

# 液体酚型双季戊四醇辛癸酸酯 抗氧化剂的合成与表征

刘宣池<sup>1,2</sup>, 管述哲<sup>1,2</sup>, 张乐涛<sup>3</sup>, 吾满江·艾力<sup>2,3\*</sup>, 张亚刚<sup>2,3\*</sup>

(1. 新疆大学, 新疆乌鲁木齐 830046; 2. 新疆工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830091;  
3. 中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011)

**摘要:**以3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烯酸甲酯、双季戊四醇、辛癸混酸为原料合成了一种酚酯型抗氧剂型合成酯。合成过程分为2个步骤:首先将3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烯酸甲酯和双季戊四醇通过酯交换合成中间体多羟基化合物;然后将多羟基化合物与单元脂肪酸进行酯化反应,合成抗氧剂型合成酯。通过傅里叶变换红外光谱分析确定反应过程基本完成,所得产物与目标产物结构吻合。热失重TG测试表明,合成抗氧剂具有较好的热氧化稳定性。旋转氧弹以氧化诱导时间为指标,考察了抗氧剂在3种润滑油中的抗氧化性能,结果表明:合成的抗氧化性合成酯具有优良的抗氧化性能。

**关键词:**抗氧剂;润滑油;添加剂;合成酯;酯交换

中图分类号:TH17.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0118-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.09.028

## Synthesis and characterization of novel liquid ester-phenolic antioxidant based on dipentaerythritol

LIU Xuan-chi<sup>1,2</sup>, GUAN Shu-zhe<sup>1,2</sup>, ZHANG Le-tao<sup>3</sup>, WUMANJIANG Eli<sup>2,3\*</sup>, ZHANG Ya-gang<sup>2,3\*</sup>

(1. Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830091, China;  
3. Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

**Abstract:** A phenolic ester antioxidant type synthetic ester is designed and synthesized through transesterification of 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) acrylate and dipentaerythritol, followed by the esterification with mixed acids. The structure of the product is characterized by FT-IR. The results show that the structure of the synthesized ester is consistent with the designed one. The result of TG suggests that the ester has excellent thermal oxidation stability. The oxidation induction time from rotary bomb oxidation test indicates that the product also has good antioxidation properties in three different types of lubricant oils. It demonstrates that the synthesis of ester process is feasible under the operating conditions.

**Key words:** antioxidant; lubricating oil; additive; synthetic ester; transesterification

润滑油在使用过程中由于工作的环境温度高,与空气或金属表面接触等原因会造成氧化变质<sup>[1-2]</sup>,导致润滑油性能下降,使用寿命降低。抗氧化剂能够有效地抑制或延缓润滑油的氧化降解,延长润滑油的使用寿命<sup>[3]</sup>。因此,抗氧剂已成为润滑油中必不可少的添加剂。受阻酚抗氧化剂可以俘获氧化过程中产生的自由基,是一类非常有效的抗氧化剂<sup>[4-7]</sup>。受阻酚抗氧化剂具有高效的抗氧化性能、低毒性、低着色性能<sup>[8]</sup>等一系列优点,广泛应用于高性能润滑油中。

合成酯润滑油由于具有良好的润滑性能、优良的热稳定性以及很好的生物降解能力等优点被广泛应用于工业领域<sup>[9-11]</sup>,如三羟甲基丙烷脂肪酸酯、季戊四醇脂肪酸酯、双季戊四醇脂肪酸酯等。

受阻酚型抗氧化剂是高效抗氧化剂,在润滑油、涂料、塑料等领域应用广泛。将受阻酚型抗氧化基团嵌入双季戊四醇脂肪酸酯中是一种制备液体酚型抗氧化剂的可行方法。随着抗氧剂基团的加入,合成酯自身不但具有酯类润滑油的特点和优点,更具备了受阻酚型抗氧化基团所赋予的优异的抗氧化性

收稿日期:2016-02-15

基金项目:国家自然科学基金(21464015);中组部千人计划-新疆项目(Y32H291501);中国科学院科技支新(Y42B601501);新疆科技厅重大专项(201130113-3)

