

功能性有机聚硅氧烷的研究进展

袁庆法, 范晓东*

(西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

摘要:侧重总结了近10年来功能性有机聚硅氧烷的研究进展。对含有环氧基、乙烯基、氨基和具有嵌段结构等有机聚硅氧烷的合成方法、工艺以及聚合物的结构及物理和化学特性进行了综述。

关键词:功能性; 聚硅氧烷; 合成

有机聚硅氧烷是第一个工业上获得应用的元素高分子, 由于有机聚硅氧烷结构特殊, 它具有很多优异的物理、化学性能, 如耐高低温性能、耐辐射性、耐氧化性、高透气性、耐候性、脱模性、憎水性以及生理惰性等, 是高分子材料中性能独特的品种。现已在电工与电子、化工和冶金、建筑、航天、航空、医用材料等几十个领域中得到广泛的应用^[1]。

有机聚硅氧烷自40年代商业化以来受到人们的广泛重视, 近年来有机聚硅氧烷的发展十分迅速, 一系列具有特种官能团(例如环氧基、乙烯基以及氨基等)、特殊结构(嵌段结构)、特种性能的改性聚硅氧烷相继在实验室合成并产业化, 在保留了上述有机聚硅氧烷优异性能的同时又赋予其新的性能, 包括可以采用低温辐射固化技术进行固化^[2]、与有机聚合物中官能团的反应性^[3]、对水及醇的相容性、易乳化性、赋予界面活性等^[4]。总之, 功能性有机聚硅氧烷是一大类正在各种新技术中发挥重大作用并迅速发展的新型高分子材料。

1 含环氧基聚硅氧烷

环氧基作为功能性基团引入到有机聚硅氧烷的侧链或端基可以提高聚合物的表面活性、低温柔顺性, 并可以进行低温辐射固化(阳离子固化), 含环氧基的有机聚硅氧烷与环氧树脂相比在保留了环氧基团活性的同时具有较好的耐高低温性能、柔韧性、耐候性等, 可以作为电子封装和装饰材料、胶粘剂和油墨等。

1.1 硅氢键加成反应

Crivello等^[5~7]采用低含氢量聚硅氧烷和3-乙烯-7-氧二环己烷为原料, 以氯铂酸作为催化剂通过硅氢加成反应制备了一系列含有环氧基团的功能性有机硅齐聚物(见图1), 并对它们的紫外光引发阳离子聚合反应进行了研究。试验发现含有环氧基团的有机聚硅氧烷齐聚物具有较高的阳离子引发活性以及聚合成膜后较低的表面能, 但是采用该合成方法的产率不高且反应控制困难。后来, Crivello^[8]在专利中披露以Rh盐配合物作催化剂, 同样采用低含氢量的有机聚硅氧烷和3-乙烯-7-氧二环己烷为原料, 利用硅氢加成反应制备了含环氧基团的有机聚硅氧烷齐聚物。和采用氯铂酸作催化剂相比反应产率得到大幅度的提高, 使其工业化成为可能。Nakahara^[9]和美国通用电气公

基金项目:西北工业大学博士论文创新基金资助项目(CX200325);

作者简介:袁庆法(1976—), 男, 西北工业大学理学院高分子研究所博士研究生, 主要从事功能性有机硅聚合物方面的研究;

