

有机锡聚醚酯、聚胺酯的合成及性质的研究*

魏荣宝 梁 娅 薛其峰

车荣睿

(天津理工大学化工系, 天津, 300191)

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071)

摘 要

将二烷基二氯化锡, 二 (β - 烷氧羰烷基) 二氯化锡与有机羟基酸, 氨基酸通过界面缩聚, 制成了一系列新的有机锡聚醚酯, 聚胺酯化合物, 讨论了影响反应的因素与产率及分子量关系, 测试了有机锡聚合物阻止聚氯乙烯 (PVC) 树脂热分解性能, 取得了有意义的结果.

关键词 界面缩聚、有机锡聚醚酯、有机锡聚胺酯、聚氯乙烯 (PVC) 热稳定剂

我们曾报道过有机锡聚酯、聚醚的合成及其对 PVC 树脂热分解温度的影响^[1-3]. 本文通过界面缩聚技术将二甲基二氯化锡、二丁基二氯化锡、双 (β - 烷氧羰基烷基) 二氯化锡与羟基酸、氨基酸反应, 制成了新的有机锡聚合物, 研究这些有机锡大分子化合物对 PVC 热稳定性的影响以及其它性质.

实 验 部 分

1. 试剂

o, m, p- 羟基苯甲酸、羟基乙酸、 β - 羟基丙酸、 β - 氨基丁酸、氨基己酸、甘氨酸、氨基十一酸, 均为 CP 级国产试剂. p- 氨基苯甲酸为 AR 试剂. 二甲基二氯化锡、二丁基二氯化锡为瑞士 Flukachemie 公司 CP 级产品, 双 (β - 甲氧羰乙基) 二氯化锡, 双 (β - 甲氧羰- β - 甲基乙基) 二氯化锡, 双 (β - 乙氧羰乙基) 二氯化锡, 双 (β - 丁氧羰- β - 甲基乙基) 二氯化锡为实验室自行合成.

2. 操作步骤

(1) 双 (β - 烷氧羰烷基) 二氯化锡的制备: 按文献 [2] 方法将丙烯酸酯, 锡粉按比例加入反应瓶内, 以 THF 为溶剂, 在室温下通入干燥 HCl, 待锡粉消耗完后, 去除溶剂, 粗品用苯或甲醇重结晶得到白色结晶固体或粘稠液体. 详见表 1.

(2) 有机锡聚合物的制备:

① Me_2SnCl_2 与羟基酸、氨基酸反应:

将含有 0.05mol Me_2SnCl_2 的 25ml CHCl_3 溶液, 0.05mol 羟基酸或氨基酸的

* 1992 年 2 月 29 日收到

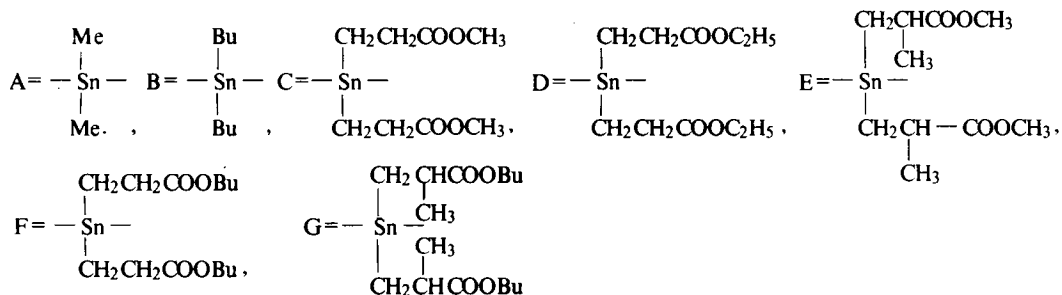
Tab.1 The physical properties and analytical data for organo-tin dichlorides

Compounds	Mp (°C)	Yields (%)	Elemental analysis (%)							
			C		H		Sn		Cl	
			Calcd.	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found
R ² SnCl ₂	132-3	85.7	26.37	26.35	3.85	3.94	32.62	32.81	19.51	19.58
R ² SnCl ₂	67-69	84.8	30.61	30.76	4.59	4.50	30.36	30.29	18.11	18.24
R ³ SnCl ₂	84-6	81.2	30.61	30.70	4.59	4.40	30.36	30.26	18.11	18.22
R ⁴ SnCl ₂	liq.	58.8	37.50	37.61	5.80	5.92	26.56	26.50	15.85	15.98
R ⁵ SnCl ₂	liq.	50.1	40.34	40.40	6.30	6.27	25.00	25.09	14.92	15.06

