

新型阻燃增塑剂硅酸三(氯丙基)苯酯的合成

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,苏州 215009)

摘要 以 SiCl_4 、苯酚和环氧丙烷为原料,合成出新型硅卤协同阻燃增塑剂硅酸三(氯丙基)苯酯,研究了原材料配比、反应温度及反应时间等对硅酸三(氯丙基)苯酯产率的影响。结果表明,当 SiCl_4 与苯酚的物质的量之比为 1 : 1, SiCl_4 与环氧丙烷的物质的量之比为 1 3.2,反应温度为 50℃,反应时间为 4 h 时,硅酸三(氯丙基)苯酯的产率最高,为 98%。

关键词 SiCl_4 苯酚 环氧丙烷 阻燃增塑剂

随着能源的紧缺,光伏产业得到了快速发展。同时,多晶硅作为光伏产业的基础原料,其产量也随之剧增,而每生产 1 t 多晶硅,就要产出 15 ~ 20 t 的 SiCl_4 副产物^[1-2]。如何消除 SiCl_4 的污染或解决 SiCl_4 的转化利用问题,已变成制约光伏产业和多晶硅产业发展的瓶颈问题^[3]。目前 SiCl_4 的转化存在着技术要求高、转化产品市场容量小、投资大等问题^[4-6]。

本研究的目的是利用 SiCl_4 为原料开发出市场容量极大的阻燃增塑剂新品种。以期解决 SiCl_4 的污染问题。考虑到 SiCl_4 中的硅和氯元素都是优良的阻燃元素^[7-8],笔者以 SiCl_4 、苯酚和环氧丙烷为原料合成出硅酸三(氯丙基)苯酯,并发现硅酸三(氯丙基)苯酯对聚氯乙烯等材料具有较好的阻燃增塑效果,且成本比常用阻燃增塑剂要低得多。

1 实验部分

1.1 主要原材料

SiCl_4 : CP, 河南万年硅公司;

苯酚、环氧丙烷: CP, 国药试剂有限公司。

1.2 主要仪器、设备

挤出机: XJ-01 型, 吉林大学科教仪器厂;

氧指数测定仪: 900-2 型, 南京方山分析仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: TJ270-30 型, 天津市拓普仪器有限公司;

核磁共振仪: INOVA-400MHZ 型, 美国瓦利安公司;

阿贝折射仪: 2WJ 型, 上海精密仪器仪表公司。

1.3 反应原理

图 1 示出 SiCl_4 、苯酚和环氧丙烷制备硅酸三(氯丙基)苯酯的反应原理。

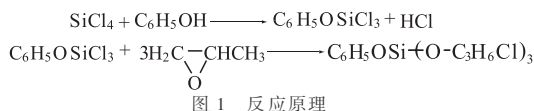


图 1 反应原理

由于环氧丙烷为不对称结构,酯化开环有两种方向,生成两种异构体。因此硅酸三(氯丙基)苯酯的结构式如图 2 所示。

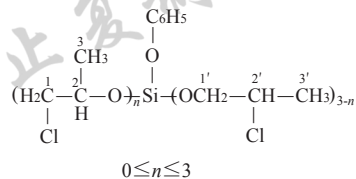


图 2 硅酸三(氯丙基)苯酯的结构式

1.4 合成步骤

在装有搅拌器、温度计、高效回流冷凝管并在冷凝管上口接有 HCl 吸收装置的 100 mL 四口瓶中,通入氮气保护,加入 17 g (0.1 mol) SiCl_4 , 25℃ 时开始滴加 9.5 g (0.1 mol) 苯酚,待 HCl 放完后,在冷凝管上口换装一个可极度伸缩膨胀的软密封套,搅拌,并在液面下滴加 18.6 g (0.32 mol) 环氧丙烷,冰水浴冷却,以滴加速度控制温度,滴完后,在 50℃ 左右反应 4 h。减压蒸馏出过量的反应物及少量的氯丙醇(回收使用),过滤即得液体硅酸三(氯丙基)苯酯,其产率为 98%。

1.5 性能测试与表征

FTIR 分析: 将硅酸三(氯丙基)苯酯液体在溴化钾压片上涂抹成膜,然后采用 FTIR 仪分析。

核磁共振分析: 以氘代氯仿为溶剂。

氧指数按 GB/T 2406-2008 测试;

密度按 GB/T 5162-2006;

分解温度按 GB/T 22052-2008 测试;

闪点(开口杯)按 GB/T 261-2008 测试;

