

单活性官能团封端的聚硅氧烷研究进展

王 旸^{1,2}, 伍 川^{1,2}, 董 红^{1,2}, 瞿志荣^{1,2}, 石鹏春³,
陈 炜³, 甘方树³, 陈峰兵³, 张 涛³

(1. 杭州师范大学材料与化学化工学院 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 311121)

(2. 杭州师范大学 氟硅精细化学品与材料制造协同创新中心, 浙江 杭州 311121)

(3. 嘉兴联合化学有限公司, 浙江 嘉兴 314000)

摘 要: 在硅化学领域中, 聚硅氧烷的半无机特性使其在生产与生活中的应用受到了广泛关注, 为满足聚硅氧烷在基材应用中的特殊需求, 单活性官能团封端的聚硅氧烷在常见双封端聚硅氧烷的基础上得到发展, 并在越来越多的领域中得到应用。与双封端聚硅氧烷相比, 单活性官能团封端的聚硅氧烷的一个链端为具有化学惰性的官能团, 另一链端为可参与化学反应的活性官能团, 该活性官能团的活性位点可与其他单体或者含有活性基团的有机聚合物、无机物或硅系化合物进行接枝或者共聚反应, 形成嵌段或者接枝改性的硅氧烷共聚物, 此类反应不仅可以提高聚硅氧烷的力学性能, 而且还可以将聚硅氧烷的优异特性与其他聚合物的特性结合, 使得单封端聚硅氧烷在涂料、与其他物质复配等方面拥有更好的优势。根据官能团的不同, 对单活性官能团封端的聚硅氧烷进行了分类, 综述了单活性官能团封端聚硅氧烷的研究进展和应用领域, 并对单活性官能团封端的聚硅氧烷的发展趋势进行了展望。

关键词: 有机硅材料; 单活性官能团封端的聚硅氧烷; 制备方法; 分类; 应用领域

中图分类号: TQ317.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)08-0624-11

引用格式: 王旸, 伍川, 董红, 等. 单活性官能团封端的聚硅氧烷研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(8): 624-634.

WANG Y, WU C, DONG H, *et al.* Research Progress of Polysiloxane Terminated with Single Active Functional Group[J]. Materials China, 2022, 41(8): 624-634.

Research Progress of Polysiloxane Terminated with Single Active Functional Group

WANG Yang^{1,2}, WU Chuan^{1,2}, DONG Hong^{1,2}, QU Zhirong^{1,2}, SHI Pengchun³,
CHEN Wei³, GAN Fangshu³, CHEN Fengbing³, ZHANG Tao³

(1. Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China)

(2. Collaborative Innovation Center for the Manufacture of Fluorine and Silicone Fine Chemicals and Materials, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China)

(3. Jiaxing United Chemistry Co., Ltd., Jiaxing 314000, China)

Abstract: In the field of silicon chemistry, polysiloxanes have semi-inorganic properties, which have attracted wide attention in production and life. In order to meet the special needs of polysiloxane in application of basic materials, single terminated polysiloxanes are developed on the basis of common double terminated polysiloxanes and used in more and more fields. Compared with double terminated polysiloxane, in single-active functional group terminated polysiloxane molecular, one of its terminal groups is a chemically inert group, while the other is an active functional group that can participate in numerous chemical reactions, and the active reaction sites are used to graft or copolymerize with other monomers or organic polymers,

inorganic substances or silicon compounds containing active groups to form block or graft-modified siloxane copolymers, which can not only improve the mechanical properties of polysiloxane, but also combine the excellent properties of polysiloxane with those of other polymers. It makes single terminated polysiloxane gain better advantages in coatings, compounding with other substances and so on. According to the difference of functional groups, single-active functional

收稿日期: 2021-02-05 修回日期: 2021-05-07

基金项目: 浙江省公益计划资助项目(LGG21B040002)

第一作者: 王 旸, 男, 1996年生, 硕士研究生

通讯作者: 瞿志荣, 女, 1971年生, 教授, 博士生导师,

Email: quzr@hznu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202102007

group terminated polysiloxanes are classified in this manuscript, and the research progress and application fields of single-active functional group terminated polysiloxanes are briefly reviewed. The prospects of single-active functional group terminated polysiloxanes are also provided.

Key words: silicone materials; single-active functional group terminated polysiloxane; preparation method; classification; application fields

1 前言

随着日常生活中机械设备功能的提升及应用领域的扩大,器械设备以及其零部件的工作环境日益严酷。无论是发动机和汽轮机的水泵叶轮,还是工厂的高炉、焦炉、烧结机等设备及其部件均长时间处于高温氧化、水流冲蚀、气流撞击等恶劣环境中^[1],服役一段时间后,基材表面会出现一定程度的磨损与损坏,降低了仪器设备的安全指数与使用寿命。倘若将含有有机硅的涂料涂覆在机械设备上,则可延迟或阻止基材被破坏。由于聚二甲基硅氧烷分子间距较大、分子间内聚能密度较小、机械强度较低、表面张力小、疏水性好,因此封端的聚硅氧烷在涂料领域应用广泛。

聚硅氧烷分子中含有硅氧键(Si—O—Si),属于半无机高分子化合物,主要聚合物包括硅油、硅橡胶和硅树脂等。其中硅比碳更具正电性,硅与负电性氧的结合能力比有机物与氧的结合能力强得多,因此硅橡胶主链上Si—O的键能比C—C(碳链聚合物)的键能高很多,聚硅氧烷在热性能与耐候性、耐寒性与生物相容性等方面均优于碳系聚合物。Si—O键的螺旋状结构赋予有机硅材料优良的气体透过性。有机硅材料的表面张力仅高于有机氟材料,因此有机硅材料具有较低的表面能^[2],呈现出良好的疏水性能。这些特性赋予有机硅涂料优异的耐高低温、耐候、憎水和透气性能。然而由于聚硅氧烷构

成的材料的力学性能较差,导致聚硅氧烷在生产和生活中的应用范围受到限制。研究发现,将活泼性官能团引入到聚二甲基硅氧烷的端基或者侧链位置,可使惰性有机硅聚合物成为具有活泼性基团的聚硅氧烷,进而利用活性反应位点与其他单体或者含有活性基团的有机聚合物、无机物或硅系化合物进行接枝或者共聚反应,形成嵌段或者接枝改性的硅氧烷共聚物,不仅可以提高聚硅氧烷的力学性能,而且还可将聚硅氧烷的优异特性与其他聚合物分子的特性结合^[3,4],从而获得综合性能优异的有机硅改性的聚合物或者聚合物改性的有机硅材料,如润滑剂、绝缘材料和涂层材料等。双封端聚合物在反应过程中极难控制仅使一端反应而另一端不反应,为满足聚硅氧烷在纤维或非纤维基材应用中的特殊需求,具有单活性官能团封端的聚硅氧烷在常见双封端聚硅氧烷的基础上得到发展,并在越来越多的领域中得到应用。单封端活性聚硅氧烷拥有活性基团的一端可通过交联剂定向接枝,或者与含有活性基团的高分子聚合物、低分子化合物反应,形成新型的单封端聚硅氧烷化合物或由有机化合物嵌段改性的硅系聚合物。与两端封端基团均为同一官能团的双封端聚硅氧烷相比,单封端聚硅氧烷只有一个基团位点具备活性。

