

·综述·

聚硅醚的合成反应研究进展

孙雪玲 邓玉媛* 司薇薇 韩媛媛

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 抚顺 113001)

摘要: 聚硅醚具有优异的热稳定性、较低的玻璃化转变温度等特点, 尤其是主链上 Si—O—C 键能够水解或醇解, 使其具有可降解、可回收性而获得关注, 在材料科学和合成有机化学领域具有广阔的应用前景。本文总结了聚硅醚的研究进展, 对各种合成聚硅醚的反应路线包括脱氢偶联反应、硅氢加成反应、与亲核试剂的缩合反应、与环氧化合物的加成反应进行了综述, 最后对聚硅醚未来的研究方向进行了展望。

关键词: 聚硅醚; 硅氢加成; 脱氢偶联

Research Progress in Synthesis of Poly(silyl ether)s

SUN Xue-ling, DENG Yu-yuan*, SI Wei-wei, HAN Yuan-yuan

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Poly(silyl ether)s have excellent thermal stability, low glass transition temperature, especially degradability and recyclability because of the hydrolysis or alcoholysis of Si—O—C bond on the main chains, which make them have a wide application prospect in the fields of materials science and organic chemistry. In this paper, research progress of poly(silyl ether)s was summarized, reaction routes for synthesis of poly(silyl ether)s including dehydrocoupling polymerization, hydrosilylation, condensation reaction with nucleophiles and addition reaction of epoxy compounds were reviewed. Finally, future research direction of poly(silyl ether)s was prospected.

Keywords: Poly(silyl ether)s; Dehydrocoupling polymerization; Hydrosilylation

引用: 孙雪玲, 邓玉媛, 司薇薇, 韩媛媛. 聚硅醚的合成反应研究进展. 高分子通报, 2024, 37(9), 1233–1242

Citation: Sun, X. L.; Deng, Y. Y.; Si, W. W.; Han, Y. Y. Research progress in synthesis of poly(silyl ether)s. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(9), 1233–1242

聚硅氧烷是一类由硅原子和氧原子交替连接组成骨架、不同的有机基团再与硅原子连接的聚合物, 由于其具有耐高低温性能、耐候性和生理惰性等优异性能而被广泛应用。近年来在聚硅氧烷基础上, 主链含 C—Si—C、C—Si—O、Si—O—C 等键的新型聚合物被大量报道, 这在工业上和学术上都有着迫切的需求和潜在的价值^[1~4]。聚(硅基醚)(poly(silyl ether)s, 简称聚硅醚)是一种主链上含有 Si—O—C 键的聚合物, 具有较好的热稳定

性、较低的玻璃化转变温度、优异的低温柔韧性、良好的加工性能、阻燃性能等, 尤其是聚硅醚中 Si—O—C 键在酸或碱性条件下能够水解或醇解, 使其在可降解、可回收弹性体等方面获得关注, 并且由于聚硅醚无毒, 在医疗领域有着潜在的应用前景, 如用于药物载体、生物相容性涂层、人工皮肤、光学镜片和植入物等。另外, 聚硅醚还可作为对映选择性膜、荧光材料等。综上, 聚硅醚在材料科学和有机化学领域具有广阔的应用前景^[5~8]。

2024-01-27 收稿, 2024-02-21 录用, 2024-03-27 网络出版

基金项目: 辽宁石油化工大学引进人才科研启动基金 (基金号 2017XJJ-004)

* 通信联系人: 邓玉媛, E-mail: dengyylnpu@126.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.9.032

聚硅醚的合成是其应用的基础,目前合成聚硅醚的反应路线主要包括以下几种:(1)含氢硅烷与醇或酚等羟基化合物的脱氢偶联反应;(2)含氢硅烷与羰基化合物如醛、酮的硅氢加成反应;(3)二氯硅烷或二氨基硅烷与亲核试剂的缩合反应;(4)二氯硅烷或烷氧基硅烷与环氧化合物的加成反应。本文综述了聚硅醚的合成反应和研究进展,并展望了未来的研究方向。

1 硅氢加成反应制备聚硅醚

硅氢加成是指硅氢键与烯烃、炔烃、羰基或亚胺等不饱和键发生的加成反应,是应用最广泛的反应之一,该反应具有条件温和、操作简单、产率高、具有高度的区域选择性等优势^[3,9,10]。羰基化合物与含氢硅烷的硅氢加成反应生成相应的硅醚,如图1所示,采用AA与BB型单体二氢硅烷与二羰基化合物反应或同时含有硅氢和羰基的AB型单体反应即可合成聚硅醚,当前,用于该反应的催化剂包括稀有金属催化剂(如钌^[11]、铑^[12]、铈^[13])、高丰度金属催化剂(如锰^[14]、锌^[15]和铜^[16])和非金属催化剂三(五氟苯基)硼烷(B(C₆F₅)₃)^[17-19]等。

Paulasaari等^[11]使用钌配合物[Ru(CO)H₂(PPh₃)₃]催化1,1,3,3-四甲基二氢二硅氧烷(图2, AA-1)分别与对苯二甲醛(BB-1)、1,4-二乙酰基苯(BB-2)或4,4'-二乙酰基二苯基醚反应得到相应的聚硅醚,数均分子量(*M_n*)在1.38×10⁴~3.41×10⁴ g/mol,聚硅醚的水解和醇解不仅取决于酸或碱的浓度,还取决于与氧相连的碳的性质,仲碳比伯碳更耐水解和甲醇解。Mabry等^[20]使用活化的二羟基三羰基三(三苯基膦)钌催化AB型单体4-二甲基硅氧基苯乙酮、4-二甲基硅氧基苯甲醛、4-二甲

硅氧基二苯甲酮(分别见图2中的AB-1、AB-2和AB-3)的自聚及AA与BB型单体1,4-二乙酰基苯或4,4'-二乙酰基二苯基醚与1,1,3,3,5,5-六甲基二氢三硅氧烷(AA-2)、1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基二氢四硅氧烷(AA-3)或1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基二氢五硅氧烷(AA-4)反应合成聚硅醚,所得聚合物*M_n*为0.97×10⁴~6.64×10⁴ g/mol,玻璃化转变温度(*T_g*)为-84~25 °C, *T_g*随聚二甲基硅氧烷链长度的增加而降低。他们^[21]随后使用此钌配合物催化脂肪族AB型单体5-二甲基硅氧基-2-戊酮或4-二甲基硅氧基-2-丁酮反应得到不对称聚硅醚,或催化聚二甲基硅氧烷AA-2、AA-3或AA-4与2,5-己二酮(BB-3)或2,7-辛二酮反应得到对称聚硅醚,以AB型单体得到的聚硅醚中Si—O—C的氧与伯碳键合,在甲醇中立即醇解,在中性条件下水解也容易进行。该钌配合物用于催化AA-3、AA-4或AA-5与9,10-菲醌或1,2-萘醌反应,得到产率高的聚硅醚,将芳烃单元引入聚合物主链,提高了热稳定性,并且聚合物具有荧光性,以9,10-菲醌为单体反应的聚合物在308±5 nm处具有激发最大值,在396±5 nm处具有荧光最大值,以1,2-萘醌为原料得到的聚合物在340±8 nm处具有激发最大值,在374±5 nm处具有荧光最大值^[22]。