R¹ = CH₃OOCCH₂CH₂⁻; R² = C₂H₅OOCCH₂CH₂⁻; R³ = CH₃OOCCH(CH₃)CH₂⁻; R⁴ = BuOOCCH₂CH₂⁻; R⁵ = BuOOCCH(CH₃)CH₂⁻

Tab.2 The physical properties and IR data for some of organo-tin polyether-esters, polyamine-esters

No.	Compounds	Yields (%)	Colour	M _n × 10	IR					
					(cm ⁻¹)					
1	—A—OC ₆ H ₄ COO—	90.2	white S.	9.0	2910	2650	1690	620	291	
2	—B—OC ₆ H ₄ COO—	91.3	white S.	8.8	2882	2710	1710	622	291	
3	—C—OC ₆ H ₄ COO—	88.7	white S.	6.5	2912	2610	1712	621	291	
4	—D—OC ₆ H ₄ COO—	80.1	white S.	4.1	2914	2615	1711	622	291	
5	—E—OC ₆ H ₄ COO—	82.2	white S.	5.1	2879	2614	1710	621	290	
6	—F—OC ₆ H ₄ COO—	80.5	white S.	6.3	2915	2702	1713	622	291	
7	—G—OC ₆ H ₄ COO—	82.7	white S.	7.0	2914	2698	1712	621	292	
8	—A—NHC ₆ H ₄ COO—	80.4	yellow	9.2	2899	2653	1723	621	291	
9	—B—NHC ₆ H ₄ COO—	81.2	yellow	9.9	2888	2619	1724	620	290	
10	—C—NHC ₆ H ₄ COO—	76.6	yellow	7.1	2887	2623	1723	622	291	
11	—D—NHC ₆ H ₄ COO—	72.1	yellow	5.4	2901	2632	1720	622	291	
12	—E—NHC ₆ H ₄ COO—	71.3	yellow	6.3	2905	2642	1722	624	293	
13	—F—NHC ₆ H ₄ COO—	75.4	yellow	5.9	2907	2655	1721	622	291	
14	—G—NHC ₆ H ₄ COO—	78.1	yellow	4.8	2908	2640	1720	620	290	
15	—C—NH(CH ₂) ₃ COO—	80.1	white S	9.1	2900	2632	1720	621	290	
16	—D—NH(CH ₂) ₃ COO—	71.5	white S	9.2	2889	2617	1720	620	290	
17	—E—NH(CH ₂) ₃ COO—	69.2	white S	4.4	2898	2627	1720	622	291	
18	—F—NH(CH ₂) ₃ COO—	68.7	white S	3.8	2968	2720	1720	624	292	



25ml 水溶液, 0.1mol 的 Et_3N 分别放入特制的塑料反应瓶中, 开动搅拌, 使转速达到 20,000rpm, 溶液立刻被乳化且有白色沉淀形成, 将沉淀过滤, 用无离子水及 CHCl_3 认真洗去小分子生成物及未反应的原料, 干燥, 在 DMF 溶剂内重结晶, 得到的有机锡聚合物详见表 2.

② Bu_2SnCl_2 与羟基酸、氨基酸反应:

将含有 0.5mol 的 Bu_2SnCl_2 25ml 正癸烷溶液, 0.05mol 羟基酸或氨基酸的 25ml DMSO 溶液, 0.1mol 的 Et_3N 加入反应瓶中, 在转速为 20,000rpm 下反应 2—4min, 按上述方法处理得到产物, 有关数据见表 2.

③ 双 (β - 烷氧羰烷基) 二氯化锡与羟基酸、氨基酸反应:

将 0.05mol 有机锡二氯化物的 25ml 氯仿溶液 0.05mol 羟基酸, 氨基酸的 25ml 水溶液, 0.1mol 的 Et_3N 加入反应瓶中, 如上操作, 得到白色聚合物, 详见表 2.

