

三(硫代乙醇酸正丁酯)铈的合成 及其性能^①

瞿 龙 舒万良 黄可龙 李元高

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘 要

研究了三(硫代乙醇酸正丁酯)铈及其中间体硫代乙醇酸正丁酯的合成方法;首次采用热分析技术(DSC)对添加有该产品的PVC体系进行了热稳定机理及性能研究。结果表明:在一种新型的催化剂及混合溶剂存在下进行反应,合成产品的产率可达90%;添加有该产品的PVC塑料制品的起始分解温度在280℃以上,热稳定性大大提高。

关键词: 铈 有机铈化合物 热稳定剂

硫代乙醇酸正丁酯为无色(或淡黄色)液体,它可用作不饱和聚酯中的促进剂、高分子树脂及涂层中的链交换剂以及防腐添加剂^[1-7];亦可用作PVC树脂的热稳定剂^[8-10],但效果不很理想。

硫代乙醇酸正丁酯与三氧化二铈或三氯化铈的反应产物三(硫代乙醇酸正丁酯)铈是一类新型的高效热稳定剂,其合成方法国外尚无详细报道,国内至今亦未见与该产品合成及应用有关的报道。

本文以硫代乙醇酸和正丁醇为原料,在催化剂及溶剂存在下采用直接酯化的方法合成了硫代乙醇酸正丁酯,系统地研究了常用催化剂对反应的影响,找到了适合本反应的高效催化剂。在此基础上研究了硫代乙醇酸正丁酯与三氧化二铈反应制备本产品的的方法,采用一种新型的混合溶剂将三氧化二铈溶解后再与硫代乙醇酸正丁酯反应,成功地合成了三(硫代乙醇酸正丁酯)铈;并对酯及铈盐产物进行了比重、折光率、红外光谱分析等物化性能测试;同时采用DSC技术对添加有该稳定剂的PVC

制品进行了热稳定性能研究。

1 实验部分

实验所用试剂硫代乙醇酸、正丁醇、溶剂、三氧化二铈、催化剂等均为化学纯。分析测试仪器选用FT—IR740型傅立叶变换红外光谱仪及DSC111型差示扫描量热计。

产品合成方法如下:

(1)硫代乙醇酸正丁酯的合成:将46g硫代乙醇酸、40g正丁醇、少许催化剂及100mL有机溶剂加入三颈瓶中,装上水分离器及回流冷凝装置,加热回流数小时,直至不再有水分出。中和、洗涤、有机相干燥后蒸出溶剂,减压蒸馏,收集85~88℃/2.13kPa馏份。

(2)三(硫代乙醇酸正丁酯)铈的合成:称取22g三氧化二铈,于500mL三颈瓶中用混合溶剂溶解后,再加入70g自制的硫代乙醇酸正丁酯及100mL有机溶剂,装上回流冷凝及搅拌装置。加热回流数小时后,稍冷,分出水相;有机相减压蒸除溶剂后,真空干燥。产物

① 收稿日期:1993年7月11日;修回日期:1993年11月8日

为淡黄色液体,产率 90%。

红外光谱分析所用固体样品先用玛瑙研钵研磨至-200目以下,以1:150比例与KBr混合,装入模具中,放置在压片机上,压至透明薄片后,装上样品架,放入样品仓中。液体样品取少量装入含NaCl窗片的液体池中。未放样品前先扫描背景,然后装入样品,扫描。数据用计算机处理,打印谱图。

热稳定性能测试的结果用HP-85型微机在线采集数据并存储和处理。实验前,用标准高纯金属标定量热计,仪器经校正后在氩气和空气气氛下以10℃/min的扫描速度分别测试合成产品及其PVC复配方的热稳定性,用外推始点法得到有机锑类化合物的热降解温度和热效应。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对硫代乙醇酸正丁酯产率的影响

本实验考察了常用的催化剂浓硫酸、浓盐酸、有机酸等对该合成反应的影响,结果见表1。由表可知:浓硫酸由于具有氧化作用,可使部分巯基氧化,而浓盐酸则由于回流过程中的挥发,所以产率都较低。有机酸具有强酸性、无氧化性的特点,因此产率较高,不足之处是价格比较昂贵;我们采用的QL-1催化剂可克服上述不足,同时得到相同的高产率。

表1 不同催化剂对酯化反应的影响

催化剂	浓硫酸	浓盐酸	有机酸	QL-1
酯化产率(%)	82	86	91	90

2.2 产品的物化指标

酯的比重1.032,与文献值 $^{[11]}d_{40}^{20}=1.03$ 相吻合,折光率为1.4725。三(硫代乙醇酸正丁酯)锑的比重 $d=1.186$,折光率 $n=1.5175$ (均未见文献报道),锑含量为215.01g/L。经换算,含锑20.4%(理论含锑量为21.6%)。

2.3 IR分析

硫代乙醇酸正丁酯及三(硫代乙醇酸正丁

酯)锑的红外光谱见图1、图2。其主要特征吸收峰的分析结果见表2。

表2 合成产物的IR特征吸收峰

	ν_{C-H}	$\nu_{C=O}$	ν_{S-H}
标准值	2960, 2880	1735	2569
实验值	2961, 2872	1735	2570
锑盐	2963, 2873	1735	—
	δ_{C-H}	ν_{S-O}	ν_{S-O}
标准值	1460, 1415, 1375	1300	1150
实验值	1463, 1411, 1375	1297	1152
锑盐	1464, 1400, 1382	1292	1149

由三(硫代乙醇酸正丁酯)锑的IR谱图可见,2570 cm^{-1} 的吸收振动峰消失,表明锑原子已取代了硫氢中的H而生成了Sb-S键。与图1相比,其它基团的特征吸收峰基本不变;同时,原子重量较大的Sb原子取代H原子后使得所有吸收峰稍向低波数方向移动。

