

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.024

阻燃剂乙二氧撑双硅酸二氯异丙酯的合成及应用研究

董信,王彦林,李果

(苏州科技学院化学生物与材料工程学院,江苏苏州 215009)

摘要:以乙二醇、四氯化硅与1,3-二氯-2-丙醇为原料,采用3步法合成了阻燃剂乙二氧撑双硅酸二氯异丙酯(EDSD),即四氯化硅先与1,3-二氯-2-丙醇在45℃下反应2 h,再加入乙二醇于70℃下反应5 h,最后滴加1,3-二氯-2-丙醇于80℃下反应7 h。确定了四氯化硅、第1步中添加的1,3-二氯-2-丙醇、乙二醇和第3步中添加的1,3-二氯-2-丙醇的物质的量比为2:2:1:4.4;产物产率为95.8%。傅立叶变换红外光谱和核磁共振氢谱表明合成产物的结构与目标产物一致;热重及差热分析表明EDSD的分解温度为310℃,具有较好的热稳定性。将EDSD应用于聚氯乙烯和聚氨酯软质泡沫中,发现在较低的含量下即可使两者的极限氧指数达到27%,表明合成的EDSD阻燃效能高,适合用作聚氯乙烯或聚氨酯等材料的阻燃剂。

关键词:乙二醇;四氯化硅;1,3-二氯-2-丙醇;硅酸酯;阻燃剂

中图分类号: TQ314.248 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0104-05

Synthesis and Application of Flame Retardant Ethylenedioxy Double Silicate Dichloride Isopropyl Ester

Dong Xin, Wang Yanlin, Li Guo

(School of Chemistry Biology and Material Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Flame retardant ethylenedioxy double silicate dichloride isopropyl ester (EDSD) was synthesized in three-step by using glycol, silicon tetrachloride and 1,3-dichloroisopropyl alcohol as raw materials, and the three-step synthesis process included that silicon tetrachloride was first reacted with 1,3-dichloroisopropyl alcohol for 2 h at 45℃, and then glycol was added at 70℃ for reacting for 5 h, finally 1,3-dichloroisopropyl alcohol was added at 80℃ for reacting for 7 h. The molar ratio of silicon tetrachloride, 1,3-dichloroisopropyl alcohol added in step 1, glycol and 1,3-dichloroisopropyl alcohol added in step 3 was identified as 2:2:1:4.4. The yield of the synthesis product was 95.8%. The analysis results of FTIR, ¹H-NMR show that the synthesis product is consistent with the desired product structure. The analysis results of TG and DTA show that the decomposition temperature of EDSD is 310℃ and it has better thermal stability. The EDSD was used in polyvinyl chloride and polyurethane soft foam and it is find that EDSD with low content can make the LOI of the two plastics reach 27%, which indicates the flame retardant efficiency of EDSD is high and it can be used as flame retardant of polyvinyl chloride or polyurethane materials.

Keywords: glycol; silicon tetrachloride; 1,3-dichloroisopropyl alcohol; silicate ester; flame retardant

目前有机合成高分子材料应用非常广泛,但其大多具有易燃性,据统计,多年来发生的火灾大多直接或间接与易燃高分子材料有关,因此促进了阻燃剂或阻燃材料在高分子材料中的应用研究^[1]。卤系阻燃剂是应用较早而成熟的阻燃剂,但卤系阻燃剂在材料燃烧时会释放有害气体,随着人们环保意识的增强,卤系阻燃剂的发展受到了限制,不过在一些使用卤系阻燃剂的领域,近期还很难找到合适的替代品^[2-4]。而开发高效卤系阻燃剂,提高卤系阻燃剂的效能,通过减少阻燃剂在材料中的加入量以降低燃烧时产生的毒性,已成为研究的重要方向之一^[5-7]。通过阻燃剂的复配可以提高卤系阻燃剂的效能,而在卤系阻燃剂合成过程中,向同一分子中嵌入

多种阻燃元素进行协同阻燃是制备高效阻燃剂更有效的途径,因而对多元素协同卤系阻燃剂的开发研究已成为卤系阻燃领域研究的热门课题^[8-10]。

笔者合成的阻燃剂乙二氧撑双硅酸二氯异丙酯(EDSD),即二[三(1,3-二氯-2-丙氧基)硅酰氧基]乙烷,其含有硅和氯两种阻燃元素,在材料燃烧时,分子结构中的硅元素可促进成炭,生成致密的炭硅层,减少烟密度,氯元素在发挥自身阻燃功能的同时还可与助阻燃剂三氧化二锑(Sb₂O₃)进行协同阻燃,阻燃效果成倍增加,综合协同阻燃作用非常显著