除了钌配合物用于催化硅氢加成反应, Lzaro等^[23,24]合成并表征了多种配体的新型铑配合物,并将铑配合物固定在介孔材料MCM-41或KIT-6上制备多相催化剂,均相和多相催化剂均能催化对苯二甲醛与1,1,3,3,5,5-六甲基二氢三硅氧烷反应,多相催化体系比均相催化体系获得的聚硅醚具有更高的分子量。Zhao等^[13]报道了一种无毒高效且具有化学选择性的催化剂Cs₂CO₃,能有效催化醛和酮的硅氢加成反应,且醛的反应活性高

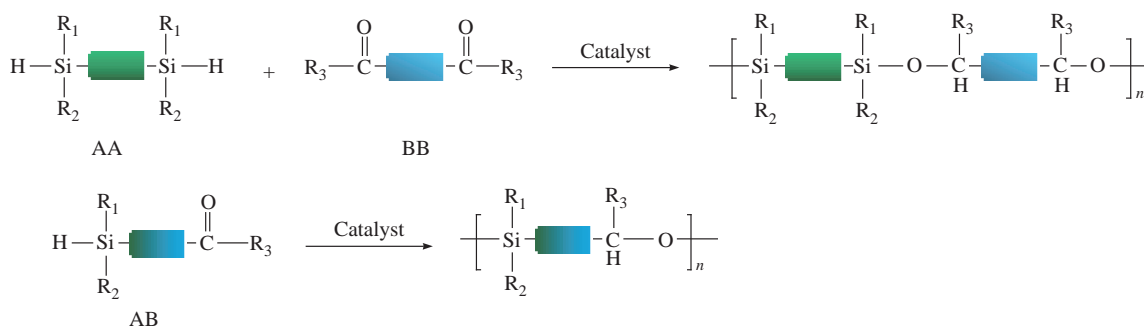


图1 硅氢加成反应合成聚硅醚

Figure 1 Synthesis of poly(silyl ether)s via hydrosilylation

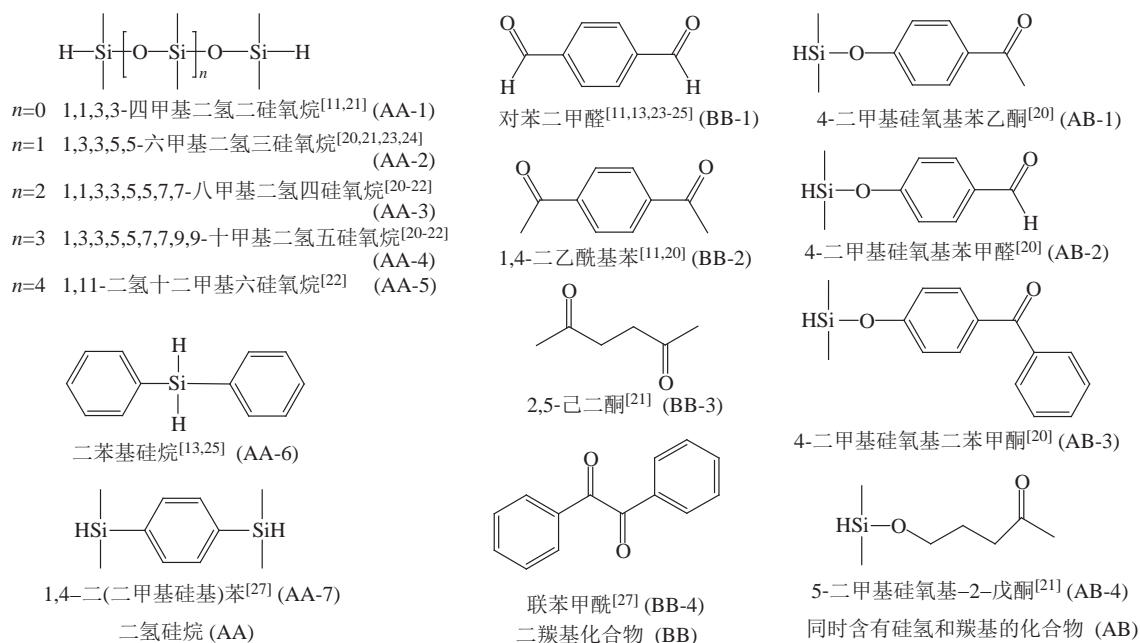


图2 用于硅氢加成反应合成聚硅醚的部分单体

Figure 2 Some monomers for synthesis of poly(silyl ether)s via hydrosilylation

于酮, 室温下用5%的 Cs_2CO_3 催化对苯二甲醛与二苯基硅烷(AA-6)的硅氢加成反应, 得到 M_n 为6271 g/mol的聚硅醚。

近年来, 学者将地球富含的金属如锌、铜等用于催化硅氢加成反应。Li等^[25]以异钴酸锌配合物催化二苯基硅烷与 α,ω -二醛反应, 以对苯二醛或间苯二醛为原料反应生成线性聚硅醚, M_n 分别为 2.03×10^4 和 1.76×10^4 g/mol, T_g 分别为24.7和14.3 °C。Wang等^[26]通过CuH催化二酮与含氢硅烷的硅氢加成反应合成手性聚硅醚, 该合成反应催化剂用量低、反应条件温和、底物范围宽, 所选含氢硅烷包括1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、二苯基硅烷等, 二酮包括多种芳香族二酮, 反应的产率高达98%, 对映选择性可达99%, 合成的聚合物表现出良好的热稳定性, 5%热失重温度为281~408 °C, 在手性分离、非均相不对称催化中具有很好的应用前景。

金属催化剂在聚合物中难以除去, 残留的金属在生物、电子、光学等领域的应用可能带来复杂的问题, 因此, 非金属催化剂, 如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, 引起学者的重视。Sample等^[27]利用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化 α -二酮与二氢硅烷反应制备聚硅醚, 将1,4-二(二甲基硅基)苯(AA-7)与联苯甲酰(BB-4)在低催化剂含量(0.5 mol%)下反应, 所得聚合物 M_n 可达 5.5×10^4 g/mol, 硅氢加成反应以立体选择性方式进行, 生成具

