

PVC 热稳定剂——羧酸巯基乙酯锑的合成及性质

刘又年* 舒万良 王春江 曾冬铭 陈启元

(中南大学化学化工学院 长沙 410083)

摘 要 以 Sb_2O_3 和 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 为原料合成 $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$; 再将 $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 与 RCOOH 反应, 以钛酸丁酯作催化剂, 二甲苯为溶剂, 加热回流反应, 得到逆酯锑. 产品的热稳定性能测试表明: 当逆酯锑的添加量为 2% 时, PVC 树脂的热稳定时间为 8~40 min (200 °C). 还对该类热稳定剂对 PVC 的热稳定机理进行了初步探讨.

关键词 羧酸巯基乙酯锑, 硫醇锑, 聚氯乙烯热稳定剂

中图分类号: O622.5; TQ325.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)06-0450-04

PVC 的不稳定性是由于在加热过程中, 部分 PVC 链节破坏, 产生 HCl, 而 HCl 对 PVC 的分解起自催化作用, 加速 PVC 的分解. 加入热稳定剂可以与 PVC 中的烯丙基氯结合或捕获中和 HCl, 以阻止 PVC 的分解. 硫醇锑热稳定剂具有高效、无毒或低毒、用量少、加工性能好和性能价格比优的特点, 广泛地用于色母料、硬质和挤出 PVC 制品, 可部分取代有机锡热稳定剂^[1,2]. 舒万良等研究了系列硫醇锑化合物, 包括硫醇锑盐、巯基羧酸酯锑、羧酸酯锑等用作稳定剂^[3,4]. 本文研究了逆酯锑的合成方法及其对 PVC 的热稳定性.

硫醇锑类热稳定剂一般是指巯基羧酸酯锑, 其分子通式为: $\text{Sb}(\text{SR}^1\text{COOR}^2)_3$ (R^1, R^2 : 烷基), 本文研究的化合物其分子通式为: $\text{Sb}(\text{SR}^3\text{OOCR}^4)_3$ (R^3, R^4 : 烷基). 在此, 我们借用有机锡热稳定剂中“逆酯锡”的名词, 将该类化合物称为“逆酯锑”(antimony reverse-ester). 由于“逆酯锑”类化合物采用氧化锑、巯基乙醇和羧酸为原料, 相对于巯基羧酸酯锑, 其原料易得, 成本低.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

三氧化二锑, 巯基乙醇, 二甲苯, 硬脂酸, 月桂酸, 异辛酸和钛酸丁酯等均为化学纯, 使用时未经进一步处理.

FTIR740 红外光谱仪 (Nicolet 公司); Yanaco MT-3 型元素分析仪; SK-160 双辊炼塑

机 (上海橡胶机械厂); 410-B 热老化试验箱 (上海仪器总厂); XRC-1 显微熔点测定仪 (四川大学仪器厂) 等.

1.2 逆酯锑的合成及表征

按文献 [4] 方法, 巯基乙醇与三氧化二锑在二甲苯溶剂中反应, 制得三 (2-羟基乙硫醇) 锑.

以硬脂酸为例. 将以上制得的三 (2-羟基乙硫醇) 锑、硬脂酸和溶剂二甲苯以一定的量比加入带有回流及分水装置的三颈瓶中, 搅拌下, 加入催化剂. 回流反应至无水分出. 粗产品在 110 °C, 2 kPa 蒸馏除去溶剂, 后用乙醚洗涤 3 次, 再经真空干燥得产品.

溴化钾压片, 进行红外光谱分析; 用溴酸钾法测定产品的锑含量^[5]; 用氧化法测定硫含量^[5]; 在显微熔点仪上测得该产品的熔点.

将聚氯乙烯树脂 (PVC)、热稳定剂和各种加工助剂混合, 在炼塑机上制片 (180 °C, 5 min). 将试样置于老化箱中 (200 °C) 测定其变黑的时间, 即表示其热老化性能.

