

有机锡聚醚的合成及性质的研究*

魏荣宝 梁 娅 薛其峰

(天津理工学院化工系, 天津, 邮政编码: 300191)

车 荣 睿

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 邮政编码: 300071)

摘 要

利用界面缩聚技术, 将二烷基二氯化锡、二(β -烷氧羰乙基)二氯化锡与有机二元醇、酚、硫醇反应, 制成了一系列新的有机锡大分子化合物。对这些新化合物进行了分子量、红外光谱、TG/DTG 测试。对有机锡大分子化合物阻止聚氯乙烯(PVC)热分解性能进行了测定。结果表明, 新合成的有机锡聚醚化合物可作为 PVC 热稳定剂使用。

关键词 界面缩聚、有机锡聚醚、PVC 热稳定剂、二甲基二氯化锡、二丁基二氯化锡、双(β -烷氧羰乙基)二氯化锡

自 Ungve 于 1940 年在一些专利中首次提出有机锡可作为聚氯乙烯(PVC)热稳定剂以来, 开辟了有机锡在工业上的应用新领域。几十年来, 有机锡稳定剂在 PVC 塑料生产中起着十分重要的作用。此外, 它还可作为防腐杀菌剂、非酸催化剂、表面涂饰剂等。总之, 由于它的独特性质及多种用途已引起人们的普遍注意。

目前, 市场上使用的有机锡热稳定剂, 如 102*, 8831* 等, 均为有机锡小分子化合物。为了研究有机锡大分子化合物在上述领域的应用前景, 我们在 Carraher 等人^[1]工作的基础上已合成了有机锡聚醚, 有机聚胺聚合物, 并对它们的性能进行了研究^[2,3]。本文利用界面技术, 将二烷基二氯化锡、二(β -烷氧羰乙基)二氯化锡与二元醇、酚、硫醇反应, 制成了 25 种有机锡聚醚化合物。其中有 20 种报道较少。对它们的性能, 特别是作为 PVC 热稳定剂的前景进行了探讨, 取得了有意义的结果。

实 验 部 分

1. 试剂

o,m,p-苯二酚、双酚-A、4,4'-二羟基砒*, 1,4-丁炔二醇、乙二醇、1,3-丙二醇*, 1,6-己二醇、1,2-乙硫醇*, 1,4-丁硫醇*, 二甲基二氯化锡*, 二丁基二氯化锡*均为 C.P 级试剂, 其中*者为瑞士 Flukachemie 公司产品。双(β -甲氧羰乙基)二氯化锡、双(β -丁氧羰乙基)二氯化锡, 双(β -甲氧羰- β -甲基乙基)二氯化锡自行合成。

*1990 年 11 月 19 日收到

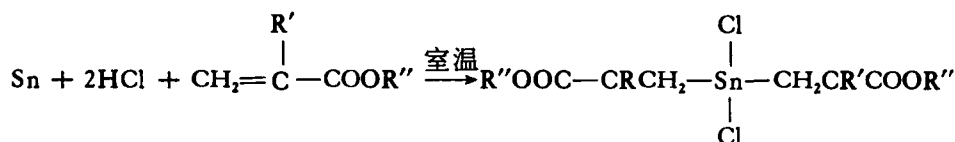
2. 仪器

- (1) 改装的 YQ-3 型匀浆机(江苏祝塘仪器厂);
- (2) 直流搅拌机及 8403 型多功能调速器;
- (3) 红外光谱仪 (Perkin-Elmer IR 4000~2000cm⁻¹);
- (4) 差热分析仪(瑞士 Mettler TA-3000 谱仪)

3. 操作步骤

- (1) 有机锡二氯化物的制备:

反应式:



其中: R'=H, CH₃; R''=CH₃, Bu

在装有搅拌, 回流冷凝管、气体导管及气体吸收装置的 500ml 三口瓶中加入 0.5mol 锡粉, 1mol 丙烯酸甲酯(新蒸)或丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯, 150ml 无水乙醚(通过 CaH₂ 干燥、金属钠、二苯甲酮回流重蒸过), 开动搅拌, 在 15℃ 左右通入经浓 H₂SO₄ 干燥过的 HCl 气体。以每秒一泡为好。直到锡粉全部消耗掉且有大量灰色固体物析出(丙烯酸丁酯无固体物析出), 约需 2—8 小时。产品放置过夜, 用水泵去除乙醚、风干, 将

