



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89108970.5

[51] Int.Cl<sup>5</sup>  
C08G 77 / 62

[43] 公开日 1990年7月11日

[22] 申请日 89.12.2

[30] 优先权

[32]88.12.3 [33]DE [31]P3840778.7

[71] 申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国凯尔克海姆

[72] 发明人 提罗·瓦斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部  
代理人 张元忠

说明书页数: 9 附图页数:

[54] 发明名称 多取代的低聚硅氮烷及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及新的多取代的低聚硅氮烷及其制备方法。本发明的低聚硅氮烷可继续与氯硅烷反应,生成聚氯硅氮烷,后者又可先变成聚硅氮烷,然后生成含有氮化硅的陶瓷材料。

<21>

## 权 利 要 求 书

---

1. 制备低聚硅氮烷的方法, 其特征在于: 将过量的氨于  $-70^{\circ}$   $\sim +100^{\circ}\text{C}$  与一种原料反应, 该原料至少含有两种组分 (I)  $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{SiCl}_2$  和 (II)  $\text{Cl}_2 \text{R}^3 \text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiR}^3 \text{Cl}_2$  中的一种, 以及至少含有两种组分 (III)  $\text{R}^4 \text{SiCl}_3$  和 (IV)  $\text{Cl}_3 \text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiR}^5 \text{Cl}_2$  中的一种, 式中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$  各自为  $\text{H}$ ,  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  烷基或  $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  链烯基;  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  各自为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  烷基或  $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  链烯基; 在原料中, (I) 或 (II) 或其混合物占的摩尔百分比为  $30 \sim 99\%$ , 其中应避免只含有 (I) 和 (II) 的混合物与氨的反应。

2. 按权利要求 1 所述的方法, 其特征在于:  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$  各自是  $\text{H}$ ,  $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  烷基或  $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$  链烯基;  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$  各自为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  烷基或  $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$  链烷基;

3. 按权利要求 1 所述的方法, 其特征在于:  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$ , 及  $\text{R}^4 = \text{CH}_3$ , 或乙烯基。

多取代的低聚硅氮烷及其制备方法

本发明涉及新的多取代的低聚硅氮烷及其制备方法。本发明的低聚硅氮烷可继续与氯硅氮烷反应变成聚氯硅氮烷，后者又可先变成聚硅氮烷，然后变成含有氮化硅的陶瓷材料。

由其它的低聚物制备聚硅氮烷的方法已有记述（美国专利 4, 482, 669; 4, 720, 532; PCT-WO 88/01260），由聚硅氮烷热解制备含有氮化硅的陶瓷材料也有记述（R. R. Willis 等，陶瓷公报 Vol 62 (1983) 904~915）。

为了制备作为聚合物的中间体的低聚硅氮烷或低分子的硅氮烷，直到现在通常使用氯硅烷作为原料，并将其与氨、伯胺或仲胺反应（美国专利 4, 540, 803; 4, 543, 344; 4, 595, 775; 4, 397828）。

为制备聚硅氮烷，本发明提供了新的原料，即低聚硅氮烷。

本发明的一个内容是制备低聚硅氮烷的方法，其特征在于：使过量的氨与一种原料在  $-70^{\circ} \sim +100^{\circ}\text{C}$  进行反应。这种原料至少含有两种组份 (I)  $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCl}_2$  和 (II)  $\text{Cl}_2\text{R}^3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiR}^3\text{Cl}_2$  中的一种以及至少含有两种组份 (III)  $\text{R}^4\text{SiCl}_3$  和 (IV)  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiR}^5\text{Cl}_2$  中的一种，式中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$  各自为 H， $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  烷基或  $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  链烯基； $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$  各自为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  烷基或  $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  链烯基，原料中 (I) 或 (II) 或其混合物占的摩尔百分数为 30~99%，其中应