联系人:王彦林,教授,主要从事精细有机合成与阻燃材料的开发研究

收稿日期:2014-05-12

^[11-13]。该阻燃剂合成原料利用了多晶硅的副产物四氯化硅,为解决四氯化硅的污染问题开辟了一条有效途径,本合成工艺对环境友好,其产品阻燃效能高,具有十分广阔的应用开发前景^[14]。

1 实验部分

1.1 主要原料

四氯化硅:工业品,开化博丰硅材料有限公司;

1,3-二氯-2-丙醇:化学纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

乙二醇、二氧六环、四氯乙烷、二乙二醇二甲醚、石油醚、吡啶、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、三乙胺、三聚氰胺、过氧化甲乙酮、环烷酸钴与乙二胺(EDA):化学纯,国药试剂有限公司;

聚氯乙烯(PVC):工业级,无锡市恒丰业塑胶制造厂;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP):工业品,昆山亚龙贸易有限公司;

Sb₂O₃:工业品,苏州飞斯达化工有限公司;

一氟二氯乙烷(HCFC-141b):化学纯,衢州江天氟化学有限公司;

锡胺复合催化剂、硅酮表面活性剂:南京康盛石化有限公司;

甲苯二异氰酸酯(TDI):化学纯,上海刘氏医药科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

挤出机:XJ-01型,吉林大学科教仪器厂;

极限氧指数(LOI)测定仪:HC900-2型,南京方山分析仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-8400型,日本岛津公司;

核磁共振(NMR)仪:AVANCE III-400 MHz,瑞士Bruker公司;

微型差热天平:HCT-2型,北京恒久科学仪器厂。

1.3 合成工艺步骤

在装有搅拌器、温度计和高效回流冷凝管且在冷凝管上口装有干燥管的250 mL四口烧瓶中,用氮气置换掉瓶内的空气,加入0.7 mol二氧六环和0.1 mol四氯化硅;在搅拌下,用冷水浴冷却,使反应体系温度降低到25℃以下,滴加0.1 mol 1,3-二氯-2-丙醇,控制反应温度不高于35℃,滴完后升温至45℃,保温反应2 h;待HCl气体释放完后,将0.05 mol乙二醇滴入到四口烧瓶中,控制反应温度

不高于55℃,滴完后升温至70℃,反应5 h;待HCl气体释放完后,滴加0.22 mol 1,3-二氯-2-丙醇,控制反应温度不高于75℃,滴完后升温至80℃,保温反应7 h;待HCl气体释放完后,再加入0.01 mol三聚氰胺,保温搅拌1 h,将溶液pH值达到5~6作为反应终点。将反应体系冷却至30℃,抽滤,滤液减压蒸馏除去二氧六环(回收使用)及少量低沸点物,而后降温到60℃,再加入石油醚搅拌洗涤,转移至分液漏斗中静置分层,分出下层料液,减压蒸馏除去少量的石油醚,得产物EDSD,产率为95.8%。

1.4 阻燃剂在聚合物中的应用

在PVC中的应用:将EDSD与PVC, DOP及Sb₂O₃按照一定的比例混合,设定挤出机温度为175℃,用挤出机制成直径为3 mm的试样;

在聚氨酯软质泡沫(FPUF)中的应用:在20℃下,将EDSD、聚醚多元醇、HCFC-141b、水、锡胺复合催化剂、硅酮表面活性剂、TDI按照一定的比例混合,搅拌3 min,边搅拌边加入定量的TDI,加完后,再搅拌15 s,迅速倒入自制的模具中,待泡沫稳定后放入65~70℃的恒温箱中熟化2.5 h,然后室温熟化24 h,除表皮,制成宽1.2 mm、厚0.6 mm的试样。

1.5 性能测试与表征

采用FTIR和NMR氢谱(¹H-NMR)分析产物的结构,其中在FTIR表征方法中采用溴化钾压片法;