在工业中,常以碱胶(四甲基氢氧化铵、氢氧化钠、氢氧化钾)为催化剂,对聚硅氧烷环体进行开环聚合,以双封头剂作为封端剂合成双封端聚硅氧烷,如图1所示^[4]。

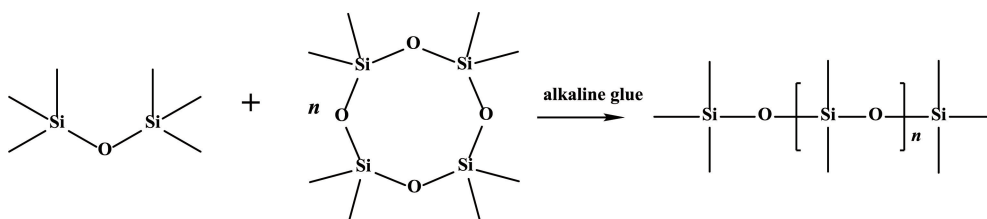


图1 双封端聚硅氧烷的制备^[4]

Fig. 1 Preparation of double terminated polysiloxane^[4]

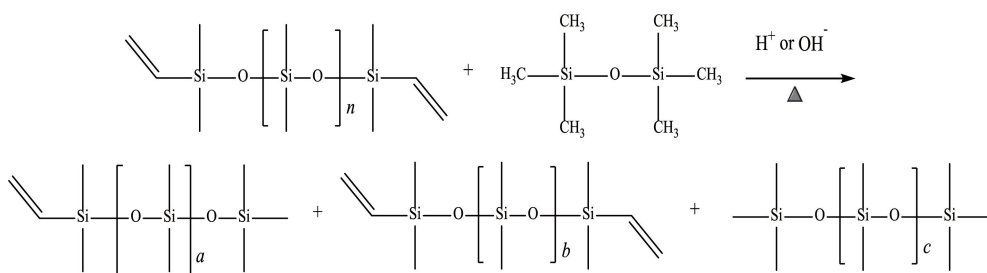
据了解,在国内工业合成方法中,多采用催化裂解的方法,并以双封端聚硅氧烷为原料生产单封端聚硅氧烷,如图2所示。但双封端聚硅氧烷的催化裂解过程是一个平衡裂解过程,此过程中虽然可得到部分单封端聚硅氧烷,但仍不可避免地生成其余双封端聚硅氧烷,且这些聚硅氧烷物理化学性质接近,无法分离提纯,导致单封端聚硅氧烷的合成难度高^[5]。本文

综述了国内外单封端聚硅氧烷的制备方法、种类及其应用进展。

2 单封端聚硅氧烷制备方法及种类

2.1 单封端聚硅氧烷制备方法

单封端聚硅氧烷通常都是由单体催化开环聚合,或通过其他反应性聚硅氧烷端基修饰改性所得。多采用有

图 2 催化裂解法制备单封端聚硅氧烷工艺过程^[5]Fig. 2 Process for preparing single terminated polysiloxane by catalytic pyrolysis method^[5]

机锂或硅醇酸锂等锂化合物引发六甲基环三硅氧烷等单体环进行开环, 缺点在于单体催化开环聚合反应过程中产生单端线性聚合物的同时会循环生成低聚物。而通过与其它反应性聚硅氧烷端基修饰改性得到单封端聚硅氧烷的方法可降低反应过程中低聚物的影响, 减少反应步骤, 通过高效、简易的反应条件实现产物的制备。

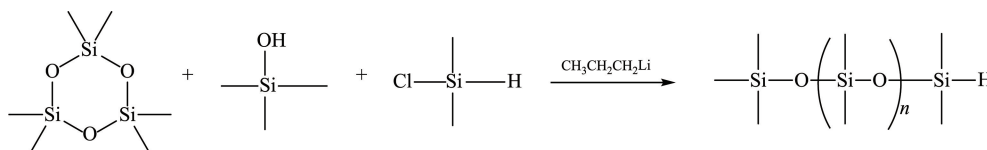
2.2 单封端聚硅氧烷种类

2.2.1 单氢封端聚硅氧烷

单氢封端聚硅氧烷通常在聚二甲基硅氧烷长直链的

末端或支链处部分或每一个结构单元都含有活泼氢原子。国内多采用将双封端聚硅氧烷催化裂解生成单氢封端聚硅氧烷; 国外多采用在特定催化剂的作用下, 将含有活泼氢的聚硅氧烷与含有富电负性基团的化合物进行接枝反应生成单氢封端聚硅氧烷。

Takeda 等^[6]将二甲基氯硅烷 (DMCS) 与六甲基环三硅氧烷在三甲基硅醇中混合, 在含有正丁基锂 (1.5 mol/L) 的己烷溶液作用下进行阴离子开环聚合反应, 最终得到单氢封端聚硅氧烷, 如图 3 所示。

图 3 单氢封端聚硅氧烷的制备^[6]Fig. 3 Preparation of monohydrogen terminated polysiloxane^[6]

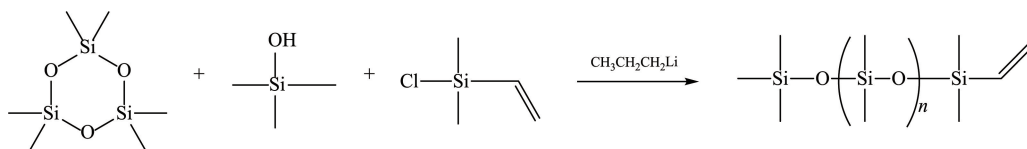
Stafslie 等^[7]将六甲基环三硅氧烷溶于四氢呋喃 (THF) 中, 在通入氮气的情况下加入三甲基硅醇锂溶液进行阴离子开环聚合反应, 并采用 DMCS 终止聚合反应, 阻止聚合物链增长。但上述方法制备的单氢封端聚硅氧烷的另一端基团为惰性的三甲基硅氧基, 导致产物的溶剂相溶性差, 很难满足涂料在复杂环境下的需求, 且单体开环率低于 90%。

Alabaster 等^[8]为改变聚硅氧烷链段的一端基团, 以丁基锂作为阴离子开环试剂, 温度保持不高于 40 °C, 首先在氮气保护下向六甲基环三硅氧烷 (41 g) 和甲苯 (70 mL) 混合溶液中逐滴加入丁基锂, 将该混合物在室温下搅拌 1 h 后将温度升至 40 °C, 之后将溶解六甲基环三硅氧烷 (1040 g) 的 THF (2 L) 溶液经 2 h 加入到上述反应体系中。加入后, 将混合物在 40 °C 下继续搅拌 1 h, 然后降至室温, 之后滴加 57 g 的 DMCS 作为封端剂, 并控制反应温度不高于 35 °C。DMCS 滴加完毕后, 混合物在室温和无氧条件下搅拌过夜, 之后将反应产物用去离子水和盐水

洗涤, 在低压、100 °C 下除去低沸物, 即可得到最终产物单氢封端聚二甲基硅氧烷 (B—PDMS30—H)。该产物单体开环率高于 90%, 且相比于一端为三甲基硅氧基团的聚硅氧烷, 其与有机物的相容性得到了提高。

2.2.2 单乙烯基封端聚硅氧烷

Takeda 等^[6]将三甲基硅醇放入冰水浴中进行搅拌, 向其中滴加 1.8 mL 含正丁基锂的己烷溶液, 搅拌 1 h 后, 缓慢滴加含六甲基环三硅氧烷的 THF 溶液, 滴加完成后, 除去冰浴, 将混合物搅拌 5 h, 之后向其中滴加二甲基乙烯基氯硅烷, 并将混合物进一步搅拌 12 h, 然后加入 10% (质量分数, 下同) 的碳酸氢钠水溶液进行酸碱中和, 静置将有机层与无机层分层后, 用蒸馏水洗涤有机层, 再将有机层用硫酸镁脱水, 在减压、50 °C 下除去挥发性成分后即可得到单乙烯基封端聚二甲基硅氧烷, 产率为 99% (图 4)。将该产物作为原料生成的无氟水解性硅烷化合物可避免人们对环境和健康的担忧, 但其防水性能稍逊色于有氟水解性硅烷^[9]。

