

环硅氧烷开环聚合反应的机理及动力学研究

吕素芳, 李美江, 邬继荣, 蒋剑雄, 来国桥, 邱化玉*

(杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室和浙江省有机硅材料技术重点实验室, 杭州 310012)

摘要: 环硅氧烷在亲核或亲电催化剂、温度或辐射作用下, 可开环聚合生成线型聚硅氧烷。聚合方法主要有本体聚合和乳液聚合。本体聚合可分为阴离子聚合和阳离子聚合, 阴离子聚合就是在碱性催化剂(亲核试剂)作用下, 使环硅氧烷开环聚合成线型聚硅氧烷的过程; 阳离子聚合就是环硅氧烷在酸性催化剂(亲电试剂)作用下的开环聚合反应。乳液聚合则是单体和水(或其它分散介质)并用乳化剂配成乳液状态进行聚合, 按所采用的乳化剂种类不同, 主要有阴离子型和阳离子型两种类型。本文总结了近几年国内外环硅氧烷本体聚合和乳液聚合的开环聚合机理及动力学研究情况, 并对今后此方面的研究进行了展望。

关键词: 环硅氧烷; 阴离子聚合; 阳离子聚合; 反应机理; 动力学

引言

环硅氧烷是有机硅工业中最主要的原料, 大多数有机硅高分子都是由环硅氧烷开环聚合得到的, 强酸或强碱引发环硅氧烷开环聚合是合成线型聚硅氧烷常用的方法。常用的环硅氧烷为六甲基环三硅氧烷(D₃)和八甲基环四硅氧烷(D₄)。环硅氧烷开环聚合的方法主要有本体聚合和乳液聚合, 二者均可分为阴离子聚合和阳离子聚合两种。本体聚合是单体本身加入少量其它介质聚合; 乳液聚合则是单体和水(或其它分散介质)并用乳化剂配成乳液状态进行聚合。

环硅氧烷在亲核或亲电催化剂、温度或辐射作用下, 可开环聚合生成线型聚硅氧烷。聚合过程由 4 个阶段组成^[1]: (1) 聚合引发阶段, 形成反应中心; (2) 链增长阶段; (3) 链终止阶段(活性中心消失); (4) 链转移形成新的活性点。

线形聚硅氧烷是有机硅聚合物最基本的形式, 研究最多, 应用也最广。聚硅氧烷的聚合方法从反应类型上来区分, 可分为以两端有活性官能团封端的线形聚硅氧烷为基本原料的缩合聚合和以环硅氧烷为单体的开环聚合两大类。由于开环聚合所用的单体价廉易得、聚合过程简易可行, 因此对开环聚合的研究、应用最多, 而对环硅氧烷开环聚合的机理及动力学进行深入研究, 可为聚硅氧烷的工程设计及生产控制提供理论依据。本文旨在近年来国内外对环硅氧烷的本体聚合和乳液聚合的开环聚合机理及动力学研究进行综述, 分别对本体聚合的阴离子聚合和阳离子聚合的机理及动力学进行综述, 对环硅氧烷的乳液聚合的开环聚合机理及动力学研究进行综述。

1 本体聚合

1.1 阴离子催化开环聚合反应

1.1.1 机理研究 阴离子催化开环聚合反应, 就是在碱性催化剂(亲核试剂)作用下, 使环硅氧烷开环聚合成线型聚硅氧烷的过程。以 KOH 催化 D₄ 开环聚合为例, 反应开始时, KOH 中 OH⁻ 阴离子与 D₄ 硅原子上的 3d 轨道配位, 导致 D₄ 内电子云密度重新分布, 在加热下引起 Si—O—Si 键断裂(开环), 生成链端含

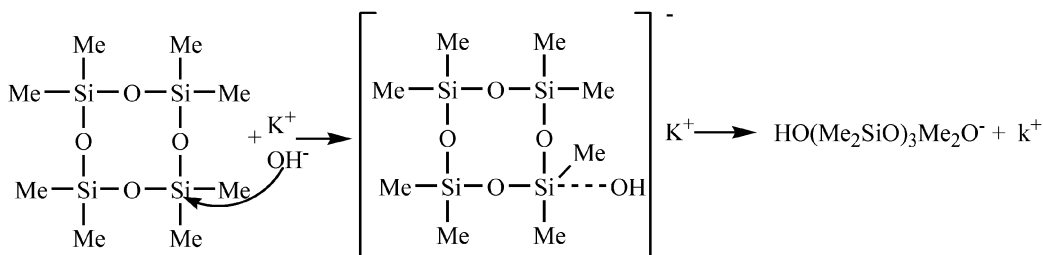
基金项目: 浙江省科技支撑计划(2007C21G2150010)和浙江省高等学校特聘教授基金(2005ZJ008);