有~70% meso构型和~30% DL构型的手性主链, 改变 α -二酮或二氢硅烷结构, 体系都具有高反应活性, 得到聚合物 M_n 为 $0.26 \times 10^4 \sim 5.5 \times 10^4$ g/mol, T_g 在-30~80 °C范围内, 其中很多结构为半结晶, 观察到熔融/结晶温度和行为, 含硅苯基的聚硅醚对醇稳定, 而硅氧烷基聚硅醚在相同的条件下发生醇解, 且两类聚硅醚均在三乙胺条件下稳定而易受酸催化水解。同年作者^[28]利用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 为催化剂, 将线性聚(二甲基-*co*-甲基氢化)硅氧烷与 α -二酮进行硅氢加成反应制备硅树脂, 该树脂在空气中5%失重温度为270~350 °C, 邵氏硬度最高可达85, 与工业标准Pt催化得到的产物相比, 透明度显著提高, 并且由于网络中包含Si-O-C键, 在酸性时可降解。

2 脱氢偶联反应制备聚硅醚

含氢硅烷与醇或酚的脱氢偶联反应是制备硅醚有效且经济的方法之一, 该方法只产生 H_2 一种副产物^[29-31], 该反应的催化体系主要基于贵金属, 如钯^[32]、铂^[33]、钇^[34,35]、钨^[36]、铈^[37]和铱^[38]等, 最近也有由地球富含的金属如锰^[39]、钴^[40,41]、铁^[42]、镍^[43]、铜^[44]衍生的催化体系以及碱金属^[45,46]、路易斯碱^[47]、Brønsted碱^[48]以及路易斯酸^[49,50]催化的报道。以此反应为基础, 利用AA与BB型单体二氢硅烷与二醇或二酮反应, 或利用同时含硅

氢和羟基的AB型单体反应,即可得到聚硅醚,如图3所示。

Fouilloux等^[51]以多种生物质羟基醛(包括5-羟基糠醛、香兰素、丁香醛)与二氢硅烷(甲基苯基硅烷、二苯基硅烷、二乙基硅烷)为原料,以铂配合物为催化剂合成多种结构聚硅醚, T_g 范围为 $-60\sim 29\text{ }^\circ\text{C}$,聚合物在酸催化下水解或甲醇解转化为相应的二醇和硅二醇,实现化学降解和循环使用。

Li和Kawakami^[57]研究了 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 PdC 和 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 催化四种不同二氢硅烷与乙二醇或4,4'-联苯双酚反应合成聚硅醚,三种催化剂均能催化1,4-二(二甲基硅烷基)苯与乙二醇的聚合,而在4,4'-联苯双酚与1,1,3,3-四甲基二氢二硅氧烷、1,1,3,5,5-六甲基二氢三硅氧烷或1,2-二(二甲基硅基)乙烷反应的情况下, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和 PdC 都不是有效的催化剂,只能生成低聚物且产率较低,而利用 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 为催化剂能得到高分子量聚硅醚, M_n 在6800~12200 g/mol。该作者^[52]将1,2-二(苯基二氢硅基)乙烷、1,4-二(苯基二氢硅基)苯或1,4-二(苯基二氢硅基)萘与光学活性二醇(2*R*,4*R*)-1,4-戊二醇或(*R*)-(+)-1,1'-bi-2-萘酚在 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 催化下反应,或与非手性二醇环己二醇在光学活性催化剂 $\text{RhCl}[(\text{R})\text{-BINAP}]$ 存在下进行反应,所得聚硅醚具有光学活性,并且侧链上含有反应性—SiH基团,能够与水或二乙烯基等双功能化合物

反应形成含有不对称硅中心的交联结构,在手性分离膜和手性柱填料方面具有潜在的应用前景。

Zhai等^[38]使用铈/双膦配合物催化AB型单体脱氢偶联反应合成聚硅醚,所用原料包括7-(二甲基硅基)庚烷-1-醇、9-(二甲基硅基)壬-1-醇、10-(二甲基硅基)癸-1-醇、11-(二甲基硅基)十一烷-1-醇和(4-(3-(二甲基硅基)丙氧基)苯基)甲醇,其结构和缩写见图4,所得聚硅醚的 M_n 可达 $9.27\times 10^4\text{ g/mol}$,聚合物具有良好的热稳定性和较低的玻璃化转变温度,5%失重温度为 $296\sim 422\text{ }^\circ\text{C}$, T_g 为 $-83\sim -42\text{ }^\circ\text{C}$,在THF/甲醇溶液中可缓慢降解。该作者^[53]随后使用阴离子铈络合物催化上述五种AB型单体反应,得到了高分子量的聚硅醚, M_n 为 $1.49\times 10^4\sim 3.63\times 10^4\text{ g/mol}$,产率在67%~82%。将AA与BB型单体1,4-二(二甲基硅基)苯与1,4-戊二醇、1,4-丁二醇或1,10-癸二醇反应,脱氢偶联反应能够平稳进行,聚合物的 M_n 最高可达 $4.38\times 10^4\text{ g/mol}$,收率高达92%,得到的聚合物具有良好的热稳定性,5%热失重温度为 $418\sim 437\text{ }^\circ\text{C}$,玻璃化转变温度较低,且所使用二元醇来自生物质。

Vijamarri等^[54]以锰络合物 $\text{MnN}(\text{salen-3,5-}^t\text{Bu}_2)$ 催化含氢硅烷与二醇/二酚的脱氢偶联反应以及与二醛/二酮的加成反应,并将两种反应做比较。将不同结构的二醇/二酚,包括1,4-对苯二酚、4,4'-联苯二酚、1,4-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二

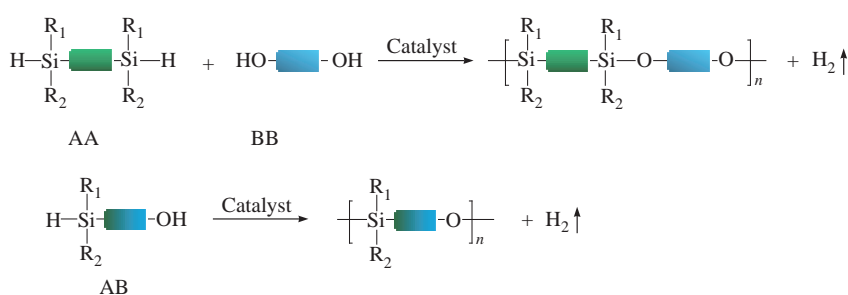


图3 脱氢偶联反应合成聚硅醚

Figure 3 Synthesis of poly(silyl ether)s via dehydrocoupling polymerization

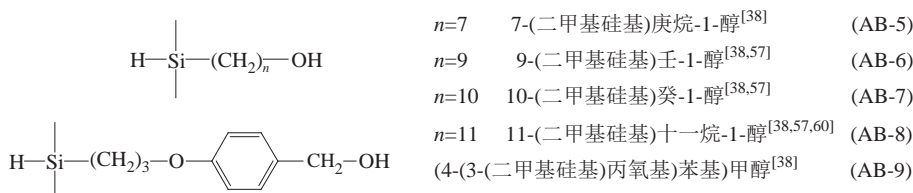


图4 脱氢偶联反应合成聚硅醚的部分AB型单体

Figure 4 Some AB type monomers for synthesis of poly(silyl ether)s via dehydrocoupling polymerization

