

异丙基黄原酸酯多硫化物合成工艺的研究

杜学军, 赵小峰, 齐合群

(鹤壁联昊化工股份有限公司, 河南 鹤壁 458030)

摘要: 研究异丙基黄原酸酯多硫化物的合成工艺, 探讨各个反应阶段的物料配比、反应温度和反应时间等对产品收率的影响。试验得出的合成异丙基黄原酸钠的最佳工艺条件为: 用甲苯作溶剂, $n(\text{异丙醇}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{氢氧化钠}) = 1 : 0.95 : 0.90$, 反应温度 $10 \sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 $12 \sim 14\text{ h}$; 合成异丙基黄原酸酯: $n(\text{异丙基黄原酸钠}) : n(\text{双氧水}) = 1.0 : 0.60$, 双氧水滴加时间 $5 \sim 6\text{ h}$, 反应温度 $25 \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温时间 $50 \sim 60\text{ min}$; 合成异丙基黄原酸酯多硫化物的最佳工艺条件为: $n(\text{异丙基黄原酸酯}) : n(\text{硫黄}) = 1.0 : 2.0$, 反应温度 $80 \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

关键词: 异丙基黄原酸钠; 异丙基黄原酸酯; 异丙基黄原酸酯多硫化物; 合成工艺

异丙基黄原酸酯多硫化物是橡胶用硫化剂, 外观为低粘度黄色液体, 闪点 $109\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH值7.2。因分子中不含氮, 异丙基黄原酸酯不会产生亚硝酸、硫脲、异硫氰酸酯和硫氰酸酯等有毒物质, 适合与促进剂ZBED, TBZTD, MBTS或ZMBT等并用。异丙基黄原酸酯多硫化物制成色母粒使用, 可以改善橡胶制品生产的原料控制以及提高橡胶制品的生产效率、生产安全性和产品质量。

本工作研究异丙基黄原酸酯多硫化物的合成工艺, 探讨各个反应阶段的物料配比、反应温度和反应时间等对产品收率的影响, 确定最佳合成工艺条件。

1 实验

1.1 主要原材料

异丙醇, 工业级, 纯度99.8%; 二硫化碳, 工业

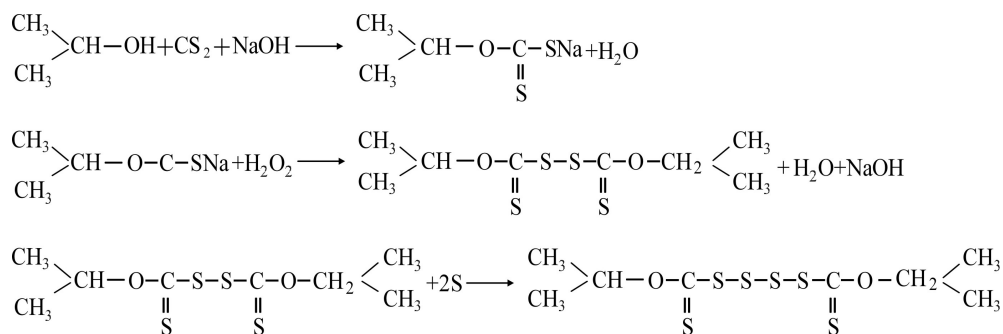
级, 纯度98%; 氢氧化钠, 工业级, 纯度99%; 双氧水, 工业级, 纯度27.5%; 硫黄, 工业级, 纯度98%。

1.2 主要仪器

2000 L圆底三口烧瓶及聚氯乙烯搅拌器, 无级变速直流电动机, 2000 L石棉加热套, 250 mL分液漏斗, 水银温度计。

1.3 合成原理

异丙基黄原酸酯多硫化物的合成分3个反应阶段: 异丙醇、二硫化碳和氢氧化钠在一定的条件下反应得到异丙基黄原酸钠, 异丙基黄原酸钠经过氧化物(双氧水或过硫酸钾)氧化生成二硫化二异丙基黄原酸酯, 二硫化二异丙基黄原酸酯经加硫生成异丙基黄原酸酯多硫化物, 反应方程式如下:



1.4 合成工艺

(1) 按配料比将异丙醇、甲苯、氢氧化钠和二硫化碳投入到带有搅拌器、温度计和分液漏斗的三口烧瓶中, 控制反应温度和反应时间, 过滤得到固体异丙基黄原酸钠; (2) 按配料比把异丙基黄原酸钠和水投入到烧瓶中, 滴加双氧水至反应终点, 得到固体异丙基黄原酸酯; (3) 按配料比把异丙基黄原酸酯和硫黄粉投入到三口烧瓶中, 在一定温度下反应生成异丙基黄原酸酯多硫化物。