作者简介: 邱化玉(1963—), 理学博士, 钱江学者特聘教授, 博士研究生导师, 研究方向为有机硅化学;

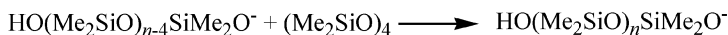
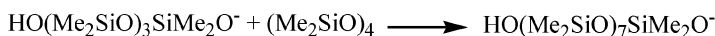
*通讯联系人, E-mail: hyqiu@hztc.edu.cn.

阴离子的线状硅氧烷低聚体, 后者进一步与 D₄ 反应, 逐步增长成为高摩尔质量的线型聚二甲基硅氧烷。上述聚合过程机理, 可用反应式示意如下^[1-4]:

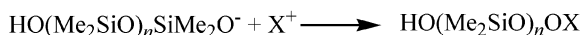
(1) 开环反应



(2) 链增长反应



(3) 终止反应



1.1.2 动力学研究 对于环硅氧烷阴离子开环聚合动力学, 人们已做了大量研究, 一般认为有如下一些特征^[5-9]: 聚合物存在诱导期; 单体的消耗速率服从一级反应动力学; 催化剂的反应级数为分数, 且常为 1/2。

Laita 等^[10] 用 KOH 为催化剂, D₄ 为反应单体进行环硅氧烷阴离子开环聚合的动力学研究, 认为单体的反应级数为 1/2。但是后来研究发现, 单体消耗速率服从一级反应动力学关系, 而不是呈 1/2 级关系, 特别在高转化率阶段方程与聚合动力学相符性不好。Grubb^[11, 12] 通过测定聚合过程中 D₄ 蒸汽压力的变化来确定转化率, 从而精确地进行了动力学研究, 推导出了动力学模型: $-\ln(1.06\varphi_1 - 0.06) = k_0t$, φ_1 为未转化单体的体积分数, 同时计算出反应活化能为 81.9 kJ/mol。

翁志学等^[13-15] 对有水条件下环硅氧烷开环聚合反应进行了系统的动力学及模型、反应机理、分子量分布、体系粘度等研究。他们采用凝胶渗透色谱(GPC)测定反应混合物转化率和聚合物的分子量分布, 建立了反应混合物转化率与 GPC 谱图峰面积的标准曲线。研究表明, 温度、催化剂浓度、水浓度等对聚合速率、极限转化率和极限分子量均有显著影响, 并发现转化速率与催化剂浓度在一定范围内呈一级动力学关系。基于无水条件下的环硅氧烷阴离子开环聚合机理, 提出了有水条件下环硅氧烷开环聚合的反应机理。Grubb 等^[12] 也对 D₄ 开环聚合动力学进行了研究, 得出表观活化能为 19.6 kcal, 聚合速率与 KOH 浓度的平方根成正比。Lee 等^[16] 研究了在 THF 溶剂中, 采用 α -甲基苯乙烯为引发剂引发 D₄ 开环阴离子聚合的动力学。

以氨基改性聚硅氧烷为主体的有机硅产品兼具氨基活性基团及有机硅结构, 因而兼有两种结构所表现出的性能, 在轻工、化工、电子等行业得到广泛应用, 这促使了对氨基改性聚硅氧烷的合成及相应反应机理的研究。罗正鸿等^[17-20] 对 D₄ 与氨基取代基有机硅单体的共聚动力学进行了深入的研究。分析 D₄ 与氨基有机硅单体的共聚机理, 将其看作是介于连锁与逐步共聚机制并由此确定了动力学模型。通过理论计算分析本体共聚工程的动力学特征, 建立了适用于 D₄ 与氨基取代基有机硅单体阴离子本体开环共聚的速率简化模型, 并以实验数据对模型进行考核, 确定了模型参数, 分别通过对各影响因素的单因素试验和所有因素相互作用试验对模型进行了进一步的考核, 并通过模型对聚合动力学作了说明。实验结果表明所得到的动力学模型具有一定的预测性。同时他们还采用 Monte Carlo 方法研究了 D₄ 与 N- β -氨基- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷(APAEDMS)的本体开环共聚反应机理的关键调控单元反应。Monte Carlo 模拟

