

# 紫外光引发硅氢加成反应制备超支化聚碳硅氮烷

张国彬, 范晓东, 孔杰, 刘郁杨  
(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

**摘要** 在二乙酰丙酮铂存在下, 以紫外光引发  $AB_4$  型单体双( $N,N$ -二烯丙基氨基)甲基硅烷发生硅氢加成反应, 制备了超支化聚碳硅氮烷. 聚合物通过 FTIR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR 和  $^{29}Si$  NMR 谱和体积排除色谱/激光光散射联用技术进行表征. 与常规加热条件下 Karstedt's 催化剂催化的硅氢加成聚合相比, 光引发聚合的反应速度快. 波谱分析表明, 聚合过程中以  $\alpha$  位硅氢加成反应为主. 光引发聚合制备的超支化聚碳硅氮烷支化度(DB)和平均支化数(ANB)分别为 0.46 和 0.53, 与理论值相近. 其重均分子量为 12500 g/mol, 分子量分布系数为 2.1, Mark-Houwink 方程指数  $\alpha$  为 0.44, 与热聚合制备的超支化聚碳硅氮烷的参数相近.

**关键词** 紫外光; 硅氢加成反应; 超支化; 聚碳硅氮烷

中图分类号 O631.5 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2007)12-2403-05

自 1991 年 Mathias 等<sup>[1]</sup>首次报道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合成、改性与应用已引起了人们极大的兴趣. 目前已发展为多种体系, 如超支化聚碳硅烷、超支化聚硅氧烷、超支化聚硅氮烷等<sup>[2~7]</sup>, 其功能不断拓展, 并广泛应用于催化剂载体、发光材料、铁磁性陶瓷材料等领域<sup>[8~10]</sup>. 目前报道的超支化有机硅聚合物多通过含 Si—H 键和不饱和键的  $AB_x$  ( $x \geq 2$ ) 型单体在铂催化剂和热作用下发生硅氢加成反应来制备, 但当烯丙基型不饱和键参与反应和空间位阻较大时其反应速度一般较慢<sup>[4]</sup>. 而在紫外光和适当的催化剂作用下, Si—H 键和不饱和键也可以发生硅氢加成反应, 并且反应速度很快. 如 Fry 等<sup>[11]</sup>通过 UV 引发的快速硅氢加成反应制备了一种线型聚碳硅烷; Buchgraber 和 Spanring 等<sup>[12, 13]</sup>通过 UV 引发硅氢加成反应用含 Si—H 键的硅烷单体对聚丁二烯和苯基乙烯基类聚合物进行表面接枝改性. 如果采用上述  $AB_x$  型单体的 UV 引发硅氢加成聚合来制备相应的超支化聚合物, 由于可以在室温下实施, 而且快速, 节能, 环保, 无疑是制备超支化有机硅聚合物的一种绿色技术. 本文利用  $AB_4$  型单体双( $N,N$ -二烯丙基氨基)甲基硅烷在二乙酰丙酮铂存在下, 通过 UV 引发硅氢加成反应, 制备了超支化聚碳硅氮烷, 并与其热引发聚合进行了对比分析.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

甲基氢二氯硅烷( $CH_3HSiCl_2$ )、Karstedt's 催化剂[Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex]和二乙酰丙酮铂[Bis(acetylacetonato)platinum(II),  $Pt(acac)_2$ ], Alfa Aesar 公司; 二烯丙基胺, 工业品, 山东邹平铭兴化工有限公司, 使用前进行重蒸处理; 正己烷和三乙胺, 分析纯, 天津博迪化学有限公司, 使用前重蒸; 甲苯, 分析纯, 汕头市西隆化工厂; 四氢呋喃(THF), 色谱级, 美国 Dikma 公司.