2 结果与讨论

2.1 异丙基黄原酸钠合成工艺的影响因素

2.1.1 原料配比

原料比对异丙基黄原酸钠收率的影响如表1所示。从表1可以看出: 原料比对异丙基黄原酸钠的收率有很大影响, 二硫化碳用量过大时产品收率低, 因为二硫化碳能溶解异丙基黄原酸钠; 从反应现象来看, 氢氧化钠不能过量, 否则氢氧化钠反应不完全; 要提高产品收率, 异丙醇必须过量。综合得出, 原料的最佳配比为: $n(\text{异丙醇}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{氢氧化钠}) = 1.00 : 0.95 : 0.90$ 。

表1 原料比对异丙基黄原酸钠收率的影响

试验序号	原料用量/mol			产品收率/%
	异丙醇	二硫化碳	氢氧化钠	
1	1.00	1.20	1.10	70.0
2	1.00	1.15	1.05	73.4
3	1.00	1.10	1.00	78.1
4	1.00	1.05	0.95	80.2
5	1.00	0.95	0.90	85.6
6	1.00	0.90	0.85	83.2

注: 溶剂为甲苯, 反应温度10~15℃, 反应时间14 h。

2.1.2 反应温度

反应温度对异丙基黄原酸钠收率的影响如表2所示。从表2可以看出, 反应温度对异丙基黄原酸钠的收率也有很大影响, 在原料配比固定的情况下, 低温有利于反应进行, 因为该反应是放热反应; 温度过高, 尤其是有极性溶剂的情况下, 二硫

化碳与氢氧化钠反应生成硫代碳酸钠, 导致异丙醇反应不完全, 产品收率下降。分析得出, 最佳反应温度为10~15℃。

表2 反应温度对异丙基黄原酸钠收率的影响

试验序号	反应温度/℃	产品收率/%
1	10	95.5
2	15	93.7
3	17	90.2
4	19	88.7
5	22	85.3
6	25	83.4
7	30	78.5
8	35	74.9

注: 溶剂为甲苯, $n(\text{异丙醇}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{氢氧化钠}) = 1.00 : 0.95 : 0.90$, 反应时间14 h。

2.1.3 反应时间

反应时间对异丙基黄原酸钠收率的影响如表3所示, 反应温度为10~15℃。从表3可以看出, 反应时间对异丙基黄原酸钠的收率影响较大, 因为反应温度较低, 反应速度慢, 反应所需时间较长。综合考虑, 最佳反应时间为12~14 h。

表3 反应时间对异丙基黄原酸钠收率的影响

试验序号	反应时间/h	产品收率/%
1	2	40.3
2	4	45.5
3	6	50.8
4	8	55.3
5	10	75.3
6	12	83.7
7	14	90.5
8	16	92.3

注: 溶剂为甲苯, $n(\text{异丙醇}) : n(\text{二硫化碳}) : n(\text{氢氧化钠}) = 1.00 : 0.95 : 0.90$, 反应温度10~15℃。

2.1.4 溶剂

分别用水、异丙醇、甲苯作为溶剂进行试验, 溶剂对异丙基黄原酸钠收率的影响如表4所示。从

表4可以看出：用水作为溶剂，产品收率最低；用异丙醇作为溶剂，产品收率高，但物料粘度太大且不易脱异丙醇，而且成本太高；用甲苯作为溶剂，产品收率高且容易脱甲苯，而甲苯能循环再利用，可节约成本；如果不用溶剂，虽然可以得到较高的产品收率，但需要特殊反应和烘干设备，设备投资成本高。

表4 溶剂对异丙基黄原酸钠收率的影响

试验序号	溶剂	产品收率/%
1	水	12.5
2	异丙醇	50.8
3	甲苯	83.7
4	无	90.3

注： n （异丙醇）： n （二硫化碳）： n （氢氧化钠）= 1.00 : 0.95 : 0.90，反应温度10~15℃，反应时间14 h。

综上所述，合成异丙基黄原酸钠的最佳工艺条件是：甲苯作溶剂， n （异丙醇）： n （二硫化碳）： n （氢氧化钠）= 1.00 : 0.95 : 0.90，反应温度10~15℃，反应时间12~14 h。