图4 单乙烯基封端聚二甲基硅氧烷的制备^[6]Fig. 4 Preparation of monovinyl terminated polysiloxane^[6]

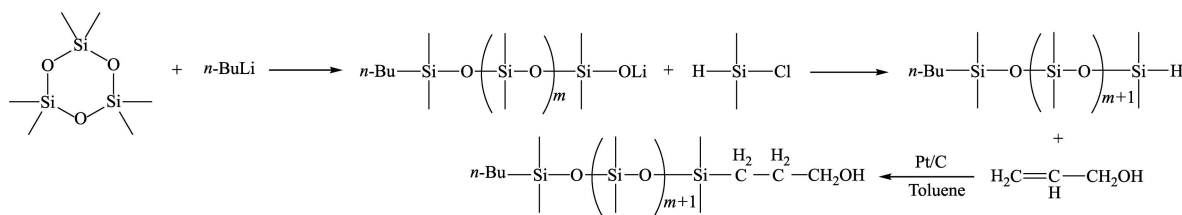
苏朝晖等^[10]在 100 ℃ 下, 将八甲基环四硅氧烷与乙烯基封头剂加入反应器, 在通入氮气保护的情况下加入硅醇钾作为催化剂, 在 130 ℃ 下反应 2 h, 然后降温至 90 ℃, 之后加入醋酸中和 0.5 h 后, 在绝压-100 MPa 的条件下脱去挥发性成分, 得到单乙烯基封端 PDMS, 该反应采用硅醇钾作为开环试剂, 并省去繁琐步骤一步得到产物, 可直接在基底上构建防水涂层。与双端乙烯基封端 PDMS 相比, 单乙烯基封端 PDMS 与含氢硅油交联后, 活性基团一端可固定于交联的基材上, 惰性基团一端可自由旋转, 借用其柔韧性及低表面能即可得到长效疏水自清洁表面。

Akiba 等^[11]为得到对抑制耐热初期的软化劣化有效的单乙烯基聚硅氧烷, 以 *n*-BuLi 为进攻基团, 将其在氮气保护下加入到含六甲基环三硅氧烷的无水 THF 溶液中进行开环聚合反应, 室温下反应 4 h 后, 在 60 ℃ 下添加二甲基乙烯基氯硅烷和 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷进行封端反应。反应混合物经 130 ℃ 和 300 Pa 减压蒸馏, 得到在 150 ℃ 以下为固态的单乙烯基

封端聚硅氧烷, 采用碘滴定法确定该产物乙烯基含量为 6.3 mmol/100 g, 粘度为 300 mPa·s。将单乙烯基封端聚硅氧烷作为基础聚合物, 与甲基氢聚硅氧烷、乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液均匀混合, 得到高耐热性有机聚硅氧烷凝胶组合物。该反应得到的组合物不包含中性金属氧化物的干燥剂, 由加成固化性有机聚硅氧烷凝胶组合物得到的有机硅凝胶固化物对抑制耐热初期的软化劣化有效。

2.2.3 单羟基基封端聚硅氧烷

在聚硅氧烷链节中引入羟基基获得的产物即是羟基基聚硅氧烷。化学性质活泼的羟基基官能团可以与羧基、异氰酸酯、羟羟基进行反应, 从而生成改性聚硅氧烷, 提高聚硅氧烷的表面性能。单羟基基封端聚硅氧烷常通过官能基转化法、硅氢加成法和与格氏试剂反应等方法进行制备。以单活泼氢封端的聚硅氧烷为原料, 在 Pt/C 催化下与丙烯醇进行硅氢加成, 可得到单羟基丙基封端聚硅氧烷(图 5)^[12]。

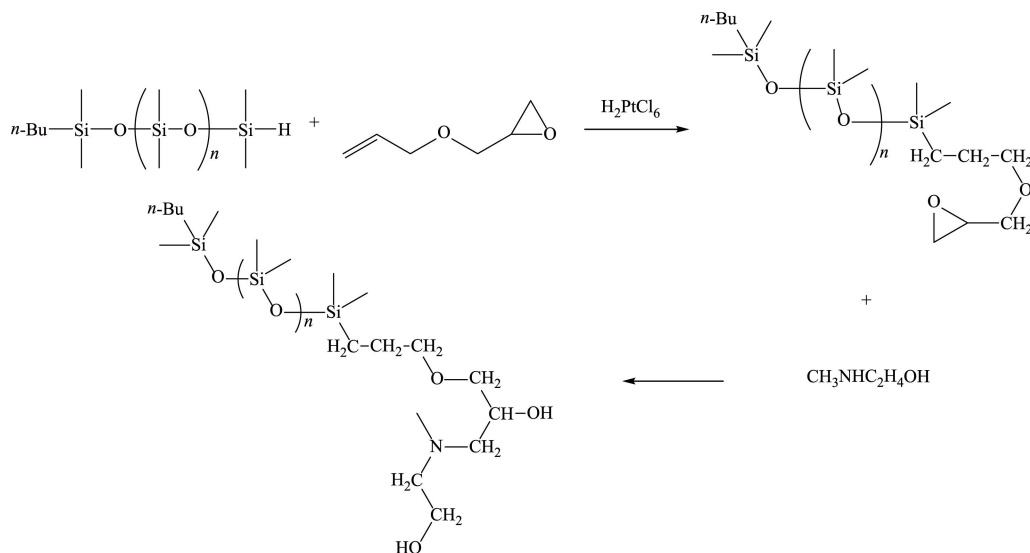
图5 单羟基丙基封端聚硅氧烷的制备^[12]Fig. 5 Preparation of monohydroxypropyl terminated polysiloxane^[12]

为提高国内单封端羟基基聚硅氧烷产率, 并降低其生产成本, 提高其产品收率, 张庆思等^[12]优化了合成步骤, 将单氢封端聚硅氧烷与含烯丙基缩水甘油醚的甲苯溶液进行硅氢加成反应, 制备得到单封端羟基基硅油, 单氢封端聚硅氧烷与烯丙基缩水甘油醚的最佳物质的量的比例为 1:1.5~5(图 6)。该方法优化了国外在生产单封端双羟基基聚硅氧烷过程中采用的羟基保护与脱保护反应, 降低反应步骤, 使合成目标化合物所需时间缩短。

Yokoi 等^[13]将单氢封端聚二甲基硅氧烷与烯丙醇在氯铂酸催化下于 105 ℃ 进行硅氢加成反应, 反应 16 h, 冷却至室温后, 利用膜过滤器(聚四氟乙烯, 孔径为

0.45 mm)除去不溶物, 采用减压蒸馏除去滤液中存在的过量烯丙醇, 得到数均分子量为 500 的单羟基改性聚二甲基硅氧烷。

尽管单氢封端聚硅氧烷与羟基基的不饱和化合物进行硅氢加成反应可制备得到单封端羟基基封端聚硅氧烷, 但含羟基基的不饱和化合物制备条件苛刻, 为攻克这一难关, 郭元娟等^[14]通过羟基保护与脱保护反应及迈克尔加成反应, 以乙二醇胺、六甲基二硅氮烷、丙烯酸烯丙酯和六甲基环三硅氧烷为原料, 经阴离子开环、醇解等反应得到单端双羟基基封端聚硅氧烷, 提高了反应收率。

