

六乙氧基二硅乙烷偶联剂合成工艺研究

朱晓英¹, 金培玉¹, 杨成¹, 陈向前²

(1. 浙江新安化工集团股份有限公司新材料研究所, 杭州 311600;

2. 浙江开化合成材料有限公司, 浙江开化 324300)

摘要: 采用六氯二硅乙烷与乙醇的酯化反应制得六乙氧基二硅乙烷。考察了加料方式、酯化温度、乙醇用量和 N_2 流量等对产物收率的影响。较佳工艺为: 乙醇与六氯二硅乙烷的量之比为 6.05:1、加料采用乙醇滴加方式、程序升温控制、 N_2 流量 1.0 L/min、真空度 0.02 MPa, 此时产物的摩尔收率为 89.2%; 经红外光谱和质谱分析, 证实产物为六乙氧基二硅乙烷。

关键词: 硅烷偶联剂, 六乙氧基二硅乙烷, 酯化反应, 六氯二硅乙烷, 红外光谱, 收率

中图分类号: TQ264.1+2 **文献标识码:** A **doi:** 10.11941/j.issn.1009-4369.2016.03.005

六乙氧基二硅乙烷, 即 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷, 作为一种特殊的新型双硅烷偶联剂, 因其独特的双硅烷结构, 可用于无机材料、金属等的表面处理, 也可用作密封胶等聚合物中重要的交联剂^[1-3]。如双组分脱醇型室温硫化导电硅橡胶的交联剂^[4]; 与氨基硅烷、二(三乙氧基甲基烷基)己烷一起应用于金属表面处理剂, 提高覆膜的耐腐蚀性^[5]; 与正硅酸乙酯为混合硅源前驱物、苯基三甲氧基硅烷作偶联剂、聚乙氧基聚丙氧基三嵌段共聚物为模板剂合成苯基官能化乙烷桥键有序介孔材料^[6]。但国内对六乙氧基二硅乙烷的合成研究较少, 并主要经由六氯二硅乙烷与乙醇酯化反应合成。其中的原料六氯二硅乙烷是乙炔与三氯氢硅进行硅氢加成反应制备乙烯基三氯硅烷时的副产物^[7], 而该副产物占乙烯基三氯硅烷的 10% ~ 20% (摩尔分数)。上述酯化反应合成法可利用乙烯基三氯硅烷生产过程中的副产物, 从而提高经济效益。本实验考察了合成工艺对六氯二硅乙烷与乙醇酯化反应制备了六乙氧基二硅乙烷的影响。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

六氯二硅乙烷: 工业级, 浙江开化合成材料股份有限公司; 乙醇、乙醇钠: 工业级, 上海金锦乐实业有限公司。

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S,

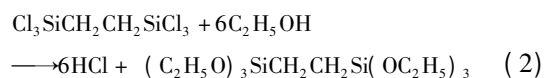
巩义市予华仪器有限公司; 气相色谱仪: Agilent6820, 美国 Agilent 公司; 质谱分析仪: HP-6890GC/5973MS, HP 公司; 红外光谱分析仪: VERTEX 70, Bruker 公司。

1.2 反应机理

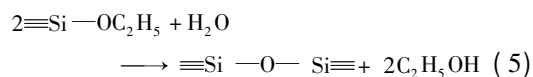
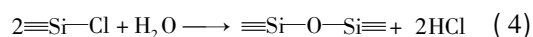
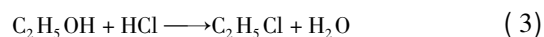
原料六氯二硅乙烷, 来源于乙炔与三氯氢硅合成乙烯基三氯硅烷的副反应 (式 1)。