* 通信联系人。

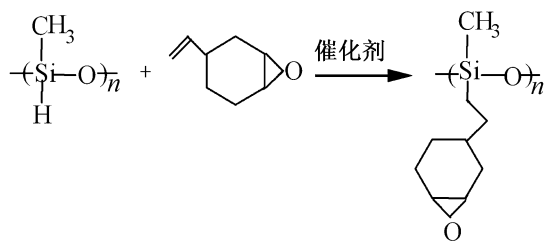


图 1 硅氢加成制备环氧基低聚物

Figure 1 Synthesis of epoxy functional oligomer via hydrosilylation

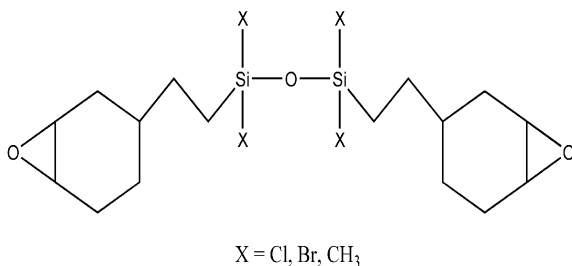


图 2 环氧基封端的硅氧烷

Figure 2 End-group epoxy functional

司的 Echberg 等^[10]分别利用硅氢封端的含氟、烷基二硅氧烷与 3-乙烯基环氧己烷通过硅氢加成反应,制备了环氧基封端的硅氧烷低聚物(见图 2)。另外, Crivello^[11,12]利用含有硅氢键的有机硅单体,例如 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和 2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷(D_4^H),采用加成反应制备了一系列含有环氧基团的齐聚物或单体(见 3)。但是在利用 D_4^H 进行加成反应时,由于一个分子中含有四个硅氢键,容易发生凝胶现象。这可能是由于在有水存在的情况下硅氢键更易催化生成硅醇键进而缩合形成凝胶。如果在氮气氛围及严格干燥条件下则很快得到单体 VIII。在该文献中, Crivello 首先通过八甲基环四硅氧烷(D_4)阳离子开环聚合,通过控制链终止剂 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的用量,在酸催化下合成了不同分子量、端基为硅氢键的聚二甲基硅氧烷(PDMS),然后进行硅氢加成反应制备了端基为环氧基团的 PDMS。利用差示光度测量仪(DSP)对它们紫外光引发阳离子聚合行为进行了研究,结果发现:单体(II)的反应活性比典型的高反应活性的脂环族环氧单体 3,4-环氧己烷甲酸-3,4-环氧己烷甲酯的活性还要高,并且聚合程度高。从 DSP 曲线上可以看出,单体 II 在照射 2s 后反应基本完成,而脂环族环氧需要 2min 才能完成。对相同官能团的单体进行比较时发现单体的反应活性为: II > IV > I。对于不同数目官能团的单体 II 和 VIII DSP 曲线进行研究发现:在固化时间(3~4min)内,单体 II 的反应速率大于单体 VIII,但是二者在固化过程中的热焓却差别不大(单体 II: 323.4kJ/g, 单体 VIII: 340.2kJ/g),这说明含有两个和四个环氧基团的单体紫外光引发聚合反应速率相差不大,这与紫外光引发自由基聚合反应完全不同。固化后涂膜的硬度(铅笔)随着环氧基团的增多而提高。同时, Crivello 还对不同阳离子光引发剂对其固化行为的影响进行了研究。

Daoshen 和 Crivello^[13]合作研究了一端含有环氧基另一端含有三个烷氧基的有机硅单体的合成及其紫外光引发阳离子聚合行为。首先通过控制 3-乙烯-7-氧二环己烷的加入量保留了一部分端基硅氢键,然后和乙烯基三甲氧基硅烷进行反应得到了 α -环氧- ω -三甲氧基硅氧烷。对其紫外光

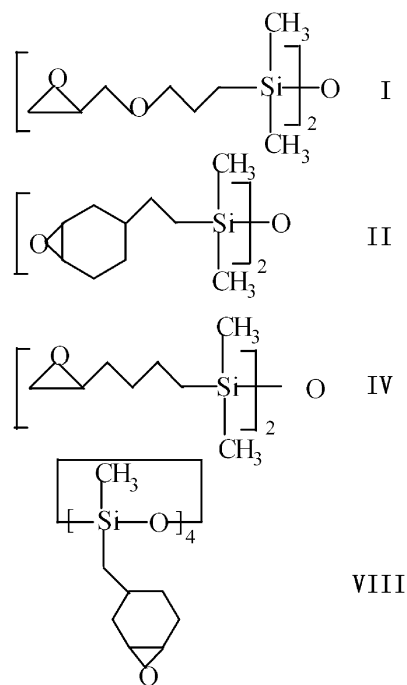


图 3 含有环氧基的硅氧烷低聚物

Figure 3 Oligomers of siloxane containing epoxy functional

引发阳离子聚合反应研究发现:合成的各种有机硅单体均具有很高的阳离子聚合活性,并且如果在湿气存在下进行阳离子光固化得到的交联物不溶于任何有机溶剂。它们对湿气存在下固化后的涂膜同在干燥条件下固化得到的涂膜进行了 FTIR 扫描,发现湿气条件下固化体系中 Si—O—C 键含量明显减少,而 Si—O—Si 键含量增加,这说明了在固化过程中同时发生了烷氧基的缩合,从而增加了体系的交联密度。

Feng 等^[14]首先合成了含有环氧基团的单体 3-(2,3-环氧丙基)丙基六甲基环四硅氧烷(D_3D^0)、1,3,5,7-四[3-(2,3-环氧丙基)丙基]-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(D_4^0)和 1,3-双[3-(2,3-环氧丙基)]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(DOTMDS)。然后采用四甲胺硅醇盐作为催化剂进行开环聚合制备了含有环氧基团的有机聚硅氧烷。作者在该篇文献中也报道了采用含氢硅油和烯丙基缩水甘油醚在 H_2PtCl_6 催化下,硅氢加成制备了含有环氧基团的聚硅氧烷。