北京瑞利 WQF-310 型 FTIR 光谱仪, 涂膜法; 瑞士 Bruker 公司 AVANCE-500 型核磁共振谱仪,  $CDCl_3$  为溶剂, TMS 为内标; 美国 Wyatt 公司联有示差检测器和粘度检测器的体积排除色谱/多角激光光散射联用仪(SEC/MALLS), THF 流速 1.0 mL/min; 分子量及其分布使用激光和示差数据计算得到, Mark-Houwink 方程参数用粘度数据计算得到, 所有计算均通过 Astra V 软件进行; 美国 Waters-TA 公司

收稿日期: 2007-06-27.

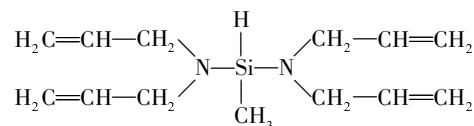
基金项目: 西北工业大学科技创新基金(批准号: M450211)和国家自然科学基金(批准号: 20604019)资助.

联系人简介: 范晓东, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事有机硅聚合物和药物控释研究. E-mail: xfand@126.com

的 Q 100 型 DSC 仪,  $N_2$  气气氛, 升温速率 10 K/min; UV 光源为瑞士 EXFO Photonic Solutions 公司的 Novacure 2100 型 100 W 高压汞灯; 紫外光通过光导设备传输至样品处, 光导设备末端距样品表面 10 mm, 所记录的光强度为光导设备末端经准确测定的光强度.

## 1.2 单体的合成与表征

单体双(*N,N*-二烯丙基氨基)甲基硅烷的合成方法参见文献<sup>[6,14]</sup>, 其结构式见 Scheme 1.



Scheme 1 Molecular structure of bis(*N,N*-diallylamino)methylsilane

产品为无色透明溶液, 通过减压蒸馏提纯(0.01 MPa, 44 ~ 46 °C), 产率 80.9%.

$^1H$  NMR,  $\delta$ : 4.42 ~ 4.6 (≡ Si—H, 1H), 0.05 ~ 0.26 (≡ Si—CH<sub>3</sub>, 3H), 5.63 ~ 6.00 (—CH = CH<sub>2</sub>, 4H), 5.01 ~ 5.21 (—CH = CH<sub>2</sub>, 8H), 3.25 ~ 3.4 (≡ N—CH<sub>2</sub>—, 8H).  $^{13}C$  NMR,  $\delta$ : -2.81 (≡ Si—CH<sub>3</sub>), 48.70 (≡ N—CH<sub>2</sub>—), 115.26 (—CH = CH<sub>2</sub>), 137.64 (—CH = CH<sub>2</sub>).  $^{29}Si$  NMR,  $\delta$ : -11.53. FTIR,  $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ : 2166 (≡ Si—H), 1410, 1645, 3083 (—CH = CH<sub>2</sub>), 1049, 1097 (≡ Si—N $\begin{smallmatrix} C \\ \diagdown \\ \diagup \\ C \end{smallmatrix}$ ), 1260 (≡ Si—CH<sub>3</sub>). 元素分析 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Si 计算值(%): C 66.10, H 10.17, N

11.86; 实测值(%): C 66.26, H 10.32, N 11.72.

## 1.3 聚合物的合成与表征

准确称取 4 mg Pt(acac)<sub>2</sub>、1.18 g 单体和 2.5 g 甲苯, 将其置于铝箔包裹的两口烧瓶中, 避光搅拌均匀备用. 在 110.9 mW/cm<sup>2</sup> 光强度、磁力搅拌和室温水浴冷却下进行反应, 每 5 min 测定一次样品的红外光谱, 约 60 min 反应结束, 旋转蒸除溶剂, 得到淡黄色粘稠液体 P1.