醇或1,6-己二醇与二苯基硅烷反应,空间位阻对反应影响较大,体积较大的1,4-环己二醇的反应需要更长的反应时间,并且产物分子量较低, M_n 为3100 g/mol,产率仅为70%,相反,空间位阻较小的单体很容易反应生成高分子量聚合物,线性单体1,6-己二醇作为反应物时,所得聚合物 M_n 为 1.14×10^4 g/mol,产率为84%,但是当使用1,4-丁二醇为原料时,获得环状产物。该锰络合物也能够催化醛和酮的硅氢加成,将对苯二甲醛、1,6-己二醛、1,4-环己二酮与二苯基硅烷反应,均得到分子量低的聚合物,反应速率缓慢,产物收率低。由于锰催化剂的双重活性,具有混合官能团的不对称单体5-羟甲基糠醛及其衍生物2,5-双(羟甲基)呋喃、2,5-二甲酰基呋喃和5,5'-[氧基双(亚甲基)]二(2-呋喃醛),与含氢硅烷包括二苯基硅烷、甲基苯基硅烷和1-萘基苯基硅烷反应生成聚硅醚。此作者进一步比较了脱氢偶联反应与硅氢加成反应活性^[55],在与二苯基硅烷的反应中,2,5-双(羟甲基)呋喃反应得到聚合物分子量高于5-羟甲基糠醛、2,5-二甲酰基呋喃和5,5'-[氧基双(亚甲基)]二(2-呋喃醛)反应产物,说明MnN(salen-3,5'-Bu₂)催化羟基与含氢硅烷的脱氢偶联比羰基的硅氢加成反应表现出更高的活性。以高热稳定性的可再生异山梨醇或异甘露醇与二苯基硅烷、甲基苯基硅烷或苄基苯基硅烷反应,制备部分生物基聚硅醚,该聚合物具较高的热稳定性,玻璃化转变温度较高, T_g 在40~120 °C之间,在酸性和碱性条件下,聚合物易于发生降解且降解产物无毒性^[56]。

铜、钴、铁催化体系也用于脱氢偶联反应制备聚硅醚。Wang等^[57]通过Cu催化单体AB-6、AB-7、AB-8脱氢偶联反应制备聚硅醚,双膦配体在调节反应性和分子量方面表现出显著作用,—OH和—SiH之间链段长度对产率的影响很小,但是能够影响分子量;使用AA、BB型单体1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与一系列脂肪族二醇反应得到聚硅醚, M_n 高达 4.84×10^4 g/mol,产率可达93%,所得聚硅醚具有良好的热稳定性和低玻璃化转变温度,聚合物可缓慢醇解,对酸催化水解敏感,具有可降解潜力。Zhai等^[58]通过钴催化的选择性脱氢偶联聚合,合成了一系列具有Si—H侧基的聚硅醚,各种二醇、二氢硅烷以及AB型单体适用于此方法,产率高达89%, M_n 高达 3.23×10^4 g/mol。Lichtenberg等合成了铁系配合物催化剂,如低价铁(I)酰胺-

烯炔配合物催化剂[NaFe^I(trop₂dae)(THF)₃]^[39]、铁(II)脘-烯炔配合物Fe₂Br₃(trop₂AM)^[59]等,适用于由多元醇与含氢硅烷合成聚硅醚,该方法反应条件温和,经济可行。

Cheng等^[60]将衍生自生物可再生原料的单体AB-8用CsOH催化聚合,获得了高分子量的聚硅醚,所得聚硅醚具有良好的热稳定性和较低的玻璃化转变温度, T_g 为-67 °C,所得聚硅醚可用于合成聚氨酯。

在此类反应中,成环反应并不罕见,例如,Grajewska和Oestreich^[61]用碳酸铯催化1,3-二醇或1,4-二醇与二氢硅烷脱氢偶联得到六元或七元1,3-二氧基-2-硅环。

B(C₆F₅)₃也能够用于催化脱氢偶联反应,Cella和Rubinsztajn^[62]用B(C₆F₅)₃催化双酚类化合物与二氢硅烷反应得到高分子量聚硅醚,催化剂B(C₆F₅)₃的用量低(0.04 mol%~0.1 mol%),即使是空间位阻大的酚类与含氢硅烷也容易发生反应,得到空间保护的聚硅醚,这些聚硅醚表现出良好的热稳定性和水解稳定性。Li等^[63]研究了5-羟甲基糠醛与二苯基硅烷的反应,在两性离子异羧酸锌氢化物LZnH的催化下,5-羟甲基糠醛的醛基被二苯基硅烷完全氢化硅烷化,而保留了一些羟基,得到产物为具有羟基链末端的低聚物,这可能是LZnH被羟基毒害,终止了逐步聚合反应;而使用B(C₆F₅)₃作为催化剂,体系立即放出H₂并有棕色固体形成,这是由于B(C₆F₅)₃确实对醛的硅氢加成和醇的脱氢偶联反应都具有高活性,也可以引发呋喃环的开环和交联,聚合不受控制;在B(C₆F₅)₃和LZnH的协同催化下,聚合以可控的方式进行,得到线性聚硅醚。

脱氢偶联反应合成聚硅醚具有反应速度快、活性高、副产物少的特点,避免了分离问题,但是在反应过程中伴随着H₂释放,需要注意控制反应速度、保持通风环境。

3 缩合反应制备聚硅醚

通过亲核试剂二元醇或二元酚与二氯硅烷、二氨基硅烷等缩聚反应制备聚硅醚^[64,65],反应方程式如图5所示。

通过二醇与二氯硅烷缩聚合成聚硅醚,副产物为HCl,一般使用三乙胺为催化剂。Liaw等^[66]以2,2'-二甲基联苯-4,4'-二醇和二苯基二氯硅烷为原

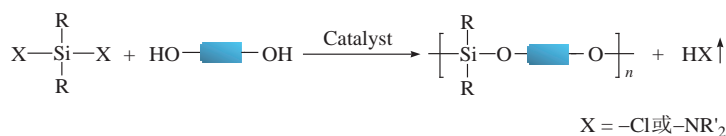


图 5 缩合反应合成聚硅醚

Figure 5 Synthesis of poly(silyl ether)s via condensation

料,三乙胺为催化剂,合成了芳香族聚硅醚,该聚合物具有良好的溶解性、较高的分解温度和良好的加工性能。Drake等^[67]在三乙胺的存在下将4,4'-丁基-1,3-二炔-1,4-二基二酚与二氯二苯硅烷反应制备了二乙炔聚硅醚,聚合物的 T_g 为130 °C,能够发生固化反应,固化后无明显 T_g ,具有良好的热稳定性。Mohammed等^[68]以棕榈油和大豆油为原料,经醇解一步反应制得单甘酯,将单甘酯与二氯二甲基硅烷反应制备了聚硅醚,基于棕榈油和大豆油的聚硅醚玻璃化转变温度分别为31.6和34.2 °C。在该路线中,由于副产物为HCl,可催化聚硅醚水解,因此较难获得高分子量的聚合物。