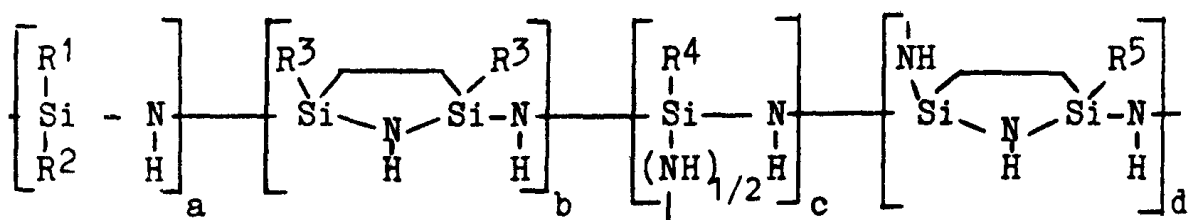
避免只含有 ( I ) 和 ( II ) 的混合物与氨反应。较好是  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  各自为 H,  $C_1 \sim C_3$  烷基或  $C_2 \sim C_3$  链烯基;  $R^3$ 、 $R^5$  各自是  $C_1 \sim C_3$  烷基或  $C_2 \sim C_3$  链烯基。最好是  $R^1 = H$ ,  $R^2 = R^3 = R^5 = CH_3$ , 和  $R^4 = C_2H_5$ , 或乙烯基。

作为原料使用的氯硅烷 ( I )  $R^1 R^2 SiCl_2$  和 ( III )  $R^4 SiCl_3$ , 是可以买到的, 用乙烯桥连的化合物 ( II ) 和 ( IV ) 可由  $R_3HSiCl_2$  与乙炔经氢化硅烷化得到, 或者由乙烯基三氯硅烷与  $R^5 HSiCl_2$  经氢化硅烷化得到 ( 见实验部分 )。

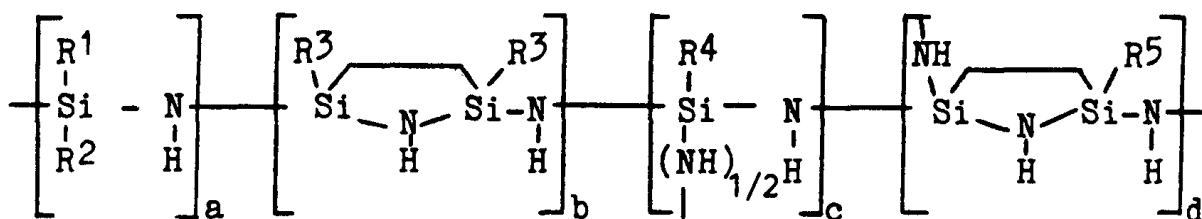
为了与氨反应, 最好将氯硅烷溶在对反应物呈惰性的溶剂中, 通入氨直到饱和, 当全部的  $SiCl$  基被  $NH$  基取代时就达到了饱和。适用于此反应的溶剂有例如饱和脂肪烃或芳香烃, 如正戊烷, 环己烷, 甲苯, 氯化烃类如氯仿或氯苯, 或者醚类如乙醚或四氢呋喃。

必要时该方法也可在减压下进行。也可于压力为  $1 \sim 100$  巴下进行。可定量加入气态氨或液态氨。还可以使此法连续进行。

制成的新低聚硅氮烷具有可用式 ( V ) 表示的分子结构



因此本发明的另一内容是式 ( VI ) 所示的低聚硅氮烷:



式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  各自为 H,  $C_1 \sim C_6$  烷基或  $C_2 \sim C_6$  链烯基;  $R^3$ 、 $R^5$  各自为  $C_1 \sim C_6$  烷基或  $C_2 \sim C_6$  链烯基, 以及应该避免同时  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c = 0$  和  $d = 0$  的情况,  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  是各结构单元的摩尔分数。

$a + b + c + d$  总值始终为 1。较好是  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4 = H$ ,  $C_1 \sim C_6$  烷基或  $C_2 \sim C_6$  链烯基;  $R^3$ 、 $R^5 = C_1 \sim C_6$  烷基或  $C_2 \sim C_6$  链烯基, 最好是  $R^1 = H$ 、 $R^2 = R^3 = R^5 = CH_3$ , 及  $R^4 = CH_3$  或乙烯基。