作者简介:刘宣池(1985-),女,硕士研究生,研究方向为润滑油基础油的合成与性能评价,284236917@qq.com;张亚刚(1977-),博士,研究员,研究方向为精细化工与绿色化学,通讯联系人,ygzhang@ms.xjb.ac.cn;吾满江·艾力(1964-),男,博士,研究员,研究方向为精细化工,通讯联系人,13999116406。

能。因此,与传统的抗氧化剂相比,液体酚型抗氧化剂不仅可以作为润滑油抗氧化添加剂,还可以作为高性能的润滑油基础油使用。抗氧化基团的含量决定了这种抗氧化剂的抗氧化能力,理论上,将更多的抗氧化基团嵌入到双季戊四醇混酸酯中,可提高抗氧化剂的抗氧化能力。

笔者采用两步合成法,首先通过酯交换法合成抗氧性多羟基化合物中间体<sup>[12]</sup>,再通过与脂肪酸的酯化反应得到抗氧性合成酯。确定了合成工艺的优化条件,并考察了所合成的液体酚型抗氧化剂的抗氧化性能及对3种润滑油基础油的抗氧化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料、试剂与仪器

原料与试剂:3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯,工业级,北京极易化工有限公司生产;双季戊四醇,工业级,质量分数为80%,濮阳市永安化工有限公司生产;辛癸混酸,工业级,上海太达贸易合作公司生产;甲醇钠,工业级,德州龙腾化工有限公司;四氢呋喃,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;对甲苯磺酸,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;P5,工业品;光纤矿物油,工业品;P5、光纤矿物油及季戊四醇混酸酯的理化指标如表1所示。

表1 P5、光纤矿物油和季戊四醇混酸酯的理化指标

项目	矿物油 P5	光纤矿物油	季戊四醇混酸酯
黏度(40℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	27.70	25.31	34.50
黏度(100℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	5.070	4.626	6.500
黏度指数	111	96	146
闪点/℃	225	208	272
倾点/℃	-42	-45	-15

仪器:循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司生产;调温电热套,郑州长城科工贸有限公司生产;电子节能控温仪,郑州长城科工贸有限公司生产。

### 1.2 实验流程图

3 mol 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯和1 mol 双季戊四醇在催化剂的催化条件下,通过酯交换反应合成中间体多羟基化合物;多羟基化合物与单元脂肪酸进行酯化反应,合成抗氧性液体酚型酯。合成路线如图1所示。

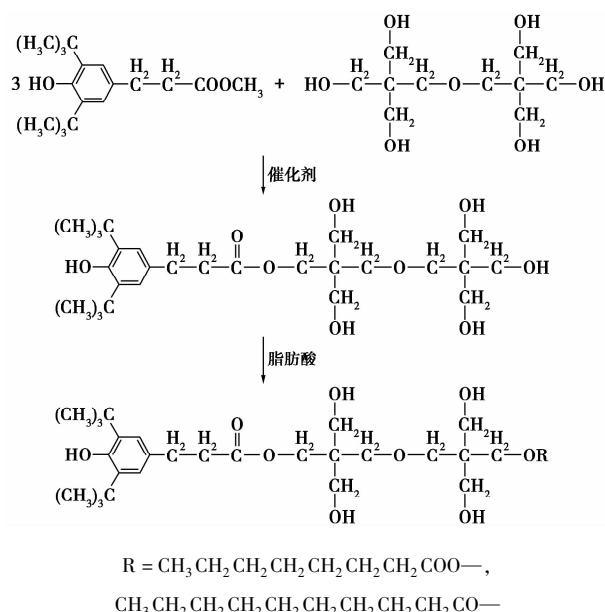


图1 酯交换法合成抗氧性合成酯

### 1.3 实验步骤

将3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯和双季戊四醇按照一定的投料比置于带有温度计和搅拌器及控压装置的三口瓶中,随后加入一定量的甲醇钠催化剂,四氢呋喃为溶剂。启动搅拌,开始加热并回流,在65℃下保持24 h。待反应结束后,减压蒸馏除去四氢呋喃。