1.2 缩合反应

Hasegawa 等^[15]选用羟基封端的有机聚硅氧烷和环氧氯丙烷反应制备了环氧基封端的有机聚硅氧烷,该功能性聚硅氧烷用环氧树脂改性后可以用作有机硅密封粘合剂及涂层材料。

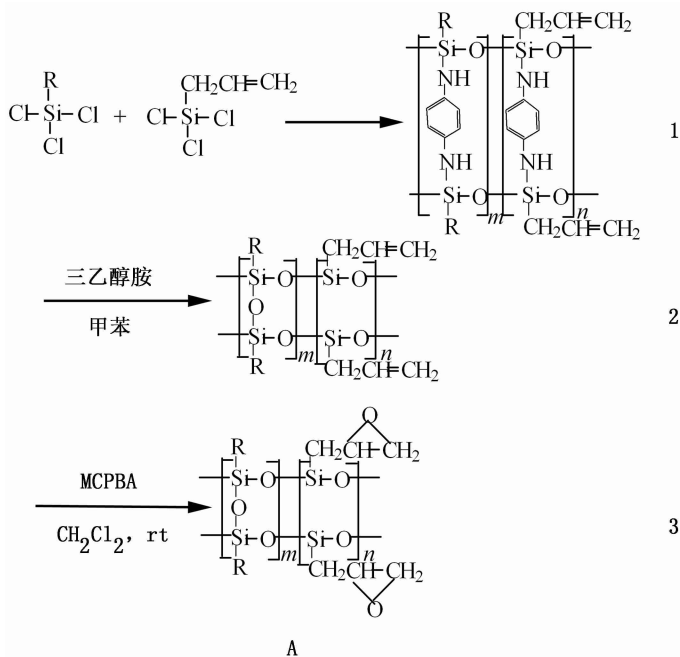


图4 含有环氧基梯形结构有机聚硅氧烷的合成

Figure 4 Synthesis of ladderlike polyepoxysiloxanes

Lin 等^[16]以对苯二胺为单元,从含有不同基团的三氯硅烷出发合成了具有梯形结构的缩水甘油醚烷基-烃基/芳基嵌段聚硅氧烷(A)(见图4)。首先以对苯二胺作为单元设计了梯形结构(Procuser 1),然后在三乙醇胺-甲苯溶液中室温下通过醇解和缩合得到了含有烯丙基的梯形聚合物(Procuser 2),产物在室温下经间氯过苯甲酸(MCPBA)环氧基化得到含有环氧基并具有梯形结构的聚硅氧烷(Procuser 3)。作者通过 DSC 研究了环氧基有机聚硅氧烷在有固化剂和无固化剂时的固化特性,实验表明:这些聚合物不加固化剂就可以发生固化反应,且含芳基聚合物的反应活性比含烷基的高,这可能是由于空间位阻效应阻碍了环氧基团的交联固化发生,尽管苯基的空间位阻效应

大于烷基基团,但是长链烷基的缠结作用阻碍了环氧基团的交联反应进而减低了固化速率。对固化后 TGA 测试表明含芳基的有机聚硅氧烷的热稳定性比含烷基的高得多,同时含有芳基和烷基的有机聚硅氧烷的热稳定性介于二者之间。这主要是长链烷基的存在降低了聚合物的热稳定性。Lin 对三种不同固化剂:1,3-双(3-氨丙基)-四甲基二硅氧烷(BATMDS)、二氨基二苯基噻吩和咪唑固化后产物的热稳定性进行了比较,发现:采用咪唑作固化剂得到产物的热稳定性明显低于无固化剂和另外两种固化剂固化后的产物, Lin 认为这可能是由于固化剂的热稳定性不同引起的。但是值得注意的是:采用 1,3-双(3-氨丙基)-四甲基二硅氧烷作固化剂和无固化剂时,它们的 TGA 曲线在空气和氮气氛围中失重情况明显不同,结果见图 5。

Garin 等^[17]利用含有亲电性的官能团(硫醚或砜)的聚硅氧烷,在甲苯中用偶氮二异丁腈(AIBN)作引发剂,与含有烯丙基或乙烯基和环氧基团的化合物进行自由基反应,得到了一系列含有环氧基团的聚硅氧烷,同时对它们的紫外光交联进行了研究。有专利介绍^[18~20]采用八甲基环四硅氧烷(D₄)与含环氧基的化合物(如含环氧基团的 D₄、烯烃基缩水甘油醚)为原料以季铵碱为催化剂进行重排反应制备侧链含有环氧基团的聚硅氧烷,或者是以乙烯基取代的 D₄与三甲氧基缩水甘油醚丙基硅烷进行阴离子开环聚合及重排反应制备含有乙烯基或环氧基的有机聚硅氧烷。