2.2 异丙基黄原酸酯合成工艺的影响因素

2.2.1 原料配比

异丙基黄原酸钠在氧化剂双氧水的作用下生成异丙基黄原酸酯。原料比对异丙基黄原酸酯收率的影响如表5所示。从表5可以看出：异丙基黄原酸钠和双氧水比对异丙基黄原酸酯收率有很大影响，双氧水用量对异丙基黄原酸酯的合成非常重要， n （异丙基黄原酸钠）： n （双氧水）= 1.00 : 0.50时，产品收率低；随着双氧水用量增大，产品收率逐渐提高； n （异丙基黄原酸钠）： n （双氧水）= 1.00 : 0.60时，产品收率最高；双氧水用量再增大，产品收率反而下降，因为过量的双氧水会使异丙基黄原酸酯分解。确定原料的最佳配比为： n （异丙基黄原酸钠）： n （双氧水）= 1.00 : 0.60。

2.2.2 反应温度

反应温度对异丙基黄原酸酯收率的影响如表6所示。从表6可以看出：随着反应温度升高，产品收率逐渐提高，当温度达到25~27℃，产品收率达到最高值；反应温度继续提高，产品收率反而逐渐

表5 原料比对异丙基黄原酸酯收率的影响

试验序号	原料用量/mol		产品收率/%
	异丙基黄原酸钠	双氧水	
1	1.00	0.50	79.3
2	1.00	0.55	85.7
3	1.00	0.60	93.5
4	1.00	0.61	85.3
5	1.00	0.63	82.1
6	1.00	0.65	73.8
7	1.00	0.70	69.4
8	1.00	0.85	59.3

注：反应温度低于30℃，反应时间6 h。

下降，因为该反应为放热反应，且异丙基黄原酸酯的熔点是54~56℃，反应温度过高易引起异丙基黄原酸酯分解。确定最佳反应温度为25~30℃。

表6 反应温度对异丙基黄原酸酯收率的影响

试验序号	反应温度/℃	产品收率/%
1	8	63.0
2	12	69.0
3	15	75.0
4	18	82.0
5	22	93.0
6	25	93.4
7	27	96.7
8	32	92.5
9	35	89.2
10	40	75.6

注： n （异丙基黄原酸钠）： n （双氧水）= 1.00 : 0.60，反应时间6 h。

2.2.3 反应时间

反应时间对异丙基黄原酸酯合成反应的影响见表7。从表7可以看出：反应时间是指滴加双氧水的时间，滴加双氧水速度不能太快，否则会引起物料聚团，形成大的颗粒，而且会导致升温过快，影响产品收率，滴加双氧水时间以5~6 h为宜；加完双氧水后保温30~60 min，保温时间延长对产品收率没有影响；反应终点pH值为5~6。

表7 反应时间对异丙基黄原酸酯合成反应的影响

试验序号	滴加双氧水时间/h	保温时间/min	终点pH值	现象	产品收率/%
1	2	30	5~6	许多大的料团	89.7
2	3	40	5~6	有许多稍小的料团	91.3
3	4	50	5~6	有米粒状的料团	92.3
4	5	60	5~6	料呈沙粒状	93.2
5	6	70	5~6	有少量的沙粒状	93.4
6	7	80	5~6	粉末状	93.4
7	8	90	5~6	粉末状, 微粘	93.5

注: n (异丙基黄原酸钠) : n (双氧水) = 1.00 : 0.60, 反应温度低于30 ℃。

综上所述, 异丙基黄原酸酯的最佳合成工艺条件确定为: n (异丙基黄原酸钠) : n (双氧水) = 1 : 0.60, 滴加双氧水时间5~6 h, 反应温度25~30 ℃, 保温时间50~60 min。

2.3 异丙基黄原酸酯多硫化物合成工艺的影响因素

异丙基黄原酸酯多硫化物是异丙基黄原酸酯和硫黄在一定的条件下生成的, 影响异丙基黄原酸酯多硫化物合成有2个因素, 一是异丙基黄原酸酯和硫黄的配比, 二是反应温度。

2.3.1 原料配比

原料比对异丙基黄原酸酯多硫化物合成反应的影响如表8所示。从表8可以看出: n (异丙基黄原酸酯) : n (硫黄) = 1.0 : 2.0时产品收率最高; 硫黄用量过大, 有硫黄析出。确定最佳原料配比: n (异丙基黄原酸酯) : n (硫黄) = 1.0 : 2.0。