本发明的式 (VI) 所示的低聚硅氮烷可按如下法变成含有氮化硅的陶瓷材料: 首先, 该低聚硅氮烷与  $Cl_2 R^6 SiCH_2CH_2 SiR^6 Cl_2$ ,  $Cl_3 Si - CH_2CH_2 SiR^7 Cl_2$ ,  $R^8 SiCl_3$ , 或  $R^9 SiHCl_2$  这些氯硅烷中的至少一种氯硅烷在  $30^\circ C \sim 300^\circ C$  下反应, 式中  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  各自为  $C_1 \sim C_6$  烷基或  $C_2 \sim C_6$  链烯基, 较好为  $C_1 \sim C_6$  烷基或  $C_2 \sim C_6$  链烯基, 最好是  $R^6 = R^7 = R^9 = CH_3$ ,  $R^8 = CH_3$  或乙烯基。在此反应中生成多取代的含氯硅氮烷聚合物, 以下也称为聚氯硅氮烷。

为了反应生成聚氯硅氮烷, 各反应物间的摩尔比较好是: 氯硅烷: 低聚硅氮烷的单体单元 ( $n=1$ ) 为约 0.1 : 1 到约 1.5 : 1, 最

好是约 0.1 : 1 到约 0.7 : 1。

为了反应物相互进行反应，最好是把上述的至少一种氯硅烷加到低聚硅氮烷中。因该反应放热，在把反应物加在一起时最好先保持温度在 30 ~ 50 °C，然后加热到 100 ~ 300 °C，最好加热到 120 ~ 250 °C。

反应中生成的副产物 NH<sub>3</sub>，有一部分逸出。反应结束后，通常通过抽真空把残留的易挥发化合物从反应容器中除去。

同样在反应中生成的 NH<sub>4</sub>Cl，在反应过程中大部分从反应混合物中升华出来。有可能残留的 NH<sub>4</sub>Cl 可用惰性有机溶剂如正己烷，甲苯，乙醚等进行萃取分离。

反应时间取决于加热的速度和反应温度。通常反应时间 3 ~ 7 小时就够了。

该反应可以在一种有机溶剂中进行。适宜的溶剂是对反应物呈惰性、沸点足够高的溶剂，例如饱和脂肪烃或芳香烃，如正癸烷，十氢化萘，二甲苯，甲苯，氯化烃类如氯苯，或者醚类如二苯醚，二乙二醇二乙醚。若生成的 NH<sub>4</sub>Cl 不溶解于所用的溶剂，则可以用过滤法将其分离。然后减压蒸去溶剂，得到聚氯硅氮烷。

必要时该方法也可以在减压下进行。也可以在压力范围为 1 ~ 10 大气压下进行。

聚氯硅氮烷可以与氨反应（氨解），生成聚硅氮烷，后者经热解作用还可转变成含有氮化硅的陶瓷材料。

氨解可在液氨中进行，但最好是在有机溶剂中进行。所有对聚氯硅氮烷呈惰性反应的溶剂都是适宜的。最好是产生的副产物 NH<sub>4</sub>Cl 在其中溶解度很小，并且容易分离的溶剂，例如醚类，脂肪烃和芳香

烃类，氯化烃类。氨解时可将反应物以任意的次序加到反应器中。但将聚氯硅氮烷溶液置于反应器中，然后通入氨气或加入液氨较好。若在适宜的有机溶剂中制备聚氯硅氮烷，则氨解反应可就在该溶剂中进行，而不必预先分离  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。进行氨解最好是用过量的  $\text{NH}_3$ ，以便保证反应完全以及最终产物中尽可能无氯。为此目的，通常用两倍于化学计量的氨。

反应温度一般在  $-50^\circ \sim +100^\circ\text{C}$ ，较好是  $-20^\circ \sim +30^\circ\text{C}$ ，最好是在室温下进行（此时需用冰冷却）。但也可以在高于室温下反应，例如在所用的溶剂的沸腾温度，或者在低于室温下反应，例如用液氨时在  $-33^\circ\text{C}$  下反应。

氨解结束后，在这种情况下除去过量的  $\text{NH}_3$ ，滤去产生的氯化铵。为了提高收率，可以用上述的有机溶剂洗涤该沉淀。在减压下蒸去溶剂后，可直接得到聚硅氮烷白色粉末。聚硅氮烷溶于上述的有机溶剂，因此既可用作表面涂层，也可用于制造纤维。

