



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02100229.0

[43] 公开日 2003 年 7 月 30 日

[11] 公开号 CN 1432589A

[22] 申请日 2002.1.10 [21] 申请号 02100229.0
[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院
[72] 发明人 韩江华 杨海鹰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐舒 庞立志

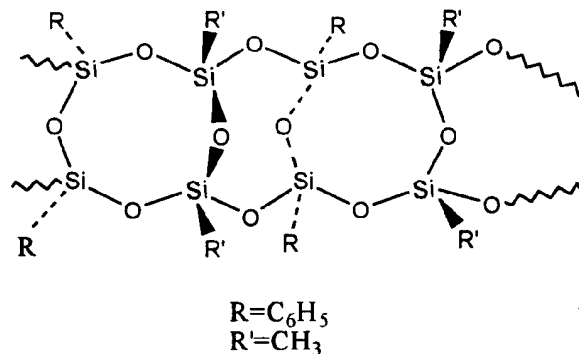
权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 一种苯基和甲基聚倍半硅氧烷预聚体的制备

[57] 摘要

一种苯基和甲基聚倍半硅氧烷预聚体的制备方法，该方法是在 0-10℃ 下将前体苯基三氯硅烷和甲基三乙氧基硅烷加入溶剂，然后加入与前体的摩尔比为 6-12:1 的水，以苯基三氯硅烷水解得到的盐酸催化甲基三乙氧基硅烷的水解，然后，再经 60-130℃ 回流聚合 5-7 小时、室温水洗到中性、干燥剂干燥，减压蒸除溶剂，得到透明粘稠状液体，其中所说的前体中，苯基三氯硅烷和甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为 0.3-1:1。该方法所制备的苯基和甲基聚倍半硅氧烷预聚体与金属类材料的粘接性能较好，具有耐高温性能，与固定液的相容性好。

1、一种聚倍半硅氧烷的制备方法，所说的聚倍半硅氧烷具有如下结构式，式中 $R = C_6H_5$ 、 $R' = CH_3$ ，其特征在于在 $0-10^\circ C$ 下将前体苯基三氯硅烷和甲基三乙氧基硅烷加入溶剂，然后加入与前体的摩尔比为 $6-12:1$ 的水，以苯基三氯硅烷水解得到的盐酸催化甲基三乙氧基硅烷的水解，再经 $60-130^\circ C$ 回流聚合 $5-7$ 小时、室温水洗到中性、干燥剂干燥后，减压蒸除溶剂，得到透明粘稠状液体，其中所说的前体中，苯基三氯硅烷和甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为 $0.3-1:1$ ，所说的溶剂为苯或甲苯。



2、按照权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于还可以加入与苯基三氯硅烷水解得到的盐酸的摩尔比为 $1:2-8$ 的有机胺。

3、按照权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所说的有机胺选自三乙胺、二乙胺、三丁胺或吡啶中的一种或它们中两种或两种以上的混合物。

4、按照权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于所说的有机胺为三乙胺。

5、按照权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所说的溶剂为甲苯。

6、按照权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所说的干燥剂为无水硫酸钠。

一种苯基和甲基聚倍半硅氧烷预聚体的制备

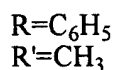
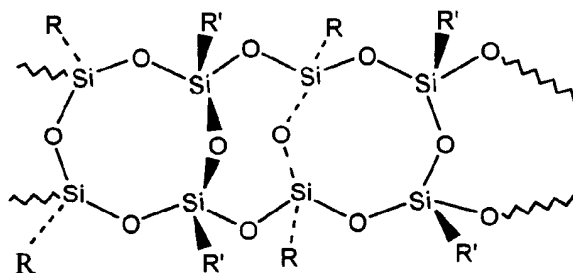
技术领域

本发明是关于聚倍半硅氧烷预聚体的制备方法，更进一步说是关于一种苯基和甲基聚倍半硅氧烷预聚体的制备方法。

背景技术

聚倍半硅氧烷类化合物实际上是指结构式中氧硅比为 1.5 的有机聚硅氧烷，由重复单元 ($R-SiO_{1.5}$) 构成。其中的 R 可以是甲基、乙基、苯基或者其它的有机基团。这类物质以硅氧键为主，取代基直接与硅原子结合，其结构为梯形，末端基团为羟基。该类聚合物既可以与金属材料牢固结合，又具有极高的热分解温度。在空气中 500℃ 时的热失重小于 1%，因此，适于作为金属色谱柱管内层的膜材料。