图 6 单端双羟烷基封端聚硅氧烷的制备^[12]Fig. 6 Preparation of single-end dihydroxy-hydrocarbyl terminated polysiloxane^[12]

2.2.4 单环氧烷基封端聚硅氧烷

环氧烷基改性的聚硅氧烷是指含有环氧烷基的有机硅聚合物,一般采用硅氢加成方法进行制备。杜小鹏等^[15]在活性铂金属络合物作用下,通过含氢硅油与 2-环氧-4-乙烯基环己烷反应,制得环氧烷基改性的聚有机硅氧烷。相比于国内现有传统热转印色带常用的有机硅涂料,此聚有机硅氧烷提高了选择固化速度,且无环境污染等弊端。Liu 等^[16]以双端 γ -环氧丙氧丙基封端聚二甲基硅氧烷与胺丙基三乙氧基硅烷为原料,利用氨基与环氧基团之间的开环反应制备得到一端为 γ -环氧丙氧丙基封端、另一端含有三乙氧基硅基丙基官能团的改性聚二甲基硅氧烷。

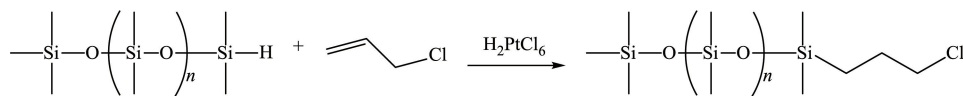
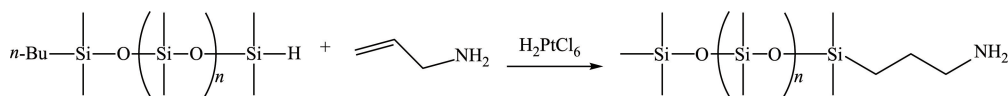
2.2.5 单氨基烷基封端聚硅氧烷

氨基聚硅氧烷具备 NH_2 —、 $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ —等氨基官能团,单封端氨基聚硅氧烷一般是通过活性聚合-缩合反应或硅氢加成反应制备得到。

Ichinohe^[17]在 80 °C 下,以脱水甲苯为溶剂、单封端氢聚硅氧烷为原料,在 80~90 °C、1 h 内将六甲基二硅

氮烷滴入单封端氢聚硅氧烷中,滴加完后在 80~90 °C 反应 2 h,在铂的催化下得到淡黄色透明的六甲基二硅氮封端聚硅氧烷,进一步将此反应产物与三氟乙酸在 70 °C 反应 3 h,生成单氨基烷基封端聚硅氧烷。宫玉琢等^[18]为得到棉针织物平幅连续轧蒸工艺的精炼剂,解决国外现有技术在连续炼漂工艺中的不足,合成了以单氨基烷基封端聚硅氧烷为原料的有机硅大单体。将单氨基封端聚二甲基硅氧烷、烯丙基氯、含氯铂酸的异丙醇溶液在甲苯溶剂中反应制得单氯甲基封端聚硅氧烷(图 7),在氮气保护下,向上述混合溶液充入液氨、氯化亚铜和氯化铵,进而制备得到单氨基烷基封端有机硅聚合物。此类反应通过官能团转化直接生成了单氨基烷基封端聚硅氧烷,避免了在聚合物开环中产生小型聚合物的问题。

Hasegawa 等^[19]将一端具有丁基且另一端具有 Si—H 的线性聚二甲基硅氧烷加入到烯丙胺中,并向其中加入含氯铂酸的烯丙胺溶液,反应 16 h,过滤后得到数均分子量为 500 的单氨基烷基封端聚硅氧烷(图 8)。

图 7 单氯甲基封端聚硅氧烷的制备^[18]Fig. 7 Preparation of monochloromethyl terminated polysiloxane^[18]图 8 单氨基烷基封端聚硅氧烷的制备^[19]Fig. 8 Preparation of monoamino hydrocarbyl terminated polysiloxane^[19]

2.2.6 单甲基丙烯酰氧基封端聚硅氧烷

在聚二甲基硅氧烷主链或端基引入一个 $\text{ROCOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 基团得到的产物即是甲基丙烯酰氧基改性的聚硅氧烷,该类化合物常采用将氯二甲基氢硅烷甲基与炔丙醇进行硅氢加成后制得,但此方法中使用的炔丙醇毒性大,副反应多且副反应产物不易除去。

Kawabata^[20] 为避免使用大量的炔丙醇,同时提高反应收率,以单氢封端聚硅氧烷为原料,将其与过量的(甲基)丙烯酸酯化合物进行硅氢加成反应制备单(甲基)丙烯酰氧基封端聚硅氧烷,如图9所示,并通过核磁氢谱确定 $\text{Si}-\text{H}$ 峰变化情况,对反应过程进行监控,该反应为放热反应。因为有机氢聚硅氧烷也可能与(甲基)丙烯酸酯化合物分子中羰基邻位的 $\text{C}=\text{C}$ 双键进行硅氢加成

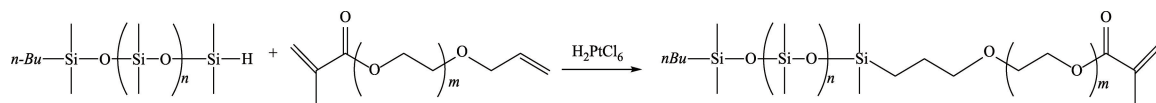


图9 单(甲基)丙烯酰氧基封端聚硅氧烷的制备^[20]

Fig. 9 Preparation of mono(meth)acryloyloxyterminated polysiloxane^[20]

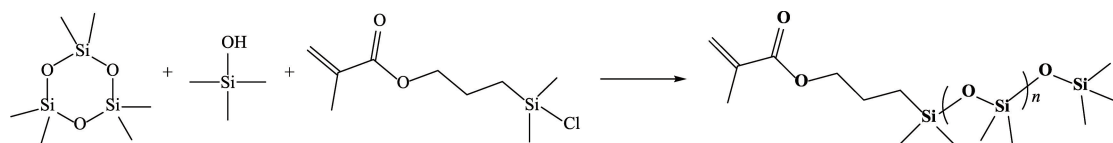


图10 单甲基丙烯酰氧丙基封端聚硅氧烷的制备^[21]

Fig. 10 Preparation of monomethacryloxypropyl terminated polysiloxane^[21]

孙芳等^[22]在氮气保护下,以无水甲苯为溶剂,加入0.001%的催化剂(含2%氯铂酸的异丙醇溶液),在80℃充分反应0.5 h后,将单氢封端聚二甲基硅氧烷与甲基丙烯酸甲酯(AMA)按1:2的质量分数比例加入到反应物中继续反应,利用红外光谱监测 $\text{Si}-\text{H}$ 特征吸收峰变化情况,6 h后吸收峰完全消失,说明此时反应完全停止,并得到单甲基丙烯酰氧甲酯基封端聚硅氧烷。

郝建强^[23]以有机锡化合物或路易斯碱为催化剂,在双羟基硅油中加入(甲基)丙烯酰氧基硅烷偶联剂进行反应,在混合液粘度达到羟基硅油的1.2~1.8倍时加入六甲基二硅氮烷,以清除另一端残留的羟基,得到单丙烯酰氧基封端聚硅氧烷,与原有的双官能团封端聚合物相比,此低聚物可与丙烯酸类、苯乙烯及马来酸进行溶液共聚而不易产生凝胶,得到具有良好离型效果的离型涂料。