2 含乙烯基聚硅氧烷

2.1 离子聚合方法

近几年对合成高规整度的有机聚硅氧烷的研究十分引人注目,很多研究者在这方面做了大量的工作。Hempanius 等^[21]和 Rzoga 等^[22]采用阴离子开环聚合方法(AROP),以含有乙烯基五甲基环三硅氧烷为单体合成了分子量分布窄的有机聚硅氧烷。也有报道^[23]采用乙烯基甲基二氯硅烷和四甲基二烷氧烷缩合制备具有一定规整度的有机聚硅氧烷。令人遗憾的是这两种方法得到的有机聚硅氧烷的规整度并不理想。究其原因,Weber^[24]认为是催化剂在开环反应过程中形成的活性中心不同引起的。Weber 采用阴离子聚合方法以 2,2-二乙烯基-4,4,6,6-四甲基环三硅氧烷为原料制备了不同分子量高规整的聚(2,2-乙烯基-4,4,6,6-四甲基三硅氧烷),其²⁹SiNMR 图谱只存在两个峰, -49.17ppm 为二乙烯基硅氧烷单元, -20.20ppm 为二甲基硅氧烷单元,证明了合成的聚合物的规整度是非常完美的。并且作者发现对于低分子量 $M_w/M_n = 12300/9200$ 和较高分子量的 $M_w/M_n = 39000/19600$ 的聚合物都具有非常完美的规整结构。相比之下采用阳离子聚合方法得到的聚(二甲基硅氧烷/二乙烯基硅氧烷)共聚物结构就比较复杂。同样采用阴离子聚合方法, Cypryk 等^[25]以 2,2-二苯基-4,4,6,6-四甲基环三硅氧烷得到的却是结构不规整的聚硅氧烷。Weber 对阴离子聚合方法得到的高规整度的聚硅氧烷的聚合机理进行了研究,认为这主要是由于亲核试剂进攻部位的不同而产生的活性中心不同引起的。在含有乙烯基环三硅氧烷开环时形成的唯一活性中心是 $-V_{12}SiO-Me_2SiO^-$,而在带有苯基环三硅氧烷形成的三个活性中心是 $-Ph_2SiO-Me_2SiO^-$, $-Me_2SiO-Me_2SiO-Ph_2SiO^-$, $-Me_2SiO-Me_2SiO-Ph_2SiO^-$ 。

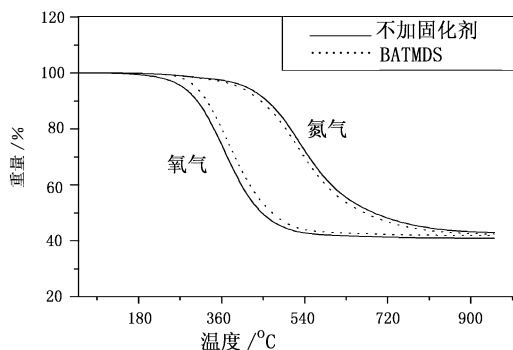


图 5 聚合物 A 在不同氛围中的 TGA 曲线

Figure 5 The TGA curves of A in different environments

$\text{Ph}_2\text{SiO}-\text{Me}_2\text{SiO}^-$, 取代基乙烯基和苯基二者都是给电子基团, 其电子诱导效应基本相同, 开环反应产物的不同主要是由于苯基的位阻效应阻碍了亲核试剂的进攻。

Liu 等^[26, 27]以锂配合物作为引发剂, DMF 为促进剂, 通过 D_4 、2, 4, 6, 8-四乙烯基-2, 4, 6, 8-四甲基一环四硅氧烷(D_4^{vi})和八苯基环四硅氧烷(P_4)开环合成了三嵌段功能性有机聚硅氧烷聚(二苯基/二甲基/甲基乙烯基/二苯基)嵌段共聚物, 讨论了引发剂用量、聚合温度、聚合时间等对反应产物的影响。通过¹HNMR、紫外分光光度计和 DSC 对结构进行了详细的表征。

2.2 其它方法

Liu 等^[28]首次合成了带有功能性官能团(乙烯基或烯丙基)可溶性的以对苯醚键为桥的梯形有机聚硅氧烷(L)。在合成过程中首先采用 Grignard 反应以对苯醚和乙烯基三氯硅烷为原料合成了含有双键结构的单体: 4, 4'-双(乙烯基二甲硅基烷)对苯醚(M), 然后单体 M 进行自组装、水解和脱水反应形成了目的产物 L, 反应历程见图 6。反应过程中要小心控制水加入量和速度, 如果控制不当, 则很快生成不溶的粉末状物质。

