

研究论文

酯基锡(丁酯)的合成及其对 PVC 的 加工稳定性

张书华^{1,2}, 刘 波¹, 曹 俭², 朱 慧²

(¹ 哈尔滨理工大学化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; ² 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620)

摘要: 采用混合溶剂法和相转移催化剂合成了酯基锡(丁酯)热稳定剂, 用红外光谱仪和核磁共振仪对其结构进行了表征, 用流变仪和测色配色仪对其进行了热稳定性测试。结果表明, 酯基锡(丁酯)性能良好, 在 180~190℃ 间, 酯基锡(丁酯)/PVC 复合体系的动态热稳定时间 > 50 min, 初期着色时间 > 15 min。在双辊塑炼机上混炼 20 min, 体系的透光率从 91.61% 下降到 91.37%, 黄度值从 1.86 增加到 3.51, 二者均变化很小。酯基锡(丁酯)可以用于制造 PVC 透明制品和 PVC 环保制品。

关键词: 聚氯乙烯; 酯基锡; 合成; 热稳定性

中图分类号: TQ 028.8

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157(2009)08-2112-06

Synthesis of ester-tin (butyl acrylate) and processing stability for PVC

ZHANG Shuhua^{1,2}, LIU Bo¹, CAO Jian², ZHU Hui²

(¹ School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, Heilongjiang, China; ² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Ester-tin (butyl acrylate) was synthesized by mixing solvent and phase transfer catalyst, and was characterized with IR and HNMR. Thermal stability was tested by means of rheometer and Color Quest XE. It was shown that ester-tin (butyl acrylate) exhibited good performance. The dynamic stability time was > 50 min and initial stability time was > 15 min at 180–190℃ for the ester-tin (butyl acrylate)/PVC compound system. The transparence decreased from 91.61% to 91.37% and yellowness increased from 1.86 to 3.51 after processing over 20 min on the plasticator. Ester-tin (butyl acrylate) can be used to produce PVC transparent products and PVC environmentally friendly products.

Key words: poly (vinyl chloride); ester-tin; synthesis; thermal stability

引 言

酯基锡热稳定剂主要用于聚氯乙烯(PVC)透明制品、装饰材料、食品药品包装材料、玩具、

日用品及上水管等环保型 PVC 塑料制品中。其主要作用是抑制 PVC 在加工和使用过程中的降解及老化^[1]。面对日益严格的环保法规, 作为铅盐和重金属离子热稳定剂的替代品, 有机锡热稳定剂的

2008-12-24 收到初稿, 2009-05-04 收到修改稿。

联系人: 张书华(1964-), 女, 博士研究生, 副教授。

基金项目: 上海市教育委员会科研创新项目(09YZ369)。

Received date: 2008-12-24.

Corresponding author: ZHANG Shuhua, associate professor, zsh7474@yahoo.com.cn

Foundation item: supported by the Scientific and Research Creative Item of Shanghai Educational Committee (09YZ369).

用量逐年剧增^[2-3]。近年来,美国有机锡热稳定剂的消耗量占热稳定剂总消耗量的 28%,日本和西欧分别达到了 25%和 18%。我国有机锡稳定剂所占比例远低于发达国家水平,接近总消耗量的 6%,部分产品仍需进口^[4]。在酯基锡热稳定剂的研究方面,荷兰的 Akzo 公司^[5]、美国 Interstab 公司^[6]和瑞士汽巴公司走在前列,相继推出了一系列酯基锡热稳定剂产品^[7-8]。我国山西化工研究所、天津理工大学等单位在此方面取得了一定的进展,并从 20 世纪 90 年代开始仿效生产,相继建成了三家年产 300~500 t 的小型工厂,因工艺路线不成熟和生产过程危险等原因并未实现规模化生产^[9-10]。国内酯基锡研究和产业化方面存在的问题体现在:开发品种少,性能单一,小试样品与工业生产的产品质量差距较大;产品臭味严重,容易出现沉淀及久置容易变色;加工过程难以控制。除臭和沉淀问题是酯基锡开发、应用和推广的瓶颈问题。国内酯基锡产品的主要品种是酯基锡(甲酯)和酯基锡(丁酯)。本文采用新的合成方法,即用混合溶剂法和相转移催化剂合成酯基锡(丁酯)。所合成的酯基锡(丁酯)小试产品放置一年以上无沉淀、不变色、产品的气味小,对 PVC 有良好的加工稳定性和流动性,使制品保持良好的透明性。

