

# 硫代二甘醇二豆蔻酸酯的合成 及其性能研究

黄敏, 周统武, 蒋达洪, 余梅, 杜辉

(茂名学院化学与生命科学学院, 广东茂名 525000)

**摘要:**以硫代二甘醇和豆蔻酸为原料, 选用活性炭负载对甲苯磺酸为催化剂, 二甲苯为带水剂, 合成了抗氧化硫代二甘醇二豆蔻酸酯。适宜工艺条件为: 反应温度 170 ~ 180℃, 醇酸摩尔比为 1.5:1, 催化剂用量为反应物总质量的 1.0%, 带水剂二甲苯用量 30 mL, 反应时间 2 h。此工艺条件下硫代二甘醇二豆蔻酸酯的产率为 97.3%。将产物应用于聚丙烯中, 具有良好的抗氧化性能, 并测试了熔体流动速率、拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度。

**关键词:**硫代二甘醇; 豆蔻酸; 硫代二甘醇二豆蔻酸酯; 抗氧化剂

中图分类号: TQ314.249

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)07-0038-03

## A study on synthesis and characterization of dithiodiglycol dimyristic acid

HUANG Min, ZHOU Tong-wu, JIANG Da-hong, YU Mei, DU Hui

(Department of Chemistry and Life Science, Maoming University, Maoming 525000, China)

**Abstract:** Using thiodiglycol and myristic acid as raw materials, *p*-toluenesulfonic acid supported on activated carbon as catalyst and xylene as water carrier, the antioxidant dithiodiglycol dimyristic acid is synthesized. The suitable reaction conditions are obtained as follows: 170 ~ 180℃ as reaction temperature, mass ratio of catalyst to reactants of 1.0%, 1.5:1 of molar ratio of alcohol to acid, 30 mL of xylene as water entrainer, 2 hours of reaction time. Under those conditions the yield of dithiodiglycol dimyristic acid can be up to 97.3%. It is confirmed that the product has a good antioxidation property after applied into polypropylene, and the mixture's melt flow rate, tensile strength and elongation at break are tested.

**Key words:** thiodiglycol; myristic acid; dithiodiglycol dimyristic acid; antioxidant

随着橡胶、塑料制品广泛使用, 抗氧化剂的需求及消费量日益增长, 并且不断出现新型和专用型抗氧化剂品种<sup>[1]</sup>。硫代二甘醇二脂肪酸酯是一类新型含硫抗氧化剂, 它可用作聚合物、植物油、合成润滑油等的抗氧化剂, 用来防止氧、热、光或高能量辐射对有机物的破坏。与该抗氧化剂相似的抗氧化剂硫代二丙酸双脂肪醇酯, 如: 硫代二丙酸二月桂酯(DLTP)、硫代二丙酸双十四醇酯(DMTP)、硫代二丙酸双十六醇酯(DHTP)、硫代二丙酸双十八醇酯(DSTP), 已由美国的Ciba-Geigy公司首先开发成功并已投入实际应用<sup>[2-4]</sup>, 而硫代二甘醇二豆蔻酸酯国内未见其合成方法的报道。笔者筛选了合适催化剂、带水剂, 考察了醇酸摩尔比、催化剂用量、反应时间等因素对硫代二甘醇二豆蔻酸酯产率的影响; 用红外光谱、质谱等方法对产品结构进行了表征。将产品硫代二甘醇二豆蔻酸酯作为抗氧化剂添加于聚丙烯(PP)粉料中, 通过测定PP熔体流动速率、拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度的变化, 考察其抗氧化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

硫代二甘醇(74.0%), 广东众和化塑有限公司峰源精细化工公司; 豆蔻酸、对甲苯磺酸、颗粒状活性炭、二甲苯、无水乙醇、环己烷, 分析纯。抗氧化剂1010、168、DSTP, 汽巴公司; PP粉料, 茂名石化实华股份有限公司。美国Nicole公司760红外光谱仪, 美国Finnigan公司Trace DSQ GC/MS联用仪。