本实验中六乙氧基二硅乙烷的合成经由六氯二硅乙烷与乙醇的酯化反应完成 (式 2)。



上述酯化反应的副反应如式 3 ~ 5 所示。



2 结果与讨论

2.1 产物结构的表征

2.1.1 产物的红外表征

图 1 是产物的红外光谱图。

收稿日期: 2016-01-27。

作者简介: 朱晓英 (1977—), 女, 工程师, 主要从事有机硅下游产品开发及应用工作。

E-mail: 379487422@qq.com。

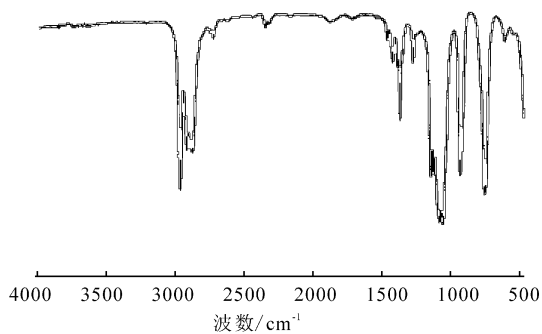


图 1 产物的红外光谱图

由图 1 可知, 2975 cm^{-1} 处的强吸收峰归属于 C—H 不对称伸缩振动, 未超出 3000 cm^{-1} , 且 $1650\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ 无吸收峰, 排除了 C=C 存在的可能性。 2928 、 2888 cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动峰, 1444 cm^{-1} 为甲基伸缩振动峰, 1482 cm^{-1} 为亚甲基伸缩振动峰。 1296 cm^{-1} 处的强尖峰、 1166 cm^{-1} 处的峰和 966.2 cm^{-1} 处强峰, 归属于 Si—CH₂ 的变角振动; 1107 、 1081 cm^{-1} 处双肩峰, 证实 Si—O—C 键存在, 因 Si—O 键能小, 在 835.3 cm^{-1} 处存在强宽吸收带, 进一步证实

存在 Si—O。基于原料六氯二硅乙烷结构, 可推断 Si—C—C—Si 结构存在, 初步推断产物的结构为 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。

2.1.2 产物的质谱表征

为了进一步确认产物的结构, 采用质谱对产物进行表征, 其结果见图 2, 分子碎片峰的归属见图 3。结合红外光谱和质谱的分析结果, 可确定目标产物的结构为 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。

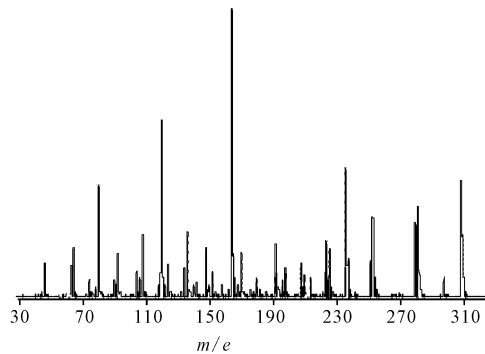


图 2 产物的质谱分析图

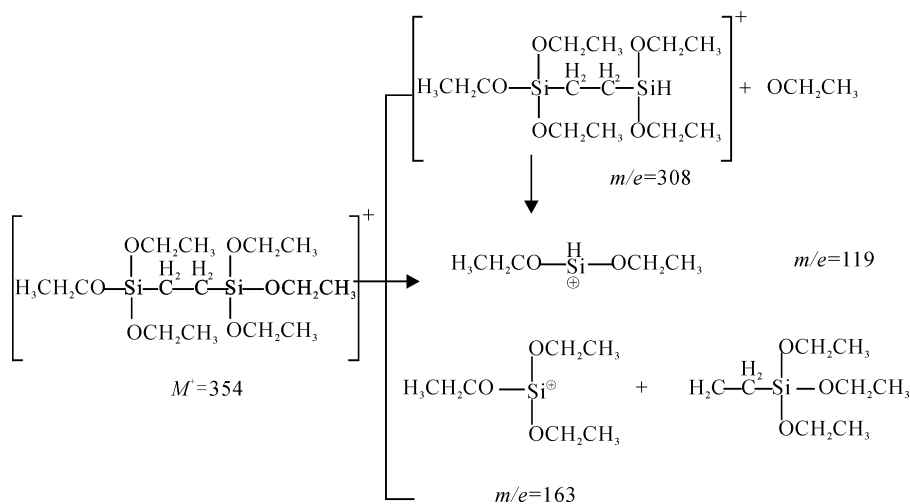


图 3 产物分子碎片峰的归属

2.2 加料方式对收率的影响

酯化反应最常用的 3 种加料方式分别为乙醇滴加、六氯二硅乙烷滴加和前 2 者同时滴加。采用六氯二硅乙烷与乙醇的量之比为 1:6.2、反应温度为乙醇的沸点 78°C 、滴加结束后回流除酸 1 h 进行测试, 目标产物的定量分析采用气相色谱。表 1 是加料方式对收率的影响。