表8 原料比对异丙基黄原酸酯多硫化物的影响

试验序号	原料用量/mol		现象	产品收率/%
	异丙基黄原酸酯	硫黄		
1	1.0	1.8	呈黄色透明液体	93
2	1.0	1.9	呈黄色透明液体	95
3	1.0	2.0	呈黄色透明液体	100
4	1.0	2.1	有少量硫黄析出	102
5	1.0	2.2	有少量硫黄析出	104
6	1.0	2.3	有较多硫黄析出	106

注: 反应温度80~90 ℃。

2.3.2 反应温度

反应温度对异丙基黄原酸酯多硫化物合成反

应的影响如表9所示。从表9可以看出: 当反应温度低于70 ℃时, 几乎不反应; 当反应温度为70~80 ℃时, 反应较慢; 当反应温度为85~90 ℃时, 反应速率明显加快; 当反应温度为90~100 ℃时, 反应速率很快, 30 min内反应完成。确定最佳反应温度为80~90 ℃。

表9 反应温度对异丙基黄原酸酯多硫化物合成反应的影响

试验序号	反应温度/℃	反应时间/h	现象	保温时间/h
1	65~70	3	料液中有淡黄色硫黄颗粒	
2	70~80	3	料液中有少量的淡黄色硫黄颗粒	
3	80~90	2	淡黄色液体	1
4	90~100	0.5	淡黄色液体	1

注: n (异丙基黄原酸酯) : n (硫黄) = 1.0 : 2.0。

综上所述, 确定异丙基黄原酸酯多硫化物的最佳合成工艺条件为: n (异丙基黄原酸酯) : n (硫黄) = 1.0 : 2.0, 反应温度80~90 ℃。

3 结论

异丙基黄原酸酯多硫化物的最佳合成工艺条件如下。①合成异丙基黄原酸钠: 甲苯作溶剂, n (异丙醇) : n (二硫化碳) : n (氢氧化钠) = 1.00 : 0.95 : 0.90, 反应温度10~15 ℃, 反应时间12~14 h; ②合成异丙基黄原酸酯: n (异丙基黄原酸钠) : n (双氧水) = 1.00 : 0.60, 滴加双氧水时间5~6 h, 反应温度25~30 ℃, 保温时间50~60 min; ③合成异丙基黄原酸酯多硫化物: n (异丙基黄原酸酯) : n (硫黄) = 1.0 : 2.0, 反应温度80~90 ℃。

Research on the Synthesis Process of Isopropyl Xanthogen Polysulfide

Du Xuejun, Zhao Xiaofeng, Qi Hequn

(Hebi Uhoo Rubber Chemicals Co., Ltd., Hebi 458030, China)

Abstract: The synthesis process of isopropyl xanthogen polysulfide was investigated in this study, and the influence of the raw material ratio, reaction temperature and reaction time of each reaction stage on the production yield was discussed. Based on the experimental results the optimum synthesis conditions for each stage were obtained. In the synthesis of sodium isopropyl xanthate, toluene was used as solvent, the molar ratio of isopropanol, carbon disulfide and NaOH was 1.00 : 0.95 : 0.90, the reaction temperature was in the range of 10 ~ 15 °C, and the reaction time was 12 ~ 14 h. In the synthesis of isopropyl xanthate ester, the molar ratio of sodium isopropyl xanthate and hydrogen peroxide was 1.00 : 0.60, the hydrogen peroxide was added during a period of 5 ~ 6 h, the reaction temperature was maintained at 25 ~ 30 °C, and the reaction was completed about 50 ~ 60 min after the addition of hydrogen peroxide. In the synthesis of isopropyl xanthate polysulfide, the molar ratio of isopropyl xanthate ester and sulfur was 1.0:2.0 and the reaction temperature was 80 ~ 90 °C.

Keywords: sodium isopropyl xanthate; isopropyl xanthate ester; isopropyl xanthogen polysulfide; synthesis process



信息·资讯

美国Lion聚合物公司拟扩增三元乙丙橡胶产能

美国合成橡胶生产商Lion聚合物公司计划扩建其三元乙丙橡胶产能，并且正在考虑合资建设新的乙烷裂解装置。三元乙丙橡胶扩建项目将在公司位于路易斯安那州Geismar的装置上添加第5条生产线，届时公司年产能将增大6万~8万t。新生产线建成后，公司三元乙丙橡胶总产能将超过20万t。

崔小明

吉林石化添新牌号乙丙橡胶

日前，中国石油吉林石化研究院新牌号J-5105乙丙橡胶产品开发成功。试验结果表明，J-5105乙丙橡胶具有良好的加工性能，包辊性能优于国外同类产品，与国外的4703牌号乙丙橡胶物理性能高度接近，完全可以替代国外同类产品。

钱伯章