### 1.2 催化剂的制备

等量称取经水洗、115℃烘干至质量恒定的颗粒状活性炭2份, 一份浸泡在100 mL质量分数为25%的对甲苯磺酸溶液中, 另一份浸泡在等体积的蒸馏水中作为空白样, 同时浸泡30 h, 过滤后把2份滤渣在110℃下干燥5 h, 冷却后放入干燥器备用。采用重量法测得对甲苯磺酸的负载质量分数为20%。

### 1.3 合成工艺

在三口烧瓶中依次加入一定物料比的豆蔻酸和

硫代二甘醇、一定量的催化剂及带水剂,在一定温度范围内搅拌加热若干小时,直至反应体系基本没有水分蒸出,停止加热。趁热过滤,将滤液趁热倒入适量的无水乙醇中、搅拌、冷却、抽滤得粗产品,用无水乙醇重结晶后将产品放置通风橱中干燥。测定其熔点为 $58^{\circ}\text{C}$ (温度计未校正)。副反应为硫代二甘醇的二缩合。

#### 1.4 试样制备及性能测试

将一定量硫代二甘醇二豆蔻酸酯用一定量的环己烷溶解,与PP粉料混合均匀,置于真空烘箱中,待溶剂挥发后,按GB/T 3682—2000测定熔体流动速率(MFR)。

取6份800 g PP粉料,按照配方分别在不添加抗氧化剂、添加抗氧化剂的条件下在高速混合机里室温下高速混合5 min,使其充分混合。用双螺杆挤出机挤出共混造粒,挤出温度设定范围为 $160\sim 195^{\circ}\text{C}$ 可调;并设定挤出机头部温度为挤出反应温度,双螺杆挤出机螺杆转速 $0\sim 1\ 000\ \text{r/min}$ 。经双螺杆挤出机上造粒后在注塑机上按GB/T 1040—92、GB/T 1043—93等国家标准注塑成标准试条,分别测试PP树脂试条的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂和带水剂的筛选

在原料 $n(\text{硫代二甘醇}):n(\text{豆蔻酸})=2:1$ 、带水剂二甲苯用量为30 mL、反应温度 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为2 h、催化剂用量为反应物总质量的0.5%时,选取了活性炭负载对甲苯磺酸、对甲苯磺酸、浓硫酸、结晶四氯化锡为催化剂,得到产率分别为96.4%、92.9%、76.2%、0%,产物颜色前2个为白色、第3个为淡黄色,可见使用活性炭负载对甲苯磺酸其产率最高,产品颜色较好。对甲苯磺酸氧化性较弱,碳化作用也比硫酸弱,作为催化剂有对设备腐蚀小、污染小等特点,但其易溶于醇,存在催化剂消耗大、回收困难等弊端,将对甲苯磺酸负载在活性炭上可以很好地改善上述情况<sup>[5]</sup>。同时活性炭还具有脱色的作用。

沸点较高的带水剂可使反应体系温度升高,有利于酯化速度的增大,但当带水剂与水的共沸点相差很大时,则会使反应物损失较大或者反应未完全,使酯收率下降<sup>[6]</sup>。本反应体系沸点在 $140^{\circ}\text{C}$ 左右,而二甲苯的沸程为 $136.5\sim 141.5^{\circ}\text{C}$ ,可选择二甲苯为带水剂。

### 2.2 催化剂用量对反应产率的影响

在醇酸摩尔比为 $n(\text{硫代二甘醇}):n(\text{豆蔻酸})=2:1$ 时、带水剂二甲苯用量为30 mL、反应温度在 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为2 h时,分别使用0.4、0.6、0.7、0.8、0.9 g(对甲苯磺酸与活性炭的总质量)催化剂,得到其产率分别为80.8%、87.2%、92.1%、95.7%、94.0%。即催化剂用量为反应物总质量的1.0%时,产率达到最大值(95.7%)。催化剂用量过多时,可能增加副反应的进行程度,同时也会吸附更多的有机物,导致产率有所下降。