改装反应装置,加控压装置,在三口瓶中加入辛癸混酸、1%的对甲苯磺酸催化剂,控制反应温度进行酯化反应。反应完成后,减压蒸馏除去未反应的混酸,用活性白土吸附过滤得到抗氧性合成酯。

### 1.4 测试方法与表征

原料和产品的傅里叶红外吸收光谱采用涂膜法进行测试。傅里叶红外吸收光谱可以明确地反映出原料和产品的特征官能团的变化。酯化反应中官能团的变化在傅里叶红外吸收光谱中具有明显的变化,因此对于检测酯化反应是一种非常有效的手段。采用热失重 TG 分析法考察和评定热稳定性和起始氧化温度。测试条件为:温度范围为40~600℃;载气为空气,流速为50 mL/min;升温速率为10℃/min。按石油化工行业标准 SH/T 0193—2008 中所述的方法测定油品的氧化安定性,进而确定抗氧化剂的抗氧化能力。充氧压力为620 kPa,温度为150℃,转速为100 r/min。以开始实验到压力下降175 kPa的时间为氧化诱导期(OIT)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的选择

采用甲醇钠作为酯交换催化剂,通过酯交换法

合成中间体抗氧化性多羟基化合物;采用对甲苯磺酸为酯化反应的催化剂,得到抗氧化性合成酯。

甲醇钠是烷氧基碱金属化合物,遇到水及脂肪酸时容易分解或生成可溶性盐,反应后催化剂易于分离除去;对甲苯磺酸具有催化效率高,反应时间短,易分离等优点。因此,选用甲醇钠及对甲苯磺酸为催化剂。

## 2.2 温度和反应时间的选择

反应温度对酯交换反应的转化率影响较大,采用不同的催化剂时,反应需要在不同的温度下进行。试验结果表明:采用碱性催化剂时,反应可在室温或稍高的温度下进行。若不用催化剂,反应必须在250℃以上才能够有效。

在本实验中,加入四氢呋喃溶解3,5-甲酯,与双季戊四醇进行酯交换反应,合成中间体抗氧化性多羟基化合物。3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯的熔点为66~68℃,易升华;四氢呋喃的沸点为66℃;双季戊四醇的熔点为215~225℃。在实验过程中,溶于四氢呋喃的3,5-甲酯在搅拌条件下可以与双季戊四醇形成混合均匀的非均相体系,增大了反应面积。因为第1步酯交换反应速率比较慢,所以温度选择在四氢呋喃的沸点进行,另外,3,5-甲酯在80℃左右容易升华,反应温度也不宜过高。因此酯交换法合成多羟基化合物的反应温度设定为65℃。

实验表明,对于第1步酯交换反应,反应时间在24 h以内,产物收率随着时间的延长而增加;24 h之后,产物收率随着时间的延长无明显增加,因此,对于第1步酯交换反应,反应时间确定为24 h。对于第2步酯化反应,反应时间在8 h以内,产物收率随着时间的延长而增加;8 h之后,产物收率随着时间的延长无明显增加,因此,对于第2步酯化反应,反应时间确定为8 h。

## 2.3 反应物料比和催化剂用量的选择和优化

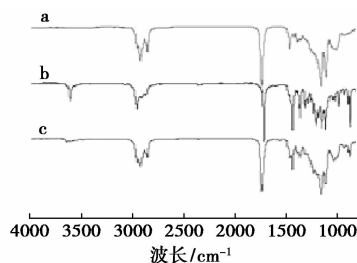
理论上,双季戊四醇上有6个羟基可以跟3,5-甲酯通过酯交换反应得到抗氧化剂,但随着摩尔比的增加,高酯化度的产物会由液相向固相转变,所以选择摩尔比为3:1,尽可能增加抗氧化基团的数量,但同时确保所得的产物为液体酚酯型结构,具有较好的低温流动性,以便于在不同工况条件下添加到润滑油中去。

