

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.022

有机硅单体副产物合成聚醚多元醇阻燃剂研究^{*}

苏国栋,雷宏,吕延文,施正杭,戴鸯鸯

(衢州学院化学与材料工程学院,浙江衢州 324000)

摘要:以合成有机硅单体的副产物——甲基三氯硅烷为原料,在甲基异丁基酮(MIBK)水溶液中水解,加热至 120℃,在 KOH 催化下脱水缩聚反应制备聚倍半硅氧烷,并以聚倍半硅氧烷、甘油和水为起始剂,与环氧丙烷作用合成了聚醚多元醇阻燃剂。采用单因素法考察了反应温度、催化剂用量、起始剂物料质量比等因素对聚醚多元醇阻燃剂合成的影响。结果表明,当反应温度为 110℃,催化剂 KOH 的质量分数为 2%,聚倍半硅氧烷、甘油和水的质量比为 1.5 : 0.25 : 1 时,聚醚多元醇阻燃剂收率高达 88.6%。聚醚多元醇中硅的质量分数为 25% 时,制得的硬泡聚氨酯保温材料的氧指数可达 28%。

关键词:聚醚多元醇;有机硅单体;阻燃剂;合成

中图分类号:TQ264.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2012)05-0091-04

Preparation of Flame Retardant Polyether Glycol Using by By-Product of Organic Silicon Monomer

Su Guodong, Lei Hong, Lü Yanwen, Shi Zhenghang, Dai Yangyang

(College of Chemical and Material Engineering, Quzhou University, Quzhou 324000, China)

Abstract : Polysilsesquioxane was synthesized by by-product of organic silicon monomer——trimethyl chlorosilane which was hydrolyzed in methyl isobutyl ketone (MIBK) solution, and then was heated to 120℃, and arised dehydration polycondensation reaction with methylchlorosilane catalyzed by KOH, the flame retardant polyether glycol was prepared by propylene oxide, using polysilsesquioxanes, glycerin and water as initiators. The effects of reaction temperature, the quantity of catalyzer KOH and the ratio of the reaction materials on the synthesis of polyether glycol were examined by one-factor-at-a-time-technique method. The results showed that the optimization conditions were reaction temperature 110℃, the quantity of catalyzer KOH 2%, the ratio of propylene oxide, polysilses quioxanes and glycerin 1.5 : 0.25 : 1, and the yield of polyether glycol was up to 88.6%. The limited oxygen index value of hard polyurethane foam could reach 28% when the silicon content of polysilses quioxanes was 25%.

Keywords : polyether glycol ; organic silicon monomer ; flame retardant ; synthesis

无卤型阻燃高分子是目前阻燃高分子的发展方向,各种聚倍半硅氧烷杂化高分子构成了这种类型阻燃剂中的一大类^[1-6]。2002 年,美国 Hybrdi Plastics 公司为美国海军研制出一种基于聚倍半硅氧烷纳米材料的无卤阻燃剂,用于聚酯的阻燃,其阻燃性优于含卤阻燃剂,达到了军用标准,在这种阻燃剂制备过程中没有任何挥发性组分,增加了生产安全性,同时它绿色环保,在价格上具有竞争力。Lichethnna 将聚倍半硅氧烷与热塑性树脂共混杂化,发现材料的可燃性大大降低。以 20% 的聚倍半硅氧烷填充聚丙烯(PP),其热释放速率(HRR)比纯 PP 的 HRR 降低了 50%~70%,且燃烧时不产生额外的烟、CO 和有害物质^[7-9]。

甲基三氯硅烷是有机硅单体生产中的副产物之一,其贮存困难且存在安全隐患,而直接排放到大

气中会严重污染环境。随着国内有机硅单体生产规模的不断扩大及人们对可持续发展要求的不断提高,其副产物甲基三氯硅烷的安全有效利用已成为阻碍有机硅单体产业进一步发展的瓶颈^[10]。