2.4 热稳定性能研究

图3为氩气和空气气氛下添加有三(硫代

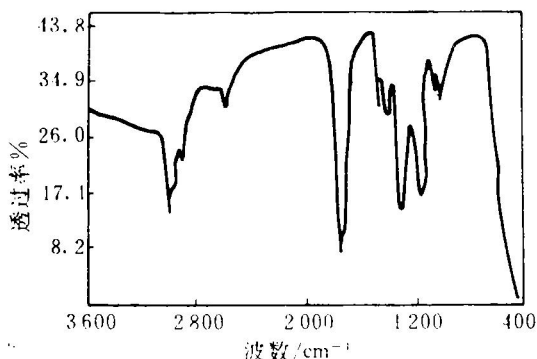


图1 硫代乙醇酸正丁酯的红外光谱图

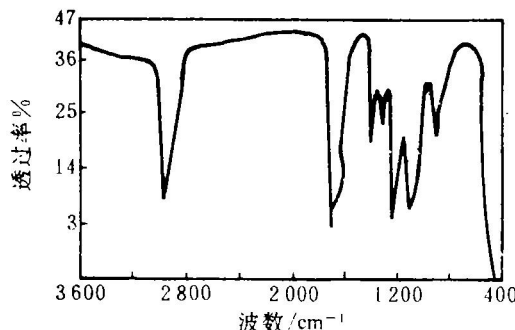


图2 三(硫代乙醇酸正丁酯)锑的红外光谱图

乙醇酸正丁酯)锑的 PVC 制品的 DSC 曲线。由图可看出:在氩气中 PVC 制品缓慢地一步降解,所吸收的热为 153.76 J/g,热降解温度区间为 290~358 °C,峰顶温度为 313 °C。在空气气氛下,该稳定体系表现为三个峰值:第一步缓慢降解,分解温度区间为 286~331 °C;第二步快速放热(345~378 °C);接着是一个弱的吸热过程(441~459 °C)。其峰顶温度分别为 303、353、450 °C,热效应分别为 113.34、96.73、9.71 J/g。不同的气氛条件下,其分解的历程是不同的。氩气和空气中第一步的外推始点温度基本相同(280 °C 左右),但热效应差别很大,这可能是因为氩气中只有一步就热分解完全,故吸收的热量要大些;而在空气气氛下,由于氧化作用的存在,随着温度的升高,降解产物有一个燃烧放热过程。因此,图 3 中出现了第二个峰值,随后的一个吸热小峰可视为残余的有机化合物继续分解的过程。

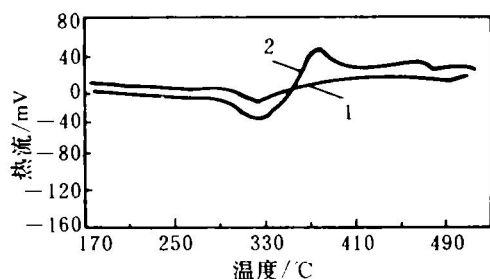


图 3 添加三(硫代乙醇酸正丁酯)锑的 PVC 制品的 DSC 曲线

1—氩气气氛下;2—空气气氛下

不加任何稳定剂的聚氯乙烯(PVC),在 120~130 °C 就要分解,放出氯化氢。从图 3 可以看出,添加这些化合物到 PVC 制品中以后,各制品的起始分解温度都在 280 °C 以上,热稳定性大大提高。我们还将该稳定剂与常用的金属皂稳定剂分别添加到 PVC 树脂中,压片后,在相同条件下进行热老化试验,结果表明:当其添加量仅为金属皂的 1/20~1/10 时,其热

稳定性仍然优于后者,并且制品的透明性有所改善。因此,三(硫代乙醇酸正丁酯)锑是一种性能优良的 PVC 热稳定剂。

3 结 论

(1) 以硫代乙醇酸与正丁醇反应合成了硫代乙醇酸正丁酯,发现在一种新型的催化剂作用下可使整个合成过程简化,同时具有高产率的特点。

(2) 若采用一种新型的混合溶剂,先将三氧化二锑溶解后再与自制的硫代乙醇酸酯反应合成三(硫代乙醇酸正丁酯)锑,比直接将三氧化二锑固体投入反应产率要高得多,而且可简化后处理工艺。产率 90%,比重 1.186,折光率 1.5175,锑含量 215.01 g/L。

(3) 将所合成的产品添加到 PVC 塑料制品中,采用 DSC 技术对其进行研究的结果表明:该体系在 280 °C 以下热稳定性好,空气气氛下在 280~500 °C 之间发生的热分解可能分三步进行,从总的热行为来看,此热分解为吸热过程。

参考文献

- Geipert A. US 3 333 021. 1967.
- Shojiro I, Tomoyuka E. Ger Offen 2 214 591. 1972.
- Eugeng R B. US 3 817 946. 1974.
- Tomioka, Reizaburo, Yoshino *et al.* JP 7 921 485. 1979.
- Leroy R L. Ger Offen 2 342 256. 1974.
- Sharaby Z. EP 258 832. 1988.
- Mirzaera M A, Mamedow F A. Neftekhimiya, 1988, 28(6): 262.
- George R, Buescher T *et al.* US 4 021 407. 1977.
- Antia F K, Baldry P J *et al.* Eur Polym J, 1982, 18(2): 167.
- Yoshikawa, Kazumi, Kimura, Masaki. JP 61207466. 1986.
- Weast, R C. CRC Handbook of physical and chemical. Florida CRC Press Inc, 1990.