聚硅氮烷在惰性的氮或氩气中，于温度为  $800 \sim 1200^\circ\text{C}$  下热解，生成无定形的密实物质，该物质主要由  $\text{Si}$ 、 $\text{N}$  和  $\text{C}$  组成，也可能含有痕量的  $\text{H}$  和  $\text{O}$ 。热解温度高于  $1200^\circ\text{C}$ ，约在  $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$  时，生成部分无定形的微晶型陶瓷材料，后者含有  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  结晶相。

聚硅氮烷的一个特殊优点，是在热解前可按不同的方法，加工成三维模制品。

成型的一个重要方法是抽拉成纤维。为此，可将聚硅氮烷在甲苯、四氢呋喃或己烷溶剂中的高粘度溶液拉成纤维。用直径为  $80 \sim 150\ \mu\text{m}$  的纺丝喷嘴可方便地拉成纤维，然后通过拉伸使纤维变

细，热解后得到直径为  $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、尤其是直径为  $5 \sim 15 \mu\text{m}$  的强力很高的纤维。经热解制得的纤维，作为机械的增强层，用来增强铝、铝合金和陶瓷部件。

聚硅氮烷的另一个重要的加工可能性，是制备密实的、粘附良好的无定形或微晶型陶瓷涂层涂于金属、特别是钢表面上。涂层是用聚硅氮烷在有机溶剂如甲苯、四氢呋喃、己烷中的溶液进行的，涂层热解变成无定形的或微晶型薄层，热解是在惰性气体中、在  $800 \sim 1200^\circ\text{C}$  或  $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$  的温度范围内进行的，如同上述三维模制体成型过程那样。

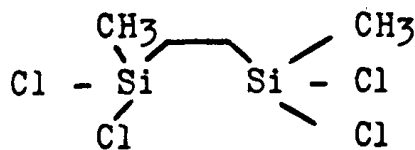
这种陶瓷涂层，由于有优良的粘着作用，硬度高和表面性能好，特别适用于需要在机械或化学上进行表面调质的机器部件。

另外，上述的聚硅氮烷可以不在惰性气体中，而是在氨气中热解，同样有  $70 \sim 90\%$  的陶瓷收率。同时生成实际上不含碳的像玻璃一样透明的无色材料。在氨气中于  $1000^\circ\text{C}$  或更高温度下热解，碳含量在  $0.5\%$  以下（按重量计）。热解产物按热解温度而定由实际上纯净的无定形（热解温度在  $1200^\circ\text{C}$  以下）的氮化硅组成，或由结晶型（热解温度在  $1200^\circ\text{C}$  以上，尤其是在  $1300^\circ\text{C}$  以上）的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  组成。在  $\text{NH}_3$  中进行热解作用，可适用于所有按照上述的成型方法制成模制品，因此适用于由粉末制成物体、纤维、涂层。

聚氯硅氮烷转变成含氮化硅的陶瓷材料，更可取的是不必分离中间生成的聚硅氮烷。在此情况下最好是使聚氯硅氮烷与气态氨反应，并将这里生成的反应混合物在氨气中热解。

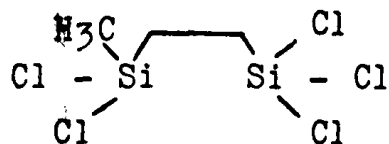
## 实验部分

### 1. 制备结构式如下的 1, 2-双(甲基二氯甲硅烷基)乙烷



借助氯化甲硅烷基化反应，使两分子的甲基二氯硅烷（ $\text{CH}_3$ ） $\text{HSiCl}_2$  加到一分子的乙炔  $\text{H C} \equiv \text{C H}$  上。为此，将气态的乙炔通入到作为溶剂的甲苯中，在该溶液中加入六氯铂酸溶在氯仿中的浓度为 0.05 摩尔的溶液 0.5 ml，加热到  $100^\circ\text{C}$  慢慢滴入甲基二氯硅烷（沸点  $45^\circ\text{C}$ ）。同时不断通入乙炔。反应过程中要注意反应混合物的温度。若低于  $80^\circ\text{C}$ ，就会有太多的没有反应的甲基二氯硅烷，那么就先让其反应完毕再继续滴入，1, 2-双（甲基二氯甲硅烷基）乙烷的收率接近 100%。该溶液无需加工就可用于制备低聚硅氮烷。氯硅烷的含量借助于  $^1\text{H}$  核磁谱容易确定。溶剂部分最好是尽可能的少用。若从一开始就有 1, 2-双（甲基二氯甲硅烷基）乙烷，为了达到必需的反应温度，制备化合物时可完全不用溶剂。