### 2.3 反应物醇酸比对反应产率的影响

在催化剂用量为0.8 g、带水剂二甲苯用量为30 mL、反应温度 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为2 h时,考察醇酸摩尔比的改变对产率的影响,见表1。当醇酸摩尔比为1.5:1时产率最高,而不是理论值1:2,这是因为豆蔻酸不溶于水,熔点低,在反应中难以除去,而硫代二甘醇在水中溶解度大,沸点高,既作为原料又作为溶剂。可以采取硫代二甘醇过量,尽量使豆蔻酸全部参与反应,以省略了除去未反应豆蔻酸的步骤,产品产率高达97.3%。

表1 醇酸摩尔比对产率的影响

醇酸摩尔比	2:1	1.5:1	1:1	1:1.5	1:2
产率/%	95.7	97.3	73.1	71.7	63.3

### 2.4 反应时间对反应产率的影响

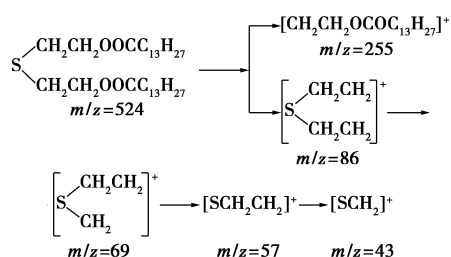
在醇酸摩尔比为 $n(\text{硫代二甘醇}):n(\text{豆蔻酸})=1.5:1$ 、催化剂用量为0.8 g、带水剂二甲苯用量为30 mL、反应温度 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 时,考察1.5~3 h反应时间对产率的影响,得到结果是反应时间为2 h和2.5 h时,产率相差不大,均达到97%以上,故确定2 h为最佳反应时间。

### 2.5 结构表征

产品的红外光谱图中主要基团的红外特征吸收峰位置为:3 442.06、2 912.05、2 847.66、1 728.97、1 465.42、1 395.33、1 173.83、1 100.93  $\text{cm}^{-1}$ 。其中3 450.9处中等强度的吸收峰是—OH的伸缩振动峰,这是重结晶溶剂无水乙醇残留的缘故;2 912.05、2 847.66  $\text{cm}^{-1}$ 归属于C—H键的伸缩振动;1 740.4  $\text{cm}^{-1}$ 为脂肪酸酯特征的C=O伸缩振动;1 480.1、1 357.5  $\text{cm}^{-1}$ 归属于—CH<sub>3</sub>中C—H键的弯曲振动;1 177.1、1 085.6  $\text{cm}^{-1}$ 归属于酯分子中的C—O—C键的振动偶合。

产品的质谱图中,主要质谱峰为:255、86、71、57、46(基峰)。根据质谱图中分子离子峰,可推断

硫代二甘醇二豆蔻酸酯的裂解方式如下<sup>[7]</sup>：



### 2.6 性能测试

熔体流动速率 (MFR) 用来评价抗氧化剂所保护的高分子材料的加工稳定性<sup>[8]</sup>。聚丙烯在加工时受热将发生大分子 β 断链降解, 致使分子质量减小, 树脂加工前后熔体流动速率 (MFR) 的变化对于氧化过程敏感程度较高。不同抗氧化剂对聚丙烯树脂熔体流动速率的影响结果如表 2 所示。添加抗氧化剂的 PP 树脂熔体流动速率明显低于空白 PP 的熔体流动速率, 而且添加硫代二甘醇二豆蔻酸酯的效果与抗氧化剂 1010 相近, 说明硫代二甘醇二豆蔻酸酯单独使用时具有良好的抗氧化作用。而硫代二甘醇二豆蔻酸酯含有低价硫原子, 也可作为辅助抗氧化剂使用<sup>[7]</sup>, 将产品硫代二甘醇二豆蔻酸酯、抗氧化剂 168 和 DSTP 分别与抗氧化剂 1010 进行复配, 结果如表 3 所示, 硫代二甘醇二豆蔻酸酯与抗氧化剂 1010 进行协同作用时, 其抗氧化性能较单独使用时更好, 且抗氧化性能要明显优于抗氧化剂 168 与抗氧化剂 1010 的协同效应, 其与抗氧化剂 1010 的协同效应与 DSTP 与抗氧化剂 1010 协同效应相差不多。