2 结果与讨论

2.1 逆酯锑合成

三 (2-羟基乙硫醇) 锑与羧酸的反应, 实际上是醇 (即三 (2-羟基乙硫醇) 锑) 的酯化反应, 催化剂对反应的影响大. 选用钛酸丁酯、杂多酸等为催化剂, 三 (2-羟基乙硫醇) 锑与硬脂酸反应 (见表 1). 由表 1 可知, 钛酸丁酯催化剂效果最好. 另外, 考察了酸醇比 (醇: 催化剂的用量); 溶剂的

种类及用量以及反应时间等对反应酯化率(酯化反应实际生成的水量/酯化反应理论生成水量)的影响.通过正交实验确定了酯化反应的最佳条件.由正交实验结果可知,溶剂的用量对反应的

影响最显著,其次为反应时间.其最佳工艺条件见表 2.

2.2 产品的物化性质
逆酯锑的物化性质见表 3.

表 1 催化剂对酯化反应的影响

Tab. 1 The influences of catalysts on esterfication

Catalyst	Reaction time /h	Temp. /℃	Color	Esterfication yield /%
Tertrabutyl titanate	4	210	yellow	82.5
ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	1	210	—	—
Sulfuric acid	5	180	brown	76.9
<i>p</i> -Methylphenol	5.5	180	brown	75.0
TiSiW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂	4	210	brown	73.8

表 2 逆酯锑的合成条件

Tab. 2 The synthetic conditions of antimony tris(thioethyl carboxylate)

	<i>n</i> (Acid)/mol	<i>n</i> (Alcohol)/mol	<i>V</i> (Solvent)/mL	<i>m</i> (Catalyst)/g	Time/h	Esterification /%
ATO	0.360	0.1	50	0.4	4.0	65.5
ATL	0.348	0.1	50	0.4	5.5	76.4
ATS	0.336	0.1	50	0.4	8.0	82.5

ATO: antimony tris(thioethyl octoate); ATL: antimony tris(thioethyl laurate); ATS: antimony tris(thioethyl stearate).

表 3 逆酯锑的物化性质

Tab. 3 The physiochemical properties of antimony tris(thioethyl carboxylate)

Comp.	Appearance	mp/℃	<i>D</i> ₂₀	Elemental analysis(calcd.)/%			
				C	H	S	Sb
ATO	Yellowish liquid	*	1.458 9	49.32(49.26)	7.86(7.80)	12.85(13.13)	16.34(16.66)
ATL	Yellowish solid	36~38	—	56.34(56.08)	9.14(9.01)	10.72(10.68)	13.62(13.54)
ATS	Yellowish solid	46~48	—	62.37(62.57)	10.05(10.17)	8.27(8.34)	10.27(10.58)

* Boiling-point: 142℃, 2 kPa.

这 3 种化合物均溶于苯、二甲苯、邻苯二甲酸丁辛酯和邻苯二甲酸二辛酯.

2.3 红外光谱分析

在三(2-羟基乙硫醇)锑和逆酯锑的红外光谱图中,440~450 cm⁻¹强吸收峰表明化合物中 Sb—S 键的形成,3 465~3 550 cm⁻¹处不呈现吸收峰,表明化合物中不含有 O—H,2 560 cm⁻¹处未见 S—H 的振动吸收峰,C=O 的伸缩振动峰在 1 735 cm⁻¹处,C—O 单键的对称及反对称伸缩振动吸收峰在 1 300 cm⁻¹,1 150 cm⁻¹附近,由于该衍生物中的 C=O 及 C—O 键的成分较少,其对应的吸收峰强度较弱,C—S 的伸缩振动吸收峰出现在 650 cm⁻¹附近,结合化学分析的结果可以证实该合成的产品为逆酯锑.