1 实验部分

1.1 主要原料

二-(β -丁氧甲酰乙基)二氯化锡,自制;巯基乙酸异辛酯,工业级,青岛佳华化工有限公司;Na₂CO₃, CP, 上海国药集团化学试剂有限公司;酯基锡(丁酯),自制;酯基锡(甲酯),自制;PVC 树脂, (SG-5), 工业级, 哈尔滨华尔化工有限公司;DOP, CP, 天津溶剂厂;硬脂酸, CP, 市售;甲基硫醇锡, 工业级, 市售;已复配的 PVC 混合料, 企业提供。

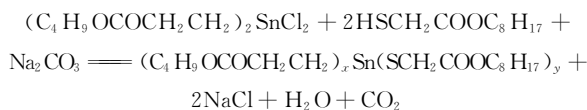
1.2 主要设备及仪器

有机合成制备仪, 上海国药集团;旋转蒸发器, RE-5299, 巩义市予华仪器有限责任公司;集热式恒温加热磁力搅拌器 DF101S, 巩义市英峡予华仪器厂;红外光谱仪, AVATAR 370 FT-IR, 美国 Therom Nicolet 公司;核磁共振仪, Bruker AVANCE-400Hz, 瑞士 Bruker 公司;双辊塑炼机, SK-160B, 上海橡胶机械厂;静态热稳定性测试加热装置, 自制;流变仪, RM-200, 哈尔滨理

工大学哈博公司;测色配色仪, Color Quest XE, 美国 Hunterlab 公司。

1.3 酯基锡(丁酯)的合成及表征

1.3.1 合成原理 自从 20 世纪 70 年代末 Akzo 公司成功开发酯基锡热稳定剂以来^[5-6], 人们对其合成方法进行了多方面的探索, 中间体的种类和质量、溶剂和原材料的选择以及催化剂对所合成产品的性能有着重要的影响。本文采用自制的二-(β -丁氧甲酰乙基)二氯化锡(以下简称锡的二氯化物)为中间体, 与巯基乙酸异辛酯和 30% 的 Na₂CO₃ 水溶液反应合成 x -(β -丁氧甲酰乙基), y - (巯基乙酸异辛酯基)锡热稳定剂 ($x=1, 2, 3$; $y=3, 2, 1$) [简称酯基锡(丁酯)]。反应方程式如下:



在合成方法上采用水/有机溶剂组成混合溶剂和相转移催化剂, 使所合成的产品在性能和质量方面有了较大突破。

1.3.2 合成方法及表征 在反应瓶中, 加入 0.1 mol 中间体锡的二氯化物、0.2 mol 巯基乙酸异辛酯、适量的相转移催化剂和有机溶剂; 在室温下, 边搅拌边滴加 0.1 mol 质量浓度为 30% 的 Na₂CO₃ 水溶液, 控制反应体系 pH 值为 6~7, 滴完后升温至 50~60℃, 恒温搅拌约 5~6 h。反应结束后分出有机相, 减压蒸馏, 得到酯基锡(丁酯)热稳定剂, 产率达 95% 以上。用红外光谱仪、核磁共振仪分别对中间体锡的二氯化物和酯基锡(丁酯)进行结构表征。用络合滴定法分别测试中间体和酯基锡(丁酯)的锡含量。