LOI按GB/T 2406-2008测试。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺路线的确定

研究发现乙二醇和四氯化硅很难溶合反应,呈果冻状不易扩散,一种解决方法是提高反应温度,但由于四氯化硅沸点为57.7℃,易挥发,故提高反应温度会增加四氯化硅的挥发量。有研究发现四氯化硅与等物质的量的1,3-二氯-2-丙醇反应生成的三氯化硅酸1,3-二氯异丙基酯具有对乙二醇的溶解性好、挥发性低等优点,其第2个氯原子与乙二醇反应的活性也较高,故笔者将反应过程设为3步:第1步,先选择四氯化硅与1,3-二氯-2-丙醇反应;第2步,将上述反应体系与乙二醇反应;第3步,滴加1,3-二氯-2-丙醇进行反应。合成反应过程如图1所示。

2.2 合成反应条件的选择

(1) 溶剂的选择。

经研究,二氧六环、乙二醇二甲醚与四氯乙烷皆

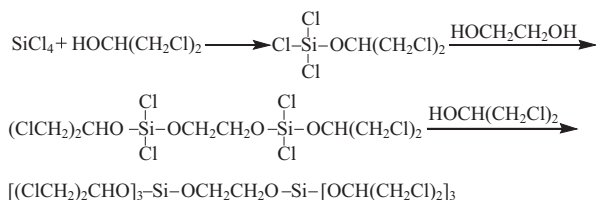


图1 ESDS合成反应过程

可作为该反应的溶剂,但综合考虑二氧六环价格较便宜,沸点适中,黏度较小,与产品易于分离,所以选用二氧六环作为溶剂。

(2) 温度的选择。

由于四氯化硅与1,3-二氯-2-丙醇在室温下就可顺利反应释放出HCl,因而在第1步反应中设定在35℃下滴加1,3-二氯-2-丙醇,在45℃保温促使反应完全。

对于第2步反应,将硅酸单酯与乙二醇在不同的温度下反应,以HCl释放完为终点,考察了第2步的反应温度对反应时间的影响,实验结果如表1所示。

表1 第2步的反应温度对反应时间的影响

项 目	数 值			
反应温度/℃	50	60	70	80
反应时间/h	11	7	5	5

由表1可知,当反应温度低于70℃时反应时间过长,反应温度为80℃时相对于70℃的反应时间没有减少,因此第2步反应温度确定为70℃。

对于第3步反应,在1,3-二氯-2-丙醇与乙二醇的物质的量之比为4.4时,以HCl释放完为终点,考察了第3步的反应温度对反应时间的影响,实验结果如表2所示。

表2 第3步的反应温度对反应时间的影响

项 目	数 值			
反应温度/℃	60	70	80	90
反应时间/h	13	9	7	7

由表2可知,当反应温度低于80℃时反应时间过长,而反应温度高于80℃时反应时间没有明显缩短,且在80℃的反应温度下反应体系黏度较小,有利于HCl的逸出,因此确定第3步反应温度为80℃。

(3) 第2次添加的1,3-二氯-2-丙醇与乙二醇物质的量之比对产率的影响。

根据图1可知,乙二醇与四氯化硅物质的量之比为1:2,第1次添加的1,3-二氯-2-丙醇与四氯化硅的物质的量之比为1:1,这些是固定不变的,因而第2次添加的1,3-二氯-2-丙醇与乙二醇的物质的量之比成为唯一的影响产率的原料配比因素,为

此,研究了第2次添加的1,3-二氯-2-丙醇与乙二醇的物质的量之比对产率的影响,实验结果见表3。

表3 第2次添加的1,3-二氯-2-丙醇与乙二醇的物质的量之比对产率的影响

项 目	数 值				
<i>r</i>	4.0	4.2	4.3	4.4	4.5
产率/%	90.2	92.7	94.5	95.8	94.9

注:*r*表示第2次添加的1,3-二氯-2-丙醇与乙二醇的物质的量之比。

由表3可知,随着第2次添加的1,3-二氯-2-丙醇与乙二醇的物质的量之比增加,产率逐渐提高,但两者物质的量之比到4.4后产率反而有所降低,因此确定第2次添加的1,3-二氯-2-丙醇与乙二醇的物质的量之比为4.4。

(4) 缚酸剂的选择。

实验中采用吡啶、DMAP、三乙胺与三聚氰胺作为缚酸剂,对比研究发现吡啶、DMAP和三乙胺作缚酸剂生成的盐酸盐溶于体系中,不好分离;三聚氰胺作缚酸剂生成的盐酸盐为固体颗粒,直接过滤就可分离。因此选用三聚氰胺作缚酸剂。