$^1H$  NMR,  $\delta$ : 3.83 ~ 4.05 (≡ Si—H, very weak); -0.15 ~ 0.19 (≡ Si—CH<sub>3</sub>), 2.35 ~ 2.64 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡), 1.4 ~ 1.64 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡), 0.36 ~ 0.63 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡), 2.14 ~ 2.31 (≡ Si—CH—CH<sub>3</sub>), 0.75 ~ 1.09 (≡ Si—CH—CH<sub>3</sub>), 3.1 ~ 3.31 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH = CH<sub>2</sub>), 5.77 ~ 6.06 (—CH = CH<sub>2</sub>), 4.96 ~ 5.21 (—CH = CH<sub>2</sub>).  $^{13}C$  NMR,  $\delta$ : -2.97 ~ 0.09 (≡ Si—CH<sub>3</sub>), 11.45 ~ 12.87 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡), 14.08 ~ 15.50 (≡ Si—CH—CH<sub>3</sub>), 20.9 ~ 22.82 (≡ Si—CH—CH<sub>3</sub>), 27.94 ~ 29.43 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡), 50.5 ~ 51.7 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH = CH<sub>2</sub>), 51.7 ~ 53.4 [≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡ 或 ≡ N—CH<sub>2</sub>—CH(CH<sub>3</sub>)—Si ≡], 114.96 ~ 117.83 (—CH = CH<sub>2</sub>), 134.81 ~ 138.02 (—CH = CH<sub>2</sub>).  $^{29}Si$  NMR,  $\delta$ : -10.25 [HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ≡, weak], 0.5 (D, 树枝状单元), -0.18 (SD1, 三个方向支化单元), -0.80 (SD2, 二个方向支化单元), -1.50 (L, 线性单元), -2.18 (T, 端基单元). 重均分子量  $M_w$  = 12500 g/mol, 分子量分布系数  $M_w/M_n$  = 2.10, 玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为 -84.6 °C.

准确称取 5 mg Karstedt's 催化剂、1.18 g 单体和 2.5 g 甲苯, 将其置于单口烧瓶中, 在磁力搅拌下于 80 °C 进行聚合, 约 36 h 结束, 旋转蒸除溶剂, 得到黄色粘稠液体 P2<sup>[6,14]</sup>.

$^1H$  NMR,  $\delta$ : 4.4 ~ 4.6 (≡ Si—H, very weak); 0.05 ~ 0.26 (≡ Si—CH<sub>3</sub>), 2.2 ~ 2.38 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡), 1.54 ~ 1.6 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡), 0.4 ~ 0.62 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡), 2.49 ~ 2.63 (≡ Si—CH—CH<sub>3</sub>), 0.83 ~ 1.22 (≡ Si—CH—CH<sub>3</sub>), 3.22 ~ 3.37 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH = CH<sub>2</sub>), 5.86 ~ 6.1 (—CH = CH<sub>2</sub>), 5.06 ~ 5.19 (—CH = CH<sub>2</sub>).  $^{13}C$  NMR,  $\delta$ : -5.52 ~ -2.75 (≡ Si—CH<sub>3</sub>), 10.53 ~ 11.74 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡), 14.37 ~ 15.86 (≡ Si—CH—CH<sub>3</sub>), 23.10 ~ 24.10 (≡ Si—CH—CH<sub>3</sub>), 28.93 ~ 29.98 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡), 46.69 ~ 50.24 (≡ N—CH<sub>2</sub>—CH = CH<sub>2</sub>), 51.37 ~ 52.87 [≡ N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si ≡ 或 ≡ N—CH<sub>2</sub>—CH(CH<sub>3</sub>)—Si ≡], 114.25 ~ 116.52

( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 137.34 ~ 140.04 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR,  $\delta$ : -10.38 [ $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$  =, weak], 0.45(D), -0.16(SD1), -0.86(SD2), -1.60(L), -2.19(T).  $M_w = 13500$  g/mol,  $M_w/M_n = 2.53$ .  $T_g = -90.7$  °C.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光聚合过程分析