1.4 酯基锡(丁酯)对 PVC 的加工稳定性

1.4.1 动态热稳定性实验 在 100 份 PVC 中, 加入适量的热稳定剂、增塑剂和润滑剂, 充分研磨并混合均匀, 配合成 PVC 复合体系, 实验配方如表 1 中 1[#]~4[#] 配方所示。用流变仪对表 1 中的 1[#]~4[#] 样品进行动态热稳定时间测试, 并比较每个体系的动态热稳定性。测试温度为 190~205℃, 转速为 35 r·min⁻¹。

1.4.2 流变实验 按表 1 中的 6[#] 和 8[#] 配方将各种原材料充分混合均匀, 用流变仪对 6[#]、8[#] 样品与生产 PVC 透明制品的 PVC 混合料(企业提供, 生产现场取样, 甲基硫醇锡的添加份数为 3phr)

表 1 实验配方

Table 1 Experimental formula

Material	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
PVC/phr	100	100	100	100	100	100	100	100
ester-tin (methyl acrylate)/phr	3	—	—	—	2	—	—	—
ester-tin (butyl acrylate)/phr	—	3	—	—	—	2	—	3
methyltin mercaptide /phr	—	—	3	—	—	—	2	—
Ca/Zn compound thermal stabilizer/phr	—	—	—	3	—	—	—	—
lubricant/phr	1	1	1	1	1	1	1	1
plasticizer/phr	2	2	2	2	30	30	30	30

进行流变实验,测试温度为 180~190℃,转速为 35 r·min⁻¹。测试酯基锡(丁酯)/PVC 复合体系的流变性能和初期着色性,研究用酯基锡(丁酯)替代甲基硫醇锡的可能性。

1.4.3 透光度和黄度值实验 按表 1 中的 5[#]、6[#] 和 7[#] 配方将各种原材料充分混合均匀,在双辊塑炼机上分别进行长达 45 min 的动态混炼实验。辊筒温度为 180~183℃,每 5 min 从辊筒上取下一个 50 mm×50 mm×1 mm 的薄片,用测色配色仪对样品进行透光度和黄度值测试,研究酯基锡(丁酯)应用于制备 PVC 透明制品的可能性。

2 实验结果与讨论

2.1 合成工艺路线的特点及酯基锡(丁酯)的性能

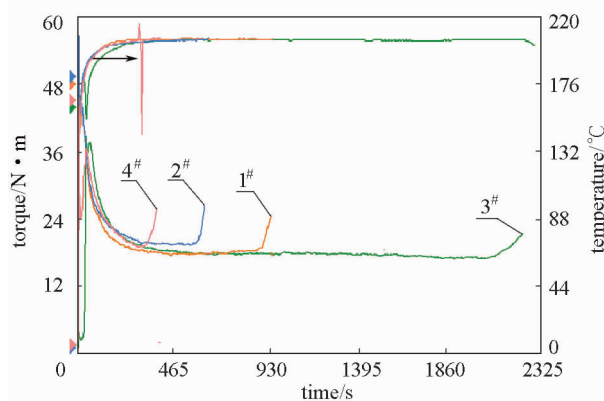
酯基锡产品久置易出现沉淀或者变色是一直以来难以解决的问题,也是长久以来限制酯基锡产品广泛应用的主要原因之一。经分析,包裹在中间体锡的二氯化物中微量的 SnCl₂ 是产品中产生沉淀的原因之一,游离的 S 和没有充分反应的—SH 是产品臭味的主要来源。本文采用水和有机溶剂作混合溶剂,使混在锡的二氯化物中的微量 SnCl₂ 溶解在水相中,反应完成后分离除去,消除了产品中产生沉淀的源头物质。采用相转移催化剂,使溶解在有机溶剂中锡的二氯化物和巯基乙酸异辛酯与溶解在水中的 Na₂CO₃ 充分反应,减小了产品中残存游离的 S 和—SH 的可能性。

以此方法合成的酯基锡(丁酯)的 IR (OMNIC): 2959、2931、2873、1463 cm⁻¹ 是—CH₃和—CH₂的特征吸收峰;1731 cm⁻¹是C=O的伸缩振动吸收峰;1196、1283 cm⁻¹是—COO—C伸缩振动吸收峰;与文献值^[5,11]相符,主要吸收峰的归属与酯基锡(丁酯)的结构相吻合。HNMR (TMS 为内标,CDCl₃ 为溶剂,400