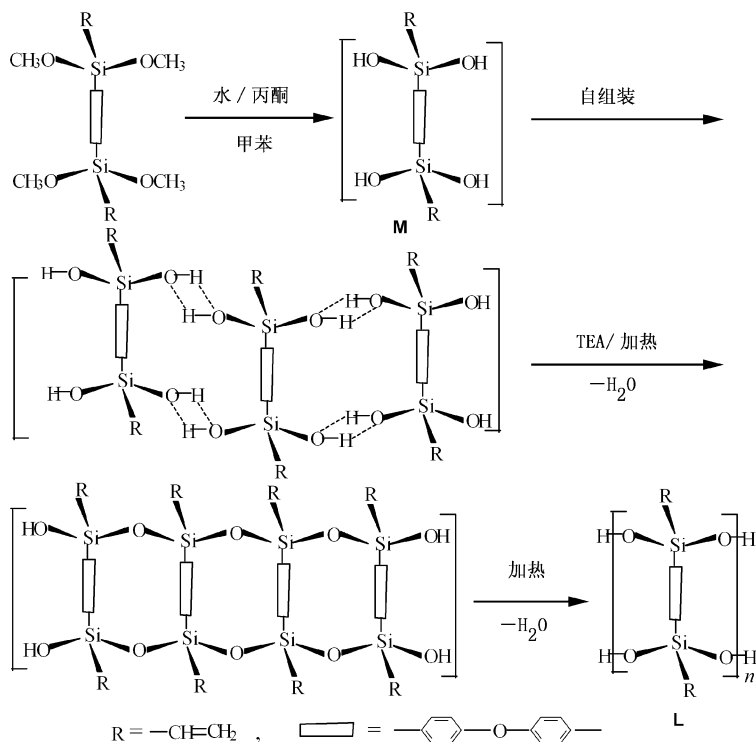


图 6 可溶性对苯醚作桥梯形结构聚硅氧烷的合成

Figure 6 Synthesis of ladderlike phenylene ether-bridge dissolvable polysiloxane

Itoh^[29]以乙烯基缩水甘油醚和含有不同烷基的二氯硅烷在四正丁基溴化铵(TBAB)催化下合成了一系列含有二乙烯基醚的单体, 然后得到的单体再和对苯二酸反应得到线性齐聚物, 实验证明该类单体和齐聚物可以进行紫外光引发阳离子聚合反应。为了制备既可以进行紫外光引发阳离子聚合又可以进行紫外光引发自由基聚合的单体, Itoh 对合成的单体利用甲基丙烯酸钾进行了接枝反应得到了如图 7 所示的单体。对所得单体和齐聚物紫外光引发阳离子聚合研究发现: 含有不同基团的单体或齐聚物均可以进行紫外光引发阳离子固化并且固化速度非常快, 但是随着烷基取代

基基团的增大对阳离子引发剂的溶解性变差。但是图 7 中所示单体进行紫外光固化时发现:在相同烷基取代基的情况下,其光引发阳离子聚合速率小于未进行甲基丙烯酸钾改性前的单体,这可能是由于引入了甲基丙烯酸酯基阻碍了阳离子聚合反应的进行,但是引入的双键自由基聚合速率非常快。因此可以通过调整阳离子引发剂和自由基引发剂的用量来控制光聚合的速率。

由于含乙烯基硅氧烷单体在合成有机聚硅氧烷时可以引入乙烯基,并且含有乙烯基团的环硅氧烷即可以发生双键聚合反应也可以进行硅氧键的重排,因此是一类用途广泛的单体。Ciolino 等^[30]从 PCl_5 和甲基乙烯基二乙氧基硅烷反应合成了一种带有乙烯基的环硅氧烷齐聚物 $[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}]_n$ ($n=5, 6, 7$)。对于环状聚合物作者主要通过¹HNMR 和 FTIR 技术进行表征,采用气相色谱(GC)分析了混合产物的组成为五元环(49%)、六元环(39%)和七元环(12%)。此外,Yasuda 等^[31]也合成了不同的含有硅的能够进行紫外光固化的齐聚物,并对其固化行为进行研究。