(3) 有机锡聚醚酯、聚胺酯对 PVC 树脂热稳定性的影响:

将 PVC 树脂 50g, 硬脂酸钙 0.1g, 硬脂酸锌 0.05g, 环氧大豆油 0.75g, 邻苯二甲酸二丁酯 3.0g 混匀后, 放入烘箱内在 100°C 下烘 10min, 取出后分成 10 份, 每份加入合成的有机锡聚合物 0.1g, 用研钵充分混匀, 再放入 100°C 烘箱内 10—15min, 自然冷却后, 将之一部分分别装入二支试管内 (占试管体积 1/3 左右), 在试管上部放一刚果红试纸, 将一支试管放入甘油浴内缓缓升温, 刚果红试纸刚刚变兰时的油浴温度为 PVC 分解温度; 另一支试管放在恒温 $190 \pm 1^\circ\text{C}$ 的油浴中, 放入计时, 刚果红试纸变兰的时间为 PVC 热稳定时间, 实验数据见表 3.

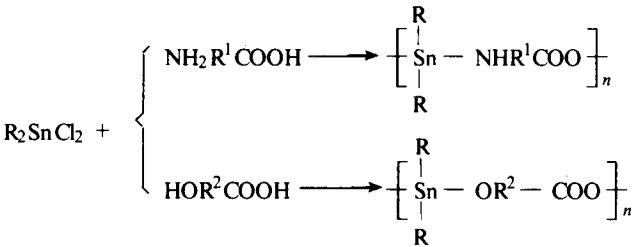
Tab.3 Effect of part of organotin polyether-esters and polyamine-esters on decomposition temperature of PVC resin

No.	PVC decomposition temperature ($^\circ\text{C}$)	PVC heat-stability time ($190 \pm 1^\circ\text{C}$) (min)	No.	PVC decomposition temperature ($^\circ\text{C}$)	PVC heat-stability time ($190 \pm 1^\circ\text{C}$) (min)
1	236	16	6	239	15
2	232	17	7	229	16
3	228	16	8	224	18
4	222	19	9	226	19
5	224	17	8831 [#]	232	20

结 果 与 讨 论

1. 有机锡聚合物的合成

用界面缩聚技术将有机锡二氯化物与羟基酸、氨基酸反应, 制成了 64 种有机锡聚醚酯, 聚氨酯化合物, 其中有 51 种为新化合物, 其主要反应如下:



其中 R 为 Me —, Bu^h —, CH₃OC(=O)CH₂CH₂ —, C₂H₅OC(=O) — CH₂CH₂ —, CH₃OC(=O)CH(CH₃) —, BuOC(=O)CH₂CH —, BuOC(=O)CH(CH₃)CH₂ —; R 为 —CH₂ —, —CH₂CH₂CH₂ —, —(CH₂)₅ —, —(CH₂)₁₀ —, —C₆H₄ —; R² 为 o, m, p, —C₆H₄ —, —CH₂ —, —CH₂CH₂ —;

聚合反应是在两种互不相溶的溶剂的界面上进行的, 在高速搅拌下, 溶液迅速被乳化, 形成无数小界面, 且不断更新, 反应迅速完成一般只需 3—5 分钟, 延长反应时间, 分子量及收率无明显变化, 实验中使用等摩尔 Et₃N 为 HCl 吸收剂, Et₃N 过量将导致副反应增多。

2. 有机锡聚合物的热稳定性

通过 TG/DTG 分析数据表明(瑞士 Mettler TA-3000 谱仪)绝大多数聚合物最大失重温区在 250—330 ℃, 失重为 30—60%, 最后温度达 444.7 ℃时, 剩余重量为 50—30%。部分化合物的 TG/DTG 数据见表 4。

Tab.4 TG/DTG Data of some of organo-tin polyetheresters and polyamine-esters

No.	Temperature (℃)	Wt. - loss (%)	Residual weight	
			End temperature (℃)	wt (%)
1	248—334	30.3	444.7	60.4
2	241—330	40.2	444.7	58.4
3	230—308	44.2	444.7	32.9
4	225—319	40.8	444.7	35.6
5	210—320	44.7	444.7	33.9
6	219—315	49.6	444.7	39.8
7	205—340	58.3	444.7	32.6

