5 mL/min.

2 单体的合成

100 mL 烧瓶中加入 9.25 g TMDVDS 和 20 mL 正己烷, 在 N_2 保护、冰浴和搅拌下缓慢滴加 22.7 mL $n-BuLi$ 溶液, 0.5 h 后再缓慢滴加 2.88 g $MeHSiCl_2$ 正己烷溶液, 将体系密封并继续反应

^{*} 2007-02-06 收稿, 2007-03-01 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20604019)和西北工业大学科技创新基金(基金号 M450211)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: xcfand@126.com

5 h, 滤除沉淀后水洗 3 遍, 用无水硫酸镁除水 3 次, 旋转蒸除溶剂, 得无色透明液体, 为 AB_4 型单体双(N, N -二(二甲基乙烯基硅基)氨基)甲基硅烷(记为 AB_4M), 产率 78.6%. IR (cm^{-1}): 2150 (SiH); 1595, 3052 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 1010, 1060 ($\text{N}(\text{Si}=\text{CH}_3)_3$); 1256 (SiCH_3). $^1\text{H-NMR}$, δ : 0.14 ~ 0.28 (SiCH_3 , 27H); 4.64 ~ 4.87 (SiH , 1H); 5.85 ~ 5.99 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, 4H); 5.62 ~ 5.79, 6.08 ~ 6.29 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, 8H). $^{13}\text{C-NMR}$, δ : 1.80, 2.37 (SiCH_3); 130.95 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 141.89 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). $^{29}\text{Si-NMR}$, δ : -25.75 ($(=\text{N})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$); -5.60 ($=\text{NSi}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

AB_2 型单体 N, N -二(二甲基乙烯基硅基)氨基二甲基硅烷(记为 AB_2M)的合成过程与 AB_4M 类似, 所用原料为 Me_2HSiCl , 其余相同. 产率 94.9%.

IR (cm^{-1}): 2138 (SiH); 1592, 3050 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 1010 ($\text{N}(\text{Si}=\text{CH}_3)_3$); 1253 (SiCH_3). $^1\text{H-NMR}$, δ : 0.08 ~ 0.26 (SiCH_3 , 18H); 4.52 ~ 4.58 (SiH , 1H); 5.87 ~ 6.05 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, 2H); 5.62 ~ 5.85, 6.09 ~ 6.25 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$, δ : 2.01, 2.44 (SiCH_3); 130.88 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 142.03 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). $^{29}\text{Si-NMR}$, δ : 11.21 ($=\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$); 5.12 ($=\text{NSi}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

3 超支化聚合物的合成

50 mL 烧瓶中加入 4.1 g AB_4M 、0.05 g Kastedt 催化剂和 4 mg 对苯醌, 在 $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下搅拌反应约 20 h. 提纯操作参见文献[20], 得粘稠黄色液体, 为目标产物 PAB_4M , 收率 60%.

IR (cm^{-1}): 1595, 3050 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 1013 ~ 1092 ($\text{N}(\text{Si}=\text{CH}_3)_3$); 1255 (SiCH_3). $^1\text{H-NMR}$, δ : 0.08 ~ 0.35 (SiCH_3); 0.40 ~ 0.70 ($\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}=\text{CH}_3$); 0.96 ~ 1.20 ($\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}=\text{CH}_3$); 1.23 ~ 1.46 ($\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}=\text{CH}_3$); 5.87 ~ 6.03 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.63 ~ 5.83, 6.10 ~ 6.25 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$, δ : 1.25 ~ 1.16 (SiCH_3); 3.58 ($\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}=\text{CH}_3$); 8.20 ($\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}=\text{CH}_3$); 11.96 ($(=\text{N})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{N}=\text{CH}_2$); 12.81 ($(=\text{N})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{N}=\text{CH}_2$); 130.45 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 141.39 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

$=\text{CH}_2$). $^{29}\text{Si-NMR}$, δ : -4.47 ($=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.16 ($(=\text{N})_2\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$); 8.99 ($=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$).

SEC-MALLS, 重均分子量 $M_w = 7800$, 分子量分布系数 $M_w/M_n = 2.54$.

PAB_2M 由 AB_2M 聚合得到, 其合成过程与 PAB_4M 类似, 收率为 65%.