2.4 热稳定性

在 PVC 树脂中加入不同用量的逆酯锑进行热老化实验,结果如图 1 所示.当加入逆酯锑质量分数 2% 时,3 种逆酯锑产品均可达到较好的效

果.在 3 种产品中,随着碳链的增长,热稳定时间

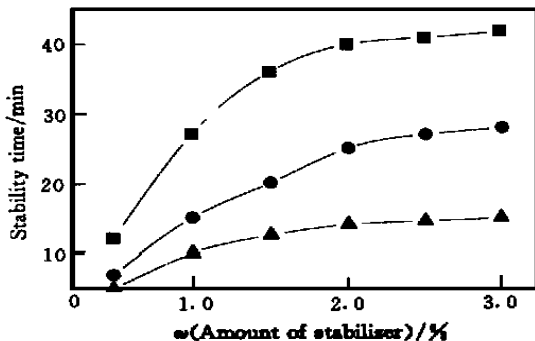


图 1 热稳定剂的添加量对热稳定性的影响

Fig. 1 The effects of amount of ATS on thermal stability for PVC

Stability time denotes the time for which the sample was blackened at 200℃
□ ATS; ● ATL; ▲ ATO

增大. 其中当添加 2% ATS时,在 200℃下 PVC 的热稳定时间为 40 min. 这说明逆酯锑对 PVC 在低用量时具有良好的热稳定性能.

用 ATS与其他常用的热稳定剂进行热稳定性对比实验, PVC树脂的组成及热老化实验结果见表 4.

表 4 树脂的组成及其热稳定性

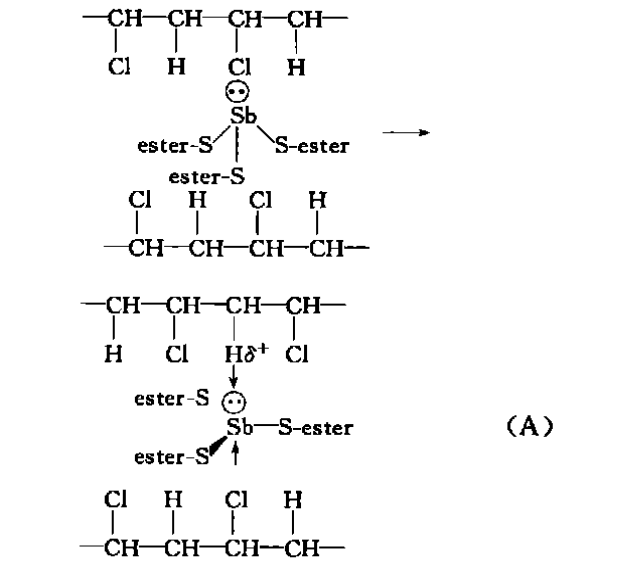
	A	B	C	D	E	F
PV C	100	100	100	100	100	100
DOP	10	10	10	10	10	10
Stearic acid	1	1	1	1	1	1
Calcium stearate	2. 85	0	0	0	0	0. 4
Zinc stearate	0. 15	0	0	0	0	0. 1
Calcium laurate	0	2. 85	0	0	0	0
Zinc laurate	0	0. 15	0	0	0	0
Dibutyltin dilaurate	0	0	3. 0	0	0	0
Compound lead salts	0	0	0	3. 0	0	0
ATS	0	0	0	0	2. 0	0
TM-181(o rganotin)	0	0	0	0	0	1. 5
Stability time/min	13	18	44	43	45	47

由上表可知,逆酯锑中 ATS的热稳定性优于常用的钙-锌及铅盐复合热稳定剂,与二月桂酸二丁基锡相当.

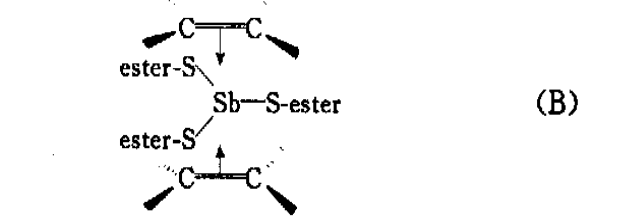
2. 5 逆酯锑的热稳定机理

PVC的降解机理及热稳定剂的作用机理,一直存在着不同的解释^[6~ 8]. 但普遍认为热稳定剂的作用机理: (1)与烯丙基氯反应,这一反应比链的增长速度要快,需要非常强的亲质子能力. 一旦降解发生,稳定剂即与烯丙基氯离子结合,这样就可迅速阻止降解反应的发生;(2)能及时清除降解过程中所放出的 HCl 气体,以防止 HCl 对 PVC降解的自催化作用.