苯基和甲基取代的聚倍半硅氧烷具有如下结构式，式中 $R = C_6H_5$ 、 $R' = CH_3$ 。



JP125187 报道了一种苯基和甲基聚倍半硅氧烷共聚体的制备方法。其方法是将 9:1 摩尔比的甲基三乙氧基硅烷与苯基三乙氧基硅烷混合，在盐酸的催化作用下于 30℃ 反应 30 分钟，70℃ 反应 2 小时，水解产物在 80℃ 的甲基异丁基酮中与三乙胺反应 3 小时，然后再用盐酸中和得到。该方法可以避免苯基和甲基聚倍半硅氧烷在制备过程中的凝胶化，改善聚倍半硅氧烷的脆性。

技术方案

迄今为止，未见以用于色谱金属柱管脱活材料为目的的苯基和甲基聚倍半硅氧烷预聚体的制备方法。

本发明的目的就是提供一种苯基和甲基聚倍半硅氧烷预聚体的制备方法，经该方法制备的预聚体可以用于色谱金属柱管脱活材料。

本发明提供的苯基和甲基聚倍半硅氧烷预聚体的制备方法是在 0-10°C 下将前体苯基三氯硅烷和甲基三乙氧基硅烷加入溶剂，然后加入与前体的摩尔比为 6-12:1 的水，以苯基三氯硅烷水解得到的盐酸催化甲基三乙氧基硅烷的水解，再经 70-130°C 回流聚合 5-7 小时、室温水洗到中性、干燥剂干燥后，减压蒸除溶剂，得到透明粘稠状液体，其中所说的前体中，苯基三氯硅烷和甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为 1: 0.3-1。

在本发明提供的制备方法中，所用的溶剂为苯或甲苯，优选甲苯为溶剂。水解甲基三乙氧基硅烷所用的催化剂盐酸由苯基三氯硅烷的水解产物提供。水解时前体与水的摩尔比为 1: 6-12，前体中苯基三氯硅烷和甲基三乙氧基硅烷的摩尔比可随所涂膜层的性质在 0.3-1: 1 范围内变化。

在本发明提供的方法中，还可以加入有机胺，有机胺的存在可以使反应顺利进行，并且得到分子量较高的预聚体，但是加不加有机胺对预聚体的形成并没有实质的影响。所说的有机胺选自三乙胺、二乙胺、三丁胺或吡啶中的一种或它们中两者或两者以上的混合物，其中优选三乙胺。有机胺的加入量与苯基三氯硅烷水解得到的盐酸的摩尔比应控制为 1: 2-8。

在本发明提供的方法中，水解反应的温度开始时为 0-10°C，待反应体系不再放热后，升温至 70°C-130°C 反应液开始回流聚合，其中优选温度为溶剂和水的共沸点温度。当温度超过 130°C 时，有产生凝胶的危险。反应结束后将反应液冷却至室温，加水洗涤使反应液为中性，将其用干燥剂干燥，所说的干燥剂优选无水硫酸钠，然后减压蒸出溶剂，剩余的粘稠状液体即为所需预聚体。

在本发明提供的方法中，水解反应时水应该在最后于搅拌条件下控制加入加入，以免引起冲料现象。

本发明方法所制备的苯基甲基聚倍半硅氧烷预聚体可以在室温下保存较长时间，在低温可以长期保存，可以溶解在丙酮，苯，乙醚，二氯甲烷，氯仿等低沸点有机溶剂中。

另外，本发明所提供方法制备的预聚体有如下特点：

(1) 与金属类材料的粘接性能较好。例如将其在丙酮中以 10%、15%、20% 配成的稀释液分别在 304 不锈钢片和玻璃板上浇注成膜，室温挥发掉溶剂后在

烘箱中于 80℃加热 1-4 小时后,以 3℃/min 的升温速度程序升温到 200℃停留 1 小时,再程序升温到 300℃停留 1 小时,最后程序升温到 400℃,停留 1 小时,使预聚体聚合成网状结构,在不锈钢片和玻璃板上分别形成了一层有机基团修饰的二氧化硅薄膜。此时将不锈钢片置于显微镜下观察可以发现,所涂的薄膜光滑光亮,将该不锈钢片折成小于 90 度角的弯曲形状,薄膜不掉下。

(2) 红外光谱的测试结果显示在 1030cm^{-1} 出现强吸收,表明有梯形结构的高聚物形成;而热分析结果显示在 540℃时其热失重不到 5%,表明它具有耐高温性能。