3. 有机锡聚合物的分子量及溶解度

从 IR 谱知, 聚合物内含有 Sn—Cl, 我们采用端基测定法^[5], 通过氯离子选择电极测定氯含量, 从而粗略估算出数均分子量 M_n 在 10³ 数量级, 属于大分子化合物, 详见表 2。所有有机锡化合物均不溶于水, 而易溶于有机溶剂中, 如 CHCl₃, ClCH₂CH₂OH, DMF, DMSO, THF 等。

4. 有机锡聚合物的 IR 谱

所有有机锡聚合物均进行了 IR 分析, 所用仪器为 ($4000-200\text{cm}^{-1}$) Perkin-Elmer 红外光谱仪. 发现在 $\sim 290\text{cm}^{-1}$ 均有 $\text{Sn}-\text{Cl}$ 的振动吸收, 且在 $\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 未发现 $\nu_{\text{Sn}-\text{OH}}$, 在 $\sim 770\text{cm}^{-1}$ 也未发现有 $\nu_{\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}}$ 振动吸收, 说明聚合物中不含有水解链节, 由于存在 $\nu_{\text{Sn}-\text{Cl}}$ 这是我们采用端基法测定 M_n 的依据之一, 在聚合物中还发现 $2500-2800\text{cm}^{-1}$ 处有强吸收, 在 $\sim 620\text{cm}^{-1}$ 有 $\nu_{\text{Sn}-\text{C}}$ 的反对称吸收, 根据 $\text{Sn}-\text{C}$ 的 ν_a 与 Sn 的配位关系, 说明聚合物中 Sn 的配位数为 5^[3], 当然这只是一种粗略的证明. 典型数据见表 1.

5. 作为 PVC 热稳定剂的应用前景

有机锡热稳定剂以它独特的性质已广泛用于 PVC 塑料工业中. 但目前工业上使用的有机锡热稳定剂均为小分子化合物, 如 TM181 (双甲基锡—S, S—二巯基乙酸异辛酯)、8831[±] (双正辛基锡—S, S—二巯基乙酸异辛酯). 这些稳定剂具有一定的毒性, 特别是 181[±]. 使用聚合物的尚不多见. 本文用自己合成的有机锡聚醚酯, 有机锡聚胺酯化合物进行实验, 发现它们对 PVC 树脂热分解有明显的抑制作用, 未加入有机锡稳定剂的 PVC 树脂在 156°C 就发生分解变色, 放出 HCl , 而加入有机锡聚合物的 PVC 热分解温度可推迟到 $210-240^\circ\text{C}$, 与 8831[±] 相近, 由于有机锡聚合物毒性低于有机锡小分子化合物, 且与 PVC 相容性好, 原料成本低, 具有潜在的应用前景.

参 考 文 献

- [1] 魏荣宝、梁 娅、薛其峰 天津理工学院学报, 1989, 1, 40
- [2] 魏荣宝、梁 娅、薛其峰 高分子学报, 1992, 4, 403
- [3] 魏荣宝、薛其峰、梁 娅、李文颖、庄 川、方建伦, 天津化工, 1991, 1, 4
- [4] Carraher, Jr, C. E., *Organomet. Polym.*, 1978, p195

STUDIED ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ORGANO-TIN POLYETHER-ESTERS, POLYAMINE-ESTERS

WEI Rongbao, LIANG Ya, XUE Qifeng

(Tianjin Institute of Technology, Tianjing, 300191)

CHE Rongrui

(Institute of Polymer Nankai University, Tianjin, 300071)

ABSTRACT

Through using interfacial condensation, a series of new organo-tin polyether-esters, polyamine-esters were obtained, by dialkyl tin dichlorides, bis (β -alkoxycarbonylalkyl) tin dichlorides reacted with hydroxy-acids and amino-acids. Experimental parameters were studied. A part of the polymers was tested for their effect on the heat-stabilization of PVC resins. The results are interesting in this area of application.

Key words Interfacial condensation, Organo-Tin polyethers-esters, Organo-Tin polyamine-esters, PVC heat-stabilizers