

文章编号: 1003-1480 (2021) 06-0054-04

正硅酸甲酯与正硅酸乙酯的危险性研究

桑付铨¹, 李智鹏², 汤玉林³, 徐 森^{1,4}

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京, 210094; 2. 北京航天试验技术研究所, 北京, 100074; 3. 上海航天技术研究院, 上海, 201109; 4. 国家民用爆破器材质量监督检验中心, 江苏 南京, 210094)

摘 要: 针对正硅酸乙酯蒸馏提纯过程中出现的燃爆事故, 通过 DSC 实验、隔板实验、克南实验和时间压力实验, 开展正硅酸甲酯和正硅酸乙酯的热分解特性和爆炸性研究。结果表明: DSC 显示正硅酸甲酯和正硅酸乙酯的初始分解温度分别为 212.20°C 和 208.49°C, 分解热分别为 88.55J/g 和 11.98J/g; 隔板实验中钢管部分破裂且验证板均未穿孔; 克南实验中, 当孔径为 1mm 时, 样品在 150s 内开始发生反应, 实验后钢管完好; 时间压力实验中, 两种样品均未被引燃。综合 4 种实验的结果, 表明两种样品均不属于爆炸性物质。

关键词: 正硅酸甲酯; 正硅酸乙酯; 爆炸性; 热分解; 安全; 稳定性

中图分类号: TQ560.72 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.06.013

Study on the Dangers of Tetramethyl Orthosilicate and Tetraethyl Orthosilicate

SANG Fu-nao¹, LI Zhi-peng², TANG Yu-lin³, XU Sen^{1,4}

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094; 2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing, 100074; 3. Shanghai Space Propulsion Technology Research Institute, Shanghai, 201109; 4. National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing, 210094)

Abstract: Aiming at the explosion accident in the distillation and purification process of tetraethyl orthosilicate, by means of differential scanning calorimetry, the gap test, the Koenen test and the time pressure test, the detonation performance and thermal stability of tetraethyl orthosilicate and tetramethyl orthosilicate were investigated. The results show that tetramethyl orthosilicate decomposed at 212.20°C with exothermic heat of 88.55J/g, tetraethyl orthosilicate decomposed at 208.49°C with exothermic heat of 11.98J/g. In the gap test, the witness plates were not perforated and the tubes were ruptured partially. In the Koenen test, when the hole diameter was 1mm, the samples started to react within 150 seconds and the tubes were still intact after test. In the time pressure test, both samples were not burning. Based on the four test results, the two samples of tetramethyl orthosilicate and tetraethyl orthosilicate are not explosive substances.

Key words: Tetramethyl orthosilicate; Tetraethyl orthosilicate; Explosive; Thermal decomposition; Safety; Stability

正硅酸甲酯 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMO) 和正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEO) 都是无色液体, 因其硅氧四面体结构和极易水解的特点, 广泛应用于防热涂料、耐化学作用涂料、有机合成中间体等^[1-4], 如目前常用的无机富锌涂料就是以正硅酸乙酯作为基料合成的耐腐蚀性涂料^[5]。除

此之外, 通过溶胶-凝胶法制备细粒子可开发纳米材料, 如二氧化硅气凝胶, 因其极低的热导率和极低的密度^[6-7], 在航空航天工业领域主要用作航天器的隔热体^[8], 此外也被用作基础烟幕材料^[9]。国内外对于正硅酸甲酯和正硅酸乙酯开展了广泛的研究。刘磊等^[10]通过研究正

收稿日期: 2021-08-05

作者简介: 桑付铨 (1998-), 女, 硕士研究生, 从事固体火箭推进剂性能研究。

硅酸乙酯的结构,发现有5种红外吸收模式;李冲等^[11]研究了水解度、酸水pH对正硅酸乙酯水解液储存稳定性的影响;Abhijit A.Pisal等^[12]比较了用正硅酸甲酯、正硅酸乙酯分别合成的二氧化硅气凝胶的热稳定性。目前有关正硅酸甲酯和正硅酸乙酯作为前驱体制备材料的特性研究较多,但关于这两种材料自身危险性的研究尚未见报道。尽管大量数据表明这两种物质是十分稳定的,但在蒸馏提纯正硅酸乙酯的实际工艺过程中发生了燃爆事故。根据试验环境与现象分析事故有两种原因:其一是物质本身具有爆炸性,在受到热刺激后引发自持燃烧进而引发爆炸;其二是正硅酸乙酯是可燃性物质,其蒸气与空气混合形成爆炸性混合物后受到热刺激发生爆炸。正硅酸甲酯与正硅酸乙酯的基本性质一致,且提纯工艺基本相同,因此,本文分别采用爆炸性筛选程序和实验测试的方法来研究正硅酸甲酯和正硅酸乙酯的爆炸性。