目前尚未有专门的文献对锑系热稳定剂的热稳定机理进行探讨. 锑系热稳定剂对 PVC的热稳定作用,可以借鉴有机锡热稳定剂的稳定机理,锑属于V A族元素,核外电子排布为 5s²5p³,逆酯锑中的锑采用 sp³ 杂化,电子的空间构型为变性四面体型,其中 3个 S-ester基团处于 3个顶点,另一个顶点被 1对孤对电子所占据,整个分子呈现三角锥形. 当逆酯锑加入 PVC中作为热稳定剂时,随着温度的升高,这种三角锥形的结构就会发生翻转. 在翻转的过程中,必须经过平面三角形这种中间状态,逆酯锑的这种平面三角形结构,降低了空间阻力,有利于它分别与 PVC中的 Cl 形成配合物,该配合物呈现三角双锥结构. 这种中间状态成为吸收 HCl的活性中心. 其反应过程如下:



另外,其中的硫醇基团与硫醇锡中的该基团的作用相同,与多烯链段形成配合物,有效地阻止 PVC的变色与氧化.



因此,可以认为有机锑的热稳定作用是: 逆酯锑分子利用 Sb的空 d 轨道吸收 PVC分解产生的 HCl,抑制其催化分解;同时,硫醇基团还可能与多烯链段中 C=C 的 π 键形成配合物,抑制 PVC的初期着色性.

参 考 文 献

- 1 Dieckmann D, Wegelin C. *Plastic Compounds*, 1983, **6**(5): 77
- 2 GON G Liu-Ch eng(龚浏澄). *Suliao Zhuji*(塑料助剂), 1999, (4): 11
- 3 HUANG Ke-Long, LIU You-Nian, SHU Wan-Gen, *et al.* *Journal of Central South University of Technology*, 1994, **1**(1): 45
- 4 LIU You-Nian(刘又年), W ANG Chun-Jiang(王春江), SHU Wan-Gen(舒万良), *et al.* *Zhongnan Gongye Daxue Xuebao* (中南工业大学学报), 2000, **31**(1): 142
- 5 Koltzoff I M. *Volumetric Analysis*(VoIII). New York Interscience Publishers Inc, 1963 106
- 6 Jimenez A, Lopez J. *J Appl Polym Sci*, 1999, **73**: 1069
- 7 Gokcel H I, Balkose D, Kokturk U. *European Polymer Journal*, 1999, **35**: 1501
- 8 Fisch M H, Bacaloglu R. *Plast Rubber Process Appl*, 1999, **28**(3): 119

Synthesis of Antimony Tris(Thioethyl Carboxylates) as Thermal Stabilizers for Poly(vinyl chloride)

LIU You-Nian^{*}, SHU Wan-Gen, W ANG Chun-Jiang, ZENG Dong-Ming, CHEN Qi-Yuan
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract A kind of thermal stabilizers for PVC antimony tris (thioethyl carboxylate) (Sb (SCH₂CH₂OO CR)₃, (R C_nH_{2n+1}, n = 7, 11, 17), was synthesized from carboxylic acid, antimony trioxide and 2-mercapto ethanol in two steps using tetra-*n*-butyl titanate as catalyst and xylene as azeotropic solvent. The thermal stability time was about 8~ 40 min(at 200 °C) when they were blended in 2% mass ratio in PV C. The thermal stability of tris(thioethyl stearate) was better than that of Ca-Zn complex stabilizers and lead complex stabilizers. It can match dibutyltin dilaurate. The stabilization mechanism of the stabilizers for PV C was discussed briefly.

Keywords antimony thiolate, antimony tris(thioethyl carboxylate), PV C thermal stabilizer