2.3 ESDS的分析与表征

(1) FTIR与NMR分析。

图2和图3为ESDS的FTIR和¹H-NMR谱图。

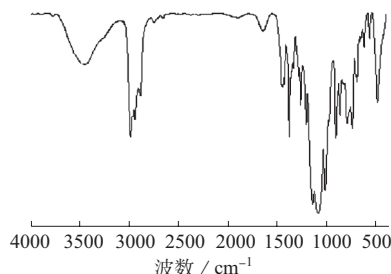


图2 ESDS的FTIR谱图

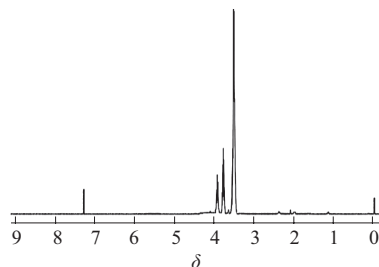
图3 ESDS的¹H-NMR谱图

图2中2961 cm⁻¹处为带有氯基的C—H的伸缩振动峰,1428 cm⁻¹处为其弯曲振动峰;2882 cm⁻¹处为C—H的伸缩振动峰,1458 cm⁻¹处为其弯曲振动峰;1091和784 cm⁻¹处为Si—O—C的伸缩振动及弯曲振动峰;1041,971 cm⁻¹处为C—O的伸缩振动二重峰;723 cm⁻¹处为C—Cl的伸缩振动峰。图3中,化学位移δ=3.47~3.58处为

—OCH(CH₂Cl)₂ 上氯甲基的氢峰; $\delta=3.92\sim3.97$ 处为—SiOCH₂CH₂OSi—中亚甲基的氢峰; $\delta=3.75\sim3.83$ 处为—OCH(CH₂Cl)₂ 上氧相连次甲基上的氢峰; $\delta=7.26$ 处为溶剂氘代氯仿交换的质子峰。综合图 2 和图 3, 可以判断出合成的产物与预期相符。

(2) TG 与 DTA 分析。

图 4 为 EDSD 的 TG 与 DTA 曲线。由图 4 可知, EDSD 在 282℃ 时开始失重, 310℃ 快速分解, 失重率达到 50%, 故可确定其分解温度为 310℃, 这表明产物有较好的热稳定性。

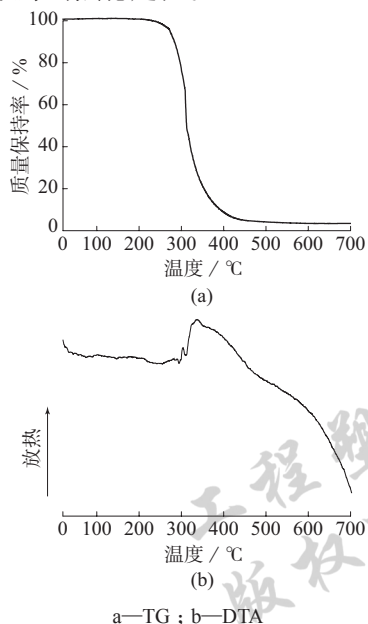


图 4 EDSD 的 TG 与 DTA 曲线

2.4 合成阻燃剂在 PVC 与 FPUF 的应用

将 EDSD 分别应用于 PVC 和 FPUF 中, 对其阻燃性能进行了测试, 表 4 和表 5 列出了 EDSD 阻燃 PVC 和 FPUF 材料的 LOI 达到 27% 时的配方 (一般认为 LOI 达到 27% 时, 材料即具有阻燃性)。

表 4 阻燃 PVC 体系的 LOI 达到 27% 时的配方

组分	用量 / g
PVC	100
DOP	80
Sb ₂ O ₃	5
EDSD	20

表 5 阻燃 FPUF 体系的 LOI 达到 27% 时的配方

组分	用量 / g
聚醚多元醇	54.14
HCFC-141b	3.25
水	1.62
锡胺复合催化剂	0.24
硅酮表面活性剂	0.14
TDI	24.36
EDSD	16.24