1 实验

1.1 实验样品

正硅酸甲酯:南京巨优科学器材有限公司,纯度为98%;正硅酸乙酯:南京中东化玻仪器有限公司,纯度为分析纯。

1.2 DSC热分解实验

使用Mettler-Toledo DSC仪器(N_2 气氛,升温速率为 $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$,流速为 $50 mL \cdot min^{-1}$),将1.42mg的正硅酸甲酯和1.90mg的正硅酸乙酯从 $50^{\circ}C$ 加热至 $500^{\circ}C$ 。

1.3 物质爆炸性筛选实验

物质的爆炸性筛选实验包括3类实验,分别为隔板实验、克南实验、时间压力实验,具体的原理与方法见联合国《关于危险货物运输的建议书-试验与标准手册》^[13](以下简称橘黄书)。

2 结果与讨论

2.1 氧平衡计算结果

计算氧平衡结果可知,正硅酸甲酯的氧平衡值为

-105,正硅酸乙酯的氧平衡值为-169,二者都属于负氧平衡。根据橘黄书附录6可能具有爆炸性质的物质的甄别程序^[13],计算出的氧平衡值小于-200的物质不具有爆炸性,而正硅酸甲酯和正硅酸乙酯的氧平衡值都大于-200,说明这两个物质可能存在爆炸性,需要结合DSC实验结果做出进一步的判断。

2.2 DSC热分解性实验结果

正硅酸甲酯与正硅酸乙酯的DSC曲线如图1所示。DSC测试结果如表1所示。

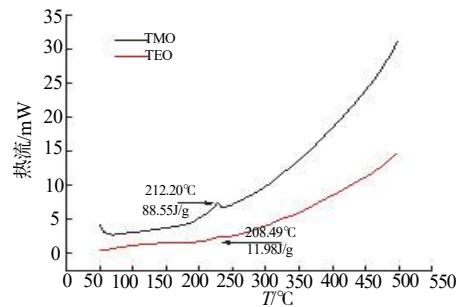


图1 TMO与TEO的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of TMO and TEO

表1 DSC测试结果

Tab.1 Results of DSC test

样品	$\beta/(^{\circ}C \cdot min^{-1})$	m/mg	$T_{initial}/^{\circ}C$	$T_o/^{\circ}C$	$T_{end}/^{\circ}C$	$\Delta H_d/(J \cdot g^{-1})$
TMO	10	1.42	212.20	227.70	232.96	88.55
TEO	10	1.90	208.49	229.29	246.13	11.98

由表1结果可知,正硅酸甲酯在 $212.20^{\circ}C$ 时达到初始分解温度,此后样品开始发生热分解反应, $227.70^{\circ}C$ 时出现最大峰值, $232.96^{\circ}C$ 时放热峰消失,此后并无放(吸)热峰,说明正硅酸甲酯已分解完毕,放热量为 $88.55 J/g$;正硅酸乙酯初始分解温度为 $208.49^{\circ}C$,在 $229.29^{\circ}C$ 时达到峰值, $246.13^{\circ}C$ 时放热峰消失,这一阶段的放热量为 $11.98 J/g$ 。

比较两个样品可知,正硅酸甲酯与正硅酸乙酯的初始分解温度相差不大,均在 $210^{\circ}C$ 左右,正硅酸乙酯的放热量小于正硅酸甲酯。根据橘黄书附录6可能具有爆炸性质的物质的甄别程序^[13],物质的分解热低于 $500 J/g$,且初始放热分解温度低于 $500^{\circ}C$ 时物质不具备爆炸性。尽管正硅酸甲酯与正硅酸乙酯的氧平衡值都大于-200,但两个样品初始分解温度低于 $500^{\circ}C$,且放热量均远小于 $500 J/g$,表明两个物质相对稳定,结合DSC实验结果与氧平衡计算,根据可能具有爆炸性质的物质