2.2.7 单羧烷基封端聚硅氧烷

Kamei等^[24]以单氢封端聚硅氧烷和烯丙基脲为原料,加入含0.5%氯铂酸的甲苯溶液为催化剂,回流反应3 h后,进一步将反应混合物减压脱除溶剂即可得到蜡状含脲基的有机聚硅氧烷,收率为96%。该类聚硅氧烷相较

反应生成副产物,因此应通过调整加料方式对反应过程进行控制,当同时滴加有机氢聚硅氧烷与(甲基)丙烯酸酯化合物时,单氢封端聚硅氧烷的最佳起始滴加温度介于60~80℃、时间为1~4 h时,此时反应收率较高。

Kuo等^[21]在氮气保护下将六甲基环三硅氧烷(D_3)溶于二甲苯中,并向其中加入正丁基锂,对上述反应物进行脱低沸处理以除去体系中的水分和硅烷醇等杂质,然后向反应物中注入三甲基硅烷醇和二甲基甲酰胺,使反应在室温下进行,当 D_3 转化率大于85%时,向反应物中加入封端剂3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氯硅烷,并使其在室温下继续反应3 h,得到聚合度为120的单甲基丙烯酰氧丙基封端聚硅氧烷(图10)。该反应于室温下进行,相比于以往反应较为温和。

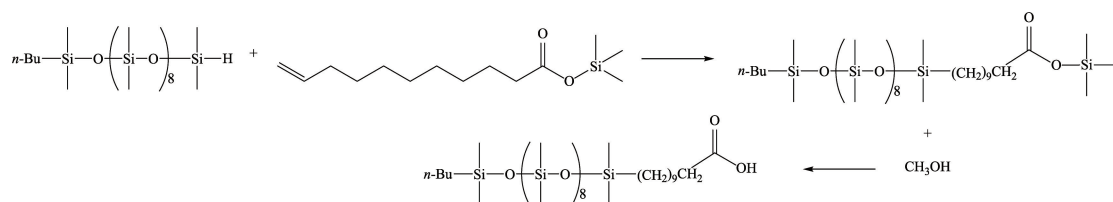
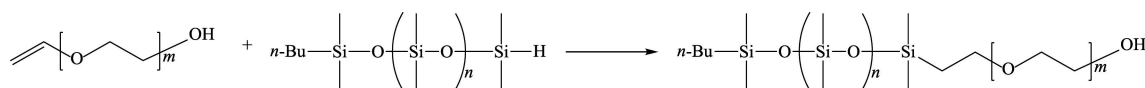
以往聚硅氧烷具有很强的延展性与保湿性,常应用于化妆品或保湿霜等化妆品中。

Kimura^[25]将 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OCOSiMe}_3$ 与部分单氢封端聚硅氧烷在含2%氯铂酸的1-戊醇溶液中进行催化反应,85℃下反应一段时间后,再加入剩余的单氢封端聚硅氧烷并升高温度至100℃继续反应一段时间,物料冷却至室温后,加入甲醇并在室温下洗涤14 h,经减压脱除低沸物、活性炭过滤等步骤,得到单羧烷基封端聚硅氧烷(图11),目标产物产率超过90%。

3 单封端聚硅氧烷应用

3.1 单氢封端聚硅氧烷

以活性铂金属络合物为催化剂,甲苯溶液为溶剂,将单氢封端聚二甲基硅氧烷与乙烯基聚醚化合物进行硅氢加成反应,可制得防水性佳、耐磨性好、抗污性能优异的聚醚改性聚硅氧烷^[26],所得产物分子量为2900,粘度为97.4 mPa·s。将聚醚改性聚硅氧烷通过自由基加成聚合方法接枝到(甲基)丙烯酸共聚物的主链上,如图12所示,所得共聚物与工业涂料具有良好的相容性。

图 11 单羧基封端聚硅氧烷的制备^[25]Fig. 11 Preparation of monocarboxyl hydrocarbyl terminated polysiloxane^[25]图 12 单聚醚封端聚硅氧烷的制备^[26]Fig. 12 Preparation of polyether terminated polysiloxane^[26]

季铵盐基团具有特殊的表面活性且渗透能力强、容易降解、抗菌性强,但侧链含有季铵盐的聚硅氧烷由于水溶性较好而难以附着在植物叶片的疏水性表面上,无法解决植物容易受真菌侵害这一问题。倘若将电子云密度较高的季铵盐基团分别嵌于聚硅氧烷的高分子链端与支链,将单封端聚硅氧烷与高分子季铵盐进行酰基化反应,则可克服原有高分子聚硅氧烷季铵盐易溶于水的缺点,满足抗菌物质的研究设计。周盛文等^[27]将单氢封端聚硅氧烷(PDMS—H)与甲基丙烯酸叔丁酯进行反应,将所得物在浓硫酸存在条件下进行酸性水解,得到单羧基封端聚硅氧烷(PDMS—COOH);之后将产物与双端叔胺基封端聚硅氧烷进行酰基化反应,形成叔胺基聚硅氧烷前端共聚物;最后将该前端共聚物与卤代烃进行反应得到含季铵盐基团的聚硅氧烷嵌段共聚物。该共聚物能够有效地沾黏疏水性植物叶片,防止植物真菌病害。

刘军等^[28]以含 2% 氯铂酸的异丙醇溶液为催化剂,催化单氢封端聚二硅氧烷与烯丙基氯之间的硅氢加成反应,先将反应温度升至 100 ℃,加入催化剂后恒温反应 8 h,得到单氯丙基封端聚硅氧烷;将此反应产物与液氨、乙醇、氯化铵、氯化亚铜进行反应可得到单氢烷基封端聚硅氧烷。以甲苯为溶剂,将单氢烷基封端聚硅氧烷与双羟基封端聚硅氧烷进行反应,同时加入六亚甲基二异氰酸酯和改性的六亚甲基二异氰酸酯三聚体,反应后得到聚氨酯丙烯酸改性的有机硅无氟防水剂原料,该反应产物对织物表面具有优异的防水效果。

单氢封端聚硅氧烷可通过分子端基的 Si—H 与其它含有不饱和键的化合物或聚合物进行硅氢加成反应,生成一系列新型结构的单封端聚硅氧烷,当将这些单封端聚硅氧烷应用于涂料改性领域时,有望改善涂料的 O/W 性能、防污性、柔软性、润滑性能等,进而开发出满足特殊领域需求的新型功能涂料。

3.2 单乙烯基封端聚硅氧烷

单乙烯基封端聚硅氧烷多用于制造交联聚乙烯保护涂料,通过含有特殊不饱和双键官能团的聚硅氧烷与含有亲电官能团的有机物或聚硅氧烷之间的接枝反应,生成可用于制造特种涂料的改性高聚物,应用前景可观。

苏朝晖等^[10]将制备的单乙烯基封端聚二甲基硅氧烷与含氢硅油、双乙烯基封端聚硅氧烷混合后进行交联固化,形成立体网状骨架。单乙烯基封端聚硅氧烷分子链端的唯一活性官能团 Si—CH=CH₂ 与含氢硅油分子中的 Si—H 进行硅氢加成反应,另一端惰性官能团则不参与反应,保持 Si—O—Si 自由旋转能力,反应产物表现出柔软性与低表面能。接触角测试结果表明,交联固化的涂层表面与水的接触角介于 100°~115°之间,具有很好的疏水性。

