

文章编号:1000-5471(2012)01-0027-04

# 硅酸四(氯乙基)酯的合成及表征<sup>①</sup>

王彦林, 刁建高, 纪孝熹, 张艳丽

苏州科技学院 化学与生物工程学院, 江苏 苏州 215009

**摘要:** 以四氯化硅和环氧乙烷为原料, 合成新型硅卤协同阻燃剂硅酸四(氯乙基)酯. 探讨反应物质的量比、反应温度以及反应时间等对产品收率的影响, 筛选出最适宜的工艺条件为: 四氯化硅与环氧乙烷的物质的量比为 1:4.2, 反应温度为 25~50 °C, 反应时间为 2 h, 产品收率为 98%. 并采用 FTIR、<sup>1</sup>H-NMR、极限氧指数等技术表征了硅酸四(氯乙基)酯的分子结构及相关性能.

**关键词:** 四氯化硅; 环氧乙烷; 阻燃剂

**中图分类号:** TQ314.248

**文献标志码:** A

对含硅阻燃高分子材料的研究始于 20 世纪 80 年代, 主要包括聚硅烷、聚硅氧烷、聚有机硅倍半硅氧烷等<sup>[1]</sup>. 含硅阻燃剂有优异的阻燃性能, 还能改善基材的加工性能、机械性能、耐热性能等. 所以近几年硅系阻燃剂及其阻燃技术得到了较快的发展<sup>[2]</sup>. 在实际应用中将含硅阻燃剂与传统阻燃剂一起使用, 表现出显著的协同阻燃作用和互补性, 且适应性更广泛<sup>[3-4]</sup>. 其作用机理是在燃烧过程中, 两者能相互促进, 形成含硅碳化保护层<sup>[5]</sup>. 与常规炭层相比, 此类炭层结构致密稳定, 具有卓越的隔热抑烟、断绝氧供应, 较强的抗氧化能力, 以及防止熔滴等性能, 从而获得协同增效的阻燃作用<sup>[6]</sup>. 受阻燃剂 TCEP 的合成路线的启发, 本研究以四氯化硅代替三氯氧磷与环氧乙烷反应, 合成了新型硅卤阻燃剂硅酸四(氯乙基)酯. 所用原料四氯化硅是多晶硅产业中生产出来的副产物, 且每生产一吨多晶硅要产出 15~20 t 的四氯化硅副产物, 四氯化硅的转化直接限制了相关产业发展. 该研究将四氯化硅与环氧乙烷加成酯化, 氯和硅元素全部镶嵌于同一分子结构中, 原子利用率为 100%, 彻底解决了四氯化硅的转化利用问题. 所以该研究对我国阻燃剂产业和光伏产业的发展具有迫切的现实意义.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

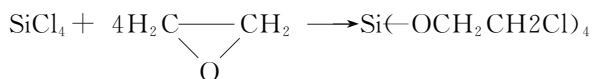
四氯化硅: 工业品, 河南万年硅公司; 环氧乙烷: 工业品, 辽阳石化公司; 半微量磨口制备仪一套; 900-2 极限氧指数测定仪, 南京方山分析仪器厂; TJ270-30 红外分光光度计, 天津市拓普仪器有限公司; INOVA-400MHZ 核磁共振仪, 美国瓦利安公司; 2WAJ 阿贝折射仪, 上海精密仪器仪表公司; 81M/CE-440 元素分析仪, 北京中西远大科技有限公司.

① 收稿日期: 2011-04-18

作者简介: 王彦林(1957-), 男, 河南开封人, 教授, 主要从事精细有机合成与阻燃材料的开发研究.

## 1.2 反应原理

四氯化硅分子中硅原子带有明显的正电荷,有酰氯的结构特征易与环氧乙烷酯化生成硅酸氯乙基酯.反应方程式为:



## 1.3 合成步骤

在装有搅拌器、温度计、高效回流冷凝管和精密搅拌密封的 100 mL 四口瓶中,通入氮气置换掉瓶内的空气,加入 0.10 mol 四氯化硅,在冷凝管上口装一个可极度伸缩膨胀的软密封套,冰水浴冷却,搅拌,常温下开始用微量注射泵缓慢地从液面下注入 0.42 mol 的环氧乙烷,维持 30 °C 反应 2 h 后,加热减压蒸馏出过量的反应物及低沸点物(馏分回收使用),得到硅酸四(氯乙基)酯.其收率为 98%,分解温度为(228 ± 5) °C,闪点(开口杯)为(218 ± 5) °C.密度为 1.212(20 °C),折光率  $n_D^{20} = 1.4614$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度的选择

