

# 三(苄基硫醇)锑的合成及其应用性能

瞿 龙 舒万良

(中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:**以苄基硫醇、三氧化二锑(或三氯化锑)等为原料,研究了三(苄基硫醇)锑的最佳合成工艺条件,产率分别达到 90% 和 95%。用元素分析法及红外光谱技术对产品进行了表征,热分析技术(TG 和 DSC)研究表明,含合成产物的聚氯乙烯(PVC)制品的初始分解温度在 220℃ 以上,其热分解效应为 115.5 J/g。热老化研究表明,当合成产物添加量达 1.5 份(PVC 质量为 100 份)时,PVC 树脂的热稳定时间为 18 min(200℃),当其与硫醇钡以质量比 3:1 复配时,可显著提高 PVC 制品的长期热稳定性。

**关键词:**三(苄基硫醇)锑;合成;热稳定剂

中图分类号:TQ325.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)03-0031-03

## Synthesis of antimony tri(benzylmercaptide) and its application performance

QU Long, SHU Wan-gen

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Benzylmercaptide, antimony trioxide (or antimony trichloride) have been used to synthesize antimony tri(benzylmercaptide) with 90%, 95% of the yield respectively, and the optimal synthetic conditions were studied. The thermal analysis method TG and DSC were used to study the thermal decomposition performance of PVC plastics containing the synthesized product. The results show that its initial decomposition temperature is above 220℃, the heat effect is 115.5 J/g. When the antimony tri(benzylmercaptide) amount reaches 1.5 shares, it will show the optimal stabilizing effect. It also has synergistic effect with calcium stearate and barium mercaptide, when it was mixed with barium mercaptide with 3:1 ratio, the long-term stability of PVC could be raised remarkably.

**Key words:** antimony tri(benzylmercaptide); synthesis; heat stabilizer

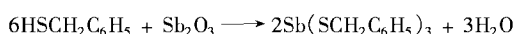
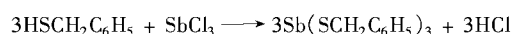
聚氯乙烯(PVC)树脂的热稳定性差,受热时会产生 HCl,而 HCl 对 PVC 分解又起到催化作用,因此 PVC 在加工过程中必须添加热稳定剂,热稳定剂可以捕获或中和 HCl,阻止 PVC 的分解。有机锡化合物是性价比优异的热稳定剂,它具有高效、无毒(或低毒)、用量小、易加工、生产成本低的特点,广泛用于 PVC 硬软质制品中,可部分取代昂贵的有机锡热稳定剂<sup>[1-6]</sup>。而目前国内外普遍使用的有机锡热稳定剂是含脂肪链的巯基羧酸酯锡类,常见的是三(巯基乙酸异辛酯)锡,但由于它们大多存在着用量大时稳定效果不如有机锡,且长期热稳定性不够理想等缺点,在应用时受到限制<sup>[7-10]</sup>。笔者合成了一种新型的硫醇锡热稳定剂——三(苄基硫醇)锑,探讨了其最佳合成工艺,研究了添加有该产品的 PVC 热稳

定体系的热分解机制,使用热老化技术对含该产品 PVC 复合热稳定体系进行了研究。该项研究内容目前尚未见相关文献报道。

## 1 实验部分

### 1.1 合成原理

苄基硫醇与三氧化二锑或三氯化锑在一定条件下反应生成三(苄基硫醇)锑。反应式为:



### 1.2 合成方法

方法一:以化学计量的苄基硫醇和三氯化锑分别溶于溶剂中,混合两液,搅拌 1.5 h 后,静止 30 min,分相,油相减压蒸馏除去少量未反应的苄基硫

收稿日期:2003-01-02

基金项目:国家“九五”科技攻关项目(96-119-04-03-05)

作者简介:瞿龙(1966-),男,副教授,博士,主要从事精细化学品及功能材料化学方面的研究,0731-8710069, qulong@mail.csu.edu.cn。

醇后得到浅黄色油状液体产品,真空干燥。

方法二:500 mL 三颈瓶中分别加入 25 g 苄基硫醇,100 mL 甲苯,少量催化剂以及化学计量的三氧化二锑(约过量 10%),装上回流、分水及冷却装置,加热回流至分水器中不再分水为止,冷却后,滤除未反应完的三氧化二锑,减压蒸馏后,真空干燥。