含  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  的单体样品在室温下避光放置 48 h 后其 IR 谱无变化; 而在紫外光照射下单体中的 Si—H 键和双键的红外吸收强度迅速减弱, 至 60 min 时 Si—H 键基本消失, 双键吸收强度减小至单体的 79% (以 Si—CH<sub>3</sub> 为内标, 通过对应吸收峰的积分计算得到, 图 1), 这与其  $^1\text{H}$  NMR 谱(图 2)定量分析 P1 中双键的含量为单体的 77% 的结果一致. 这说明紫外光可迅速有效地引发 Si—H 键和双键的硅氢加成反应. 而利用 Karstedt's 催化剂催化的热聚合则需在 80 °C 下反应 36 h, 相对要慢得多. 从图 1 和图 2 可以看出, 聚合物 P1 中的 Si—H 键基本消失; 但与热聚合类似, 即使延长 UV 辐照时间, Si—H 键也不能完全消失, 这是由于聚合物中空间位阻较大, 从而导致中心 Si—H 键不能完全反应<sup>[6,14]</sup>.

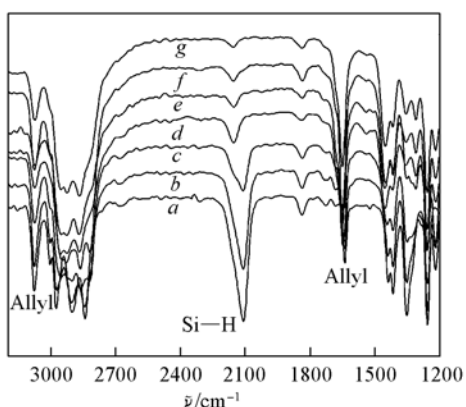


Fig. 1 FTIR spectra variation with the time change for the reaction system under UV irradiation

Irradiation time/min: a. 0; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40; f. 50; g. 60.

UV 引发的硅氢加成反应是通过配位机理进行的<sup>[15]</sup>. 首先,  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  在紫外光作用下被活化, 失去一个配体, 然后再与一个 Si—H 键和一个双键络合, 生成催化活性极高的催化剂, 从而可以催化单体发生快速的硅氢加成反应.

### 2.2 聚合物的结构表征

图 3 和图 4 分别为聚合物 P1 和 P2 的  $^{13}\text{C}$  NMR 和  $^{29}\text{Si}$  NMR 谱图.

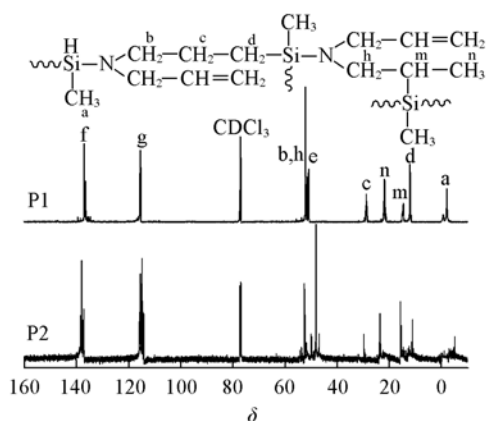


Fig. 3  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of hyperbranched polycarbosilazanes P1 and P2

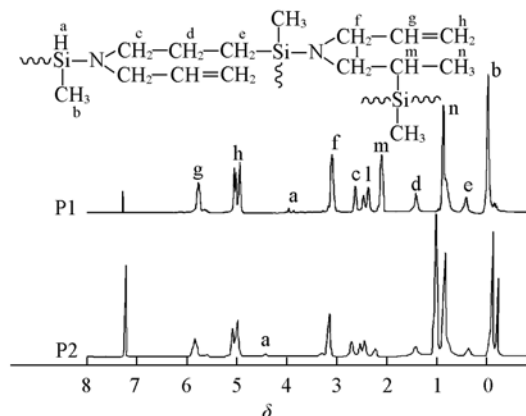


Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectra of hyperbranched polycarbosilazanes P1 and P2