MHz) δ: 3.44 (s, S-CH₂),与文献^[5]相符。产品的锡含量为 14.54%,文献报道该类产品的锡含量≥12%^[12]。在 100 份 PVC 中加入 2 份产品,按照 GB 2917—82 规定的刚果红法于 (190±2)℃ 测试其初期着色时间为 20 min,静态热稳定时间为 55 min。产品放置一年以上依然澄清透明,无沉淀产生。与直接采用有机溶剂、不添加相转移催化剂的方案合成的酯基锡(丁酯)相比,臭味减轻了很多,得到该产品应用企业的认可。

2.2 酯基锡(丁酯)对 PVC 加工稳定性分析

2.2.1 酯基锡(丁酯)/PVC 复合体系的动态热稳定性 按表 1 中的 1[#]~4[#] 实验配方,分别在流变仪上进行了动态热稳定性测试,实验结果如图 1 所示。

图 1 1[#]~4[#] 样品的流变曲线Fig. 1 Flowing curves of sample 1[#]—4[#]

3 种有机锡/PVC 复合体系热稳定时间的顺序为: 3[#]>1[#]>2[#], 3[#] 样品甲基硫醇锡/PVC 复合体系的热稳定时间长达 34 min,远好于 1[#] 和 2[#] 样品酯基锡/PVC 复合体系。含硫有机锡类热稳定剂与其他热稳定剂相比,对 PVC 有优异的热稳定作用和初期着色能力,其主要原因是其结构中含有 Sn 原子和 S 原子。从有机锡对 PVC 的热稳定机理

可知, Sn 能吸收 PVC 降解时产生的 HCl, 并与 PVC 大分子链中不稳定的 Cl 发生配位络合, 从而置换或消除不稳定氯原子。在 Sn 与 Cl 发生配位络合的同时, S 与 PVC 分子链上的 C 络合, 与 PVC 大分子链牢固地结合在一起。此外有机锡中的二价 S 还有很强的抗氧化功能^[13]。因此, 含硫有机锡类热稳定剂的热稳定性主要取决于其锡含量和硫含量。甲基硫醇锡、酯基锡(甲酯)和酯基锡(丁酯)的 Sn 含量分别为 18.24%、15.59% 和 14.54%, S 含量分别为 10.8% ~ 11.6%^[13]、8.28% 和 7.71%。Sn 含量高、S 含量也高是甲基硫醇锡热稳定性优异的重要原因, 同理酯基锡(甲酯)对 PVC 的热稳定性也好于酯基锡(丁酯)。

尽管甲基硫醇锡在高温下对 PVC 有优异的热稳定性和初期着色性, 但是由于其分子量小、蒸气压高, 该热稳定剂用于挤出和压延时要采取专门的防护措施^[13]。生产甲基硫醇锡的中间体之一 CH_3SnCl_3 是剧毒物质, 若在成品中残留量超标, 则会严重影响该产品在环保 PVC 制品中的使用^[14]。而酯基锡在成本、毒性及初期着色性方面都有较大的优势, 该类产品已经被美国 FDA 等权威机构认定可以用作食品级无毒添加剂使用^[15]。在 190~205℃ 范围内, 酯基锡(甲酯)/PVC 复合体系和酯基锡(丁酯)/PVC 复合体系的热稳定时间分别大于 15 min 和 10 min, 因此, 能保证制品加工过程中的安全性。

酯基锡(甲酯)与酯基锡(丁酯)相比, 产品中的沉淀成分比较复杂, 并且随着时间的延长而不断析出, 其合成方法有待进一步研究。按本文的合成方法所合成的酯基锡(丁酯), 在沉淀和气味方面均有所突破。