表 2 不同抗氧化剂对树脂熔体流动速率的影响

抗氧化剂	空白	硫代二甘醇二豆蔻酸酯	抗氧化剂 1010	抗氧化剂 168	DSTP
抗氧化剂用量/%	—	0.1	0.1	0.1	0.1
MFR/g·(10 min) <sup>-1</sup>	5.36	4.02	4.00	3.92	4.05

表 3 不同抗氧化剂与 1010 的协同效应

抗氧化剂	抗氧化剂 1010	硫代二甘醇二豆蔻酸酯	硫代二甘醇二豆蔻酸酯/1010	DSTP/1010	抗氧化剂 168/1010
抗氧化剂用量/%	0.1	0.1	0.05/ 0.05	0.05/ 0.05	0.05/ 0.05
MFR/g·(10 min) <sup>-1</sup>	4.00	4.02	3.74	3.80	4.10

未添加抗氧化剂和添加抗氧化剂的 PP 树脂机械力学性能测试结果列于表 4, 硫系抗氧化剂对 PP 树脂的各项机械力学性能优于未添加抗氧化剂的 PP 树脂, 表明抗氧化剂对 PP 树脂的降解起到了抑制作用。同

时, 硫代二甘醇二豆蔻酸酯作为协同抗氧化剂与抗氧化剂 168、1010 的协同作用对 PP 树脂机械力学性能影响相近。

表 4 硫系抗氧化剂对 PP 树脂机械性能影响

抗氧化剂 (质量分数)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup>
空白	34.3	56.6	78.3
硫代二甘醇二豆蔻酸酯(0.1%)	35.7	81.7	88.8
168 抗氧化剂(0.1%)	39.0	86.3	104.6
1010 抗氧化剂(0.1%)	38.1	104.4	104.4
硫代二甘醇二豆蔻酸酯(0.05%)/抗氧化剂 168(0.05%)	38.8	109.5	116.4
硫代二甘醇二豆蔻酸酯(0.05%)/抗氧化剂 1010(0.05%)	38.4	107.6	115.7

### 3 结语

选用活性炭负载对甲苯磺酸为催化剂、二甲苯为带水剂, 以硫代二甘醇和豆蔻酸为原料合成了新型硫酯类抗氧化剂硫代二甘醇二豆蔻酸酯。适宜工艺条件为: 170 ~ 180℃, 醇酸摩尔比 1.5 : 1, 催化剂总质量 0.8 g (对甲苯磺酸的负载质量分数为 20%), 30 mL 带水剂二甲苯, 反应时间 2 h, 此条件下硫代二甘醇二豆蔻酸酯的产率为 97.3%。将抗氧化剂硫代二甘醇二豆蔻酸酯应用于 PP 中, 测试熔体流动速率、拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度, 均表现出良好的抗氧化性能。

### 参考文献

- [1] 郑忻, 夏飞, 李杰. 抗氧化剂 SKY-1035 合成工艺及应用研究[J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(6): 19-22.
- [2] 周琴, 凌勇, 姚成. 新型抗氧化剂 2,4-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚的合成[J]. 化学世界, 2007(2): 107-109.
- [3] Stegmann W, Meier H R, Evan S, et al. Process for the preparation of mercaptomethylphenols; US, 4874885 [P]. 1989-06-03.
- [4] Meier H R, R Pitteloud. Sulfoxides of bishiomethylated and trithiomethylated phenols; US, 5167846 [P]. 1992-08-26.
- [5] 周晶, 聂小安, 戴伟娣, 等. 活性炭负载对甲苯磺酸催化酯化高价油脂及催化性能研究[J]. 林产化学与工业, 2008, 28(6): 25-28.
- [6] 王文涛, 苏娇莲, 吴子良, 等. 乙酸 C<sub>7-9</sub> 酸二甘醇酯的合成[J]. 精细石油化工, 2002(3): 1-3.
- [7] 黄敏, 潘美贞, 黄军左, 等. 新型硫酯类抗氧化剂的合成及性能[J]. 化工进展, 2009, 28(11): 2019-2023.
- [8] 承民联, 裘兆蓉, 胡伟波, 等. 新型抗氧化剂 HD 用于聚丙烯加工的研究[J]. 现代化工, 1997, 17(12): 26-27. ■