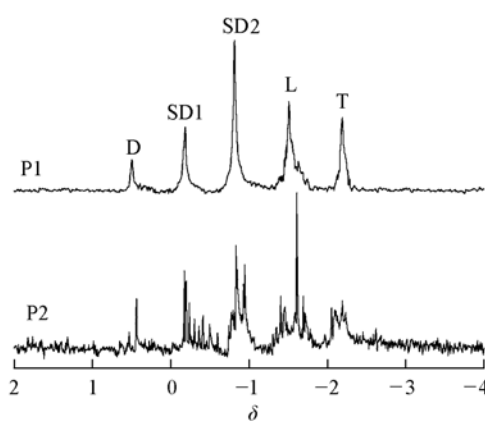


Fig. 4  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of hyperbranched polycarbosilazanes P1 and P2

与 P2 类似, P1 的  $^1\text{H}$  NMR 谱比单体多了 6 个化学位移(2.7, 2.5, 2.3, 1.6, 1.0 和 0.5 附近), 这与  $\alpha$  位和  $\beta$  位两种硅氢加成方式所产生的 6 种新质子的化学位移一一对应<sup>[4,6,14]</sup>, 说明聚合过程中同时发生了两种方式的硅氢加成反应. 通过对相应化学位移的积分可以计算出 P1 和 P2 中  $\alpha$  硅氢加成分别约占 83% 和 90%, 即两种条件下硅氢加成反应均以  $\alpha$  位加成为主. 聚合物的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱(图 3) 分析结果也与上述结论一致.

支化度(DB)和平均支化数(ANB)是表征超支化聚合物支化结构完善程度最常用的两个重要参数, 目前主要利用 NMR 技术测定聚合物中各种不同单元所占的比例来计算其 DB 和 ANB<sup>[16]</sup>. 对于由  $\text{AB}_4$  型单体聚合所得的超支化聚合物, 若分别以 D, SD1, SD2, L 和 T 代表树枝状、三个方向支化、两个方向支化、线性和端基单元所占的比例, 则其 DB 和 ANB 可以分别用式(1)和式(2)进行计算<sup>[16]</sup>.

$$\text{DB} = [4(3\text{D} + 2\text{SD1} + \text{SD2})] / [3(4\text{D} + 3\text{SD1} + 2\text{SD2} + \text{L})] \quad (1)$$

$$\text{ANB} = (3\text{D} + 2\text{SD1} + \text{SD2}) / (\text{D} + \text{SD1} + \text{SD2} + \text{L}) \quad (2)$$

图 4 为聚合物 P1 和 P2 的  $^{29}\text{Si}$  NMR 谱图. 从图 4 可以看出, 除了残留的  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$  中心单元的较弱化学位移(约 -10.3)外, 两种聚合物中还都出现了另外 5 个不同的化学位移(0.5, -0.2, -0.8, -1.5 和 -2.2 附近), 分别对应于 D, SD1, SD2, L 和 T 单元<sup>[14]</sup>, 这也证实了所得聚合物的超支化结构. 各单元对应化学位移的积分值列于表 1, 通过式(1)和式(2)计算出的 P1 和 P2 的 DB 和 ANB 值也列于表 1. 可见 P1 的 DB 和 ANB 数值与理论值接近, 而 P2 的 DB 和 ANB 数值高出理论值较多, 这一结果有待进一步研究.

Table 1 Macromolecular parameters of hyperbranched polycarbosilazanes P1 and P2

Sample	$\text{dn/dc}$ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$M_w /$ ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$M_w / M_n$	$10^3 K /$ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\alpha$	Integral in $^{29}\text{Si}$ NMR spectra					DB	ANB
						D	SD1	SD2	L	T		
P1	0.074	12500	2.10	1.78	0.44	1.0	5.8	22.3	40.1	25.5	0.46	0.53
P2	0.077	13500	2.53	3.55	0.46	1.0	4.8	14.5	17.4	12.1	0.56	0.71
Theoretical value <sup>[16]</sup>	—	—	—	—	—	1	12	54	108	81	0.42	0.46

P1 和 P2 的分子量及其分布采用 SEC/MALLS 法测定, 其流出曲线见图 5, 测定结果列于表 1. 从图 5 和表 1 可知, 两种聚合物的分子量及其分布系数相差不大; 二者流出曲线均出现双峰, 这是由于超支化聚合物分子量分布较宽, 其中存在分子量差别较大的不同分子级分所致, 这种现象在其它文献中也有报道<sup>[17]</sup>.