笔者将甲基三氯硅烷在质量分数 95% 的甲基异丁基酮(MIBK)水溶液中水解后,加热到 120℃,在 KOH 催化下进行脱水缩聚反应得到聚倍半硅氧烷。然后将聚倍半硅氧烷、甘油和环氧丙烷反应制得阻燃性聚醚多元醇,从而为甲基三氯硅烷的大规模应用探索新的方法。

^{*}衢州市科技计划项目(20101058);大学生科技创新项目(2010R427002)

联系人:吕延文,硕士,教授,从事新药、药物及中间体的合成工艺、绿色化学技术研究

收稿日期:2012-03-19

1 实验部分

1.1 原材料

甲基三氯硅烷:浙江中天氟硅有限公司;

环氧丙烷、MIBK:国药集团化学试剂有限公司;

丙三醇:上海方野化工有限公司普陀分公司;

KOH:浙江三鹰化学试剂有限公司;

2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚:金坛华阳化工助剂厂。

1.2 仪器、设备

电动搅拌器:金坛市金城国胜实验仪器厂;

氧指数测定仪:HC-2型,南京江宁分析仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spotlight 400/400 N型,美国Perkinelmer公司。

1.3 阻燃剂的合成

(1) 甲基聚倍半硅氧烷的合成

参考文献[11-12],确定了如下合成过程:向三口圆底烧瓶中加入50 mL质量分数95%的MIBK水溶液、13.2 mL(0.1 mol)甲基三氯硅烷,在0℃下搅拌水解1 h,加入过量KOH(20 g),升温至120℃,继续搅拌聚合反应4 h,在120℃下过滤除去沉淀,滤液冷却得白色透明胶体,干燥得白色固体聚倍半硅氧烷5.2 g。反应方程式如图1所示。

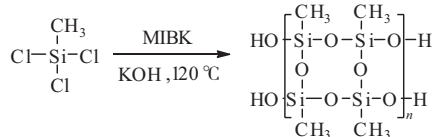


图1 聚倍半硅氧烷的合成方程式

(2) 聚醚多元醇阻燃剂的合成

称取15 g聚倍半硅氧烷和10 g水投入反应釜中,加入预先配置好的质量分数40%的KOH水溶液3.5 g,强烈搅拌均匀后,在氮气保护下,加入18 g环氧丙烷和2.5 g甘油,在110℃下熟化60 min,减压脱除未反应的沸点在100℃以下的成分。然后再加入18 g环氧丙烷,在110℃下继续熟化60 min,减压脱除未反应的环氧丙烷单体。反应完毕,加盐酸中和反应,加入抗氧化剂2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚,机械搅拌均匀,得到淡黄色聚醚多元醇阻燃剂,收率为88.6%。

2 结果与讨论

2.1 反应机理

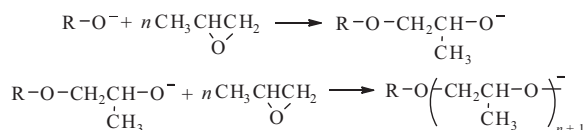
聚醚多元醇是以聚倍半硅氧烷为主起始剂,以

甘油和水为辅助起始剂,在催化剂KOH存在下,含活泼氢的低分子起始剂与环氧丙烷按阴离子开环聚合机理进行的。

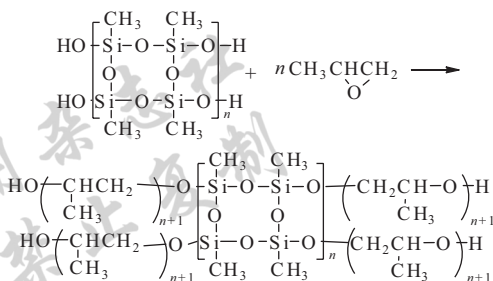
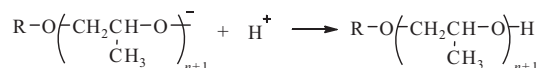
链引发:



链增长:



链终止:



2.2 反应温度对反应的影响

反应温度是聚合反应最重要的因素,温度直接影响着合成聚醚多元醇的质量。聚合温度高,则反应速度快,聚合过程不易控制,使不饱和度增高,在反应过程中聚醚端基形成不饱和键,失去活性,小分子物质增多,链增长终止,影响聚醚多元醇的分子质量。另外,不饱和度的增加亦影响聚醚多元醇的色泽,造成颜色加深。聚合温度低,则反应速度慢,在釜内物料停留时间长,易被高温氧化,会影响聚醚多元醇的质量和色泽,且影响生产周期,生产效率下降。表1列出反应温度对反应的影响。实验证明,聚合温度控制在110℃时,得到的聚醚多元醇色泽好,收率最高为88.6%。

表1 反应温度对反应的影响

聚合温度/℃	聚醚色泽	羟值/mgKOH·g ⁻¹	收率/%
100	淡黄	243	81.5
105	淡黄	251	86.8
110	淡黄	262	88.6
115	黄色	267	85.1
120	红棕色	274	82.4

2.3 催化剂用量对反应的影响

笔者选用KOH为催化剂。KOH的用量影响聚合反应的诱导期及聚合速度,对聚醚多元醇的最终质量和色泽也有影响。KOH用量多,活性中心数量增多,缩短了诱导期,聚合速度加快,不饱和键的

数量增加,影响聚醚多元醇的稳定性,并影响其羟值的大小。KOH用量增加,羟值就增高。KOH用量少,活性中心数量少,聚合速度慢,导致大分子量聚醚多元醇增多,羟值偏低。KOH用量对反应的影响如表2所示。实验表明,采用质量分数2%的KOH,可以中和聚合过程生成的少量盐,使其溶于物料而不影响聚醚多元醇的质量。采用总物料量2%的KOH合成聚醚多元醇,聚合过程平稳,工艺简单,产品色泽好,具有良好的发泡性能。

表2 催化剂用量对反应的影响

KOH 质量分数 / %	聚醚色泽	羟值 / $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	收率 / %
6	淡黄	293	83.7
4	淡黄	276	85.9
2	淡黄	262	88.6
1	黄色	249	86.3
0.5	黄色	234	85.4

2.4 起始剂配比对反应的影响

本实验希望最终制备的硬泡聚氨酯具有较高的尺寸稳定性和力学性能,故要求聚醚多元醇阻燃剂必须具有较好的结构和较高的官能度。由于本聚醚多元醇的主起始剂聚倍半硅氧烷有4个羟基并且具有硅氧双链层结构,所合成的聚醚多元醇制成的硬泡具有较好的高温尺寸稳定性、较高的力学性能及优良的阻燃性能。但以聚倍半硅氧烷为起始剂合成的聚醚多元醇流动性差,粘度高,发泡后的硬泡板材质地较脆,因此以甘油和水作为辅助起始剂。起始剂质量比对反应的影响如表3所示。

表3 起始剂质量比对反应的影响

聚倍半硅氧烷 : 甘油 : 水	羟值 / $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	收率 / %
3 : 0.25 : 1	312	88.5
2 : 0.25 : 1	285	88.3
1.5 : 0.25 : 1	262	88.6

水的用量过多,会使聚醚的羟基数降低,影响泡沫制品的尺寸稳定性和压缩强度,但是可以降低成本。水的用量过少,难以起到降低聚醚黏度的效果。由于生成的醇钾黏度很高,在反应初期易造成放料管路堵塞,因此加入少量甘油作为辅助起始剂,在产品中存在的一定比例二元醇醚,可起到降低产品的黏度、增加泡沫制品韧性的作用。所以控制聚倍半硅氧烷及辅助起始剂的用量,是控制聚醚多元醇质量的重要因素。聚倍半硅氧烷、甘油、水的质量比一般选择1.5 : 0.25 : 1。