折光率按 GB/T 6488 - 1986 测试。

2 结果与讨论

2.1 温度的选择

SiCl₄同苯酚、环氧丙烷的反应很活泼, 常温即可反应完全。经实验表明, 温度对产率无影响, 环氧丙烷沸点低、易挥发, 在较高的温度条件下易自聚, 反应温度不宜过高; 该反应属放热反应, 控温太低不易操作。所以设定反应温度为 50℃。

2.2 反应时间对产率的影响

SiCl₄与同等物质量比的苯酚反应生成苯氧基三氯化硅, 反应较快, 苯酚滴完后反应就可结束。第二步苯氧基三氯化硅与环氧丙烷的反应也较快, 控制 SiCl₄ 与环氧丙烷的物质的量之比为 1 : 3.2, 考察反应时间对产率的影响, 结果见表 1。由表 1 可知, 50℃反应 4 h 时, 产率达到 98%, 再延长反应时间, 产率基本不变, 故选择 4 h 为最佳反应时间。

表 1 反应时间对产率的影响

反应时间/h	2	3	4	5
产率/%	88.5	97.6	98.0	98.1

2.3 原料配比对产率的影响

表 2 列出环氧丙烷与 SiCl₄ 的配比对产率的影响。由表 2 可知, 当反应温度为 50℃, 反应时间为 4 h 时, 产率随环氧丙烷与 SiCl₄ 的物质的量之比的增大而升高, 但当两者的物质的量之比达到 3.2 之后, 产率几乎不变。且由于环氧丙烷沸点低、不易回收, 当环氧丙烷用量过多时不仅会造成原料浪费, 还会带来不安全因素。因此综合考虑, 选择两者的物质的量之比为 3.2。

表 2 环氧丙烷与 SiCl₄ 的配比对产率的影响

配比	3.1	3.2	3.3	3.4
产率/%	96.2	98.0	98.0	98.1

2.4 硅酸三(氯丙基)苯酯的表征

(1) FTIR 谱图

图 3 为硅酸三(氯丙基)苯酯的 FTIR 谱图。其中, 3056 cm⁻¹处归属于苯环上 C—H 的伸缩振动峰; 2976 cm⁻¹处归属于带有氯基的 C—H 的伸缩振动峰; 1596 cm⁻¹处归属于苯环骨架的伸缩振动峰; 2880 cm⁻¹处归属于 C—H 的伸缩振动峰; 1458 cm⁻¹归属于—CH₂—和 CH₃—的弯曲振动峰; 1244 cm⁻¹处归属于 C—O 键的伸缩振动峰; 1084 cm⁻¹处归属于 Si—O 键的伸缩振动峰; 756 cm⁻¹处归属于 C—Cl 键的伸缩振动峰。红外的表征结果表明与产品结构一致。

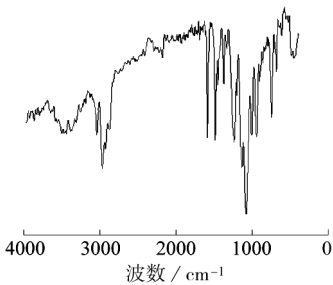


图 3 硅酸三(氯丙基)苯酯的 FTIR 谱图

(2) 核磁共振谱图

图 4 为硅酸三(氯丙基)苯酯的核磁共振谱图。由图 4 可知, 化学位移 1.32 为图 2 中 C₃上的 H 峰; 化学位移 1.51 为 C₃上的 H 峰; 化学位移 3.52 处为 C₁上的 H 峰; 化学位移 3.91 为 C₂上的 H 峰, 化学位移 4.08 处为 C₂上的 H 峰; 化学位移 4.32 处为 C₁上的 H 峰, 由图谱氢面积比计算表明环氧丙烷的 C₁—O 键开环比例是 0.74, C₂—O 键开环比例是 0.26, 说明环氧丙烷的 C₁—O 键比 C₂—O 键易开环。化学位移 6.81 处为苯环上间位 2H 峰, 化学位移 7.25 处为苯环上邻位 2H 峰, 化学位移 6.93 处为苯环上对位 1H 峰。核磁的表征结果表明与产品结构一致。