### 1.3 理化指标测试

用元素分析法测得产品中 Sb 和 S 的质量分数分别为 24.54% 和 19.98% (理论质量分数为 24.81% 和 19.56%),用阿贝折光仪(WAY-1S 型,上海物理光学仪器厂)测得其折光率为 1.5009,用比重瓶法测得其相对密度为 1.1121。红外光谱采用 KBr 涂片法于傅立叶变换红外光谱仪(FJ-740 型, Nicolet)上获得。

### 1.4 应用性能研究

合成产品及其他助剂以恰当的比例添加到 PVC 树脂中,在开放式双辊炼塑机(上海橡胶机械厂)上于 180℃ 混炼 5 min,剪裁成 30 mm × 10 mm × 0.8 mm 的样片,置于热老化箱中,于 200℃ 测试其热稳定时间。

### 1.5 热分析研究

含合成产物的 PVC 制品于热分析仪(RigaTAS100 型,日本理学)进行程序升温,升温速率 5℃/min,在空气气氛下记录热分解热重(TG)及差热(DSC)曲线。由外推始点法得到其热降解温度及热效应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳合成工艺条件的确定

通过考察原料配比、反应温度、反应时间、溶剂选择及用量等因素对合成收率的影响,得到其最佳合成工艺条件,见表 1。

表 1 三(苄基硫醇)锑的最佳合成条件

	$n(\text{硫醇}):$	溶剂用量/	反应温度/	反应时间/	收率/
	$n(\text{锑化合物})$	mL	℃	h	%
方法一	3:1	甲醇 100	30 ~ 35	1.5	95
方法二	6:1.15	甲苯 100	100 ~ 115	4.0	90

由表 1 可知,以  $\text{SbCl}_3$  为原料与苄基硫醇反应,要比用  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  为原料合成工艺简单,收率高。但由于  $\text{SbCl}_3$  的成本高,易潮解,需经常提纯等缺点,而  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  性质较稳定,相对价廉,因此方法二更适合大

规模的生产。

### 2.2 红外光谱分析

合成产物的红外光谱图见图 1,其中 2 922、2 951  $\text{cm}^{-1}$  附近为 C—H 伸缩振动峰,1 461、1 380  $\text{cm}^{-1}$  附近为  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$  中 C—H 变形振动吸收峰,C—S 伸缩振动出现在 700 ~ 600  $\text{cm}^{-1}$  附近,为微弱峰。苯环的面外弯曲振动吸收在 900 ~ 650  $\text{cm}^{-1}$  附近,面内弯曲振动吸收在 1 275 ~ 960  $\text{cm}^{-1}$  附近,1 500 ~ 1 480  $\text{cm}^{-1}$  及 1 610 ~ 1 590  $\text{cm}^{-1}$  处为 C=C 伸缩振动,苯环的 C—H 伸缩在 3 100 ~ 3 000  $\text{cm}^{-1}$  附近,2 575  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰消失,表明 Sb 原子已取代了 S—H 键中的 H 而形成了 Sb—S 键。

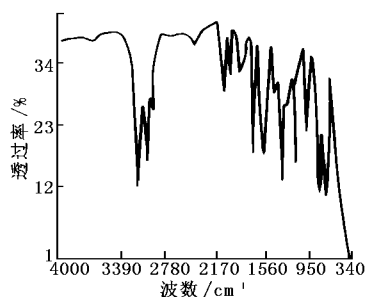


图 1 合成产物的红外光谱

### 2.3 热力学分析

含三(苄基硫醇)锑的 PVC 制品的热重及差热曲线见图 2、图 3,可看出其热分解分为 2 个阶段,首先在 250 ~ 300℃ 出现第一次失重过程,这主要是 PVC 分解脱 HCl 过程,对应于 DSC 曲线上为一吸热峰,其热效应为 115.5 J/g。在温度为 370℃ 左右,出现第二个失重过程,这一过程在 DSC 曲线反映为一放热峰,表明这一过程为分解后的 PVC 进一步燃烧炭化,并伴随着一些不饱和键的稠合芳烃的产生(由光谱分析证实)。一般说来,PVC 在 130 ~ 140℃ 就要分解,产生 HCl,但从图 2 可以看出,添加有含合成产物的 PVC 制品其初始热分解温度在 200℃ 以上,说明其对 PVC 是有良好的热稳定作用。