IR (cm^{-1}): 1595, 3050 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 1021 ~ 1067 ($\text{N}(\text{Si}=\text{CH}_3)_3$); 1252 (SiCH_3). $^1\text{H-NMR}$, δ : 0.08 ~ 0.25 ($\text{Si}-\text{CH}_3$); 0.46 ~ 0.58 ($\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}=\text{CH}_3$); 1.02 ~ 1.10 ($\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}=\text{CH}_3$); 1.19 ~ 1.32 ($\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}=\text{CH}_3$); 5.58 ~ 5.69, 6.06 ~ 6.16 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$, δ : 0.24 ~ 1.10 (SiCH_3); 4.29 ($\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}=\text{CH}_3$); 8.41 ($\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}=\text{CH}_3$); 9.54 ($=\text{N}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{N}=\text{CH}_2$); 130.52 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 141.39 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). $^{29}\text{Si-NMR}$, δ : -10.39 ($=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 12.40 ($=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$).

SEC-MALLS, $M_w = 5860$, $M_w/M_n = 2.11$.

4 聚合物稳定性实验

取 0.4 g PAB_4M 溶于 3 mL 甲苯中, 加入 1 g Me_2SiCl_2 或 0.4 g 水或 0.4 g HCl 水溶液 (1 mol/L 或 0.01 mol/L), 于 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 、磁力搅拌下回流, 每隔一定时间取上层清液涂于 KBr 窗片上, 减压抽除 Me_2SiCl_2 或待溶剂挥发后测定其 FT-IR 图谱.

5 单体的结构表征

由于位阻作用, TMDVDS 的 $\text{N}-\text{H}$ 键很难直接与 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键发生脱 HCl 缩合反应^[19], 因此需要先将 $\text{N}-\text{H}$ 键转化为活性更高的氮锂键, 再与氯硅烷发生亲核取代反应制备所设计的单体, 如图 1 所示.

相对于 TMDVDS, 两种单体的 IR 图谱中 $\text{N}-\text{H}$ 键吸收峰 (约 3375 cm^{-1}) 消失, 保留了双键的吸收峰 (约 1600 、 3050 cm^{-1}) 且新出现了 $\text{Si}-\text{H}$ 键的吸收峰 (约 2150 cm^{-1}). 图 2 ~ 4 分别是单体和聚合物的 ^1H 、 ^{13}C -和 ^{29}Si -NMR 图谱, 两种单体的 ^1H -和 ^{13}C -NMR 图谱中 $\text{Si}-\text{H}$ 基团及双键的化学位移与文献相符^[19,22,23]. IR 和 NMR 分析说明已经成功地将 $\text{Si}-\text{H}$ 键和双键结合在单体中. 通过 ^1H -和 ^{29}Si -NMR 谱定量分析可知 AB_4M 和 AB_2M 中 $\text{Si}-\text{H}$ 基团和双键的摩尔比与理论值 1:4 和 1:2 吻合得

较好,表明 AB_4M 和 AB_2M 的实际结构与设计相一致,分别为 AB_4 型和 AB_2 型超支化单体,其中 A

官能团是 $Si-H$ 键,B 官能团是双键.

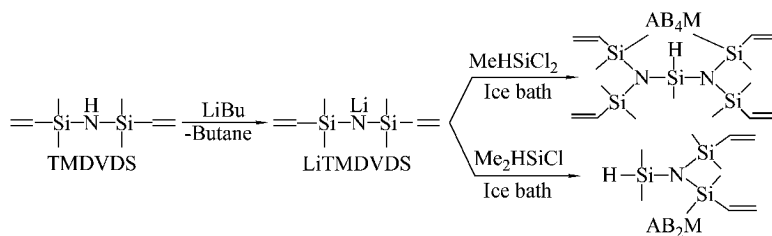


Fig. 1 Synthetic routes for monomers AB_4M and AB_2M

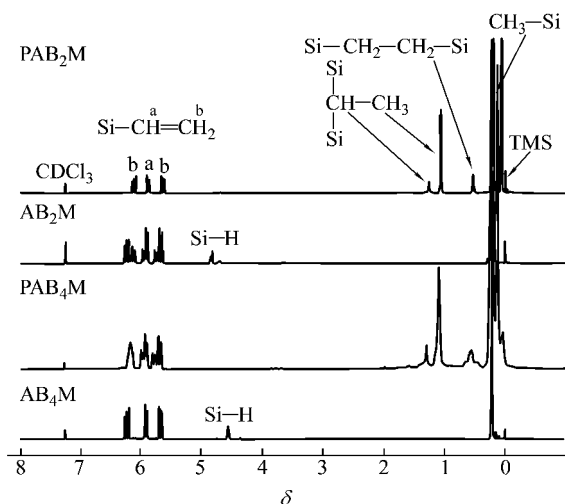


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of the monomers and hyperbranched polymers