为在溶液中自组装形成具有核-壳结构的高分子季铵盐纳米胶束,张玉花^[29]采用自由基共聚的方法,以单乙烯基封端聚硅氧烷与丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、乙烯基吡啶为原料进行共聚,将产物季铵化后得到梳型结构的高分子季铵盐聚合物,该聚合物具备疏水侧链和亲水主链。与其它季铵盐聚合物相比,其表面积大幅度增加,由于聚硅氧烷中高分子季铵盐的加入,使得改性后的聚硅氧烷可附着于植物表面,具备很好的抗菌活性。

为优化增韧聚合物,降低添加剂在聚合物中的迁移率,Mrozek 等^[30]将单乙烯基封端聚二甲基硅烷与甲硅二乙氧基氢硅烷在卡斯特催化剂作用下,在 90 ℃反应 3 d,得到支链聚合物。与具有相同分子量的线性分子相比,该支链聚合物用作聚合物网状网络添加剂时可以有效降低聚合物高度交联网络中添加剂的迁移率,提高交联网络的断裂韧性。

3.3 单羟基封端聚硅氧烷

羟基硅油中的活性官能团—OH 能够与有机化合

物中的—OH反应,脱水后形成醚官能团,聚硅氧烷中的羟基官能团还可以与羧基、酰氯、酸酐等反应形成酯,或与异氰酸酯反应形成—NHCOOCH₃,通过上述反应将有机硅与有机聚合物连接在一起,得到的嵌段聚合物具有可加工性、良好的润滑性和耐温性等。特殊的单羟烷基封端官能团使得羟烷基改性的聚硅氧烷成为有机硅“无机”特性与聚合物高分子特性结合的纽带,单羟烷基封端聚硅氧烷分子中的C—Si—O有利于提高有机涂料分子中C—C和C—O的热性能以及有机材料的耐候性,在涂料领域具有广阔的应用前景。

Yokoi等^[13]将单羟烷基改性的聚二甲基硅氧烷与己二酸、乙二醇在钛酸四丁酯催化下进行缩聚反应,得到嵌段共聚物,再将上述嵌段共聚物与聚氨酯(PU)树脂反应,所得产物具有优异的抗粘连性,改善了PU纺丝原液粘度随时间变化的问题。

Yang等^[31]以AMA和笼型的甲基丙烯酰氧基异丁基-多面体低聚倍半硅氧烷(MA-POSS)为底物,线性的单羟烷基封端聚二甲基硅氧烷为大分子引发剂,采用两步原子转移自由基聚合技术制备得到分子量窄分布(介于1.215~1.391之间)的新型有机无机杂化材料PDMS-*b*-PMMA-*b*-P(MA-POSS)_n。该杂化材料中,笼型的POSS作为嵌段共聚物的硬段,单羟烷基封端的线性PDMS作为嵌段共聚物的软段,使得该杂化材料具有良好的热稳定性、机械稳定性、成膜能力、表面粘弹性和疏水性。当P(MA-POSS)_n链段含量从0增加至23.93%(质量分数)时,该杂化材料的玻璃化转变温度从95提高到137℃,储能模量从(573±3)增加至(902±5)MPa。由于在不同溶液中形成的以PMMA为核、PDMS/P(MA-POSS)为壳的核/壳结构胶束的粒径对于PDMS和P(MA-POSS)在薄膜表面的迁移速率影响程度不同,因此该杂化材料的表面粗糙度和其余含硅材料表面粗糙度也不同;此外,该杂化材料在不同溶剂中涂覆时所形成的薄膜的水接触角、吸水率和粘弹性存在显著差异,笼型结构的P(MA-POSS)组分在薄膜表面集聚后可储存吸附的水,但不会增加薄膜的粘弹性,这种杂化材料有望成为溶剂依赖型涂料的关键组分。

为适应绿色环保发展需求,水性聚氨酯(WPU)因兼具水性涂料与PU材料的优势而受到业界关注,但WPU分子中存在大量的亲水基团导致其耐水性与耐热性较差,成膜后机械力学性能也较差,限制了WPU的广泛应用。以PDMS为软链段、PU为硬段形成的聚硅氧烷改性PU材料具有比PU更好的耐热性、低温柔韧性、更高的机械强度和耐磨性,同时具有更优秀的耐酸/碱性能、耐溶剂性和耐湿性以及更低的收缩系数,在涂料和医疗器械

领域具有重要用途。

刘伟等^[32]将单羟烷基封端聚硅氧烷引入聚氨酯丙烯酸酯分子中,通过控制2,2-双(羟甲基)丙烯酸丁酯的加入量调节产物的耐热性及表面性能,同时发现增加双键含量可以提高固化膜的拉伸强度。陈楚宏等^[33]将单氢封端硅油与羟基保护的2-亚甲基-1,3-丙二醇经硅氢加成和脱保护反应得到单端型双羟烷基封端硅油,将上述产物与双封端硅油分别用于PU改性,发现单封端硅油改性的PU材料的耐污、憎水性及手感性能明显高于双封端硅油改性的PU材料。

不同于其他的PU嵌段共聚物,当聚硅氧烷改性的PU受到拉伸作用时,其硬段和软段均朝正方向取向,因此PDMS的引入会大大影响PU的晶体结构和相分离行为。将聚四氢呋喃(PTMO)与PDMS作为软链段一起引入PU共聚物时,PTMO可提高PDMS-PU链段的相容性,同时增强PU成型膜的表面疏水性和柔韧性。Chen等^[34]以PTMO为一个软段、分别以单双羟烷基封端聚硅氧烷(信越X-22-176系列)和羟烷基双封端聚硅氧烷(信越KF-6002和KF-6003)为另一软段,与PU进行共聚,考察了不同类型聚硅氧烷对共聚物薄膜表面接触角的影响。由于单双羟烷基封端聚硅氧烷的一端为惰性的三甲硅氧基,另一端为可与PU共聚的羟烷基,因此单双羟烷基封端聚硅氧烷分子的一端与PU薄膜通过化学键结合,另一端以PU薄膜侧链的形式悬挂在薄膜表面;而羟烷基双封端聚硅氧烷分子中两端均含有可与PU进行化学反应的羟烷基,羟烷基双封端聚硅氧烷以主链形式参与PU共聚反应。这两种不同结构的聚硅氧烷对PU薄膜的表面接触角影响不同,使用6%的单双羟烷基封端聚硅氧烷即可使改性PU薄膜表面接触角达到最大值,而羟烷基双封端聚硅氧烷用量达到10%时所得薄膜的表面接触角才能达到最大值,但使用羟烷基双封端聚硅氧烷改性的PU薄膜的接触角要比前者大6°左右,同时呈现出更好的疏水性能。

3.4 单环氧烷基封端聚硅氧烷

单环氧烷基封端聚硅氧烷具有许多不同于其他聚硅氧烷的特性。利用环氧烷基的反应活性、柔软性和吸附性,单环氧烷基封端聚硅氧烷有望在织物的柔软整理、涂料增黏和树脂改性等方面获得广泛应用。

Liu等^[16]将制备的改性聚二甲基硅氧烷与γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷溶于THF/水溶液中,以二丁基二月桂酸锡为催化剂,利用改性聚二甲基硅氧烷端基三乙氧基官能团与γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷分子中三甲氧基官能团之间的水解缩合反应,制备得到高度环氧化的聚硅氧烷(HEPSO),并将其用于修饰双酚A型的二缩水