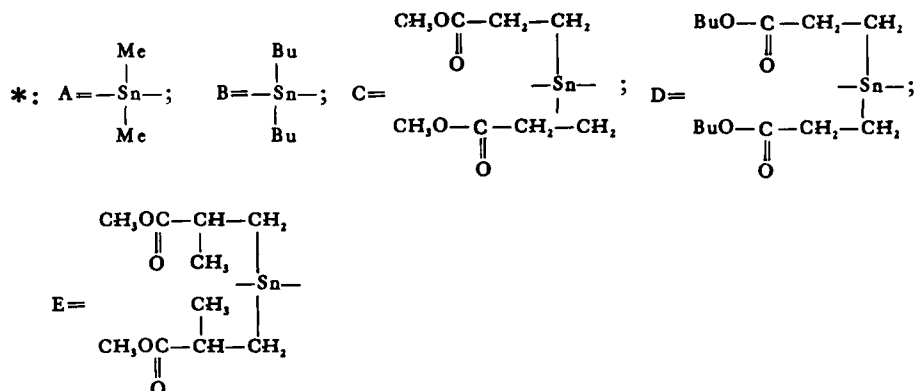
表 1 双(β-烷氧羰乙基)及双(β-烷氧羰基-β-甲基乙基)二氯化锡的物性、产率及元素分析

化 合 物	mp (°C)	产率 (%)	元素分析(%)		
			C	H	Sn
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{OCCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{OCCH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	132—3	88.7	26.39* 26.33	3.85* 3.92	32.63* 33.05
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{OCCH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{OC}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	84—6	70.3	30.64* 30.67	4.59* 4.40	30.30* 30.28
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Bu}^n\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{Bu}^n\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	粘液	69.4	37.52* 37.60	5.81* 5.92	26.51* 26.49

* 计算值

表 2 部分有机锡聚醚产率、物理常数及 IR 谱数据

序号	化合物	产率 (%)	物 理 状 态	数均分子量 M_n	IR (cm^{-1}) KBr 压片或膜(主要吸收)
1	$\text{---A---OCH}_2\text{CH}_2\text{O---}$	65.0	白色固体	9.6×10^3	2948, 2685, 2490, 1540, 1250, 621, 495, 292,
2	$\text{---B---OCH}_2\text{CH}_2\text{O---}$	64.1	白色固体	8.8×10^3	3000, 2695, 2510, 1541, 1248, 622, 497, 290,
3	$\text{---C---OCH}_2\text{CH}_2\text{O---}$	68.8	白色固体	6.1×10^3	2987, 2701, 2620, 1600, 1250, 620, 490, 288,
4	$\text{---D---OCH}_2\text{CH}_2\text{O---}$	42.1	粘稠液体	4.2×10^3	2904, 2801, 2702, 1650, 1300, 627, 499, 299,
5	$\text{---E---OCH}_2\text{CH}_2\text{O---}$	64.5	粘稠液体	4.0×10^3	2954 2888 2632 1652 1260 621 494 290
6	$\text{---A---OC}_6\text{H}_4\text{O---}$	69.7	灰白固体	8.1×10^3	2955 2887 2632 1645 1220 624 497 290
7	$\text{---B---OC}_6\text{H}_4\text{O---}$	78.9	灰白固体	9.2×10^3	2933 2870 2644, 1645 1221 622 498, 291
8	$\text{---C---OC}_6\text{H}_4\text{O---}$	77.3	灰白固体	3.8×10^3	2933, 2870, 2641, 1644 1230 622 490 292
9	$\text{---D---OC}_6\text{H}_4\text{O---}$	72.6	黄色粘液	4.4×10^3	2933 2877 2644 1640 1220 624 492 295
10	$\text{---E---OC}_6\text{H}_4\text{O---}$	70.1	灰白固体	4.1×10^3	2943 2684 1642 1220 625 497 291
11	$\text{---A---OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O---}$	91.2	白色固体	5.6×10^3	2955 2684 1641 1221 624 497 290
12	$\text{---B---OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O---}$	92.4	白色固体	5.7×10^3	2956 2844 1632 1200 625 490 292
13	$\text{---C---OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O---}$	59.9	白色固体	4.1×10^3	2935 2673 622 290
14	$\text{---D---OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O---}$	55.4	白色固体	3.7×10^3	2975 2638 624 292
15	$\text{---E---OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O---}$	53.2	白色固体	2.9×10^3	2985 2700 626 295
16	$\text{---A---S---CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	88.9	白色固体	11×10^3	2992 2680 625 291
17	$\text{---B---S---CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	92.1	白色固体	9.0×10^3	2980 2670 627 290
18	$\text{---C---S---CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	77.6	白色固体	8.8×10^3	2930 2700 626 293
19	$\text{---D---S---CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	79.1	无色粘液	6.2×10^3	2944 2701 623 291
20	$\text{---E---SCH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	63.8	无色粘液	5.1×10^3	2944 2705 622 291
21	$\text{---A---OC}_6\text{H}_4\text{---C(Me)}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{O---}$	70.1	白色固体	6.7×10^3	2930 2807 621 293
22	$\text{---B---OC}_6\text{H}_4\text{---C(Me)}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{O---}$	77.7	白色固体	7.0×10^3	2968 2870 629 295
23	$\text{---C---OC}_6\text{H}_4\text{---C(Me)}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{O---}$	58.9	无色粘液	3.8×10^3	2930 2760 621 290
24	$\text{---A---OCH}_2\text{C}\equiv\text{C---CH}_2\text{---O---}$	65.3	白色固体	4.0×10^3	2838 2653 620 288
25	$\text{---B---OCH}_2\text{C}\equiv\text{C---CH}_2\text{---O---}$	66.6	白色固体	4.1×10^3	2832 2630 621 291