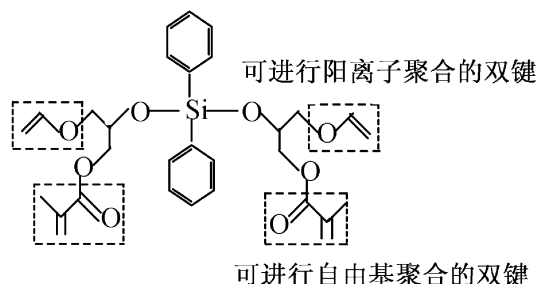


图 7 多官能团乙烯基有机硅单体

Figure 7 Multifunctional vinyl Si-monomer

3 嵌段型有机聚硅氧烷

合成嵌段型有机聚硅氧烷主要方法是采用阴离子开环引发不饱和有机硅单体聚合而成。早期的文献^[32, 33]只是证明了环状有机硅烷开环聚合形成嵌段共聚物的可能性并对其结构进行了简单的表征。利用侧基官能团反应聚合形成嵌段型有机聚硅氧烷是非常困难的,因为阴离子聚合反应可能的链终止只能适合于某些特定的官能团,特别是带有极性基团的物质例如乙醇和羧酸类很有可能终止链的增长。这可以采用两种办法来避免此问题:一是采用保护性基团,或者采用在聚合过程中不会终止反应的有机官能团。如利用阴离子开环环状硅氧烷聚合就是典型的例子,许多研究者在这方面做了大量的工作并取得了一定的成果。关于这一部分在 2.1 中也有叙述。

Bauer 等^[34]以含有双键的 D_4^{vi} 或 1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基环三硅氧烷(D_3^{vi})和 D_4 为原料,采用阴离子开环聚合在室温下合成了含有双键的纯聚硅氧主链的嵌段型共聚物-聚二甲基/甲基/乙烯基聚硅氧烷。Bauer 比较 D_4^{vi} 和 D_3^{vi} 两种单体的反应活性发现它们具有很大的不同,但二者都能发生开环反应。通过控制聚合速率慢的单体的滴加速度,可以得到不同的聚合物,最后对合成的带有双键的共聚物进行了环氧基化和硅氢反应。

刘宗林等^[35]采用两步法,首先,以 LiOH 引发 D_4 和 P_4 以及 D_4 和 D_4^{vi} 开环聚合合成了聚二甲基/二苯基硅氧烷二醇齐聚物(A)和聚二甲基/甲基乙烯基硅氧烷二醇齐聚物(B),然后以辛酸己胺作催化剂脱水合成了 $(\text{AB})_n\text{A}$ 、 $(\text{BA})_n\text{B}$ 、 $(\text{AB})_n$ 型嵌段共聚物,并讨论了催化剂用量、反应温度以及反应时间对产物特性粘数的影响,用¹HNMR、FTIR 和紫外分光光度计对其结构进行了测定。

田军等^[36]研究了端羟基的聚二甲硅氧烷与醇解蓖麻油改性聚氨酯预聚体共混改性。共聚物成膜后,分子结构中的有机硅链段更倾向于表面聚集取向,而聚氨酯链段趋于本体内层,从而改善了共聚物膜的附着力、硬度和固化速度等物理性能。

徐永祥等^[37]以氢氧化锂为引发剂,二甲基甲酰胺为促进剂,采用分部投料法合成出聚二甲基(甲基乙烯基)硅氧烷/聚二甲基二苯基(甲基乙烯基)硅氧烷/聚二甲基(甲基乙烯基)硅氧烷三嵌段共聚物;作者主要研究了四甲基四乙基环四硅氧烷(D_4^{Vi})用量对嵌段共聚物的摩尔质量以及所制硅橡胶物理机械性能的影响。结果表明, D_4^{Vi} 用量对嵌段共聚物的摩尔质量影响不大,但是对硅橡胶的物理机械性能影响很大。

4 氨基聚硅氧烷

以氨基封端的有机聚硅氧烷可以提高表面活性和反应性。氨基聚硅氧烷主要是氯丙基和 N^{β} -氨乙基- γ -氨丙基为主,在聚硅氧烷的侧链或链端引入氨基,使得其表面活性、反应性得以改善。用途以纤维改良为主,也可以用于皮革处理、汽车车身抛光、化妆品以及涂料等行业。