甘油醚。此外,采用 HEP SO 修饰固化环氧树脂,使得该类环氧树脂的玻璃化转变温度提高了 8 ℃,热性能得到了提高。Liu 等研究表明聚硅氧烷与环氧树脂的混溶性随 HEP SO 中环氧基团含量的增加而增加;HEP SO 分子中高含量的环氧官能团在固化过程中可参与反应并以化学键形式形成交联网络,故而在环氧树脂中引入 HEP SO 可显著改善环氧树脂的韧性和热稳定性。

丙烯酸改性的聚硅氧烷是防腐涂料的基础聚合物,多采用丙烯酸与聚硅氧烷反应制备得到。孙东明等^[35]将具有饱和官能团的单环氧烷基封端线性聚硅氧烷与丙烯酸单体混合后,在含有乳化剂(乙烷基磺酸钠)的水中进行

行乳化,形成预乳液;将预乳液在乳化剂的作用下进一步与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯混合反应,制备得到丙烯酸的聚硅氧烷乳液,该乳液具有有机-无机杂化结构,不仅具备优异的长效防腐和耐候性能,而且还具有高固体含量、低黏度、挥发性有机化合物含量极低、表面手感良好以及抗水抗污性优异等特点。Okamura^[36]以无水甲苯作为溶剂,将单环氧烷基封端聚硅氧烷与 N,N-二甲胺混合,将温度维持在 50 ℃,反应 4 h,反应结束后采用去离子水进行洗涤,并将反应物中的低沸物在低压下蒸馏除去,得到一种具有润湿性的聚硅氧烷单体(图 13),该单体有望在眼科装置中起到重要作用。

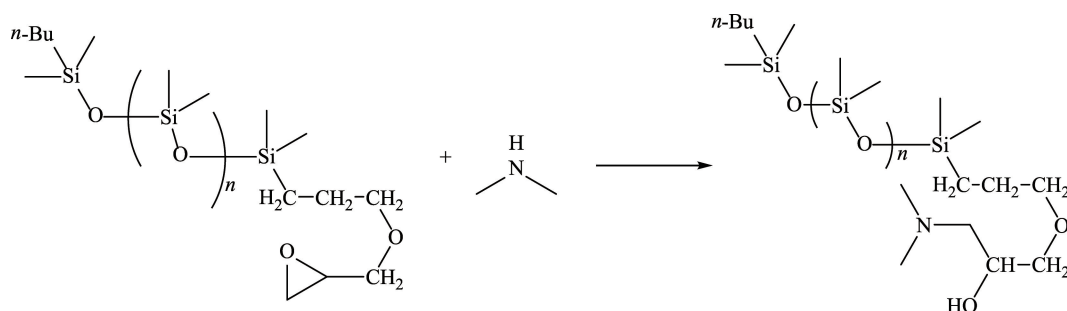


图 13 单环氧烷基封端聚硅氧烷的应用^[36]

Fig. 13 Application of monoepoxy hydrocarbyl terminated polysiloxane^[36]

3.5 单氨基封端聚硅氧烷

氨基封端聚硅氧烷具有柔软性、吸附性等优点,可增强织物纤维的柔软性,并产生独特的油滑感,常用于棉织物后整理,且单氨基封端聚硅氧烷综合应用性能显著优于单组份聚硅氧烷的应用效果,因此其成为碳官能团化聚硅氧烷用量较大的一个种类。

Ichinohe^[17]以单氨基封端聚硅氧烷为原料制备 PU 改性有机硅单体。Hasegawa 等^[19]将单氨基封端聚硅氧烷与聚烯烃进行嵌段共聚,得到了耐刮擦性能优异的树脂改性剂。该树脂改性剂不仅不会损害热塑性树脂成型品的机械强度和外观,而且还可以赋予成型品优异的耐刮伤性和耐久性,有望改善汽车零件、精密设备和家用电器等工业产品的耐刮擦性能。

3.6 单甲基丙烯酰氧基封端聚硅氧烷

单甲基丙烯酰氧基封端聚硅氧烷具有品种多、性能各异等特点,由于其特殊的结构特点,被应用于精细化工的各领域。

Kawabata^[20]因单甲基丙烯酰氧基封端聚硅氧烷具有优异的透气性,在亲水性单体中表现出很高的溶解性,被应用于涂料、医疗等领域。孙芳等^[22]为得到大分子阳离子光引发剂,以单甲基丙烯酰氧基封端聚硅氧烷与 5-芳基噻唑盐阳离子为原料发生酯化反应,研究表明,聚硅氧烷的加入可使自由基光引发剂具备低表面能等特

点,因此其可被应用于表面涂料等领域。

3.7 单羧基封端聚硅氧烷

孙芳等^[22]将合成的低表面能单封端羧基聚二甲基硅氧烷与阳离子引发剂反应,制备得到了新型含硅大分子阳离子光引发剂,由于该光引发剂一端为有机封端,因此其在环氧单体中具有很好的溶解性。Kimura^[25]利用单羧基封端聚硅氧烷在 400 nm 左右波长下具有优异的透光性、硬度和质量几乎没有变化且可加成固化的特点,改进了原有耐热性硅橡胶在短波长下透光率差的问题,将其应用于发光二极管元件的密封材料,使得发光二极管元件可在高温条件下保持稳定。

4 结 语

单封端聚硅氧烷在光固化和自修复、自清洁涂层领域具有潜在的工业应用价值,单封端聚硅氧烷与含有不同官能团的有机物或聚硅氧烷的结合使涂层同时具备耐腐蚀及防水等多种功能,开发多功能的涂层材料是提高未来涂料环境适应性和复杂环境下服役寿命的发展方向。

单乙基封端聚二甲基硅氧烷与季胺盐单体共聚后能够在溶液中自组装成纳米胶束,极大地增加了聚硅氧烷比表面积,这是功能性保护涂层未来的发展方向;在纳米粒子的基础上进行化学改性可赋予涂层更多的功能,量子化学和量子点的发展为未来涂层光化学性能的发展

提供了广阔空间,在现有涂层功能基础上,涂层的光学性能有望进一步得到拓展。相比于双封端聚硅氧烷,单封端聚硅氧烷具有更优异的抗污性能,一端有机官能团可随不同领域需求进行碳链的增长,增强聚硅氧烷的憎水性,提高其与其他物质复配时的混溶效果。单封端聚硅氧烷无论在生态皮革、精细化工、硅橡胶、抗污涂料等领域都拥有着不可替代的地位。