所得固体用氯仿重结晶,得到白色固体或粘稠液体。有关物理常数及产率见表 1。

(2) 有机锡聚醚的制备

① $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ 与二元醇(酚)的反应

将含有 Me_2SnCl_2 0.0025mol 的 15ml 水溶液,含有 0.0025mol 的二酚(醇)的 15ml 氯仿溶液,0.005mol 的 Et_3N 分别加入反应瓶中,开动搅拌,使转速达到 15000rpm,反应 2—3min,停止搅拌,(取下反应瓶),有大量白色沉淀生成,过滤得白色固体,用无离子水及氯仿分别洗涤、干燥,得到双甲基有机锡聚醚化合物。详见表 2。

② Bu_2SnCl_2 与二元醇(酚)的反应

将 0.02mol 的二丁基二氯化锡 25ml 正癸烷溶液,0.02mol 的二酚(醇)的乙腈溶液及 0.04mol 的 Et_3N 加入反应瓶中,在转速为 15000rpm 下反应 2—3min,按上述方法处理得到二丁基有机锡聚醚化合物。见表 2。

③ 双(β -烷氧羰乙基)或双(β -烷氧羰- β -甲基乙基)二氯化锡与二醇(酚)的反应:

将 0.01mol 的有机锡二氯化物溶于 80ml 的 CHCl_3 溶液中,将 0.01mol 的二醇(酚)溶于 100ml 水中,放入反应瓶内混合,开动搅拌,使转速达到 15000rpm。向内滴加入约 0.02mol 的 Et_3N 水溶液,约 5 分钟滴完。再反应 2—3 分钟,停止反应,分去水层,有机层为无色液体,减压除去 CHCl_3 ,得到无色或淡黄色粘稠液体或低熔点固体有机锡聚醚化合物。详见表 2。

(3) 有机锡聚醚对 PVC 树脂分解温度及热稳定性的测定:

将 PVC 树脂(白色粉末固体) 30g、硬脂酸钙 0.06g、硬脂酸 0.18g、环氧大豆油 0.6g、邻苯二甲酸二丁酯 1.8g 和有机锡聚醚 0.66g 混匀,在 100℃ 烘箱内放置 10 分钟,取出,自然冷却,将其装入试管中(占 1/2—1/3 体积),管口放一湿刚果红试纸,放入甘油浴内加热,刚果红试纸变蓝为分解温度,同时进行空白试验。

将装有有机锡配料的试管放入超级恒温甘油浴内,保持温度为 $190 \pm 1^\circ\text{C}$,放入计时,刚果红试纸变蓝为热稳定时间,有关数据见表 3。

表 3 部分有机锡聚醚对 PVC 树脂热性能的影响

序 号	PVC 分解温度 ($^\circ\text{C}$)	PVC 热稳时间* (min)	序号	PVC 分解温度 ($^\circ\text{C}$)	PVC 热稳时间* (min)
1	236	21	11	233	13
2	233	20	12	232	14
3	220	19	13	229	14
4	220	17	15	230	14
5	219	15	19	244	19
102*	234	20	空白	156	0