第1步是酯交换反应,选择碱金属甲醇钠作催化剂,实验结果表明,催化剂质量分数为1.0%为最优用量。第2步酯化采用对甲苯磺酸为催化剂,实

验结果表明,催化剂质量分数为1.0%为最优用量。

## 2.4 傅里叶红外吸收光谱

傅里叶红外吸收光谱仪主要用来检测化合物中的特征官能团。实验中所用化合物的官能团的变化主要为羧基的存在和消失、醇羟基的存在和消失、酯基的生成等变化,对应于红外吸收光谱中的位置分别在3 600、3 200和1 700  $\text{cm}^{-1}$ 。这些官能团的变化可以用傅里叶红外吸收光谱清楚地显示出来,同时也揭示酯化反应进行的程度和是否彻底。实验中原料和产物的傅里叶红外吸收光谱图如图2所示。



a—双季戊四醇混酸酯;b—3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯;c—酚酯型双季戊四醇异硬脂酸酯抗氧化剂

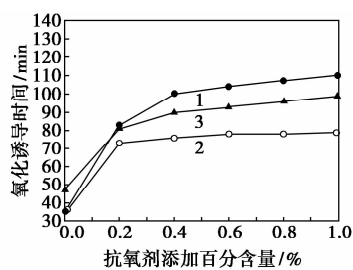
图2 原料、中间体和产物的傅里叶红外吸收光谱图

由图2谱线2中显示了3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯的特征吸收峰。3 631  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰峰形强而尖锐,是结构中酚羟基伸缩振动吸收峰。1 703  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰是酯基中C=O双键的伸缩振动吸收峰,强度大。图2谱线1中3 500~3 700  $\text{cm}^{-1}$ 之间没有吸收峰,说明结构中不存在酯基。与谱线1相比,谱线3中在3 631  $\text{cm}^{-1}$ 处有一峰形宽的吸收峰,是酚羟基的特征吸收峰。傅里叶红外吸收光谱表明,通过两步法合成液体酚酯型抗氧化剂的方案是可行的。

## 2.5 氧化安定性测试

利用旋转氧弹测试法考察加入液体酚酯型双季戊四醇脂肪酸酯抗氧化剂的油品的3种不同润滑油的氧化诱导时间,从而测定了合成的液体酚酯型抗氧化剂的抗氧化能力。油品的氧化安定性用氧化诱导期来表示,氧化诱导期越长,说明油品的氧化安定性越好。其具体结果如图3所示。

从图3中可以看出,加入抗氧化剂后,油品的氧化诱导期有了明显的提高。P5润滑油的氧化诱导期只有35 min,添加0.4%抗氧化剂后,氧化诱导期延长到了100 min,提高了185.7%,结果表明,合成的抗氧化剂可以显著提高P5的氧化安定性;光纤矿



1—P5;2—光纤;3—季戊四醇油酸酯

图3 油品的氧化安定性测试结果

物油的氧化诱导期只有 34 min, 添加 0.4% 抗氧化剂后, 氧化诱导期延长到了 76 min, 提高了 123.5%, 表明合成的抗氧化剂可以显著提高光纤的氧化安定性; 季戊四醇混酸酯的氧化诱导期只有 47 min, 添加 0.4% 抗氧化剂后, 氧化诱导期延长到了 90 min, 提高了 91.5%, 说明合成的抗氧化剂可以显著提高季戊四醇混酸酯的氧化安定性。从实验数据来看, 合成的抗氧化剂对提高油品的氧化安定性具有明显的效果。

## 2.6 热失重 TG 分析

利用热失重 TG 分析来测试油品的热稳定性。选择所合成的液体酚型双季戊四醇抗氧化剂型脂肪酸酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯作为 TG 分析的油品, 来评定本实验合成的抗氧化酯的热稳定性。结果如图 4 所示。