表 1 加料方式对收率的影响	
滴加方式	收率 / %
六氯二硅乙烷	68.1
乙醇	76.5
乙醇与氯硅烷	76.6

由表 1 可知, 采用六氯二硅乙烷滴加方式时, 乙醇始终处于过量状态, 导致乙醇与氯化氢接触机会增加, 从而使副产物增加、收率下降。

而采用乙醇滴加、乙醇与六氯二硅乙烷同时滴加方式时,产物收率基本相同。考虑到乙醇与六氯二硅乙烷同时滴加操作较困难、而且六氯二硅乙烷在低于 29℃ 时处于结晶状态,故选用乙醇滴加方式。

2.3 反应温度对收率的影响

氯化氢气化脱离反应体系需控制在一定反应温度范围,而滴加乙醇生成的氯化氢依靠反应瓶内的温度自发脱离反应体系。采用六氯二硅乙烷与乙醇的量之比为 6.2:1、滴加时间 2 h、除酸 1 h,对不同酯化温度时产物进行测试,试验结果见表 2。

酯化温度/℃	收率/%
75 ~ 85	76.5
95 ~ 105	82.0
115 ~ 125	81.1
135 ~ 145	79.2

由表 2 可知,随着温度提高,氯化氢脱离反应体系的速度加快,产物收率有一定程度提高。但温度升高同时也加快了氯化氢与甲醇、氯硅烷或烷氧基硅烷的水解反应速率,不利于目标产物的生成。综合考虑,选择反应温度 95 ~ 105℃。

2.4 程序升温对收率的影响

考虑到反应温度对氯化氢脱离体系及副产物的影响,随后的实验对程序升温控制方式进行了研究,即将乙醇均分为 4 份,分 4 个阶段进行滴加。考察了各阶段不同酯化反应温度对收率的影响,结果见表 3。

不同阶段酯化温度/℃				收率/%
I	II	III	IV	
15 ~ 25	35 ~ 45	55 ~ 65	75 ~ 95	77.2
35 ~ 45	55 ~ 65	75 ~ 95	95 ~ 105	81.7
55 ~ 65	75 ~ 85	95 ~ 105	115 ~ 125	85.6
75 ~ 85	95 ~ 105	115 ~ 125	128	83.1

由表 3 可知,收率随着反应温度上升而提高,但温度升高到一定程度时收率有所下降;到反应后期,反应釜温度下降,这是由于乙醇沸点低,过量时导致混合沸点下降,环境温度提高,

反应体系的温度不再增加。因此选择的程序升温过程为:第 1 份乙醇反应温度控制在 55 ~ 65℃;第 2 份 75 ~ 85℃;第 3 份 95 ~ 105℃;第 4 份 115 ~ 125℃,该条件下产物的收率为 85.6%。

2.5 乙醇用量对收率的影响

在乙醇滴加的后期出现釜温下降,特别是反应温度为 115 ~ 125℃ 时。采用程序升温方式,当釜内温度出现下降时就停止滴加乙醇,测定了产物收率,结果见表 4。

乙醇加入量	乙醇与六氯二硅乙烷的量之比	收率/%
全部滴加完	6.2:1	85.6
釜温下降时停止滴加	5.85:1	85.5

由表 4 可知,釜温开始下降后再滴加乙醇,对产物收率影响不大,这可能是由于 Si—OC₂H₅ 水解生成乙醇,同时 Si—Cl 水解而减少了酯化反应所需的乙醇量。后续实验可参考酯化釜温出现下降时的状态来判断乙醇的用量。

2.6 氮气流量对收率的影响

将氮气(N₂)从反应釜液面下面鼓入,采用程序升温方式考察氮气流量对收率及乙醇用量的影响,结果见表 5。

氮气流量/L·min ⁻¹	乙醇与六氯二硅乙烷的量之比	收率/%
0.5	5.95	87.3
1.0	6.00	88.6
1.5	6.15	88.7
2.0	6.40	88.7