酯基锡(丁酯)/PVC 复合体系的热稳定时间明显高于 Ca/Zn 复合热稳定剂/PVC 复合体系, 流变曲线平坦性好。从温度曲线能看出, 在 200℃ 以上 Ca/Zn 复合热稳定剂体系有分解现象, 即出现了吸热峰和放热峰。因此, 该产品与 Ca/Zn 复合热稳定剂相比, 不仅具有较好的热稳定性还具有较好的加工性能。

2.2.2 酯基锡(丁酯)/PVC 复合体系的加工性能

为了考察酯基锡(丁酯)的加工性能, 将 6[#]、8[#] 样品与企业提供的生产 PVC 透明制品的 PVC/甲基硫醇锡混合料在流变仪上进行流变实验。鉴于生产 PVC 透明片的实际加工温度在 170~190℃,

所以实验温度设定为 180~190℃。10 min 后每 1~2 min 从混合室内取样一次, 观察样品颜色变化, 测试其初期着色时间, 实验结果如图 2 和表 2 所示。

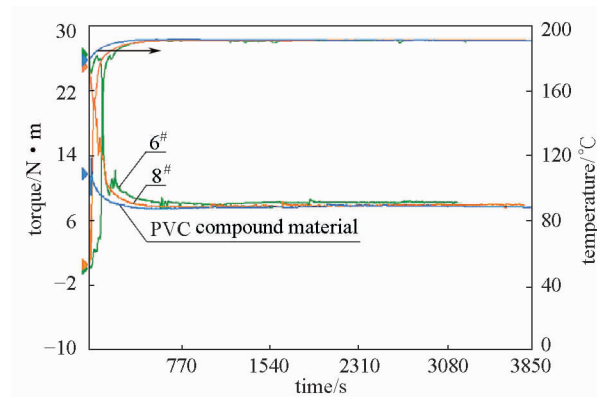


图 2 6[#]、8[#] 样品及 PVC 混合料的流变曲线

Fig. 2 Flowing curves of sample 6[#], 8[#] and PVC compound materials (180—190℃)

表 2 180~190℃ 的流变实验结果

Table 2 Flowing experimental parameters at 180—190℃

Result	6 [#]	8 [#]	PVC compound material
incipient coloured time/min	>15	>17	>20
thermal stability time/min	>50	>60	>60
balance torque/N·m	8.6	7.9	7.6

在 180~190℃ 范围内, 6[#]、8[#] 样品和 PVC 混合料的流变曲线在 50 min 之内拟合很好, 没有热分解现象, 初期着色时间均大于 15 min。在此加工温度下可以用酯基锡(丁酯)替代甲基硫醇锡。

酯基锡(丁酯)在 6[#] 样品中的添加份数为 2 份, 在 8[#] 样品中的添加份数为 3 份, 两个样品的热稳定时间均超过了 50 min, 结果表明, 两个样品的初期着色时间比较接近。加工温度在 190℃ 以下的制品, 酯基锡(丁酯)的添加份数可以适当减少, 以降低生产成本。

8[#] 样品的平衡扭矩低于 6[#] 样品, 说明酯基锡(丁酯)对体系有增塑作用。添加份数增加, 平衡扭矩降低, 能降低能耗, 减少生热现象, 利于生产加工和节约能源。

2.3 酯基锡(丁酯)/PVC 复合体系的透明性

依据 1.4.3 节中实验条件, 测得 5[#]、6[#] 和 7[#]

样品的透光率和黄度值。透光率与混炼时间的关系曲线如图 3 所示, 黄度值 (以混炼 5 min 的 5[#] 样品的黄度值为标准) 与混炼时间的关系曲线如图 4 所示。