显示, 链引发基元反应及其逆反应对 D₄ /APAEDMS 本体开环共聚反应机理没有调控效果, 而链缩合反应及其逆反应是本研究体系反应机理不同于完全活性阴离子聚合或逐步聚合反应机理的主要原因。

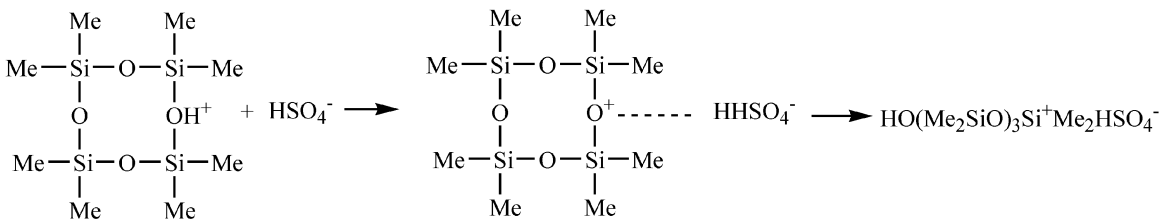
对于 D₄ 与其它单体共聚以及 D₃ 开环聚合的机理及动力学也有很多报道。张利萍^[21] 以 D₄、四甲基四乙烯基环四硅氧烷为单体, 端乙烯基硅油为封端剂, 四甲基氢氧化铵[(CH₃)₄NOH] 为催化剂, 合成了端乙烯基聚二甲基硅氧烷(Vi-PDMS)和端乙烯基聚甲基乙烯基硅氧烷(Vi-PMVS), 并对其反应动力学进行了研究。结果表明, 在以(CH₃)₄NOH 为催化剂、D₄ 和端乙烯基硅油为原料合成 Vi-PMVS 的反应中, 110 °C 下反应速度较快, 平均摩尔质量略低; 在 95 °C 和 110 °C 下的单体转化率均为 85% 左右; 产物的粘度与聚合物的数均摩尔质量的关系为 lg η = 4.35lgM_n - 16.24。合成 Vi-PMVS 的反应在 110 °C 时的反应动力学规律与 Vi-PDMS 基本一致, 其摩尔质量随反应时间的延长出现更明显的峰值。黄礼侃等^[22] 研究了用膨胀计法在促进剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)存在下以正丁基锂为引发剂的 D₃ 的阴离子均聚反应动力学, 研究结果表明 D₃ 的反应速率随着反应温度的升高及 DMF 用量的增加而提高, 并通过阿仑尼乌斯方程求得不同反应条件下的聚合活化能和表观反应速率常数。Herczynska 等^[23] 研究了 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷和 D₃ 的非平衡阴离子开环聚合, 采用 Me₂SiCH₂Li 为引发剂和 DMSO 为促进剂, 对其共聚动力学的研究表明共聚动力学近似符合一级 Markov 模型。

人们通过大量实验认识到, 环体聚合快慢与硅上取代基的性质有关, 阴离子聚合是亲核试剂进攻硅原子的反应。如果 D₄ 硅原子上的甲基被吸电子基团取代, 如 -CH₂CH₂CF₃、-CH₂CH₂CN 等, 将使得反应速率加快。而当 D₄ 硅原子上的甲基若被斥电子基团(如 -Et、-Pr、-OR 等)取代, 它们降低了硅原子的正电性, 也会降低反应速度。

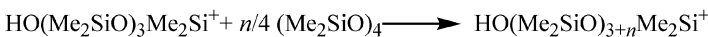
1.2 阳离子催化开环聚合反应

1.2.1 机理研究 阳离子开环聚合反应就是环硅氧烷在酸性催化剂(亲电试剂)作用下的开环聚合反应, 其反应机理远没有碱催化阴离子聚合那么清楚。一般认为, 以 H₂SO₄ 催化 D₄ 开环聚合时, 首先 H₂SO₄ 中 H⁺ 与 D₄ 中氧原子的未共享电子对配位, 使 Si-O 键断裂(开环), 生成链端含阳离子的线型硅氧烷活性中心, 后者进一步与 D₄ 作用, 使硅氧烷链节不断增长, 成为高聚合度的聚硅氧烷, 其反应机理可用反应示意如下^[1, 24~26]:

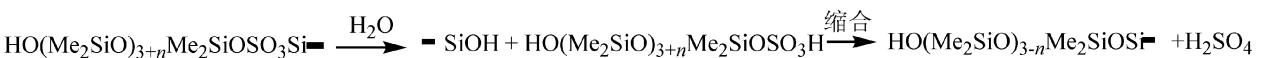
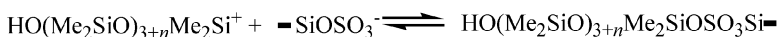
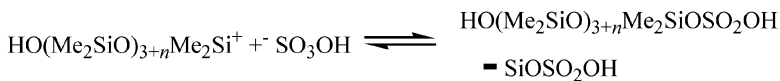
(1) 引发



(2) 链增长



(3) 链终止



1.2.2 动力学研究 Chojnowski 等^[27]研究了以三氟甲基磺酸为引发剂的 2,2-二苯基-4,4,6,6-四甲基环硅氧烷的阳离子开环聚合,他们采用²⁹Si NMR 分析了链段的结构和聚合物链的形成机理。在这个反应过程中包括了三甲硅烷氧鎓离子中间体的形成,随后转化为三甲硅烷酯。在链增长动力学中,氧鎓离子并不是载体,但在每一步单体加入中是一个中间体。Bischoff 等^[28]以三氟甲基磺酸为引发剂,研究了硅二醇和 D₄ 的缩聚反应。在 30 °C 下,即使 24h 后所有硅二醇都转化完毕, D₄ 也不发生聚合;在 80 °C 下,当硅烷醇的浓度变得很低后, D₄ 开始聚合。三氟甲基磺酸硅醇酯的存在是链增长反应的必要条件。

Teng 等^[29]以 P₄-*t*-Bu 强碱和三氟甲基磺酸为引发剂研究了 2,2,4,4,6,6-六甲基-8,8-二乙基环四硅氧烷的阴离子和阳离子的开环聚合。通过分析共聚物的微观结构和环硅氧烷的结构,说明 P₄-*t*-Bu 强碱引发的开环聚合的共聚物的微观结构是随机的,同时还有一系列的单体环四、环五和环六硅氧烷组成,而这些环硅氧烷是由二甲基硅氧烷和二乙基硅氧烷片断随机组成的。采用三氟甲基磺酸引发开环聚合产生的聚合物是有序的微观结构,而且反应后只发现 2,2,4,4,6,6-六甲基-8,8-二乙基环四硅氧烷单体存在。同时 Teng 等^[30]还研究了酸和碱催化 2,2,4,4,6,6-六甲基-8,8-二苯基环四硅氧烷的开环聚合。采用三氟甲基磺酸催化 2,2,4,4,6,6-六甲基-8,8-二苯基环四硅氧烷的阳离子开环聚合后共聚物的微观结构可以被认为是化学选择开环的,有 40% 的单体被回收。而采用 P₄-*t*-Bu 强碱为催化剂催化开环聚合产生的共聚物的微观结构是随机的,低分子量的组分是由低聚物和环四、环五和环六硅氧烷组成。

Desmurs 等^[31]改用二(三氟甲基磺酰)亚胺为引发剂和六甲基二硅氧烷为封头剂进行 D₄ 开环聚合。聚合体与三氟甲基磺酸引发聚合类似,但是采用二(三氟甲基磺酰)亚胺为引发剂聚合速率更快。动力学研究表明:以二(三氟甲基磺酰)亚胺为引发剂的 D₄ 开环聚合的活化能比以三氟甲基磺酸为引发剂的活化能要低,所以可以证明对于 D₄ 的开环聚合二(三氟甲基磺酰)亚胺是一种比三氟甲基磺酸更有潜力的引发剂。

虽然阳离子开环聚合没有阴离子开环聚合使用广泛,但目前也在实验室和工业上有一定的应用,特别是对于那些要和碱起反应的单体,如含 SiH、羧酸、或 SiCH₂Cl 等基团的单体。对于 D₃ 或 D₄ 阳离子开环聚合,所采用的引发剂基本上是强的质子酸,如 H₂SO₄、HClO₄ 或 Lewis 酸。