通过聚合物特性粘数与分子量的依赖关系可以推断聚合物的大分子形态<sup>[18~20]</sup>. 在 Mark-Houwink 方程  $[\eta] = KM^\alpha$  中, 刚性棒状聚合物的  $\alpha$  值一般为 1~2, 线性聚合物(无规线团)的  $\alpha$  值一般为 0.5~0.7, 刚性球状聚合物的  $\alpha$  值接近于 0, 而对于超支化聚合物  $\alpha$  值一般在 0.5 以下<sup>[19]</sup>. 图 6 是 P1 和 P2 的特性粘数与分子量的双对数散点图及其线性拟合曲线, 拟合曲线的斜率即为  $\alpha$  值, P1 和 P2 的  $\alpha$  值分别为 0.44 和 0.46, 说明二者均呈现较为密实的大分子结构<sup>[21]</sup>, 也验证了聚合物的超支化结构.

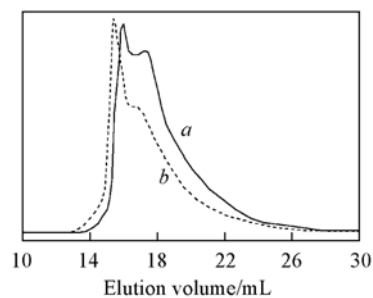


Fig. 5 SEC curves of hyperbranched polycarbosilazanes P1 (a) and P2 (b)

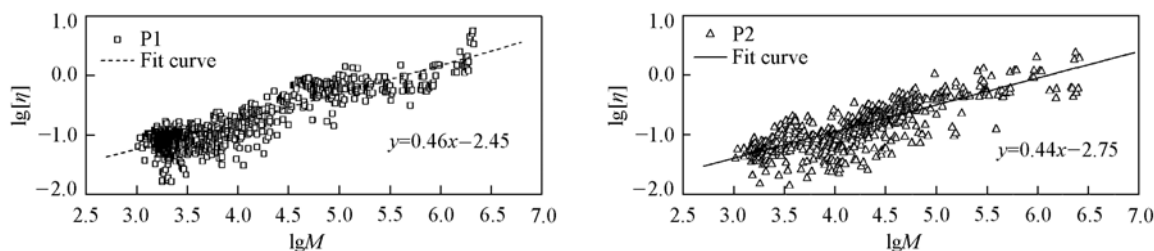


Fig. 6 Double logarithmic plots and linear fit curves of intrinsic viscosity versus molar mass for P1 and P2

综上所述, 在  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  存在下, UV 引发的硅氢加成反应可以用来制备超支化聚碳硅氮烷, 该方