关于这方面的报道以专利较多。Takahiro^[38]采用 $C_6F_{13}C_2H_4Si(Me_2)_2OH$ 、 D_3 、 Me_2SiHCl 及 $Me_3SiNHCH_2CH=CH_2$ 为原料在 H_2PtCl_6 催化下制备了氨烷基聚硅氧烷: $C_6F_{13}CH_2CH_2SiMe_2O(SiMe_2O)_3-SiMe_2(CH_2)_3NH_2$ 。Masaro^[39]将 $H_2N(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 与 $Si(OMe)_4$ 在甲醇溶液中共水解,得到了重均分子量为 2300 的含氨丙基硅氧烷低聚物。Irene^[40]用 $(Me_3Si)_2N(CH_2)_3SiMeR_1OLi$ ($R_1=C_{1-4}$ 烷基、芳基)作 D_3 的阴离子聚合的催化剂,用 $ClSi(OEt)_3$ 作封端剂得到结构为 $H_2N(CH_2)_3SiMeR(SiMe_2O)_aSiR_2R_3R_4$ ($a=3\sim 100$, R_{2-4} =烷基、烷氧基)的聚硅氧烷。Bargain^[41]在其专利中披露利用二苯基环四硅氧烷(D_4^{Ph})与 D_4 ,在 KOH 催化下利用阴离子开环聚合,然后以氨基进行封端制备了含有端氨烷基的聚二苯基一甲基嵌段共聚物。发现二者开环能力有较大的差异, D_4^{Ph} 的反应活性远远大于 D_4 。向聚硅氧烷中硅原子上的引入通常在硅烷化阶段进行,即先制备氨烷基硅烷或硅氧烷。Donald^[42]用 D_4 、 $D_3D^{(CH_2)_3NH_2}$ 及十二甲基五硅氧烷在硅醇钾催化下, $150^\circ C$ 反应 6h,得到氨丙基改性硅油: $Me_3SiO-(SiMe_2O)_m-[SiMe[(CH_2)_3NH_2]O]_nSiMe_3$,重均分子量为 5000, $77^\circ F$ 时运动粘度为 153cSt。Donald 还合成了另外一些类似的硅油,并用作热固性聚硅氧烷的中间体,用它们来处理纤维使之具有优异的憎水性。

陈雷等^[43]对氨烷基封端剂与环硅氧烷在碱性条件下的平衡反应进行了研究,他们将 α 、 ω -(氨丙基)-聚二甲基硅氧烷用于共聚物的合成研究,合成了一系列具有良好成膜性能和宽使用温区的聚硅氧烷-聚脲共聚物。王安锋等^[44]通过 D_4 、 D_3^{Ph} 和 1,3-双(γ -氨丙基)四甲基二硅氧烷在硅醇钾催化下开环共聚,合成了 1,3-双-(γ -氨丙基)聚二甲基二苯基硅氧烷预聚体,并用部分或全部以聚有机硅氧烷为软段的多嵌聚氨酯。

卿宁等^[45]以 D_4 、 N^{β} -氨乙基- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷为原料在 KOH 催化和二甲基亚砜(DMSO)促进下,低温开环共聚得到一系列不同氨值不同粘度的氨基聚硅氧烷,利用 FTIR、 ^1H NMR 对结构进行了表征。黄恒调等^[46]以 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 与 $Me_2Si(OEt)_2$ 共水解聚合得到了含 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3$ 的聚硅氧烷配位体。

安秋凤等^[47]首先采用了含氢硅油作为含硅聚合物,在 Pt 催化下和烯丙基缩水甘油醚、烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚等 α -烯烃单体或聚合物进行硅氢加成反应制备了含有环氧基的聚醚型硅氧

烷,然后采用有机胺和环氧基进行反应制备侧链带有氨基的聚硅氧烷。采用 DSC 对聚合物的玻璃化转变温度进行了测定,结果发现聚合物存在两个玻璃化转变温度,作者认为这主要是由于引入了较长的侧链—聚醚基和胺烃基,打乱了聚二甲基硅氧烷规整的 α -螺旋结构,引起聚硅氧烷部分主链卷曲、折叠,从而致使分子中局部区域形成了亲水性聚醚相。

在应用方面,含氨烷基聚硅氧烷作为一类功能性有机聚硅氧烷高分子,其主要用于织物整理剂、抗蚀剂、擦亮剂、功能膜等方面,此外在电子元器件的封装、化妆品等方面也是一个重要的应用领域。

5 结论

近年来对功能性有机聚硅氧烷的研究主要是从大分子的分子合成设计出发,以阴离子开环聚合方法或缩合聚合,采用带有功能性基团或具有特殊结构的有机硅单体合成具有特殊功能、可控结构的有机聚硅氧烷。从聚合物结构与性能的关系出发合成具有可控微观分子及凝聚态结构并且带有功能性官能团的有机聚硅氧烷将是今后研究的重点。

参考文献:

[1] 幸松民,王一路·有机硅合成工艺及产品应用·北京:化学工业出版社,2000,5.

[2] Crivello J V, Lohden G·Macromolecule, 1995, 28, 8057.

[3] Wu S Y, Lee S L, et al·J Appl Polym Sci, 2002, 84, 2352.

[4] Forster S, Antnietti M·Advan Mater, 1998, 3, 1995.

[5] Crivello J V, Lee J L·J Polym Sci Polym Chem Ed, 1990, 28, 479.