2 乳液聚合

2.1 机理研究

环硅氧烷在含有乳化剂及水溶液催化剂的水体系中,可以开环聚合生成羟基封端的聚硅氧烷乳液。目前,按所采用的乳化剂种类不同,有机硅乳液大致分为阴离子型、阳离子型、非离子型和自乳化型乳液,其中阴离子型和阳离子型为主要类型。环硅氧烷阴离子乳液聚合过程,由三步组成:环硅氧烷在酸催化下开环,生成低摩尔质量的 HO(Me₂SiO)₄H;作为反应活性中心的低摩尔质量 HO(Me₂SiO)_nH 继续与 D_n 反应;HO(Me₂SiO)_nH 之间的缩合反应。阳离子乳液聚合方法,即在阳离子乳化剂存在下,以碱金属氢氧化物或季铵碱等为催化剂,在 50~90 °C 下使环二甲基硅氧烷 D_n 等,在水体系中开环聚合,得到高聚合度的 HO(Me₂SiO)_nH,最后环硅氧烷与线状硅氧烷达到平衡状态^[32~36]。

1959 年 Hyde 等^[37]首次制备了阳离子型有机硅乳液。1969 年 Weyenberg 等^[38]提出了阴离子型有机硅乳液的制备方法,他们使用十二烷基苯磺酸(DBSA)及其钠盐进行 D₄ 的开环乳液聚合,得出端羟基硅氧烷齐聚物在乳液粒子表面缩合使硅氧链增长的结论。Smith 等^[39]根据乳液聚合机理提出了乳液聚合过程的三个阶段:乳胶粒生成阶段,乳胶粒长大阶段及乳液聚合完成阶段,这一理论被后人看作是乳液聚合的经典理论。

2.2 动力学研究

李忠铭等^[40]用 D₄ 改性丙烯酸丁酯(BA)-苯乙烯(St)乳液,得到了稳定的改性苯丙乳液。他们研究了该聚合体系的动力学特征,讨论了加料方式、反应温度、D₄ 加入量对聚合速率的影响。结果表明,采用预乳化半连续滴加法,聚合速率比间歇加料法平缓、单体转化率较高;当 D₄ 用量在 3%~8% 时,聚合速率和

转化率随其增加稍有降低;反应温度的升高乳液聚合速率和转化率都相应提高。朱春凤等^[41]研究了聚硅氧烷乳液的离心分离稳定性、耐热(60℃)、耐寒(2℃、-10℃)稳定性、单体转化率、黏度法测定聚合物分子量、乳液粒子大小及其分布图,以及不同加料方式、不同聚合反应温度下的聚合动力学。结果表明,先加催化剂、乳化剂、水,后加单体,且采用反应初期高温聚合、后期低温聚合的方法,则有利于提高乳液的稳定性、单体转化率和聚合物分子量。Barrère等^[42]采用双十二烷基二甲基溴化铵为乳化剂,氢氧化钠为引发剂进行1,3,5-三(三氟丙基甲基)环三硅氧烷(F3)的阴离子开环聚合。动力学研究表明,聚合分两个阶段完成,第一阶段是F₃的阴离子的开环聚合,最大的非平衡产率接近100%;第二个阶段包括缩聚和回咬反应。

许涌深等^[43]以D₄为单体,十二烷基苯磺酸(DBSA)为乳化剂和催化剂,正戊醇为助乳化剂,研究了D₄的微乳液聚合,探讨了聚合温度、乳化体系组成、交联剂乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)对D₄微乳液聚合动力学的影响。结果表明,微乳液聚合没有常规乳液聚合的恒速反应期,在较高温度下,反应迅速进入快速反应阶段,达到一定转化率后又快速下降并趋于平衡转化率。高温有利于加快聚合速率,适当增大乳化剂DBSA与助乳化剂的比例,单体微滴的尺寸减小,聚合速率增大,产物粒径减小。交联剂VTMS的引入,不仅使线性聚硅氧烷形成交联的弹性体网络,而且改变了端羟基硅氧烷的缩合平衡反应速率,抑制了逆反应,加快了聚合速率。赵宁^[44]以十二烷基硫酸钠(SDS)或十二烷基苯磺酸(DBSA)为乳化剂,以正丁醇、正戊醇、正己醇、正辛醇为助乳化剂,制备了D₄的微乳液。以D₄的微乳液为反应介质进行聚合,制备有机硅聚合物微乳液。考察了不同环硅氧烷微乳液的组成对制备有机硅微乳液的影响,探讨了环硅氧烷微乳液聚合的成核机理,研究了聚合温度、乳化剂/助乳化剂的质量比及聚合物的官能团改性对聚合动力学、聚合分子量,聚合物乳胶粒的粒径及粒径分布的影响。