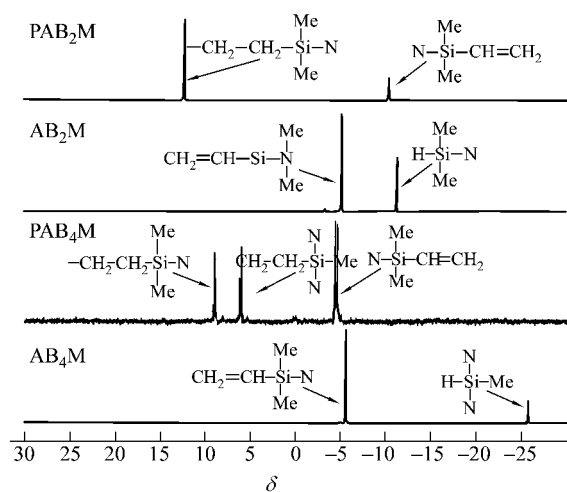


Fig. 4 ^{29}Si -NMR spectra of the monomers and hyperbranched polymers

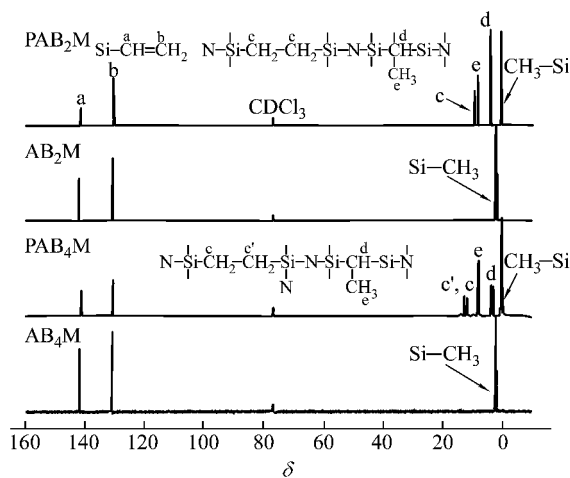


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of the monomers and hyperbranched polymers

6 超支化聚合物的结构表征

对比聚合物和其单体的 FT-IR、 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 图谱可知,聚合后 $Si-H$ 键完全消失,双键的红外吸收强度减小,并且 $N(=Si-C\equiv)$ 基

团的红外吸收峰由尖峰变为宽峰 ($1010 \sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ 附近),说明单体经过硅氢加成反应生成聚合物,且聚合物中仍存在大量双键.

众所周知,硅氢加成反应有 α 位和 β 位加成两种方式^[3,4].在聚合物的 ^1H -NMR 谱上, $\delta = 0.53$ 、 1.08 和 1.30 附近出现了 3 个新的化学位移,分别归属于 $\equiv Si-(CH_2)_2-Si\equiv$ (β 加成产物)、 $\equiv Si-CH(CH_3)-Si\equiv$ 和 $\equiv Si-CH(CH_3)-Si\equiv$ (α 加成产物)基团中质子的化学位移^[3,4,22];聚合物的 ^{13}C -NMR 谱上也有相应碳的化学位移,这说明聚合时 α 和 β 加成同时存在.通过聚合物 ^1H -NMR 谱上相应质子峰的积分面积可以计算出 α 加成所占的比例为 PAB_4M 中 72%, PAB_2M 中 80%,即聚合时以 α 位硅氢加成反应为主.

对比聚合物和单体的 ^{29}Si -NMR 谱,发现聚合后端基 $=N-Si(CH_3)_2-CH=CH_2$ 中硅的化学位移基本保持不变,而 $Si-H$ 基团由于转变为 $\equiv Si-(CH_2)_2-$ 或 $\equiv Si-CH(CH_3)-$ 基团,从而

使化学位移向低场移动, PAB_4M 中由单体的 $\delta = -25.75$ 移至 $\delta = 6.16$ 和 8.99 , PAB_2M 中由单体的 $\delta = -11.21$ 移至 $\delta = 12.40$. PAB_4M 中非端基基团中 Si 原子可以连接一个或两个 N 原子, 由于 N 元素使与之相连硅的化学位移向高场移动的作用具有加合性, 因此其非端基基团中的 Si 原子有两个化学位移 8.99 和 6.16 , 分别对应连有一个和两个 N 原子的硅, 而 PAB_2M 中非端基基团上的 Si 原子上只能连接一个 N 原子, 因此该硅原子只有一个化学位移 (12.40).