参考文献 References

- [1] 张全伟,张剑飞,李斌,等. 现代涂料与涂装[J], 2019, 22(2): 7-9.
ZHANG Q W, ZHANG J F, LI B, *et al.* Modern Paint and Finishing [J], 2019, 22(2): 7-9.
- [2] 徐明珊. 化学世界[J], 1981(2): 30-31.
XU M S. Chemical World[J], 1981(2): 30-31.
- [3] HORNSBY P R. International Materials Reviews[J], 2001, 46(4): 199-210.
- [4] HAMDANI S, LONGUET C, PERRIN D, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2009, 94(4): 465-495.
- [5] LI J, PAN F, XU H, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2014, 110: 268-277.
- [6] TAKEDA Y, HOSHINO T, KODAIRA H. Durable Water-Repellent Film-Containing Substrate for Transporting Vehicles: JP2014074118 [P]. 2014-04-24.
- [7] STAFSLIEN S J, SOMMER S, WEBSTER D C, *et al.* Biofouling[J], 2016, 32(8): 949-968.
- [8] ALABASTER T G, BEASLEY-SUFFOLK H R, BILNEY J M, *et al.* Dimethylsiloxane-Alkylene Oxide Copolymers: WO2020021016 [P]. 2020-01-29.
- [9] 黄颖芬. 表面技术[J], 2022, 51(4): 356-364.
HUANG Y F. Surface Technology[J], 2022, 51(4): 356-364.
- [10] 苏朝晖,张光宇. 一种可在多种材料基底上构建长效疏水自清洁表面的方法: CN109957327[P]. 2019-07-02.
SU C H, ZHANG G Y. Method for Constructing Long-Acting Hydrophobic Self-Cleaning Surface on Multiple Material Substrates: CN109957327[P]. 2019-07-02.
- [11] AKIBA T, ARAKI T, SAKAMOTO T, *et al.* Manufacturing Method of Mixture Containing Alkenyl Group-Containing Organopolysiloxane for Addition-Curable Organopolysiloxane Gel Composition and Cured Product: JP2019163413[P]. 2019-09-26.
- [12] 张庆思,孙海峰,张萌,等. 一种单端双羟烷基聚二甲基硅氧烷的制备方法: CN101274984[P]. 2008-10-01.
ZHANG Q S, SUN H F, ZHANG M, *et al.* Method for Preparing Mono(Dihydroxyalkyl)-Terminated Polydimethylsiloxane: CN101274984 [P]. 2008-10-01.
- [13] YOKOI T, SHARYO K. Polyurethane Resin Composition with Excellent Blocking Resistance, Elastic Recovery, and Residual Strain: WO2020054348[P]. 2020-02-19.
- [14] 郭元娟,张萌,陈子雷,等. 单端含双羟乙基的聚硅氧烷的合成方法: CN101580589B[P]. 2011-01-26.
WU Y J, ZHANG M, CHEN Z L, *et al.* Preparation of Polysiloxane with Dihydroxyethyl at One End: CN101580589B[P]. 2011-01-26.
- [15] 杜小鹏,沈江南,裘俊红. 有机硅材料[J], 2008, 22(1): 32-33.
DU X P, SHEN J N, QIU J H. Silicone Material[J], 2008, 22(1): 32-33.
- [16] LIU W, MA S, WANG Z, *et al.* Macromolecular Research[J], 2010, 18(9): 853-861.
- [17] ICHINOHE S. Silicone Having a (Meth) Acrylamidopropyl Group at One Terminal: JP2017052738[P]. 2017-03-16.
- [18] 宫玉琢,王深喜,肖海林,等. 一种用于棉针织物平幅连续轧蒸工艺的精炼剂及其制备方法: CN110485147A[P]. 2019-11-22.
GONG Y Z, WANG S X, XIAO H L, *et al.* Scouring Agent for Continuous Rolling and Steaming Process of Cotton Knitted Fabrics and Preparation Method Thereof: CN110485147A[P]. 2019-11-22.
- [19] HASEGAWA S, TANAKA Y. Resin Modifier Imparting Excellent Scratch Resistance to Thermoplastic Resins and Sustaining Their Effects without Sacrificing Mechanical Strength: JP2019163449[P]. 2019-09-26.
- [20] KAWABATA H. Method for Producing a (Meth) Acrylic Silicone Compound Having a Polyether Having 3 or More Repeating Units with High Purity: JP2020128356[P]. 2020-08-27.
- [21] KUO C M, LILES D T. Preparation of Organopolysiloxane-Modified Vinyl Graft Copolymers for Adhesives: JP2000186122 [P]. 2000-07-04.
- [22] 孙芳,潘河. 一种含硅大分子阳离子光引发剂及其制备: CN106146852[P]. 2016-11-23.
SUN F, PAN H. Silicon-Containing Macromolecular Cationic Photoinitiator and Preparation Method Thereof: CN106146852 [P]. 2016-11-23.
- [23] 郝建强. 单封端反应性有机硅: CN110156995A[P]. 2019-08-23.
HAO J Q. Single-End Capped Reactive Silicone for Release Agent: CN110156995A[P]. 2019-08-23.
- [24] KAMEI M, HIROKAMI M, ANDO Y. Preparation of Urea Group-Containing Organopolysiloxanes, and Cosmetics Containing Them: JP2019073472[P]. 2019-05-16.
- [25] KIMURA S. Addition Hardening Silicone Composition with Good Light Transmittance, Cured Product and Optical Semiconductor Element: JP2020132789[P]. 2020-08-31.
- [26] JAUNKY W, BESSEL M, CHENG J. Copolymers Containing Polyether-Polysiloxane Macromonomer Units, Process of Their Preparation and Their Use in Coating Compositions and Polymeric Moulding Compounds: WO2017036612[P]. 2017-03-09.
- [27] 周盛文,张安强,刘杨,等. 一种含季铵盐基团的聚硅氧烷嵌段共聚物及制备与应用: CN105885054B[P]. 2018-09-14.
ZHOU S W, ZHANG A Q, LIU Y, *et al.* Polysiloxane Block Copolymer Containing Quaternary Ammonium Salt Group and Its Preparation Method and Application in Preventing and Treating Fungal Diseases of

- Plants; CN105885054B[P]. 2018-09-14.
- [28] 刘军, 黄尚东, 陈祖芬. 一种聚氨酯丙烯酸改性有机硅无氟防水剂的合成方法; CN110452361A[P]. 2019-11-15.
- LIU J, HUANG S D, CHEN Z F. Preparation Method of Polyurethane Acrylate-Modified Silicone Fluorine-Free Waterproofing Agent for Textile; CN110452361A[P]. 2019-11-15.
- [29] 张玉花. 一种高分子季铵盐纳米胶束抗菌剂及其制备方法; CN111607025A[P]. 2020-06-15.
- ZHANG Y H. Macromolecular Quaternary Ammonium Salt Nano-Micelle Antibacterial Agent and Preparation Method Thereof; CN111607025A[P]. 2020-06-15.
- [30] MROZEK R A, LENHART J L, LAMBETH R H, *et al.* Branched Additives for Polymer Toughening; US20130303712[P]. 2013-11-14.
- [31] YANG S, PAN A Z, HE L. Materials Chemistry and Physics[J], 2015, 153: 396-404.
- [32] 刘伟, 张奇, 孙芳. 北京化工大学学报[J], 2020, 47(3): 20-29.
- LIU W, ZHANG Q, SUN F. Journal of Beijing University of Chemical Technology[J], 2020, 47(3): 20-29.
- [33] 陈楚宏, 孙东明, 李荣银, 等. 一种聚氨酯改性用单端双羟基硅油及其制备方法; CN111718488A[P]. 2020-08-06.
- CHEN C H, SUN D M, LI R Y, *et al.* Single-End Dihydroxy Hydrocarbon-Based Silicone Oil for Polyurethane Modification and Preparation Method Thereof; CN111718488A[P]. 2020-08-06.
- [34] CHEN R S, CHANG C J, CHANG Y H. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2010, 43(16): 3482-3490.
- [35] 孙东明, 燕刚强, 罗文景, 等. 一种有机硅改性丙烯酸乳液及其制备方法; CN108359046[P]. 2018-08-03.
- SUN D M, YAN G Q, LUO W J, *et al.* Preparation Method of Organosilicon-Modified Acrylic Emulsion by Emulsion Polymerization; CN108359046[P]. 2018-08-03.
- [36] OKAMURA K. Polysiloxane Monomer and Method for Producing Same; JP2019210363[P]. 2019-12-12.

(编辑 费蒙飞)