细乳液聚合是一种新型的聚合方法,其乳化体系、乳化工艺、引发聚合机理、动力学行为、乳胶性能等都不同于普通乳液聚合。细乳液聚合靠高剪切力,由表面活性剂和长链脂肪醇或长链烷烃组成的复合乳化剂提供稳定性,具有独特的聚合机理、乳化体系和颗粒特性,已越来越受到人们关注。近年来关于细乳液聚合的研究大多侧重于乙烯类单体的自由基聚合,而有关D₄及功能性有机硅单体的离子型细乳液聚合的报道很少。戚飞飞等^[45,46]以阴离子开环细乳液聚合成功合成了用于织物整理的有机硅阳离子型聚合物乳液,并分别对该体系D₄单体细乳液的制备及其稳定性、D₄阴离子开环细乳液聚合机理、聚合规律、成核方式及动力学开展了研究,初步建立了D₄阴离子细乳液聚合的链数模型和表观速率模型。

展望

由于聚硅氧烷具有优异的物理、化学性能,在国防、航空航天、纺织、机械、电子电器、汽车、建筑等行业用途广泛,因此近年来发展十分迅速。目前对D₄、D₃等的开环聚合反应进行了比较深入的研究,但对于甲基苯基环硅氧烷及带有其它官能团的环硅氧烷的开环聚合研究甚少,进一步对他们的开环聚合机理及动力学进行深入研究,将有助于指导和促进聚硅氧烷向更多的品种及应用开发的方向发展,进一步推进有机硅工业的发展。

参考文献:

- [1] 幸松民,王一璐.有机硅合成工艺及产品应用.北京:化学工业出版社,2000.350~356.
- [2] Hyde J F. USP 2490357. 1949.
- [3] Warrick E L. USP 2634252. 1953.
- [4] Cypnyk M, Kazmiński K, Fortuniak W, et al. Macromolecules. 2000, 33(5), 1536-1545.
- [5] Gunzbourg A D, Favier J C, Hémeury P, et al. Polym Intem. 1994, 35(2): 179~188.
- [6] Yu J M, Teyssé D, Khalfa R B. Polym Bull. 1994, 32(1): 35~40.
- [7] Zhang Z J, Zhou N, Xu C H, et al. Chin J Polym Sci. 2001, 19(1): 7~11.
- [8] Bauer J, Hüsing N, Kickelbick G. J Polym Sci Part A: Polym Chem. 2002, 40(10): 1539~1551.
- [9] Adams F P, Camichael J B, Zeman R J. J Polym Sci Part A: Polym Chem. 1967, 5(4): 741~759.