超支化聚合物的重均分子量及分子量分布通过 SEC-MALLS 进行了测定 (见第 3 节), 所得数据与文献中一步法制备的超支化硅基聚合物典型分子量及分布系数大致符合^[3-5,19].

根据设计合成的 AB_x 型 ($x = 2, 4$) 单体结构

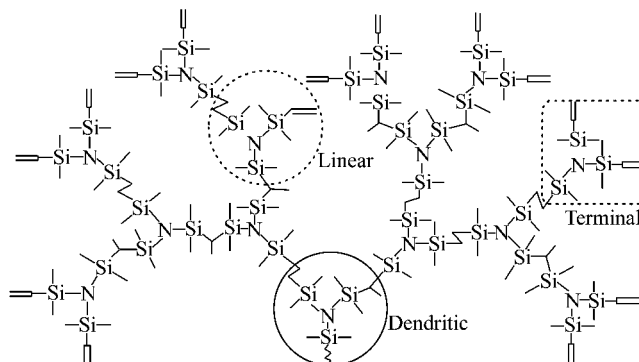


Fig. 5 Schematic representation of macromolecular structure of PAB_2M

7 超支化聚合物的稳定性研究

对 PAB_4M 的稳定性研究表明, 聚合物与 Me_2SiCl_2 接触 12 h 或者在中性条件下与水接触 24 h 后其红外图谱无明显变化, 说明此聚合物对氯硅烷和中性条件下对水是比较稳定的, 这与组成类似的树枝状碳硅氮烷性质相符^[19]. 可能是因为聚合物中的 $\text{N}(\text{=Si-C=})_3$ 结构造成了很大的空间位阻, 而且 Si 原子的 d 轨道被利用来参与共振, 从而降低了其参与反应的活性^[25]. 但在 HCl 水溶液中聚合物是可以水解的, 水解后其红外图

(见图 1), 在聚合过程中只存在硅氢加成反应, 波谱分析也表明单体主要通过 α 位硅氢加成反应生成聚合物, 聚合物中存在大量未反应的端基双键, 因此可推知聚合物的大分子结构如图 5 所示 (以聚合物 PAB_2M 为例, PAB_4M 的大分子结构与之类似), 聚合物中的端基双键为其进一步的修饰预留了活性基团. 支化度 (DB) 是表征超支化聚合物的一个重要参数, 目前主要利用 NMR 技术测定树枝状、线性和端基单元分别所占的比例来计算 DB^[4]. 但遗憾的是, 从图 5 可以看出 PAB_2M 中各种单元中心硅原子的化学环境非常相似, 很难从 NMR 数据分辨不同单元 (见图 4), 因此无法采用波谱方法计算 DB. 在后续的研究中可以考虑采用测定聚合物在溶液中流体力学半径和均方旋转半径比值 (R_h/R_g) 的方法来表征其支化程度^[24].

谱出现明显的一 OH 峰; 且随着酸浓度增大水解速率也增大, 在 1 mol/L 酸存在时, 室温下放置 10 min 后体系就开始变混浊, 在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 回流 4 h 后出现大量沉淀, 其上层清液的 FT-IR 图谱中出现了较大的一 OH 峰. 这可能是因为 HCl 可以中和水解逸出的氨或胺, 从而对水解起到促进作用^[25]. 因此所合成的聚合物对氯硅烷和水稳定, 但可在酸性条件下实现控制降解.

有关该聚合物的改性和详细降解行为研究正在进行中.

REFERENCES

- Mathias L J, Carothers T W. J Am Chem Soc, 1991, 113: 4043 ~ 4044
- Gao C, Yan D. Prog Poly Sci, 2004, 29: 183 ~ 275
- Wang Shengjie (王生杰), Fan Xiaodong (范晓东), Kong Jie (孔杰), Wang Xin (王欣), Zhang Guobin (张国彬). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (8): 1024 ~ 1028
- Wang Xin (王欣), Fan Xiaodong (范晓东), Wang Shengjie (王生杰), Kong Jie (孔杰), Liu Yuyang (刘郁杨), Gong Yan (龚彦). Acta Polymerica