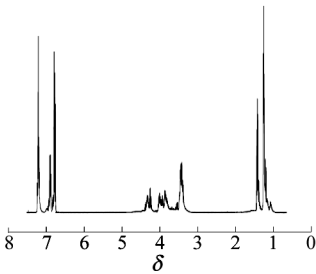


图 4 硅酸三(氯丙基)苯酯的核磁共振谱图

2.5 硅酸三(氯丙基)苯酯的阻燃性能

将硅酸三(氯丙基)苯酯应用于聚氯乙烯中, 与市售常用阻燃剂磷酸三(氯丙基)酯(TCPP)比较。具体实验方法是: TCPP 或硅酸三(氯丙基)苯酯、DOP、Sb₂O₃和聚氯乙烯(PVC)以不同比例混合均匀后, 用挤出机挤出, 制成直径为 3 mm 的样条, 测定氧指数, 其对 PVC 阻燃性能的影响见表 3、表 4。

表 3 硅酸三(氯丙基)苯酯阻燃性能测试结果

项目	序号					
	1	2	3	4	5	6
PVC/g	100	100	100	100	100	100
DOP/g	100	70	60	50	40	30
硅酸三(氯丙基)苯酯/g	0	30	40	50	60	70
Sb ₂ O ₃ /g	5	5	5	5	5	5
氧指数/%	22	24	25	26	27	27

表 4 TCPP 阻燃性能测试结果

项目	序号					
	1	2	3	4	5	6
PVC/g	100	100	100	100	100	100
DOP/g	100	70	60	50	40	30
TCPP/g	0	30	40	50	60	70
Sb ₂ O ₃ /g	5	5	5	5	5	5
氧指数/%	22	24	24	25	26	27

由表 3、表 4 可知,硅酸三(氯丙基)苯酯与市售常用阻燃剂 TCPP 对 PVC 的阻燃效果相当。由于硅酸三(氯丙基)苯酯采用的原料 SiCl₄基本没有成本,从而使得硅酸三(氯丙基)苯酯的制造成本比 TCPP 低得多。实验还发现硅酸三(氯丙基)苯酯具有较好的增塑性可代替部分 DOP(DOP 的价格高于 TCPP),因而从综合性价比分析,硅酸三(氯丙基)苯酯阻燃增塑剂具有较好的应用前景。

3 结论

(1) 以 SiCl₄、苯酚和环氧丙烷为原料,合成出硅酸三(氯丙基)苯酯。其最佳反应条件为: SiCl₄与苯酚的物质的量之比为 1:1, SiCl₄与环氧丙烷的物质的量之比为 1:3.2, 50℃反应 4h。此时其产率达到 98%。其分解温度为(258±5)℃, 闪点(开口杯)为

(227±5)℃, 相对密度为 1.185(25℃), 折光率为 $n_{D25}=1.4933$ 。

(2) FTIR、核磁共振谱图表明,合成产物的分子结构与硅酸三(氯丙基)苯酯的分子结构一致。

(3) 硅酸三(氯丙基)苯酯对 PVC 具有良好的阻燃增塑效果,有较好的应用前景。

参考文献

[1] 吴海贤,吴涛,邓科.警惕繁荣之下的暗流——多晶硅产业发展的危机、机遇和环境治理[J].环境保护,2010(3):71-73.

[2] 王跃林.多晶硅副产物四氯化硅的综合利用技术[J].精细与专用化学品,2009,17(2):22-24.

[3] 周鸿军,陈鸣波.锌还原四氯化硅的产业化应用研究进展[J].新材料产业,2009(8):15-17.

[4] 陈其国,陈涵斌,满慈聆.四氯化硅氢化研究进展[J].氯碱工业,2010,46(6):27-30.

[5] 若松智,相本忠,佐守广志,等.三氯硅烷的生产方法:中国,1157259[P].1997-12-24.

[6] 曹月丛,聂少林,张颖琴.三氯氢硅生产现存问题及发展前景[J].氯碱工业,2010,46(4):24-26.

[7] 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.

[8] 王永强.阻燃材料及应用技术[M].北京:化学工业出版社,2003:81-87.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRICHLOROPROPYL PHENYL SILICATE

Wang Yanlin, Diao Jiangao, Ji Xiaoxi, Zhang Yanli

(College of Chemistry and Bioengineering, Suzhou Science and Technology University, Suzhou 215009, China)

ABSTRACT A new silicon-halogen synergistic flame retardant plasticizer trichloropropyl phenyl silicate was synthesized by using silicon tetrachloride, phenol and propylene oxide. The effect of reaction time, temperature and amount ratio of substance on product yield was discussed. Results showed that when $n(\text{silicon tetrachloride})/n(\text{phenol})$ was 1:1, $n(\text{silicon tetrachloride})/n(\text{propylene oxide})$ was 1:3.2, reaction time was 4 h at 50℃, the percentage of product yield was the highest, reached 98%.

KEYWORDS silicon tetrachloride, phenol, propylene oxide, flame retardant plasticizer

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031