- [10] Laita Z, Hlák P, Bucek B, et al. *J Polym Sci Part C: Polym Symposia*, 1967, 16(2): 669 ~ 677.
- [11] Osthoff R C, Grubb W T. *J Am Chem Soc*, 1954, 76(2): 399 ~ 401.
- [12] Grubb W T, Osthoff R C. *J Am Chem Soc*, 1955, 77(6): 1405 ~ 1421.
- [13] 周安安. 有水条件下环硅氧烷开环聚合机理及动力学研究. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [14] 周安安, 翁志学, 单国荣, 等. *化工学报*, 2004, 55(1): 48 ~ 53.
- [15] 周安安, 翁志学, 单国荣, 等. *高校化学工程学报*, 2004, 18(3): 314 ~ 318.
- [16] Lee C L, Johansson O K. *J Polym Sci Part A-1: Polym Chem*, 1966, 4(12): 3013 ~ 3026.
- [17] 罗正鸿, 詹晓力, 陈丰秋, 等. *化学反应工程与工艺*, 2002, 18(1): 58 ~ 65.
- [18] 罗正鸿, 曹志凯, 詹晓力, 等. *化工学报*, 2005, 56(8): 1580 ~ 1584.
- [19] 罗正鸿, 詹晓力, 陈丰秋, 等. *纺织学报*, 2002, 23(4): 276 ~ 278.
- [20] 罗正鸿, 詹晓力, 陈丰秋, 等. *高分子通报*, 2002, (3): 38 ~ 44, 74.
- [21] 张丽萍, 刘述梅, 梁广才, 等. *有机硅材料*, 2005, 19(3): 17 ~ 20.
- [22] 黄礼侃, 吴宁晶, 郑安响, 等. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2005, 31(2): 256 ~ 258.
- [23] Herczynska L, Chojnowski J, Lacombe L, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36(1): 137 ~ 145.
- [24] Patnode W, Wilcock D F. *J Am Chem Soc*, 1946, 68(3): 358 ~ 363.
- [25] 冯圣玉, 张洁, 李美江, 等. *有机硅高分子及其应用*. 北京: 化学工业出版社, 2004, 9 ~ 15.
- [26] 佟世维. *有机硅材料及应用*, 1995, (2): 1 ~ 7.
- [27] Chojnowski J, Cypriak M, Kazmierski K. *Macromolecules*, 2002, 35(27): 9904 ~ 9912.
- [28] Bischoff R, Sigwalt P. *Polym Intern*, 1996, 40(2): 99 ~ 109.
- [29] Teng C J, Weber W P, Cai G P. *Macromolecules*, 2003, 36(14): 5126 ~ 5130.
- [30] Teng C J, Weber W P, Cai G P. *Polymer*, 2003, 44(15): 4149 ~ 4155.
- [31] Desmurs J R, Ghosez L, Martins J, et al. *J Organometallic Chem*, 2002, 646(1-2): 171 ~ 178.
- [32] 张兴华. *高分子通报*, 1982, (2): 154 ~ 157.
- [33] 黄英, 刘香莺, 师彤. *应用化学*, 1994, 11(2): 44 ~ 47.
- [34] 黄英, 刘香莺, 杨静. *应用化学*, 1994, 11(6): 17 ~ 21.
- [35] 黄学成, 张建新, 韩杰, 等. *合成橡胶工业*, 1992, 15(3): 142 ~ 145.
- [36] 贝建中, 杨亚君. *高分子通报*, 1986, 1: 57 ~ 61.
- [37] Wehrly J R, Hyde J F. *USP*, 2891920, 1959.
- [38] Weyenberg D R, Findlay D E, JR J C, et al. *J Polym Sci Part C: Polym Symposia*, 1969, 27(1): 27 ~ 34.
- [39] Smith W V, Ewart R H. *J Chem Phys*, 1948, 16(6): 592 ~ 599.
- [40] 李忠铭, 甘学兵. *化学与生物工程*, 2006, 23(6): 22 ~ 24.
- [41] 朱春风, 王琦. *浙江科技学院学报*, 2002, 14(4): 10 ~ 15.
- [42] Barère M, Maitre C, Dourges M A, et al. *Macromolecules*, 2001, 34(21): 7276 ~ 7280.
- [43] 许涌深, 刘颖, 赵宁, 等. *化工学报*, 2006, 57(6): 1464 ~ 1467.
- [44] 赵宁. 硅氧烷的微乳液聚合及其与苯乙烯的纳米复合. 天津: 天津大学, 2002.
- [45] 戚飞飞. D_4 阴离子开环细乳液聚合规律的研究. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [46] 戚飞飞, 詹晓力, 陈丰秋, 等. *北京化工大学学报*, 2003, 30(6): 23 ~ 26.

Study on Mechanism and Kinetics for Ring-Opening Polymerization of Cyclosiloxane

Lü Su-fang, LI Mei-jiang, WU Ji-rong, JIANG Jian-xiong, LAI Guo-qiao, QIU Hua-yu

(Key Lab of Organosilicon Chemistry and Material Technology of MOE and Zhejiang Province,

Hangzhou Normal University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Cyclosiloxanes are converted into linear polysiloxane by the action of nucleophilic or electrophilic catalyst, temperature and radiation. The polymerization method is bulk polymerization and emulsion polymerization. Bulk polymerization can be divided into anionic polymerization and cationic polymerization. Anionic polymerization is that cyclosiloxanes are converted into linear polysiloxane by basic catalyst (nucleophilic agent). Cationic polymerization process is performed by acidic catalyst (electrophilic agent). Emulsion polymerization is polymerized by monomer, water (or other disperse medium) and emulsifying agent. According to emulsifying agent type, emulsion polymerization can also be mainly divided into anionic and cationic type. This review introduces the study on mechanism and kinetics for ring-opening polymerization of bulk polymerization and emulsion polymerization of cyclosiloxane, and at last analyzes the developing trends.

Key words: Cyclosiloxane; Anionic Polymerization; Cationic Polymerization; Mechanism; Kinetics