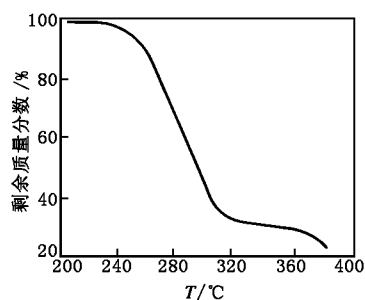


图 2 含合成产物的 PVC 制品热重曲线

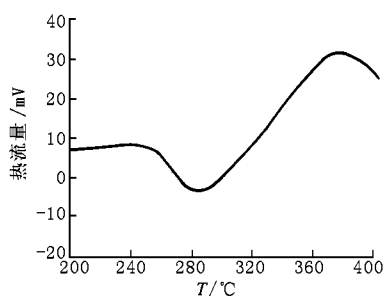


图3 含合成产物的PVC制品差热曲线

## 2.4 热稳定性

在PVC树脂中加入不同量的三(苄基硫醇)铈进行热老化实验,结果见图4,可见当合成产物的添加质量达到1.5份时,可达到最佳的热稳定效果。将合成产物与其他稳定剂以最佳量分别添加到PVC树脂中,在相同的配方条件下进行静态热稳定性试验,并与常用的热稳定剂进行比较,其热稳定性对比结果见表2。

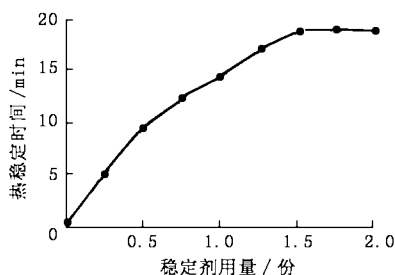


图4 合成产物用量的影响

由表2知,三(苄基硫醇)铈的热稳定性要优于目前市场上常见的不含芳香基团的有机铈热稳定剂——三(巯基乙酸异辛酯)铈及金属皂热稳定剂,它与硬脂酸钙及硫醇钡化合物有协同效应,特别是当它与硫醇钡以质量比3:1比例混合使用时协同效应更显著,其长期热稳定性要优于目前热稳定性最优异的美国产甲基锡热稳定剂TM-181。

表2 各种热稳定体系的热稳定性能比较

成分	质量份数					
	1	2	3	4	5	6
聚氯乙烯	100	100	100	100	100	100
邻苯二甲酸二辛酯	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸钙	0	0	1.0	0	0	0
金属皂	0	0	0	3.0	0	0
三(巯基乙酸异辛酯)铈	0	1.5	0	0	0	0
甲基锡	0	0	0	0	1.0	0
硫醇钡	0	0	0	0	0	0.4
本文产品	1.5	0	1.2	0	0	1.2
热稳定时间/min	18	17	19	13	20	21

## 3 结论

以苄基硫醇、三氧化二铈(或三氯化铈)等为原料,合成了三(苄基硫醇)铈,其中三氯化铈法产率高,而三氧化二铈法适宜于工业化生产。添加有合成产物的PVC制品热稳定性好,其初始分解温度在220°C以上。三(苄基硫醇)铈对PVC塑料具有优异的热稳定作用,且与硬脂酸钙及硫醇钡化合物有协同效应,特别是当它与硫醇钡以质量比3:1比例混合使用时协同效应更显著。

## 参考文献

- [1] Workin R D. [J]. Vinyl Technology, 1989, 17(3): 15 - 19.
- [2] Deckmann D, Weigelin C. [J]. Plastic Compounds, 1983, 6(5): 77 - 80.
- [3] Vymazal Z, Vymazalova Z. [J]. J Eur Polym, 1984, 20(9): 879 - 882.
- [4] Tenneco Chemicals, Inc. Heat-stable vinyl halide resin compositions and a process for their production [P]. US 4361665, 1982 - 11 - 30.
- [5] Richard F C. [J]. J Vinyl Technology, 1993, 15(1): 22 - 24.
- [6] 中南工业大学. 硫醇铈热稳定剂及其合成新工艺 [P]. CN 1087345, 1994 - 06 - 01.
- [7] 王玉凤. [J]. 塑料, 1990, 19(4): 41 - 44.
- [8] Qu Long, Zhang Lulu, Shu Wangen. [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(4): 606 - 608.
- [9] 张露露, 瞿龙, 舒万良. [J]. 中国塑料, 2001, 15(12): 56 - 58.
- [10] 龚浏橙. [J]. 塑料助剂, 1999, (4): 11 - 13. ■

## 2001年《现代化工》期刊评价指标

据中国科技信息研究所2002年报告,2001年《现代化工》期刊的总被引频次为376,在化工类期刊中排名第6位,影响因子0.405,排名第9位。