由表 5 可知,随着 N₂ 流量的增大,产物收率有所提高。但当流量超过 1.0 L/min 时,继续增大流量对收率没有促进作用,反而出现了 N₂ 夹带出乙醇的现象,使乙醇的用量增加。综合考虑,选择 N₂ 流量 1.0 L/min。

2.7 真空度对收率的影响

在酯化装置的尾气出口接入水环真空泵,形成真空度可调的真空系统,采用程序升温方式考察了真空度对收率及乙醇用量的影响,结果见表 6。

表 6 真空度对收率的影响

真空度/MPa	乙醇/六氯二硅乙烷的量之比	收率/%
0.01	5.95	87.3
0.02	6.05	89.2
0.03	6.30	89.3
0.04	6.75	89.3
0.05	7.50	89.3

由表 6 可知,采用负压加快氯化氢气体脱离体系的规律与氮气的的影响程度相似。随真空度的增大,产物收率有所提高,但当真空度超过 0.02 MPa 后,收率基本不变,反而使乙醇损耗增加,且真空度越大乙醇损耗越大。综合考虑,选择真空度 0.02 MPa。

3 结论

采用六氯二硅乙烷与乙醇的酯化反应制备了六乙氧基二硅乙烷。考察了加料方式、酯化温度、乙醇用量, N_2 流量及脱氯化氢方式等对产物收率的影响。较佳的合成工艺为:乙醇与六氯二硅乙烷的量之比为 6.05:1,采用乙醇滴加方

式、程序升温控制, N_2 流量 1.0 L/min,真空度 0.02 MPa,此时产物的摩尔收率为 89.2%;且经红外光谱和质谱分析,证实产物为六乙氧基二硅乙烷。

参考文献

- [1] 闫斌,陈宏霞,陈嘉宾,等. SUS304 不锈钢耐腐蚀性硅氧烷复合膜的研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 25(5): 1-4.
- [2] 闫斌,陈宏霞,陈嘉宾,等. 不锈钢表面功能性硅氧烷膜的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2008, 39(10): 1665-1668.
- [3] 王培远,康华魁,孙淑敏,等. 氨基功能化有机无机杂化介孔材料合成及药物释放性能研究[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2013, 28(4): 1-5.
- [4] 李周,潘慧铭. 导电硅橡胶的制备与性能优化设计[J]. 有机硅材料, 2005, 19(4): 4-6.
- [5] 应兴隆. 一种金属表面处理剂: CN, 103602971A [P]. 2014-02-26.
- [6] 杜新贞,余瑾雯,李志英,等. 苯基官能化乙烷桥键介孔材料的合成及其吸附性能研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2011, 47(5): 69-73.
- [7] 幸松民,王一路. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 138-146.

Research on Synthesis of Bis(triethoxysilyl) ethane Coupling Agents

ZHU Xiao-ying¹, JIN Pei-yu¹, YANG Cheng¹, CHEN Xiang-qian²

(1. Zhejiang Xinan Chemical Industry Group Co., Ltd, Hangzhou 311600, Zhejiang;

2. Zhejiang Kaihua Synthetic Material Co., Ltd., Kaihua 324300, Zhejiang)

Abstract: Bis(triethoxysilyl) ethane was prepared by esterification of 1,2-bis-(trichlorosilyl) ethane and alcohol. The effects of ways of adding materials, reaction temperature, dosage of ethanol and nitrogen gas on yield of the product were investigated. Then the optimum conditions for synthesis of bis(triethoxysilyl) ethane were obtained as follows: the mole ratio of ethanol and 1,2-bis(trichlorosilyl) ethane was 6.05 to 1, ethanol added drop by drop and temperature programming control were adapted; nitrogen flow rate was 1.0 L/min and vacuum was 0.02 MPa. The final product whose molar yield was 89.2%, was characterized by IR and MS analysis and confirmed as 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane.

Keywords: silane-coupling agent, 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane, esterification, 1,2-bis(trichlorosilyl) ethane, IR, yield