(3) 本发明方法所制备的预聚体作为金属柱管脱活材料,它与固定液的相容性很好。例如将其在玻璃板上形成的薄膜上点滴 OV-101、SE-52、OV-275、OV-225、OV-7 等不同极性的固定液的二氯甲烷溶液时,发现这些固定液可以均匀地铺展,没有液滴形成。

具体实施方式

下面通过实例来说明本发明,但本发明并不限于此。

实例 1

冰浴冷却下将 0.1mol 甲基三乙氧基硅烷(山东化工厂,工业品) 0.05mol、苯基三氯硅烷(山东化工厂,工业品)与 150 毫升甲苯(分析纯,北京化工厂),3.4 毫升三乙胺(北京化工厂,化学纯)在电磁搅拌下混合。然后 18 毫升的水直至反应不再发热为止。将冰浴撤去,搅拌下回流反应 5 小时,冷至室温后加水 25 毫升进行洗涤,再用 5×50 毫升水洗涤至中性,分出水后加无水硫酸钠(北京化工厂)干燥,过滤后将所得滤液减压蒸馏除去甲苯得无色透明粘稠状液体。

实例 2

冰浴冷却下将 0.1mol 甲基三乙氧基硅烷 0.03mol 苯基三氯硅烷与 150 毫升甲苯,1.7 毫升三乙胺在电磁搅拌下混合。然后 23.4 毫升的水直至反应不再发热为止。将冰浴撤去,搅拌下回流反应 5 小时,冷至室温后加水 25 毫升进行洗涤,再用 5×50 毫升水洗涤至中性,分出水后加无水硫酸钠干燥,过滤后将所

得滤液减压蒸馏除去甲苯得无色透明粘稠状液体。

实例 3

冰浴冷却下将 0.1mol 甲基三乙氧基硅烷 0.1mol 苯基三氯硅烷与 150 毫升甲苯, 2.3 毫升三乙胺在电磁搅拌下混合。然后 32.4 毫升的水直至反应不再发热为止。将冰浴撤去, 搅拌下回流反应 5h, 冷至室温后加水 25 毫升进行洗涤, 再用 5×50 毫升水洗涤至中性, 分出水后加无水硫酸钠干燥, 过滤后将所得滤液减压蒸馏除去甲苯得无色透明粘稠状液体。

实例 4

冰浴冷却下将 0.1mol 甲基三乙氧基硅烷 0.07mol 苯基三氯硅烷与 150 毫升甲苯, 3.4 毫升三乙胺在电磁搅拌下混合。然后 35.8 毫升的水直至反应不再发热为止。将冰浴撤去, 搅拌下回流反应 5 小时, 冷至室温后加水 25 毫升进行洗涤, 再用 5×50 毫升水洗涤至中性, 分出水后加无水硫酸钠干燥, 过滤后将所得滤液减压蒸馏除去甲苯得无色透明粘稠状液体。

实例 5

本实例评价脱活材料在不锈钢板上的成膜性能。

将上面所制备的预聚体在丙酮(分析纯, 北京化工厂)中以 10 重%、15 重%、20 重%配成的稀释液分别在 304 不锈钢片和玻璃板上浇注成膜, 室温挥发掉溶剂后在烘箱中于 80℃加热 4 小时, 以 3℃/min 的升温速度程序升温到 200℃停留一小时, 再程序升温到 300℃停留一小时, 最后程序升温到 400℃, 停留一小时, 使预聚体聚合成网状结构, 在不锈钢片和玻璃板上分别形成了一层有机基团修饰的二氧化硅薄膜。此时将不锈钢片置于显微镜下观察可以发现, 所涂的薄膜光滑光亮, 将涂有薄膜不锈钢片折成小于 90 度角的弯曲形状, 薄膜不脱落, 说明该预聚体经最后聚合后生成的高聚物与金属类材料的粘接性能较好。

红外光谱的测试表明 1030cm^{-1} 出现强吸收, 表明最后的聚合阶段形成了具有梯形结构的高聚物。而热分析结果指示在 540℃时的热失重均不到 5%, 说明该材料具有极高的耐高温性能。

实例 6

本实例测试与固定液的相容性。

在玻璃板制成的薄膜上点滴 OV-101、SE-52、OV-275、OV-225、OV-7 等不同极性的固定液的二氯甲烷(分析纯,北京蓝利精细化学品有限公司)溶液,发现这些固定液在用苯基甲基聚倍半硅氧烷材料形成的膜上可以均匀地铺展,没有液滴形成。说明该材料与这些固定液的相容性很好。