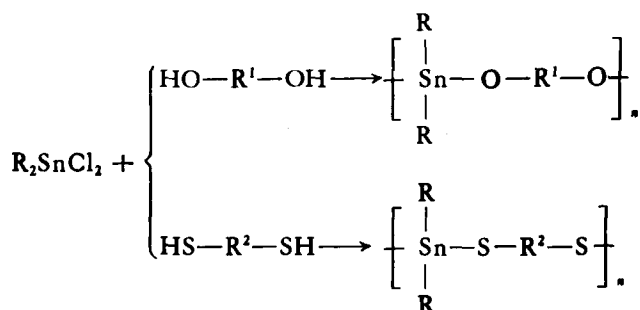
* 190°C , 102* 为有机锡(小分子)稳定剂,空白值是指不加有机锡稳定剂值

结 果 与 讨 论

1. 有机锡聚醚的合成

利用界面合成技术,将有机锡二氯化物与二元醇(酚)反应,制得了各种类型有机锡聚

醚化合物,其中有大部分已经报道,其反应如下:



其中 R 为: Me, Buⁿ, $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$, $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{—}$, $\text{BuOC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$; R¹ 为 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$, $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$, $(\text{CH}_2)_6\text{—}$, o, m, p-C₆H₄—, $\text{—C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—}$, $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}\underset{\text{Me}}{\overset{\text{Me}}{\text{C}}}\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$, 及 $\text{—CH}_2\text{C}\equiv\text{C—CH}_2\text{—}$; R² 为 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$, $(\text{CH}_2)_4\text{—}$.

聚合反应是在界面上进行的,搅拌速度越快,溶液被乳化的程度越高,形成的小界面越多,且不断更新,反应速度加快,但由于 Sn—Cl 活性较 Ti—Cl 活泼^[4],当转速达到一定值后,再提高转速,对反应影响不大。反应一般可在 3—5 分钟内完成,延长反应时间,收率无明显变化。实验中使用 Et₃N 作为 HCl 吸收剂,以等摩尔数为好,Et₃N 过量,将导致发生水解副反应。

2. 有机锡聚醚的热稳定性

通过 TG/DTG 分析数据表明,绝大多数聚醚化合物最大失重温区在 250—320℃,在这段温区内,高聚物发生升华,降解,氧化等复杂变化,在最终温度 450℃,剩余重量为 40—50%,详见表 4,部分测试图谱见图 1。

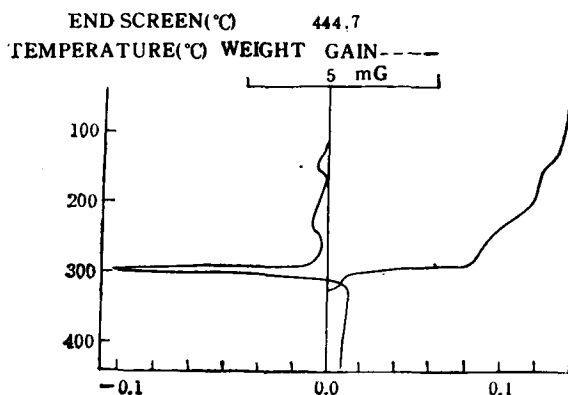


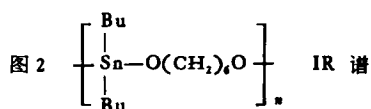
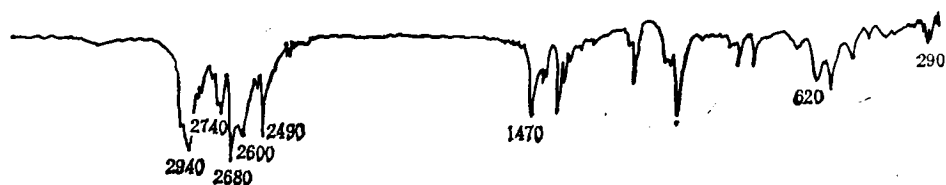
图 1 3* 样品的 TG/DTG 谱图