的甄别程序，这两种物质理论上不属于爆炸性物质。

2.3 物质爆炸性筛选实验结果与分析

2.3.1 隔板实验结果与分析

隔板实验后的钢管和验证板如图2所示，结果如表2所示。

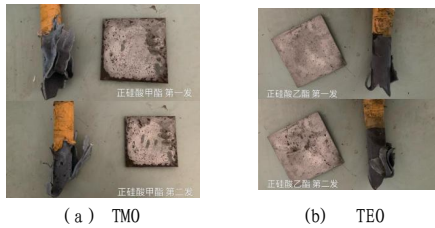


图2 隔板实验后的钢管和验证板

Fig.2 Steel tube and witness plate after gap test

表2 隔板实验结果

Tab.2 Results of gap test

物质	样品量/mL	验证板/cm	钢管/cm
正硅酸甲酯	500	隆起 1.05	破裂 19.10
	500	隆起 0.95	破裂 18.10
正硅酸乙酯	500	隆起 0.90	破裂 16.22
	500	隆起 0.82	破裂 13.18

由表2可知正硅酸甲酯的钢管平均破裂长度为18.60cm，验证板平均隆起高度为1.00cm；正硅酸乙酯的钢管平均破裂长度为14.70cm，验证板平均隆起高度为0.86cm。根据联合国橘皮书实验系列1^[13]，钢管部分破裂且验证板隆起未穿孔，实验结果为“-”，表明正硅酸甲酯与正硅酸乙酯均不具备传播爆轰的能力。

2.3.2 克南实验结果与分析

克南实验的钢管如图3所示，结果如表3所示。

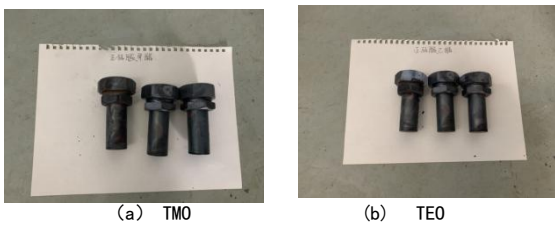


图3 克南实验后的钢管

Fig.3 Steel tube after Koenen test

表3 克南实验结果

Tab.3 Results of Koenen test

样品	质量/g	极限直径/mm
正硅酸甲酯	26.74	<1.00
	27.50	<1.00
	27.30	<1.00
	24.74	<1.00
正硅酸乙酯	24.80	<1.00
	24.75	<1.00

正硅酸甲酯和正硅酸乙酯均在150s内发生反应，随后开始剧烈燃烧，220s内熄灭。实验后1mm的钢管仍旧完好，根据联合国橘皮书实验系列1^[13]，两个样品的极限直径小于1mm，实验结果为“-”，表明两个样品在密闭条件下对高热都不敏感。

2.3.3 时间压力实验结果与分析

图4为实验时压力传感器测得的正硅酸甲酯和正硅酸乙酯时间压力曲线图，由图4可以看出在实验过程中这两种样品都未能被引燃。根据联合国橘皮书实验系列1^[13]，任何一次实验达到的最大压力都小于2070kPa，实验结果为“-”，表明两个样品在封闭条件下没有显示具有爆炸猛烈性的爆燃可能性。

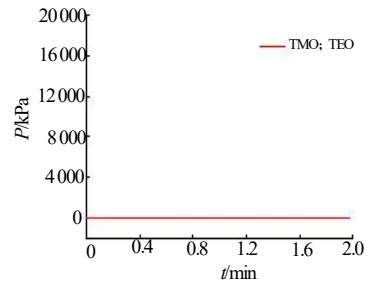


图4 正硅酸甲酯与正硅酸乙酯时间压力曲线

Fig.4 Time and Pressure curves of TMO and TEO

2.3.4 分析与讨论

由隔板实验、克南实验以及时间压力实验的结果可知，两种样品均不具备传播爆轰的能力，且对高热、火焰不敏感，根据联合国《关于危险货物运输的建议书-试验与标准手册》^[13]中认可为爆炸性物质的程序流程图（图5），正硅酸甲酯与正硅酸乙酯不属于爆炸性物质，这也与联合国爆炸性物质理论甄别程序的结果一致。

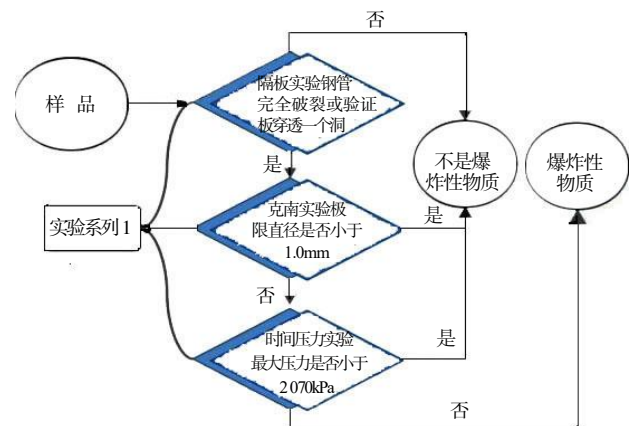
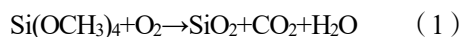