由表 4 可以计算出, 当 EDSD 在阻燃 PVC 原

料体系中的质量分数为 9.76% 时, 阻燃 PVC 体系的 LOI 达到 27%; 同理, 由表 5 可以计算出, 当 EDSD 在阻燃 FPUF 原料体系的质量分数为 16.24% 时, 阻燃 FPUF 体系的 LOI 达到 27%。这表明, 只需添加较少的 EDSD, 便能使 PVC 和 FPUF 具有阻燃性, 且在 LOI 测试过程中, 发现 EDSD 阻燃 PVC 和 FPUF 体系在燃烧时具有较好的成炭防滴落性能, 因此合成产物 EDSD 具有很好的应用开发前景。

3 结论

(1) 以四氯化硅、乙二醇和 1,3-二氯-2-丙醇为原料, 采用三步法合成阻燃剂 EDSD, 即先选择四氯化硅与 1,3-二氯-2-丙醇反应, 然后再与乙二醇反应, 最后再与 1,3-二氯-2-丙醇反应。

(2) 获得了 EDSD 最佳合成反应条件: 四氯化硅、在第 1 步中添加的 1,3-二氯-2-丙醇、乙二醇与在第 2 步中添加的 1,3-二氯-2-丙醇的物质的量比为 2:2:1:4.4, 第 1 步在 45℃ 下反应 2 h, 第 2 步在 70℃ 下反应 5 h, 第 3 步在 80℃ 下反应 7 h, 产率为 95.8%。

(3) FTIR 及 ¹H-NMR 分析表明合成产物的分子结构与目标产物一致, TG 与 DTA 分析数据表明产物的分解温度为 310℃, 具有较好的热稳定性。

(4) 当 EDSD 在阻燃 PVC 及 FPUF 原料体系中的质量分数分别为 9.76% 和 16.24% 时, 可使两者的 LOI 达到 27%, 且两种阻燃体系具有较好的成炭防滴落性能, 表明 EDSD 有较好的应用推广价值。

参考文献

- [1] 李青, 方洁, 王晓宁. 阻燃剂的研究现状及发展趋势 [J]. 纺织导报, 2009(11):47-50.
Li Qing, Fang Jie, Wang Xiaoning. Research Status and outlook of flame retardant [J]. China Textile Leader, 2009(11):47-50.
- [2] 欧育湘, 郎柳春. 全球阻燃剂市场分析及预测 [J]. 塑料助剂, 2010(6):1-4.
Ou Yuxiang, Lang Liuchun. Analysis and prediction of global flame retardants market [J]. Plastic Additives, 2010(6):1-4.
- [3] 陈建兵. 阻燃剂的现状和发展趋势 [J]. 资源开发与市场, 2008, 24(6):559-560.
Chen Jianbing. Situation and development trend of flame retardants [J]. Resource Development & Market, 2008, 24(6):559-560.
- [4] 欧育湘. 实用阻燃技术 [J]. 北京: 化学工业出版社, 2002:144-147.
Ou Yuxiang. Practical flame retardant technology [J]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002:144-147.
- [5] 崔隽, 姜洪雷, 吴明艳, 等. 阻燃剂的现状与发展趋势 [J]. 山东轻

- 工业学院学报,2003,17(1):14-17.
- Cui Jun, Jiang Honglei, Wu Mingyan, et al. The status quo & development trend of flame retardants[J]. Journal of Shandong Institute of Light Industry, 2003, 17(1):14-17.
- [6] 张小燕, 卢其勇. 阻燃剂的生产状况及发展前景[J]. 塑料工业, 2011, 39(4):1-5.
- Zhang Xiaoyan, Lu Qiyong. Production status and developing prospects of flame retardants[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(4):1-5.
- [7] 唐若谷, 黄兆阁. 卤系阻燃剂的研究进展[J]. 科技通报, 2012, 28(1):129-132.
- Tang Ruogu, Huang Zhaohe. Perspectives of halogenated flame retardants[J]. Bulletin of Science and Technology, 2012, 28(1):129-132.
- [8] 王彦林, 房晓敏, 刘治国, 等. 卤代双磷酸酯阻燃剂的合成研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(11):12-14.
- Wang yanlin, Fang Xiaoming, Liu Zhiguo, et al. Studies on synthesis halogenated diphosphate flame retardant[J]. China Plastics Industry, 2003, 31(11):12-14.
- [9] Yuan Dandan, Yin Haiqing, Cai Xufu. Effect of a novel flame retardant containing silicon and nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of polycarbonate[J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 111(2):1 531-1 537.
- [10] 李永华, 曾幸荣, 刘波, 等. 有机硅树脂与溴系阻燃剂协同阻燃 ABS 的研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(1):13-16.
- Li Yonghua, Zeng Xingrong, Liu Bo, et al. Study on synergistic effect of silicone resin and tetrabrom-bisph enol a dis(2, 3-dibromoply)ether on flame retardants ABS[J]. China Plastics Industry, 2004, 32(1):13-16.
- [11] 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.
- Zhou Anan. Progress synergistic effect of flame retardant silicone[J]. Silicone Material, 2005, 19(6):28-31.
- [12] 欧育湘, 赵毅, 孟征. 硅化合物阻燃聚碳酸酯及其阻燃机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(12):6-10.
- Ou Yuxiang, Zhao Yi, Meng Zheng. Polycarbonates flame retarded by silicon-containing compounds and their flame retardant mechanism[J]. Polymer Mat Erlals Science and Engineering, 2008, 24(12):6-10.
- [13] Ding Jiabei, Tao Zhiqiang, Zuo Xiaobiao, et al. Preparation and properties of halogen-free flame retardant epoxy resins with phosphorus-containing siloxanes[J]. Polymer Bulletin, 2009, 62(6):829-841.
- [14] 吴明明, 谈瑛, 侯清麟, 等. 四氯化硅的应用现状研究[J]. 湖南工业大学学报, 2010, 24(6):18-22.
- Wu Mingming, Tan Ying, Hou Qinglin, et al. Application research of silicon tetrachloride[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2010, 24(6):18-22.