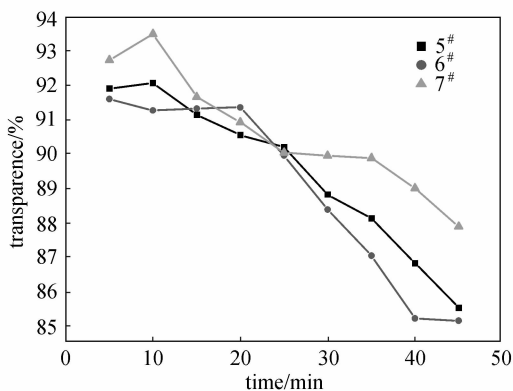


图 3 透光率与混炼时间的关系

Fig. 3 Relationship between transparency and mixing time

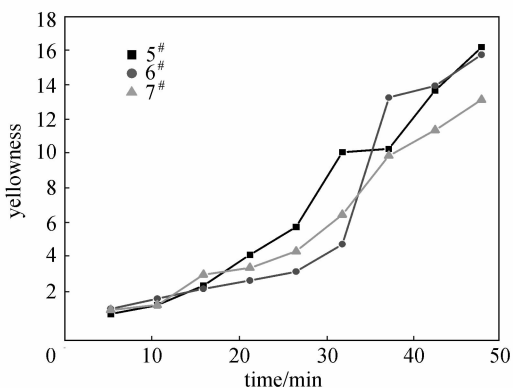


图 4 黄度值与混炼时间的关系

Fig. 4 Relationship between yellowness and mixing time

未改性、未稳定和未润滑的 PVC 具有优良的透明性, 在热和光的作用下, PVC 大分子链因脱 HCl 而导致降解反应, 结果在大分子链上生成了一系列的共轭结构, 随着共轭结构的增加, PVC 的透光率逐渐下降, 颜色越来越深^[16]。从图 3 可以看出, 随着混炼时间增加, 3 个样品的透光率逐渐下降。20 min 之内, 6[#]、5[#] 和 7[#] 样品的透光率分别从 91.61%、91.92%、92.75% 降到 91.37%、90.56%、90.94%。可见, 3 个体系的透光率差别很小, 酯基锡 (丁酯)/PVC 复合体系的透明性略好于其他两个复合体系。25 min 以后酯基锡 (丁酯)/PVC 复合体系的透光率下降较快。

从图 4 可以看出, 在 20 min 之内, 6[#]、5[#] 和 7[#] 样品的黄度值分别从 1.86、1.55、1.79 增至 3.51、5.00、4.26。可见, 酯基锡 (丁酯)/PVC

复合体系的热稳定性能和其他两个体系相媲美, 但 30 min 以后酯基锡 (丁酯)/PVC 复合体系的黄度值显著增加。

在 45 min 混炼实验过程中, 3 个样品均未发生粘棍和分解现象。因此, 在 170~190℃, 加工时间不超过 20~25 min, 酯基锡 (丁酯) 对 PVC 有很好的热稳定作用, 能够保证制品具有很好的透明性。生产 PVC 透明片的工艺流程主要包括混炼、挤出、过滤和四联辊压延 4 个工艺过程, 总的加工时间一般不超过 10 min, 以酯基锡 (丁酯) 替代甲基硫醇锡是可行的。

3 结 论

(1) 采用混合溶剂法和相转移催化剂合成酯基锡 (丁酯), 产品气味小, 久置无沉淀。产品的锡含量为 14.54%, 以 PVC 树脂为 100 份, 添加 2 份酯基锡 (丁酯), 于 (190±2)℃ 测试其静态热稳定时间为 55 min, 是一种性能优良的酯基锡热稳定剂。

(2) 在 190~205℃ 温度范围内, 甲基硫醇锡/PVC 复合体系的动态热稳定时间为 34 min, 高于酯基锡/PVC 复合体系。酯基锡/PVC 复合体系的动态热稳定性好于 Ca/Zn 复合热稳定剂/PVC 复合体系。对于加工温度高于 190℃ 的制品, 甲基硫醇锡/PVC 复合体系是最安全的。

(3) 在 180~190℃ 温度范围内, 酯基锡 (丁酯)/PVC 复合体系热稳定时间 > 50 min, 初期着色时间 > 15 min。对于加工温度在 170~190℃ 及其高温 (≥190℃) 停留时间 < 5 min 的 PVC 制品, 可以选择酯基锡 (丁酯) 替代甲基硫醇锡。