图5 认可物质或物品具有爆炸性的程序

Fig.5 Procedures for approving explosive substances or articles

基于上述的实验结果和理论分析结果，可知在高温提纯工艺中样品发生燃爆事故并非由这两种物质自身引发，考虑到具体的工艺条件，结合物质自身特性以及气体爆炸的5要素：氧气、可燃物质、点火源、受限空间、扩散，可以推知：正硅酸甲酯的爆炸极限范围是

0.88%~23.80%，正硅酸乙酯的爆炸极限范围是 1.3%~23.0%，尽管二者爆炸极限范围小，但爆炸下限低，样品受热挥发时可与空气形成爆炸性混合物，在持续高温作用下发生反应。并且由于在本实验的亚沸条件下，样品所形成的不是雾滴，而是更小的分子，容易断键^[4]，使得所形成的混合物更容易发生燃爆现象，反应方程式(1)~(2)所示。此外，由于正硅酸甲酯与正硅酸乙酯的热分解温度高于其各自的沸点 121°C和 165°C，所以在蒸馏过程中达不到分解温度，不存在分解放热的情况，且由于物料自身比较钝感（反应热极低、负氧平衡且值大于-200），因此在事故中未产生严重破坏。



3 结论

(1) 正硅酸甲酯与正硅酸乙酯在隔板实验、克南实验、时间压力实验中的结果均为“-”，实验结果表明样品不属于爆炸性物质；

(2) 基于氧平衡和分解热实验结果，尽管两个样品的氧平衡值都大于-200，但其初始分解温度均低于 500°C，且放热量均远小于 500J/g，理论预测两种样品不具备爆炸性；

(3) 两种样品的爆炸性判定实验和理论预估结果一致，表明这两种物质不具有爆炸性，由此可知在高温提纯工艺中发生的燃爆事故主要是由于物料蒸汽与空气混合。

参考文献：

[1] 黄宏伟.正硅酸乙酯在涂料上的应用研究[J].化工管理,2013

(14):234-235.

- [2] Lisa C. Klein, Kutaiba Al - Marzoki, Andrei Jitianu, et al. Effect of tetraethoxysilane (TEOS) on melting gel behavior [J].Journal of the American Ceramic Society, 2020,103(8):4140-4149.
- [3] 姬姗姗.以正硅酸乙酯水解液为成膜物的涂料的研制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- [4] 王佳平,曲文娟,雷云娜,李少香.环氧/纳米二氧化硅复合涂层的制备及防腐性能研究[J].电镀与涂饰,2020,39(06):299-305.
- [5] 李斌,范永宁,张剑飞,等.自固化醇溶性无机富锌底漆的研制[J].现代涂料与涂装,2017,20(11):5-8.
- [6] 王立新.二氧化硅气凝胶纳米孔隙绝热材料气相导热规律研究[D].北京:华北电力大学,2016.
- [7] 高睿,周张健,张宏博,等.二氧化硅气凝胶高温稳定性研究[J].无机盐工业,2019,51(09):50-53.
- [8] 胡继东,左小彪,冯志海.航天器热防护材料的发展概述[J].航天返回与遥感,2011,32(03):88-92.
- [9] 丁纪云.燃烧型复合抗红外烟幕材料的制备及其消光性能研究[D].南京:南京理工大学,2016.
- [10] 刘磊,冯笑颜,等.正硅酸乙酯红外光谱研究[J].煤炭与化工,2019,42(08):135-138,156.
- [11] 李冲,侯锐钢.正硅酸乙酯水解液储存的稳定性[J].腐蚀与防护,2015,36(05):484-486,501.
- [12] Pisal A A,Venkateswara Rao A. Comparative studies on the physical properties of TEOS, TMOS and Na₂SiO₃ based by ambient pressure drying method[J].Journal of Porous Materials, 2016,23(6):1547-1556.
- [13] 联合国.关于危险货物运输的建议书试验和标准手册第五修订版[Z].2009.
- [14] 桂荣,张丽霞.亚沸蒸馏肖法制备高纯水及高纯硝酸[J].辽宁化工,1994(02):46-48.