吉化低密度聚乙烯装置新项目投资

吉林石化低密度聚乙烯装置增设淤浆催化剂加料器系统项目经过 8 个多月的施工建设,于日前安全顺利建成投用,且装置运行状态良好,实现一次试车成功。按照装置设计负荷计算,该装置预计全年创效达 712 万元。

该项目由东北炼化工程有限公司吉林设计院负责设计,吉化建修公司从 2013 年 9 月份开始负责土建施工,总投资 758 万元。项目主要涉及工艺、电气、仪表、土建 4 个专业,新建钢平台 1 座,新建滚瓶间 1 间,安装动、静设备 15 台、仪表设备 113 台,电气开关柜改造 5 台,电力和仪表电缆共铺设 11 980 m。

(中国化工)

生物塑料市场前景广阔,国内外企业积极布局

尽管生物塑料在塑料行业中所占比例只有不到 1%,但高达 20% 的年增速引发了行业人士的热议。引众多国内外企业积极布局该领域。

6 月 6 日,全球大型的生物聚合物生产商、巴西的 Braskem SA 公司成立了一家新的研发中心,将专注于可再生化学产品,今年的项目投入额达 3 000 万巴西里尔(1 330 万美元)。位于巴西圣保罗州 Campinas 的新实验室将负责开发基于可再生原料的生物技术和化学工艺。该中心有 33 名研究人员,开发生物化学、化学法以及纯化系统,供日后应用于工业规模。

近日,北欧化工公司开发出了一系列含有消费后再生材

料的聚丙烯产品,主要用于汽车内饰、外饰和引擎罩下应用。这些产品为欧洲客户而开发,这 3 个 Daplen 牌号的产品能让汽车业满足提高材料可持续性的需求,同时确保其性能不亚于原生材料。北欧化工的工程应用全球市场经理 Jost Eric Laumeier 说:“我们看到了同时使用再生材料和原生材料的这一明显的趋势。如今,满足对提高材料的可持续性和资源效率的需求已不再是遥远的理想,而已经成为摆在汽车业面前的当务之急。”

北欧化工的工程应用副总裁 Harald Hammer 补充说:“归功于保持合作和密切联系,多年来我们与合作伙伴建立了良好关系,开发出了这些新型 Daplen 产品。这些材料将帮助原始设备制造商和一级供应商更好地加大对再生材料的使用,同时材料性能不会有任何程度的降低。”

国内企业也不甘落后,深圳市意可曼生物技术有限公司总经理钟路华在中国国际生物基技术与发展大会上时说,该公司的可降解农膜在国内和欧洲需求巨大。据悉,该公司山东工厂每年可生产 5 000 t 聚羟基脂肪酸酯(PHA)和 25 000 t 采用其它生物材料制成的复合材料。其农膜产品在上市三年后终于取得了成功。

钟路华重申了该公司对生物基和生物可降解塑料许下的承诺。“我认为用生物材料来生产非生物可降解材料毫无意义。我们应当为这一市场使用可生物降解材料。”

(慧聪塑料网)