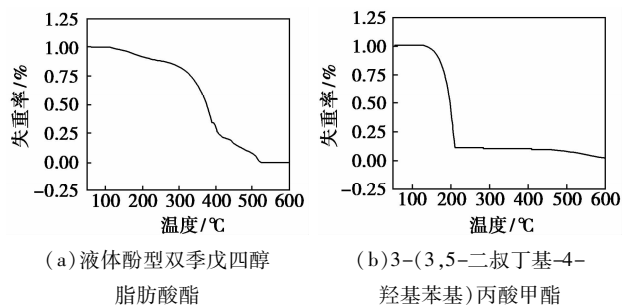


图4 合成抗氧化剂的 TG 曲线

从图 4 中可以看出, 合成的液体酚型双季戊四醇脂肪酸酯抗氧化剂, 在 150~250°C 之间失重趋势较为缓慢, 在 300°C 以上才会明显失重, 而 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯的热失重曲线显示, 其在 150°C 以后迅速失重, 结果表明, 合成的液体酚型双季戊四醇脂肪酸酯抗氧化剂与小分子多羟基化合物相比, 具有比较好的热稳定性能。

## 3 结论

(1) 以 3,5-甲酯、双季戊四醇、辛癸混酸为原料合成了液体酚酯型双季戊四醇混酸酯抗氧化剂。第

1 步酯交换反应条件为: 反应温度为 65°C, 反应时间为 24 h, 催化剂甲醇钠的质量分数为 1.0%, 溶剂为四氢呋喃; 第 2 步酯化反应条件为: 反应温度为 180°C, 反应时间为 8 h, 催化剂对甲苯磺酸的质量分数为 1.0%。

(2) 傅里叶红外吸收光谱数据显示, 所得产品的结构与目标产品的结构相一致, 采用的合成方法是可行的。

(3) 以氧化诱导时间为指标, 旋转氧弹测试的结果表明, 合成的酚酯型抗氧化剂具有良好的抗氧化能力, 可以提高油品的氧化安定性。

(4) 热失重 TG 分析可以说明, 合成的酚酯型抗氧化剂具有较好的热稳定性, 既可以做润滑油的基础油, 又可以较好的发挥抗氧化剂的作用。

## 参考文献

- [1] 王鉴, 张凤军, 王东军. 当今抗氧化剂的主要类型及发展趋势[J]. 炼油与化工, 2008, (2): 7-10.
- [2] 李建明, 仇建伟, 周旭光. 一种复合抗氧化剂的制备及其性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(12): 48-51.
- [3] 刘邦孚, 汪宝和. 一步法合成抗氧化剂 1010[J]. 精细化工, 1996, 13(5): 24-27.
- [4] Neto R C R, Lima D O, Azevedo D C S. Thermo-oxidative stability of mineral naphthenic insulating oils: combined effect of antioxidants and metal passivator[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 7428-7434.
- [5] Mousavi P, Wang D, Grant C S, et al. Effects of antioxidants on the thermal degradation of a polyol ester lubricant using GPC[J]. Int Eng Chem Res, 2006, 45: 15-22.
- [6] Ohkatsu Y, Matsuura T, Yamato M. A phenolic antioxidant trapping both alkyl and peroxy radicals[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81: 151-156.
- [7] Matsuura T, Ohkatsu Y. Phenolic antioxidants: effect of *o*-benzyl substituents[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70: 59-63.
- [8] Vulica I, Vitarella G, Zenner J M. Structure-property relationships: phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78: 27-34.
- [9] Ponnakanti N, Savita K. Study of synthetic complex esters as automotive gear lubricants[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 2008, 25: 131-136.
- [10] Duangkaewmanee S, Petsom A. Synergistic and antagonistic effects on oxidation stability of antioxidants in a synthetic ester based oil[J]. Tribology International, 2011, 44: 266-271.
- [11] Bigarre I, Légeron J P. Antioxidant kinetics in synthetic lubricants field testing[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 1987, (4): 203-218.
- [12] Gerald P, Reinhold W L. Characterisation of the thermo-oxidative degradation of polyethylene pipes by chromatographical rheological and thermo-analytical methods[J]. Macromol Svmp, 2002, 181: 213-223. ■