Sinica(高分子学报),2006 (9) :1112 ~ 1116

- 5 Miravet J F,Fréchet J M J. *Macromolecules*,1998,31 :3461 ~ 3468
- 6 Drohmann C,Möller M,Gorbatsevich O B,Muzafarov A M. *J Polym Sci Part A :Polym Chem*,2000,38 :741 ~ 751
- 7 Xiao Y X,Wong R A,Son D Y. *Macromolecules*,2000,33 :7232 ~ 7234
- 8 Rim C,Son D Y. *Macromolecules*,2003,36 :5580 ~ 5584
- 9 Oishi M,Minakawa M,Imae I,Kawakami Y. *Macromolecules*,2002,35 :4938 ~ 4945
- 10 Zhu X,Jaumann M,Peter K,Möller M,Melian C,Adams-Buda A,Demco D E,Blumich B. *Macromolecules*,2006,39 :1701 ~ 1708
- 11 Han N F,Liu Z L,Jin L Q. *J Appl Polym Sci*,2006,101 :3430 ~ 3436
- 12 Seino M,Hayakawa T,Ishida Y,Kakimoto M. *Macromolecules*,2006,39 :8892 ~ 8894
- 13 Schlögl M,Riethmueller S,Troll C,Möller M,Rieger B. *Macromolecules*,2004,37 :4004 ~ 4007
- 14 Liu X M,He C B,Hao X T,Tan L W,Li Y Q,Ong K S. *Macromolecules*,2004,37 :5965 ~ 5970
- 15 Liu X M,Lin T,Huang J,Hao X T,Ong K S,He C B. *Macromolecules*,2005,38 :4157 ~ 4168
- 16 Chen J,Peng H,Law C C W,Dong Y,Lam J W Y,Williams I D,Tang B Z. *Macromolecules*,2003,36 :4319 ~ 4327
- 17 Sun Q,Xu K,Peng H,Zheng R,Hausler M,Tang B Z. *Macromolecules*,2003,36 :2309 ~ 2320
- 18 Muzafarov A M,Golly M,Möller M. *Macromolecules*,1995,28 :8444 ~ 8446
- 19 Jin H,Son D Y. *Macromolecules*,1998,31 :8644 ~ 8646
- 20 Zhang Guobin(张国彬),Fan Xiaodong (范晓东),Kong Jie(孔杰),Wang Shengjie(王生杰),Liu Yuyang(刘郁杨),Si Qingfa(邵庆法). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2006,(1) :173 ~ 176
- 21 Karstedt B D. US patent,C07f,3775452. 1973-11-27
- 22 Veith M,Elsässer R. *Organometallics*,1999,18 :656 ~ 661
- 23 Xiao Y X,Son D Y. *Organometallics*,2004,23 :4438 ~ 4443
- 24 Wu D C,Liu Y,Chen L,He C B,Chung T S,Goh S H. *Macromolecules*,2005,38 :5519 ~ 5525
- 25 Du Zuodong(杜作栋),Bei Xiaolai(贝小来),Zhou Chongguang(周重光). *Organosilicon Chemistry(有机硅化学)*. Beijing(北京):Higher Education Press(高等教育出版社),1986. 271 ~ 274

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYPERBRANCHED POLYCARBOSILAZANES WITH CONTROLLABLE DEGRADATION BEHAVIOR

ZHANG Guobin, FAN Xiaodong, KONG Jie, LIU Qin, LIU Yuyang, WANG Shengjie

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

Abstract Two novel degradable hyperbranched polycarbosilazanes were synthesized *via* hydrosilylation reaction and well characterized by FT-IR,¹H-NMR,¹³C-NMR,²⁹Si-NMR and size exclusion chromatogram-multi-angle laser light scattering (SEC-MALLS) technology. First, two monomers, bis(*N,N*-bis(dimethylvinylsilyl) amino)-methylsilane (AB₄M) as well as (*N,N*-bis(dimethylvinylsilyl) amino)-dimethylsilane (AB₂M), were prepared by nucleophilic substitution of MeHSiCl₂ and Me₂HSiCl with lithium teramethyldivinylidisilazane, respectively. Then the two monomers were polymerized for obtaining hyperbranched polycarbosilazanes *via* hydrosilylation reaction using a Karstedt catalyst. The structure analyses indicate that α -addition mainly occurs during the polymerization, and the polymers synthesized consist of N(=Si—C≡)₃ linkages with hyperbranched architecture and a large amount of functional vinyl bonds as end groups. The molecular weight (*M_w*) and its polydispersity index (*M_w*/*M_n*) were determined to be 7800 and 2.54 for PAB₄M, and 5860 and 2.31 for PAB₂M, respectively. Preliminary studies on the chemical stability of polymers shows that the hyperbranched polymer synthesized is stable to chlorosilane as well as water. However, it can be hydrolyzed with hydrochloric acid solution, and the degradation rate can be controlled by changing the concentration of HCl. The results suggest that controlled degradation of these hyperbranched polymers is attainable.

Key words Hyperbranched polycarbosilazane, Hydrosilylation, Controllable degradation