(4) 于 180~183℃, 在双辊塑炼机上塑炼 20 min, 酯基锡 (丁酯)/PVC 复合体系的透光率和黄度值随混炼时间增加变化很小, 因此该体系适合应用于生产 PVC 透明制品。

(5) 酯基锡 (丁酯) 与酯基锡 (甲酯)、甲基硫醇锡相比价格低、生产过程安全、长期存放不变色、无沉淀, 有实际应用价值。

References

- [1] Ou Qinren, Whang Chenwen. Determination of butyltin and octyltin stabilizers in poly(vinyl chloride) products by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with flame-photometric detection. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **386**: 376-381

- [2] Wang Fang (王芳), Wu Lüliang (吴旅良). Application of Ca/Zn compounding heat stabilizer 519A in PVC using in wire and cable. *Plastics Additives* (塑料助剂), 2007, **62** (2): 36-39
- [3] Zheng De (郑德), Li Zhuangli (李壮利), Huang Yusong (黄玉松). Research process on application of lead free stabilizers. *Foreign Plastics* (国外塑料), 2006, **124** (9): 34-39
- [4] Duan Ruzhe (段儒哲), Jiang Pingping (蒋平平), Zhang Xiaoyan (张晓燕). New research progress on environmental heat stabilizers for industrial PVC. *Fine and Specialty Chemicals* (精细化学品), 2007, **15** (6): 1-5
- [5] Joseph W Burley, Ronald E Hutton. A study of mercaptoester/chlorine exchange equilibria exhibited by/3-carboalkoxyethyltin compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1985, **284**: 171-180
- [6] Joseph W Burley, Ronald E Hutton. Spectroscopic studies of ligand exchange reactions in alkyl and estertin PVC stabilizers. *Journal of Vinyl Technology*, 1986, **8** (1): 16-19
- [7] Qian Qingrong (钱庆荣), Chen Qinghua (陈庆华), Zhang Wengong (章文贡). Research progresss of organotin thermal stabilizers. *Plastics Science and Technology* (塑料科技), 2002 (147): 34-36
- [8] Hu Zhongwen (胡中文), Wang Jianjun (王建军), Zhang Lulu (张露露). Organotin heat stabilizers and its present state and perspect. *Plastics Additives* (塑料助剂), 2004 (2): 1-3
- [9] Huang Xing (黄兴). Developing and application of mercaptide as PVC heat stabilizer. *Shanghai Chemical Engineering* (上海化工), 2001 (22): 22-26
- [10] Hutton, *et al.* Process for making organotin dihalides and trihalides and stabilizers prepared therefrom; US, 4080363. 1978-03-21
- [11] Tang Aidong (唐爱东), Huang Kelong (黄可龙), Tang Yougen (唐有根). New synthesis process of di (β -butoxycabonyl) ethyltin s,s'-bisooctyl mercaptoester. *Journal of Center South University of Technology* (中南工业大学学报), 2000, **31** (4): 318-320
- [12] Zhang Lianchun (张连春). Application of organotin thermal stabilizers in PVC process. *Polyvinyl Chloride* (聚氯乙烯), 2003 (5): 41-43
- [13] Li Jie (李杰), Zheng De (郑德). *Plastics Additives and Formula Design Technology* (塑料助剂与配方设计技术). Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 92-106
- [14] Wang Jianjun (王建军), Hu Zhongwen (胡中文), Lei Jinlin (雷金林). Present situation and prospect of PVC heat stabilizer. *Plastics Additives* (塑料助剂), 2005, **53** (5): 5-12
- [15] Christian Zwiener, Fritz H Frimmel. LC-MS analysis in the aquatic environment and in water treatment—a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **378**: 862-874
- [16] Zhang Shuhua, Yang Liyan, Liu Bo. Study on environmental and multiple heat stabilizers [A] //EU-Asia Workshop on Clean Production and Nanotechnologies. Seoul, Korea, 2006: 391-397