四氯化硅同环氧乙烷的反应极为活泼,冰水浴中也能反应到底,同时放出大量的热,但温度控制太低不宜操作,且增加合成成本,温度太高,环氧乙烷通入急剧膨胀,压力难以控制,且在较高的温度条件下还会有利于副反应的发生,实验发现温度的高低对收率几乎没有影响.综合考虑最佳温度为 25~50 °C.

### 2.2 反应时间对收率的影响

在硅酸四(氯乙基)酯的合成中,当环氧乙烷通完后,收率随着反应时间的延长稍微升高,但当反应时间达到 2 h 后,收率基本不变,考虑过量的环氧乙烷自聚等副反应会降低产品纯度.故选择 2 h 为最佳反应时间.实验结果见表 1.

表 1 反应时间对收率的影响

反应时间/h	1	1.5	2	2.5	3
收率/%	97.5	97.6	98.0	98.0	98.1

### 2.3 物质的量比对收率的影响

在硅酸四(氯乙基)酯的合成中,当环氧乙烷与四氯化硅的物质的量比等于 4 时,硅酸四(氯乙基)酯的收率低;当环氧乙烷与四氯化硅的物质的量比( $r$ )大于 4 时,收率逐渐增加,到 4.2 后收率几乎不变.且由于环氧乙烷沸点低,环氧乙烷过量会压力升高,不利于安全,且不易回收造成原料浪费.因此综合考虑各种因素,确定  $r=4.2$  为物质的量比.实验结果见表 2.

表 2 反应物的物质的量比对收率的影响

$r$	4.0	4.1	4.2	4.3	4.4
收率/%	95.0	97.6	98.0	98.1	98.2

### 2.4 产品的分析与表征

#### 2.4.1 硅酸四(氯乙基)酯的红外光谱图

由图 1 可知:在 2 952  $\text{cm}^{-1}$  带有氯基的 C—H 的伸缩振动;1 432  $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{CH}_2$ —的弯曲振动;1 260  $\text{cm}^{-1}$  处 C—O 键的伸缩振动;1 108  $\text{cm}^{-1}$  处 Si—O 键的伸缩振动;776  $\text{cm}^{-1}$  处 C—Cl 键的伸缩振动.红外的表征结果表明与产品结构一致.

#### 2.4.2 硅酸四(氯乙基)酯的核磁共振谱图

用氘代氯仿做溶剂,化学位移 4.08 为亚甲基 H 峰,化学位移 3.64 为氯代亚甲基 H 峰.核磁表征结果

表明与产品结果一致(图 2).

### 2.4.3 硅酸四(氯乙基)酯的元素分析

表 3 给出了硅酸四(氯乙基)酯的元素分析结果, 由表 3 可知理论值与实测值极为接近, 表明分子结构与目标产物一致.