将二醇/二酚与二氨基硅烷熔融聚合可制备聚硅醚,Padmanaban等^[69]以1,2-二(二乙胺基)四甲基二硅烷与间苯二酚、对苯二酚、2,7-二羟基萘、2,6-二羟基萘、3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基-5-茛醇或9,9-双(4-羟基苯)芴等双酚为原料,通过熔融缩聚反应制备主链含有光敏性二硅烷单元的聚硅醚,其固有黏度在0.1~0.59 dL/g之间,可溶于多种常见的有机溶剂,玻璃化转变温度在-65~135 °C之间变化,具有较高的热稳定

性,该聚合物具有作为正极材料、光致抗蚀剂使用的潜力。Nye和Swint^[70]通过3,3',5,5'-四甲基-4,4'-双酚或4,4'-双酚与 α,ω -二氨基硅烷反应制备了主链中含有低聚硅氧烷的高分子量聚硅醚,该聚合物显现出热稳定性、阻燃性好,但是容易水解。Nagasaki等^[71]通过二乙氨基聚硅氧烷与低聚乙二醇的缩聚反应,合成了主链上含有Si-O-C结构的聚合物,聚合物的分子量为 $0.35 \times 10^4 \sim 1.77 \times 10^4$ g/mol,通过改变聚合物中的Si含量,将聚合物的 T_g 控制在-53~127 °C。Yun和Park等^[72~75]进行了双(二乙氨基)硅烷衍生物与几种芳基二醇进行熔融共聚,得到含有荧光发色基团的聚硅醚,聚合物具有良好的溶解性和热稳定性,并显示出荧光性。然而,此路线中,通过熔融聚合需要高温,而且还需要从相应的二氯硅烷制备二氨基硅烷,近年来较少使用。

4 环氧的加成反应制备聚硅醚

将双环氧化物与二氯硅烷或烷氧基硅烷经过加成反应,可制备含有侧基的聚硅醚^[76],反应方程式如图6所示。

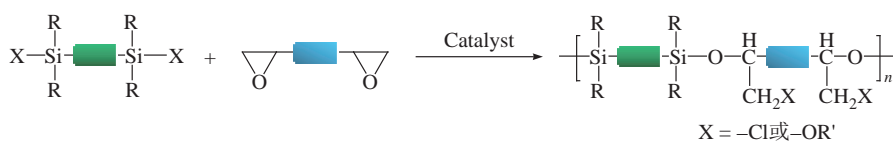


图 6 环氧加成反应合成聚硅醚

Figure 6 Synthesis of poly(silyl ether)s via addition reaction of epoxy compounds

Nishikubo等^[77]以季铵盐为催化剂,通过二氯四甲基二硅烷或二氯二苯基硅烷与双酚A二缩水甘油醚加成反应,合成相应的聚硅醚,收率为88%~91%。随后,该作者^[78]将二甲基二苯氧基硅烷与双酚A二缩水甘油醚加聚反应得到相应的高分子量聚硅醚。Liaw^[79]以二氯二苯硅烷与双酚-s二缩水甘油醚为原料,以季铵盐或磷盐为催化剂,所得聚硅醚为分子量 M_n 为 1.22×10^4 g/mol的半结晶聚合物, T_g 为68 °C,在常见有机溶剂中具有良好的溶解性。

环氧加成反应制备聚硅醚路线,合成产物中必然包含侧基,产物结构受限,近年来也较少使用。

5 总结及展望

聚硅醚具有优异的热稳定性、较低的玻璃化转变温度等特点,尤其是主链上Si-O-C键能够水解或醇解,使其具有可降解、可回收性而获得关注。目前合成聚硅醚的反应路线主要包括利用各种含硅化合物与羰基的硅氢加成反应、与醇或酚的脱氢偶联反应、与亲核试剂的缩合反应及与环

氧的加成反应,其中硅氢加成反应和脱氢偶联反应活性高、副反应少、原料结构简单,是近年来常用的合成聚硅醚的路线,并且已经开发了多种催化剂,通过调控单体结构来制备多种具有特定性能的聚硅醚。未来关于聚硅醚的研究及应用,主要集中在以下几个方面:目前使用的催化剂的成本依然较高,开发廉价高效的催化体系依然是一个重点;随着绿色环保和可持续发展理念的深入人心,利用生物基单体合成聚硅醚是一个发展趋势;利用Si—O—C键可水解和醇解的特性,实现聚合物的回收和原料的循环利用,同样是该领域的研究重点;还需进一步加深对结构与性能关系的研究,以满足不同行业领域和不同性能的需求。