2.5 所研制聚醚多元醇的应用

将所研制的聚醚多元醇与多异氰酸酯反应,最终形成体型网状结构的有机硅氧烷接枝聚氨酯,其材料配方及性能见表4。由表4可知,制得的硬泡

聚氨酯具有较好的阻燃性,氧指数可达28%以上。

表4 硬泡聚氨酯保温材料配方及性能

项目	配方1	配方2	配方3
自制聚醚多元醇用量 / 份	100	100	100
聚醚多元醇中硅的质量分数 / %	25	20	15
泡沫稳定剂用量 / 份	2	2	2
催化剂用量 / 份	1.8 ~ 2.7	1.8 ~ 2.7	1.8 ~ 2.7
发泡剂用量 / 份	10 ~ 15	10 ~ 15	10 ~ 15
多异氰酸酯指数	1.05	1.05	1.05
氧指数 / %	28	26.5	25

3 结论

利用有机硅产业的副产物制备的聚醚多元醇能够作为聚氨酯的原材料,用其制备的聚氨酯材料具有较好的阻燃性能。制备聚醚多元醇的最佳条件为:①起始剂聚倍半硅氧烷、甘油和水的质量配比为1.5 : 0.25 : 1;②催化剂KOH的质量分数为2%;③最佳反应温度为110℃。

参考文献

- [1] Bourbigot S, Turf T, Bellayer S. Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane [J]. Polym Degrad Stabil, 2009, 94 : 1 230-1 235.
- [2] Chattopadhyay D, Webster C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes [J]. Prog Polym Sci, 2009, 34 : 1 068-1 071.
- [3] Wu K, Kandola B, Kandare E, et al. Flame retardant effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane and triglycidyl isocyanurate on glass fibre-reinforced epoxy composites [J]. Polym Compos, 2011, 32 : 378-389.
- [4] Madhavan K, Gnanasekaran D, Reddy B. Synthesis and characterization of poly (dimethylsiloxane-urethane) nanocomposites : Effect of (in) completely condensed silsesquioxanes on thermal, morphological, and mechanical properties [J]. J Appl Polym Sci, 2009, 114 : 3 659-3 667.
- [5] Fu B X, Hsiao B S, Pagola S. Structural development during deformation of polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) molecules [J]. Polymer, 2001, 42 (26) : 599-601.
- [6] Naoki Y, Shigeyuki Y, Yuji W, et al. Photocrosslinking reaction of vinyl-functional polyphenylsilsesquioxane sensitized with aromatic bisazide compounds [J]. Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, 2001, 39 : 4 196-4 205.
- [7] Chen Y, Kan E. New approach to nanocomposites of polyimides containing polyhedral oligomeric silsesquioxane for dielectric applications [J]. Materials Letters, 2004, 58 (29) : 3 716-3 719.
- [8] Lee Y, Huang J. Polyimide and polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low dielectric applications [J]. Polymer, 2005, 46 : 173-181.
- [9] Shui Y L. Recent developments in the chemistry of halogen-free

- flame retardant polymers [J]. Polym Sci, 2002 (7): 1661-1712.
- [10] 卜志扬, 范宏, 李伯耿, 等. 有机硅单体生产中副产物的转化和利用[J]. 化工学报, 2004, 55 (5): 842-845.
- [11] Lin Y H, Pramoda K P, He C B, et al. Synthesis characterization, and thermal properties of ladderlike polyepoxysiloxanes [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39: 2215-2222.
- [12] Eric D, Maryline R, Serge B. Polyurethane/clay and polyurethane / POSS nanocomposites as flame retarded coating for polyester and cotton fabrics [J]. Fire Mater, 2002 (6): 149-154.

欢迎订阅 2012 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期, 全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期, 全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2010 年底共 38 卷 254 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2010 年底共 19 卷 77 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031 传真: (0531)85947355 85878057

电话: (0531)85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78 (两本)
2002	12	6	72	84 (两本)
2003	12	6.5	78	90 (两本)
2004	12	7	84	96 (两本)
2005	12	7.5	90	102 (两本)
2006	12	8	104	116 (两本)
2007	12	9	108	120 (两本)
2008	12	10	120	132 (两本)
2009	12	12	144	156 (两本)
2010	12	13	156	168 (两本)
2011	12	15	180	192 (两本)
2012	12	15	180	180 (单册)
合计	237		1200 (优惠)	1300 (优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1998~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90 (单册)
合计	89		600 (优惠)	650 (优惠)