表 4 部分聚醚 TG/DTG 数据

项目 序号	最大失重温区		最终温度剩余量	
	温度范围(℃)	失重(%)	最终温度(℃)	剩余重量(%)
1	256—312	35.5	447.7	60.2
2	241—309	41.1	444.7	59.8
3	230—298	45.1	444.7	50.2
4	222—285	44.1	444.7	43.2
5	236—291	40.3	444.7	50.2
7	252—310	40.9	444.7	51.2
11	248—312	41.8	444.7	48.2
16	292—345	33.7	444.7	61.2
17	288—344	39.3	444.7	59.8

3. 有机锡聚醚的 IR 谱

所有聚醚均进行了 IR 分析, (Perkin-Elmer IR, 4000~200cm⁻¹) 发现在 ~290cm⁻¹ 处均有 $\nu_{\text{Sn-Cl}}$ 的振动, 且在 ~3400cm⁻¹ 未发现 $\nu_{\text{Sn-OH}}$, ~770cm⁻¹ 处也未发现 $\nu_{\text{Sn-O-Sn}}$ 振动, 说明聚合物内不含水解链节。由于存在 $\nu_{\text{Sn-Cl}}$ 振动, 这是我们端基法测定 $\bar{M}_n$ 之依据。在聚醚化合物 IR 谱中还发现 2500—2800cm⁻¹ 处有强吸收, 这是据有配价键的特征吸收。且均在 ~620cm⁻¹ 处有 $\nu_{\text{Sn-C}}$ 的反对称吸收, 根据 Sn—C 的 ν_{sym} 与 Sn 配位关系, 说明在聚醚中 Sn 的配位数可能为 5^[5], 当然还需要进一步证明。图谱见图 2。



4. 有机锡聚醚化合物的分子量

从 IR 谱知, 聚合物内含有 Sn—Cl 键, 我们采用端基测定法, 通过氯离子选择电极测定氯含量, 从而估算出平均分子量 $\bar{M}_n$ 在 10³ 数量级。

5. 有机锡聚醚的溶解度

所有聚醚化合物均不溶于水, 而易溶于有机溶剂, 如 CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF, DMSO, THF 等。

6. 作为 PVC 热稳定剂的应用前景

目前, 市场上使用的有机锡热稳定剂, 如 102*, 8831* 等均为小分子有机锡化合物, 使用聚合物有机锡化合物尚不多见。我们对本文合成的有机锡聚醚化合物通过试管法进行初步考察, 发现它们对 PVC 树脂热分解有明显的抑制作用, 未加入有机锡聚醚的 PVC 树脂的热分解温度为 156℃, 而加入有机锡聚醚后, 其热分解温度可达 200—245℃。由于聚

醚毒性较相应的小分子有机锡稳定剂毒性小且与 PVC 树脂相溶性好, 原料成本低, 具有潜在的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Carraher, Jr., C.E. Scherubel, G.A. *Die Makromolekulare Chemie.*, 1972, 152, 61
- [2] 魏荣宝、梁娅、薛其峰, 天津理工学院学报, 1989, 2, 48
- [3] 魏荣宝、梁娅、薛其峰、刘金城、卢瑞娟, 中国化学会华北四省市第三届化学年会论文集(下册), 1989, T-8(02)
- [4] 沈宏康、魏荣宝、梁娅、林琳、刘梅竹、薛其峰, *Die Makromolekulare Chemie*, 1988, 189, 2739; *Chem. Abstr.*, 1989, 110, 135845g
- [5] Carraher, Jr., C.E. *Organomet. Polym.*, 1978, 195

STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ORGANO-TIN POLYETHERS

WEI Rongbao, LIANG Ya, XUE Qifeng

(Tianjin Institute of Technology, Tianjin, Post code: 300191)

CHE Rongrui

(Institute of Polymers Chemistry, Nankai University, Tianjin, Post code: 300071)

ABSTRACT

By using interfacial synthesis, a series of new organo-Tin polyethers were prepared through dialkyl Tin dichlorides. Bis (α -alkoxycarbonyl ethyl) Tin dichloride, reacted with diols, diphenols and dithiols. These new polymers are characterized with molecular weight, IR and TG/DTG. Part of the polymers synthesized was tested for their effect on the heat-stabilization of PVC resins. The result indicated that the new synthesized organo-tin polyethers can be used as heat-stabilizers for PVC products.

Key words Interfacial condensation, Organo-Tin polyethers, PVE heatstabilizers, Dimethyl Tin dichlorides, Dibutyl Tin dichlorides, Bis (β -alkoxycarbonyl ethyl) Tin dichlorides