参考文献

- 1 Kamino, B. A.; Bender, T. P. The use of siloxanes, silsesquioxanes, and silicones in organic semiconducting materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(12), 5119–5130.
- 2 朱丹, 陈利贞, 刘辉, 武玉民. 聚硅氧烷嵌段共聚物的研究进展. *石油化工高等学校学报*, **2019**, 32(3), 1–7.
- 3 华修芳, 李川阳, 崔冬梅. 硅氢化聚合的研究进展. *高分子通报*, **2016**, (9), 203–226.
- 4 叶娟, 祖兆基, 林子谦, 向洪平, 章明秋. 本征型自修复聚硅氧烷材料: 从单重动态交联网络到多重动态交联网络. *高分子学报*, **2023**, 54(7), 1028–1054.
- 5 Shieh, P.; Zhang, W. X.; Husted, K. E. L.; Kristufek, S. L.; Xiong, B. Y.; Lundberg, D. J.; Lem, J.; Veysset, D.; Sun, Y. C.; Nelson, K. A.; Plata, D. L.; Johnson, J. A. Cleavable comonomers enable degradable, recyclable thermoset plastics. *Nature*, **2020**, 583(7817), 542–547.
- 6 Shieh, P.; Nguyen, H. V. T.; Johnson, J. A. Tailored silyl ether monomers enable backbone-degradable polynorbornene-based linear, bottlebrush and star copolymers through ROMP. *Nat. Chem.*, **2019**, 11(12), 1124–1132.
- 7 Minegishi, S.; Ito, M.; Kameyama, A.; Nishikubo, T. Synthesis of poly(silyl ether)s containing pendant chloromethyl groups by the polyaddition of bis(oxetane)s with dichlorosilanes. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2000**, 38(12), 2254–2259.
- 8 Kawakami, Y.; Li, Y. N. Approaches to polymers containing a silicon-oxygen bond in the main chain. *Des. Monomers Polym.*, **2000**, 3(4), 399–419.
- 9 Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J. Iron catalysts for selective anti-Markovnikov alkene hydrosilylation using tertiary silanes. *Science*, **2012**, 335(6068), 567–570.
- 10 Luleburgaz, S.; Tunca, U.; Durmaz, H. Poly(silyl ether)s (silyl ether copolymers) via hydrosilylation of carbonyl compounds. *Polym. Chem.*, **2023**, 14(25), 2949–2957.
- 11 Paulasaari, J. K.; Weber, W. P. Ruthenium-catalyzed hydrosilylation copolymerization of aromatic α,ω -diketones with 1,3-tetramethyldisiloxane. *Macromolecules*, **1998**, 31(20), 7105–7107.
- 12 Abbina, S.; Bian, S.; Oian, C.; Du, G. D. Scope and mechanistic studies of catalytic hydrosilylation with a high-valent nitridoruthenium(VI). *ACS Catal.*, **2013**, 3(4), 678–684.
- 13 Zhao, M. D.; Xie, W. L.; Cui, C. M. Cesium carbonate catalyzed chemoselective hydrosilylation of aldehydes and ketones under solvent-free conditions. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20(30), 9259–9262.
- 14 Chidara, V. K.; Du, G. D. An efficient catalyst based on manganese salen for hydrosilylation of carbonyl compounds. *Organometallics*, **2013**, 32(18), 5034–5037.
- 15 Mou, Z. H.; Xie, H. Y.; Wang, M. Y.; Liu, N.; Yao, C. G.; Li, L.; Liu, J. Y.; Li, S. H.; Cui, D. M. Mononuclear heteroscorpionate zwitterionic zinc terminal hydride: synthesis, reactivity, and catalysis for hydrosilylation of aldehydes. *Organometallics*, **2015**, 34(16), 3944–3949.
- 16 周永贵, 王晓清, 孙蕾. 一种手性聚硅醚及其合成方法与应用. 中国, CN202010147708.5, 2020-03-05.
- 17 Parks, D. J.; Piers, W. E. Tris(pentafluorophenyl)boron-catalyzed hydrosilylation of aromatic aldehydes, ketones, and esters. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(39), 9440–9441.
- 18 Rendler, S.; Oestreich, M. Conclusive evidence for an S(N)₂-Si mechanism in the B(C₆F₅)₃-catalyzed hydrosilylation of carbonyl compounds: implications for the related hydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(32), 5997–6000.
- 19 Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E. Studies on the mechanism of B(C₆F₅)₃-catalyzed hydrosilylation of carbonyl functions. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65(10), 3090–3098.
- 20 Mabry, J. M.; Paulasaari, J. K.; Weber, W. P. Synthesis of poly(silyl ethers) by Ru-catalyzed hydrosilylation. *Polymer*, **2000**, 41(12), 4423–4428.
- 21 Mabry, J. M.; Runyon, M. K.; Weber, W. P. Poly(silyl ether)s by ruthenium-catalyzed hydrosilylation polymerization of aliphatic ω -dimethylsilyloxy ketones and copolymerization of aliphatic α,ω -diketones with α,ω -dihydrido-oligodimethylsiloxanes. *Macromolecules*, **2002**, 35(6), 2207–2211.
- 22 Mabry, J. M.; Runyon, M. K.; Weber, W. P. Synthesis of copoly[arylene-1,2-dioxy/oligodimethylsiloxanylene]s by ruthenium-catalyzed dehydrogenative silylation