2. 制备结构式如下的 1-甲基二氯甲硅烷基-2-三氯甲硅烷基-乙烷：



乙烯基三氯硅烷 300 ml (381 g, 2.36 mol) 与  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶于  $\text{CHCl}_3$  的浓度为 0.05 摩尔的溶液 0.5 ml 相混合。于  $90^\circ\text{C}$  下将甲基二氯硅烷 242 ml (271.5 g,

2. 36 mol) 慢慢滴入上述混合物中。此时油浴温度没有提高, 反应器内就温升至 120°C。

收率: 650 g (99%), 因产物纯净, 不必精制。

实施例

实例 1

制备式 (V) 所示的低聚硅氮烷 ( $R^1 = H, R^2 = R^3 = R^4 = CH_3,$   
 $a = 0.42, b = 0.38, c = 0.20, d = 0$ )

具有搅拌器、冷却装置和气体导管的 2 升四颈瓶中将  $CH_3SiHCl_2$  50ml (55.7g, 0.48mol),  $Cl_2CH_2Si-CH_2CH_2SiCH_2Cl_2$  50ml (60g, 0.23mol) 和  $CH_3SiCl_2$  50ml (63.6g, 0.43mol) 溶于 1.5 升无水四氢呋喃中并混合均匀。在 0°C 和 10°C 之间的温度下通入氨气直到饱和。反应结束后, 使反应物融化, 将生成的氯化铵经垂熔漏斗过滤分离, 再用 200 ml 四氢呋喃洗涤氯化铵两次, 通过在 40°C 下减压下蒸馏除去滤液中 THF 和其它挥发性成份。剩余的是无溶剂的低聚物。

收率: 74.5 g (83.2%)

<sup>1</sup>H-核磁共振数据

$SiCH_3$   $\delta = 0.0 \sim 0.5$  ppm (宽峰), 强度 11.0

$NH + SiCH_2CH_2Si$   $\delta = 0.5 \sim 1.1$  ppm (宽峰), 强度 6.3

$SiH$   $\delta = 4.5 \sim 5.0$  ppm (宽峰), 强度 1.1

实例 2

制备式 (V) 所示的低聚硅氮烷 ( $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3,$   
 $a = b = c = d = 0.25$ )

方法与实例 1 类似, 但用如下的氯硅烷:

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  33.9g (31.9ml, 0.26mol)

$\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$  67.4g (56.2ml, 0.26mol)

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  39.3g (30.9ml, 0.26mol)

$\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$  72.8g (60.6ml, 0.26mol)

收率: 85g (78%)

$^1\text{H}$ -核磁共振谱数据:

$\text{SiCH}_3$   $\delta = 0.0 \sim 0.5 \text{ppm}$  (宽峰), 强度 14.1

$\text{NH} + \text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$   $\delta = 0.5 \sim 1.3 \text{ppm}$  (宽峰), 强度 10.4

### 实例 3

制备式 (V) 的低聚硅氮烷 ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 =$  乙烯基,  $a = 0.64$ ,  $b = 0.16$ ,  $c = 0.2$ ,  $d = 0$ )

方法与实例 1 类似, 但用如下的氯硅烷:

$\text{CH}_3\text{SiCl}_2$  100.3g (90ml, 0.78mol)

$\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$  48.0g (40ml, 0.19mol)

$\text{CH}_2 = \text{CHSiCl}_2$  38.1g (30ml, 0.24mol)

收率: 92g (81%)

$^1\text{H}$ -核磁共振数据:

$\text{SiCH}_3$   $\delta = 0.0 \sim 0.5 \text{ppm}$  (宽峰), 强度 11.8

$\text{NH} + \text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$   $\delta = 0.5 \sim 1.2 \text{ppm}$  (宽峰), 强度 7.1

$\text{SiCH} = \text{CH}_2$   $\delta = 5.5 \sim 6.5 \text{ppm}$  (宽峰), 强度 2.4

$\text{SiH}$   $\delta = 4.5 \sim 5.0 \text{ppm}$  (宽峰), 强度 2.2