法具有方便快捷的优点, 所得聚合物的大分子结构与热聚合制备的超支化聚碳硅氮烷基本相近。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Mathias L. J. , Carothers T. W. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 1991 , **113** : 4043—4044
- [ 2 ] Gao C. , Yan D. . Prog. Poly. Sci. [J] , 2004 , **29** : 183—275
- [ 3 ] ZHANG Guo-Bin(张国彬) , FAN Xiao-Dong(范晓东) , KONG Jie(孔杰) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2007 , **28**(8) : 1598—1605
- [ 4 ] Miravet J. F. , Fréchet J. M. J. . Macromolecules[J] , 1998 , **31** : 3461—3468
- [ 5 ] Zhu X. , Jaumann M. , Peter K. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2006 , **39** : 1701—1708
- [ 6 ] Zhang G. B. , Fan X. D. , Kong J. , *et al.* . Macromol. Chem. Physics[J] , 2007 , **208** : 541—548
- [ 7 ] Rim C. , Son D. Y. . Macromolecules[J] , 2003 , **36** : 5580—5584
- [ 8 ] Liu X. M. , He C. B. , Hao X. T. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2004 , **37** : 5965—5970
- [ 9 ] Sun Q. , Xu K. , Peng H. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2003 , **36** : 2309—2320
- [ 10 ] Schlögl M. , Riethmueller S. , Troll C. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2004 , **37** : 4004—4007
- [ 11 ] Fry B. E. , Neckers D. C. . Macromolecules[J] , 1996 , **29** : 5306—5312
- [ 12 ] Buchgraber C. , Spanring J. , Pogantsch A. , *et al.* . Synthetic Metals[J] , 2004 , **147** : 91—95
- [ 13 ] Spanring J. , Buchgraber C. , Ebel M. , *et al.* . Polymer[J] , 2006 , **47** : 156—165
- [ 14 ] ZHANG Guo-Bin(张国彬) , FAN Xiao-Dong(范晓东) , KONG Jie(孔杰) , *et al.* . Acta Polymerica Sinica(高分子学报)[J] , 2006 , (1) : 173—176
- [ 15 ] Lewis F. D. , Salvi G. D. . Inorg. Chem. [J] , 1995 , **34** : 3182—3189
- [ 16 ] Hölter D. , Burgath A. , Frey H. . Acta. Polym. [J] , 1997 , **48** : 30—35
- [ 17 ] Kong J. , Fan X. D. , Si Q. F. , *et al.* . J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. [J] , 2006 , **44** : 3930—3941
- [ 18 ] Simon P. F. W. , Müller A. H. E. , Pakula T. . Macromolecules[J] , 2001 , **34** : 1677—1684
- [ 19 ] Jaumann M. , Rebrov E. A. , Kazakova V. V. , *et al.* . Macromol. Chem. Phys. [J] , 2003 , **204** : 1014—1026
- [ 20 ] Voit B. . J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. [J] , 2005 , **43** : 2679—2699
- [ 21 ] Tarabukina E. B. , Shpyrkov A. A. , Potapova D. V. , *et al.* . Polymer Science, Ser. A[J] , 2006 , **48** : 974—980

## Preparation of Hyperbranched Polycarbosilazane *via* Ultraviolet Initiated Hydrosilylation

ZHANG Guo-Bin, FAN Xiao-Dong\*, KONG Jie, LIU Yu-Yang

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

**Abstract** Hyperbranched polycarbosilazane P1 was successfully prepared from AB<sub>4</sub> type monomer bis(*N,N*-diallylamino) methylsilane *via* fast hydrosilylation initiated by ultraviolet(UV) irradiation, with bis(acetylacetonato)platinum(II) as the catalyst. For comparison, hyperbranched polycarbosilazane P2 was also prepared with the same monomer *via* heating-initiated polymerization at 80 °C with Karstedt's catalyst. The structures of the resulting polymers were well characterized by FTIR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>29</sup>Si NMR and size exclusion chromatography/multi-angle laser light scattering(SEC/MALLS) technology. By IR monitoring, it was found that polyhydrosilylation initiated by UV irradiation was much faster than that initiated by heating. NMR analyses confirmed that the resulting polymer possessed a hyperbranched architecture, indicating that  $\alpha$ -hydrosilylation may mainly occur during UV-initiated polymerization. Degree of branching(DB) and average number of branches(ANB) of P1 were determined *via* <sup>29</sup>Si NMR and were found to be 0.46 and 0.53, which were close to the theoretical values, respectively. And the weight average molecular weight, polydispersity index and exponent for Mark-Houwink equation of P1 were determined to be 12500 g/mol, 2.1 and 0.44, respectively, which were similar to those of P2.

**Keywords** Ultraviolet; Hydrosilylation addition reaction; Hyperbranching; Polycarbosilazane

(Ed. : W, Z)