[6] Crivello J V, Lee J L·Chem Mater, 1989, 1, 445.

[7] Crivello J V, Schroter S H·US P 4,026,705, 1977.

[8] Crivello J V, Fan M M·EP 476,426.

[9] Nakahara Y, et al·JP 02-207,087.

[10] Echberg R P, et al·EP 507,493.

[11] Crivello J V·Polym Eng Sci, 1992, 32, 1462.

[12] Crivello J V, Lee J L·J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 1990, 28, 479.

[13] Crivello J V, Daoshen B·J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 1993, 31, 3121.

[14] Feng S Y, Cui M Z·React & Funct Polym, 2000, 45, 79.

[15] Hasegawa K, et al·JP 03-20324.

[16] Lin Y H, Pramoda K, et al·J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 2001, 39, 2215.

[17] Garin S, Lecamp L, et al·Eur Polym, 1999, 35, 473.

[18] Okamura Y, et al·JP 03-255,130.

[19] Terae N, et al·JP 03-234,768.

[20] Suzuki T, et al·JP 01-85,244.

[21] Hempanian M A, Lammertink R G H, Vancso G J·Macromolecules, 1997, 30, 266.

[22] Rzoza W K, Chojnonski J, et al·Macromolecules, 1996, 29, 2711.

[23] William P W·Macromolecules, 2000, 33, 2005.

[24] Weber W P·Macromolecules, 2001, 34, 4355.

[25] Cypryk M, Kazmierski K, Fortuniak W·Macromolecules, 2000, 33, 1536.

[26] Liu Z L, Li Y H, et al·J Appl Polym Sci, 1996, 62, 2355.

[27] Liu Z L, Li Y H, et al·J Appl Polym Sci, 2001, 82, 1203.

[28] Liu C Q, Zhao H T, et al·J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 2000, 38, 2702.

[29] Iton H, Kameyama A, et al·J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 1997, 35, 3217.

[30] Ciolino A, Vuano B M·J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 2002, 40, 3182.

[31] Yasuda N, Yamamoto S, et al·J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 2001, 39, 4196.

- [32] Jones R, Ando W, et al. Silicon-Containing Polymers. Kluwer Academic; Dordrecht, 2000.
- [33] Morton M, Rembaum A A, et al. J Appl Polym Sci, 1964, 8; 2707.
- [34] Bauer A, Christ M, Zimmermann A. J Am Ceram Soc, 2001, 84(10); 2203.
- [35] 刘宗林, 郝树萱, 等. 高分子材料科学与工程. 1998, 14; 23.
- [36] 田军, 薛群基. 高分子材料科学与工程, 1998, 14; 38.
- [37] 徐永祥, 刘宗林, 胡文军, 等. 有机硅材料, 2001, 15(6); 12.
- [38] Takahiro S, et al. Eur Pat Appl. EP 353, 709.
- [39] Masaro O, et al. JP 07, 157, 490.
- [40] Irene J, et al. Ger Offen. DE 4, 436, 077.
- [41] Bargain S, et al. US 4, 118, 670.
- [42] Donald S, et al. US 2, 947, 771.
- [43] 陈雷, 余学海. 功能高分子学报, 1991, 4(3); 19.
- [44] 王安峰, 林思聪. 高分子学报, 1997, 3; 271.
- [45] 卿宁, 田禾等. 功能高分子学报, 2002, 12; 385.
- [46] 黄恒超, 沈家瑞, 朱荫兰. 功能高分子学报, 1997, 2; 240.
- [47] 安秋凤, 李临生, 陈孔常. 功能高分子学报, 2001, 14; 399.

Research Progress of Functional Organic Polysiloxane

SI Qing-fa, FAN Xiao-dong

(Chemical Engineering Department of Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In this paper, research progress of functional organic polysiloxane in recent ten years was summarized. The physical and chemical properties, structure, synthesis of organic polysiloxane containing epoxy, vinyl, amino and block polysiloxane were reviewed.

Key words: Functional; Polysiloxane; Synthesis

(上接 43 页)

Research Progress of Functional Polyolefins by Direction Copolymerization of Olefin and Polar Monomer

CHEN Shang-tao^{1,2}, LÜ Ying-ying¹, HU You-liang^{1*}

(1. State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The development of functional polyolefin by direct copolymerization of olefin and polar monomer was summarized from the view of progress on olefin coordination polymerization catalyst. The emphasis was focused on the effects of catalysts structures, reaction between catalysts and cocatalysts, interactions between catalyst systems and the polar groups of the monomers on the direct copolymerization.

Key words: Functional polyolefin; Polar monomer; Copolymerization; Catalyst