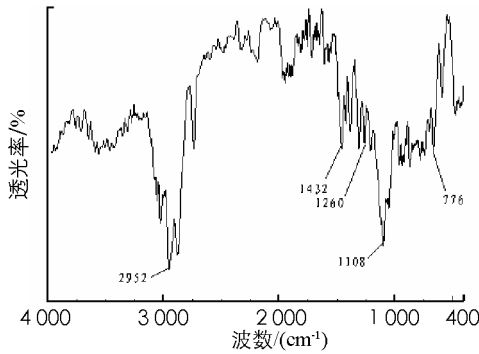


图 1 硅酸四(氯乙基)酯的红外光谱图

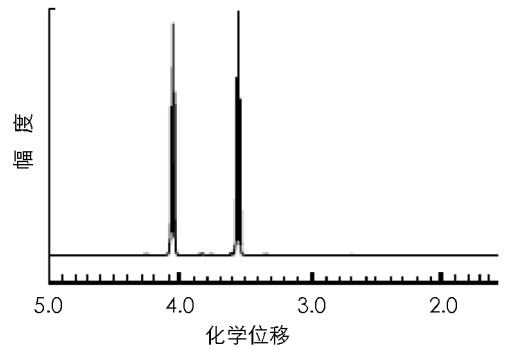


图 2 硅酸四(氯乙基)酯的核磁共振谱图

表 3 元素分析

	C	H
理论值/%	27.75	4.62
实测值/%	27.72	4.64

## 2.5 阻燃性能测试

将上述合成的硅酸四(氯乙基)酯应用于聚氯乙烯中, 参照 GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法—氧指数法》测产物在聚氯乙烯中的阻燃性能. 取硅酸四(氯乙基)酯(KM-3), 增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、协效阻燃剂三氧化二锑( $Sb_2O_3$ )和聚氯乙烯(PVC)以不同比例混合均匀, 用挤出机挤出, 制成直径为 3 mm 的样条, 测定极限氧指数, 实验结果见表 4.

表 4 阻燃性能测试结果

样 条	1	2	3	4	5	6
PVC/g	100	100	100	100	100	100
DOP/g	100	70	60	50	40	30
KM-3/g	0	30	40	50	60	70
$Sb_2O_3$ /g	5	5	5	5	5	5
氧指数/%	22	26	28	28	29	30

一般认为阻燃材料的极限氧指数在 27% 以上即为阻燃材料. 聚氯乙烯含氯量很高, 本身是很好的阻燃材料, 但由于易燃增塑剂的加入导致阻燃性能降低, 由表 3 可知百分之百为增塑剂时氧指数只有 22%, 硅酸四(氯乙基)酯阻燃剂的使用不仅可以提高阻燃性能, 而且可以降低增塑剂在聚氯乙烯中的使用量, 而它的成本只有上述增塑剂的一半. 因此该阻燃剂具有广泛的应用推广前景.

## 3 结 论

- 1) 以四氯化硅、环氧乙烷为原料, 合成硅酸四(氯乙基)酯. 其最佳反应条件: 四氯化硅与环氧乙烷的物质的量比为 1:4.2, 在 25~50 °C 反应 2 h, 其收率为 98%,
- 2) 元素分析、红外光谱图、核磁共振谱图表明合成产物的分子结构与目标产物一致.
- 3) 该新型硅卤协同阻燃剂硅酸四(氯乙基)酯, 热稳定性好, 有较好的增塑性, 用于聚氯乙烯等材料有

良好的阻燃效果, 工艺简单, 有较好的工业化应用前景.

#### 参考文献:

- [1] 吴金坤. 有机硅在无卤阻燃化技术中的应用 [J]. 化工新型材料, 1997, 25(2): 7—11.
- [2] 陈伟红, 王 华. 含硅高分子阻燃材料热解阻燃机理研究进展 [J]. 消防技术与产品信息, 2006(4): 19—22.
- [3] 周安安. 有机硅阻燃剂协同阻燃作用的研究进展 [J]. 有机硅材料, 2005, 19(6): 28—31.
- [4] 王永强. 高聚物成炭的阻燃作用 [J]. 塑料助剂, 2002, 32(2): 11—18.
- [5] 欧育湘, 李 昕. 本质阻燃高聚物 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 1—4.
- [6] 贾修伟, 刘治国. 硅系阻燃剂研究进展 [J]. 化工进展, 2003, 22(8): 818—822.

## Synthesis and Characterization of Tetrachloroethyl Silicate

WANG Yan-ling, DIAO Jian-gao, JI Xiao-xi, ZHANG Yan-li

*College of Chemistry and Bioengineering, Suzhou Science and Technology University, Suzhou Jiangsu 215009, China*

**Abstract:** A new silicon-halogen synergistic flame retardant, tetrachloroethyl silicate, was synthesized by using silicon tetrachloride and ethylene oxide as raw materials. The effects of reaction time, reaction temperature and the amount ratio of reacting substances on product yield were discussed. The optimal conditions selected for the preparation of tetrachloroethyl silicate were  $n(\text{silicon tetrachloride}):n(\text{ethylene oxide})$  1 : 4.2, reaction time 2h and reaction temperature 25—50 °C. A percentage of product yield of tetrachloroethyl silicate of 98% was achieved under such conditions. The molecular structure of tetrachloroethyl silicate and its related performance measurements were determined by means of FTIR (Fourier Transform infrared spectroscopy),  $^1\text{H}$  NMR (Proton Nuclear Magnetic Resonance) and LOI (limiting oxygen index).

**Key words:** silicon tetrachloride; ethylene oxide; flame retardant

责任编辑 潘春燕