- copolymerization of *o*-quinones with α,ω -dihydridoaligodimethylsiloxanes. *Macromolecules*, **2001**, 34(21), 7264–7268.
- 23 Lázaro, G.; Iglesias, M.; Fernández-Alvarez, F. J.; Sanz Miguel, P. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Synthesis of poly(silyl ether)s by Rhodium(I)–NHC catalyzed hydrosilylation: homogeneous versus heterogeneous catalysis. *ChemCatChem*, **2013**, 5(5), 1133–1141.
- 24 Lázaro, G.; Fernández-Alvarez, F. J.; Iglesias, M.; Horna, C.; Vispe, E.; Sancho, R.; Lahoz, F. J.; Iglesias, M.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Heterogeneous catalysts based on supported Rh–NHC complexes: synthesis of high molecular weight poly(silyl ether)s by catalytic hydrosilylation. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4(1), 62–70.
- 25 Li, C. Y.; Hua, X. F.; Mou, Z. H.; Liu, X. L.; Cui, D. M. Zinc-catalyzed hydrosilylation copolymerization of aromatic dialdehydes with diphenylsilane. *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38(22), 10.1002/marc.201700590.
- 26 Wang, X. Q.; Zhai, X. Y.; Wu, B.; Bai, Y. Q.; Zhou, Y. G. Synthesis of chiral poly(silyl ether)s via CuH-catalyzed asymmetric hydrosilylation polymerization of diketones with silanes. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(7), 969–973.
- 27 Sample, C. S.; Lee, S. H.; Bates, M. W.; Ren, J. M.; Lawrence, J.; Lensch, V.; Gerbec, J. A.; Bates, C. M.; Li, S. G.; Hawker, C. J. Metal-free synthesis of poly(silyl ether)s under ambient conditions. *Macromolecules*, **2019**, 52(5), 1993–1999.
- 28 Sample, C. S.; Lee, S. H.; Li, S. G.; Bates, M. W.; Lensch, V.; Versaw, B. A.; Bates, C. M.; Hawker, C. J. Metal-free room-temperature vulcanization of silicones via borane hydrosilylation. *Macromolecules*, **2019**, 52(19), 7244–7250.
- 29 Ashraf, M. A.; Liu, Z. L.; Li, C.; Zhang, D. Q. Recent advances in catalytic silylation of hydroxyl-bearing compounds: a green technique for protection of alcohols using Si–O bond formations. *Appl. Organomet. Chem.*, **2021**, 35(3), 6131.
- 30 Seliger, J.; Oestreich, M. Making the silylation of alcohols chiral: asymmetric protection of hydroxy groups. *Chem Eur. J.*, **2019**, 25(40), 9358–9365.
- 31 Morris, L. J.; Hill, M. S.; Mahon, M. F.; Manners, I.; McMenemy, F. S.; Whittell, G. R. Heavier alkaline-earth catalyzed dehydrocoupling of silanes and alcohols for the synthesis of metallo-polysilylethers. *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26(13), 2954–2966.
- 32 Pramanik, S.; Fernandes, A.; Liautard, V.; Pucheault, M.; Robert, F.; Landais, Y. Dehydrogenative silylation of alcohols under Pd-nanoparticle catalysis. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25(3), 728–732.
- 33 Francos, J.; Borge, J.; Conejero, S.; Cadierno, V. Platinum complexes with a phosphino-oxime/oximate ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 2018(27), 3176–3186.
- 34 Lv, H. P.; Laishram, R. D.; Chen, J. C.; Khan, R.; Zhu, Y. B.; Wu, S. Y.; Zhang, J. Q.; Liu, X. Y.; Fan, B. M. Photocatalyzed cross-dehydrogenative coupling of silanes with alcohols and water. *Chem. Commun.*, **2021**, 57(30), 3660–3663.
- 35 Kaźmierczak, J.; Kuciński, K.; Lewandowski, D.; Hreczycho, G. Ru-catalyzed dehydrogenative silylation of POSS-silanols with hydrosilanes: its introduction to one-pot synthesis. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58(2), 1201–1207.
- 36 Sridhar, M.; Raveendra, J.; China Ramanaiah, B.; Narsaiah, C. An efficient synthesis of silyl ethers of primary alcohols, secondary alcohols, phenols and oximes with a hydrosilane using InBr₃ as a catalyst. *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52(45), 5980–5982.
- 37 Li, Y. N.; Kawakami, Y. Efficient synthesis of poly(silyl ether)s by Pd/C and RhCl(PPh₃)₃-catalyzed cross-dehydrocoupling polymerization of bis(hydrosilane)s with diols. *Macromolecules*, **1999**, 32(20), 6871–6873.
- 38 Zhai, X. Y.; Hu, S. B.; Shi, L.; Zhou, Y. G. Synthesis of poly(silyl ethers) via iridium-catalyzed dehydrocoupling polymerization. *Organometallics*, **2018**, 37(14), 2342–2347.
- 39 Vijamarri, S.; Chidara, V. K.; Rousova, J.; Du, G. D. Dehydrogenative coupling of alcohols and carboxylic acids with hydrosilanes catalyzed by a salen–Mn(V) complex. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6(11), 3886–3892.
- 40 Wang, X.; Li, P.; Li, Z. J.; Chen, W. X.; Zhou, H.; Zhao, Y. F.; Wang, X. Q.; Zheng, L. R.; Dong, J. C.; Lin, Y.; Zheng, X. S.; Yan, W. S.; Yang, J.; Yang, Z. K.; Qu, Y. T.; Yuan, T. W.; Wu, Y. E.; Li, Y. D. 2D MOF induced accessible and exclusive Co single sites for an efficient *O*-silylation of alcohols with silanes. *Chem. Commun.*, **2019**, 55(46), 6563–6566.
- 41 周永贵, 翟小勇, 孙蕾. 一种聚硅醚及钴催化潜手性硅烷与二醇的选择性脱氢偶联合成聚硅醚的方法. 中国, CN202010485816. 3, 2020-06-01.
- 42 Lichtenberg, C.; Viciu, L.; Adelhardt, M.; Sutter, J.; Meyer, K.; de Bruin, B.; Grützmacher, H. Low-valent iron(i) amido olefin complexes as promoters for dehydrogenation reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(19), 5766–5771.
- 43 Ohta, H.; Miyoshi, N.; Sakata, Y.; Okamoto, Y.; Hayashi, M.; Watanabe, Y. A *N*-heterocyclic carbene Ni(II) complex bearing bis(cyclopentadienyl) ligands as a precatalyst for the dehydrogenative silylation of alcohols with hydrosilanes. *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56(22), 2910–2912.
- 44 Anbu, N.; Dhakshinamoorthy, A. Cu₃(BTC)₂ catalyzed

- dehydrogenative coupling of dimethylphenylsilane with phenol and homocoupling of dimethylphenylsilane to disiloxane. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 490, 430–435.
- 45 Harinath, A.; Bhattacharjee, J.; Anga, S.; Panda, T. K. Dehydrogenative coupling of hydrosilanes and alcohols by alkali metal catalysts for facile synthesis of silyl ethers. *Aust. J. Chem.*, **2017**, 70(6), 724.
- 46 刘少杰, 张锐, 王利利, 杨德胜, 孙炳炎, 刘浩. 一种高聚合度Si—O—C型嵌段聚醚改性硅油的制备方法. 中国, CN20191036871.9, 2019-05-05.
- 47 Toutov, A. A.; Betz, K. N.; Haibach, M. C.; Romine, A. M.; Grubbs, R. H. Sodium hydroxide catalyzed dehydrocoupling of alcohols with hydrosilanes. *Org. Lett.*, **2016**, 18(22), 5776–5779.
- 48 Tanabe, Y.; Okumura, H.; Maeda, A.; Murakami, M. Mild and practical method for the silylation of alcohols using hydrosilanes and disilanes promoted by TBAF catalyst. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35(45), 8413–8414.
- 49 Escorihuela, J.; Pujari, S. P.; Zuilhof, H. Organic monolayers by B(C₆F₅)₃-catalyzed siloxanation of oxidized silicon surfaces. *Langmuir*, **2017**, 33(9), 2185–2193.
- 50 Blackwell, J. M.; Foster, K. L.; Beck, V. H.; Piers, W. E. B(C₆F₅)₃-catalyzed silylation of alcohols: a mild, general method for synthesis of silyl ethers. *J. Org. Chem.*, **1999**, 64(13), 4887–4892.
- 51 Fouilloux, H.; Rager, M. N.; Ríos, P.; Conejero, S.; Thomas, C. M. Highly efficient synthesis of poly(silylether)s: access to degradable polymers from renewable resources. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(7), e202113443.
- 52 Li, Y. N.; Seino, M.; Kawakami, Y. Asymmetric synthesis of optically active poly(silyl ether)s having reactive Si—H groups by stereoselective cross-dehydrocoupling polymerization of bis(silane)s with diols. *Macromolecules*, **2000**, 33(15), 5311–5314.
- 53 Zhai, X. Y.; Wang, X. Q.; Ding, Y. X.; Zhou, Y. G. Partially biobased polymers: the synthesis of polysilylethers *via* dehydrocoupling catalyzed by an anionic iridium complex. *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, 31(5), 1197–1200.
- 54 Vijjamarr, S.; Chidara, V. K.; Du, G. D. Versatile manganese catalysis for the synthesis of poly(silylether)s from diols and dicarbonyls with hydrosilanes. *ACS Omega*, **2017**, 2(2), 582–591.
- 55 Vijjamarr, S.; Streed, S.; Serum, E. M.; Sibi, M. P.; Du, G. D. Polymers from bioderived resources: synthesis of poly(silylether)s from furan derivatives catalyzed by a salen—Mn(V) complex. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6(2), 2491–2497.
- 56 Vijjamarr, S.; Hull, M.; Kolodka, E.; Du, G. D. Renewable isohexide-based, hydrolytically degradable poly(silyl ether)s with high thermal stability. *ChemSusChem*, **2018**, 11(17), 2881–2888.
- 57 Wang, X. Q.; Bai, Y. Q.; Zhai, X. Y.; Wu, B.; Zhou, Y. G. Synthesis of poly(silyl ether)s *via* copper-catalyzed dehydrocoupling polymerization. *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, 33(5), 2639–2642.
- 58 Zhai, X. Y.; Wang, X. Q.; Zhou, Y. G. Cobalt-catalyzed selective dehydrocoupling polymerization of prochiral silanes and diols. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 134, 109832.
- 59 Lichtenberg, C.; Adelhardt, M.; Wörle, M.; Büttner, T.; Meyer, K.; Grützmacher, H. Mono- and dinuclear neutral and cationic iron(II) compounds supported by an amidinato-diolefin ligand: characterization and catalytic application. *Organometallics*, **2015**, 34(12), 3079–3089.
- 60 Cheng, C.; Watts, A.; Hillmyer, M. A.; Hartwig, J. F. Polysilylether: a degradable polymer from biorenewable feedstocks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(39), 11872–11876.
- 61 Oestreich, M.; Grajewska, A. Base-catalyzed dehydrogenative Si—O coupling of dihydrosilanes: silylene protection of diols. *Synlett*, **2010**, 2010(16), 2482–2484.
- 62 Cella, J.; Rubinsztajn, S. Preparation of polyaryloxysilanes and polyaryloxysiloxanes by B(C₆F₅)₃ catalyzed polyetherification of dihydrosilanes and bisphenols. *Macromolecules*, **2008**, 41(19), 6965–6971.
- 63 Li, C. Y.; Wang, L. F.; Wang, M. Y.; Liu, B.; Liu, X. L.; Cui, D. M. Step-growth coordination polymerization of 5-hydroxymethyl furfural with dihydrosilanes: synergistic catalysis using heteroscorpionate zinc hydride and B(C₆F₅)₃. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(33), 11434–11438.
- 64 Parrott, M. C.; Luft, J. C.; Byrne, J. D.; Fain, J. H.; Napier, M. E.; Desimone, J. M. Tunable bifunctional silyl ether cross-linkers for the design of acid-sensitive biomaterials. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(50), 17928–17932.
- 65 Drake, K.; Mukherjee, I.; Mirza, K.; Ji, H. F.; Wei, Y. Phenylethynyl and phenol end-capping studies of polybiphenyloxydiphenylsilanes for cross-linking and enhanced thermal stability. *Macromolecules*, **2011**, 44(11), 4107–4115.
- 66 Liaw, D. J.; Liaw, B. Y. Synthesis and characterization of novel polyaryloxydiphenylsilane derived from 2,2'-dimethyl-biphenyl-4,4'-diol. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1999**, 37(24), 4591–4595.
- 67 Drake, K.; Mukherjee, I.; Mirza, K.; Ji, H. F.; Bradley, J. C.; Wei, Y. Novel diacetylinic aryloxysilane polymers: a new thermally cross-linkable high temperature polymer

- system. *Macromolecules*, **2013**, 46(11), 4370–4377.
- 68 Mohammed, I. A.; Shahabuddin, S.; Khanam, R.; Saidur, R. Synthesis, characterization and antibacterial activity of novel poly(silyl ether)s based on palm and soy oils. *Polímeros*, **2018**, 28(5), 406–412.
- 69 Padmanaban, M.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y. Synthesis and characterization of new photosensitive poly(oxyaryleneoxydisilane)s from 1, 2-bis(diethylamino) tetramethyldisilane and various bisphenols. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1990**, 28(11), 2997–3005.
- 70 Nye, S. A.; Swint, S. A. Synthesis and properties of polyoxyarylenesiloxanes. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1994**, 32(1), 131–138.
- 71 Nagasaki, Y.; Matsukura, F.; Kato, M.; Aoki, H.; Tokuda, T. New thermosensitive rubbery polymers. Synthesis of poly(siloxyethylene glycol) and its aqueous solution properties. *Macromolecules*, **1996**, 29(18), 5859–5863.
- 72 Yun, S. B.; Park, Y. T. Synthesis and properties of poly(carbomethyloctylsiloxane)s by melt copolymerization of bis(diethylamino)methyloctylsilane and aryldiol derivatives. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2008**, 29(12), 2373–2378.
- 73 Jung, I. K.; Park, Y. T. Melt copolymerization reactions between 1,3-bis(diethylamino)tetramethyldisiloxane and aryldiol derivatives. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2011**, 32(4), 1303–1309.
- 74 Jung, E. A.; Park, Y. T. Synthesis and photoelectric properties of thermally stable poly[oxy(2,7-fluoren-9-onenylene)oxy(diorganosilylene)]s. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2012**, 33(6), 2031–2036.
- 75 Jung, E. A.; Park, Y. T. Synthesis and properties of poly[oxy(arylene)oxy(tetramethyldisilylene)]s via melt copolymerization reaction. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2013**, 34(6), 1637–1642.
- 76 Nishikubo, T.; Kameyama, A.; Kimura, Y.; Fukuyo, K. Novel synthesis of poly(silyl ethers) by the addition reaction of bis(epoxides) with dichlorosilanes or bis(chlorosilanes). *Macromolecules*, **1995**, 28(13), 4361–4365.
- 77 Nishikubo, T.; Kameyama, A.; Hayashi, N. A novel synthesis of poly(silyl ether)s by addition reactions of diepoxide with dichlorosilane compounds. *Polym. J.*, **1993**, 25(9), 1003–1005.
- 78 Nishikubo, T.; Kameyama, A.; Kimura, Y.; Nakamura, T. New synthesis of poly(silyl ether) and poly(germyl ether) by addition reactions of bisepoxides with dimethyldiphenoxysilane and dimethyldiphenoxygermane. *Macromolecules*, **1996**, 29(17), 5529–5534.
- 79 Liaw, D. J. Synthesis of poly(silyl ether) by the addition reaction of bisphenol-S diglycidyl ether and dichlorodiphenylsilane. *Polymer*, **1997**, 38(20), 5217–5219.