

有机锡聚合物的合成及应用

丁学文 吉法祥* 周晓东 车剑飞

(南京理工大学高分子材料科学与工程系, 南京, 210094)

摘要 介绍了有机锡聚合物的研究现状。重点介绍了有机锡聚合物的各种合成方法及其在海洋防污涂料、木材防腐保护、荧光染料和聚合物改性等方面的应用。

关键词 有机锡聚合物, 金属有机聚合物, 涂料

1985年 Montermoso^[1]首次用丙烯酸三烷基锡酯与甲基丙烯酸聚合合成了有机锡聚合物, 由于其侧链锡酯键在海水的冲击下易断裂, 释放出的有机锡化合物可以起到杀菌防污作用, 因此引起了人们的广泛注意。1962年英国国际油漆有限公司^[2]首次进行了有机锡共聚物防污漆试验, 并于1974年投入使用。从70年代开始, Carraher^[3,4,19,20]等人对有机锡卤化物的界面缩聚进行了大量研究, 并在有机锡聚合物荧光染料^[5,6]和有机锡化合物对聚合物的改性^[7,8]等方面取得了大量的成果。Subramanian^[9,10]等人在有机锡聚合物的合成及其在木材防腐等方面的应用亦取得了突破性进展。这些研究扩大了有机锡聚合物的应用范围, 激发了各国学者的研究兴趣, 使其成为目前有机金属聚合物的研究热点之一。

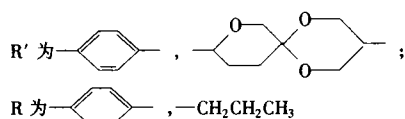
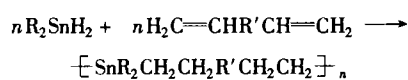
本文就有机锡聚合物的合成、性质及应用作一综合分析。

1 有机锡聚合物的合成及性质

1.1 二烷基锡(R_2SnH_2)与 α, ω -二烯和炔烃的加聚反应

这一方法是利用二烷基锡的两个活性氢在惰性芳烃溶剂中, 直接与 α, ω -二烯或炔烃发生加聚反应制得主链含锡原子的有机锡聚合物。

1.1.1 R_2SnH_2 与 α, ω -二烯的加聚反应^[11]

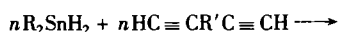
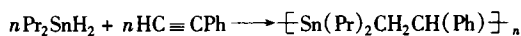


用本法合成的有机锡聚合物受R'的空间位阻影响较大, 当R'选用 $-(CH_2)_n$ 等位阻较小的基团时, 由于反应过程中易形成环化产物, 故聚合物的产率和分子量不高。当R'选用空间位阻较大的基团(如 $-C_6H_5$)时, 由于不利于成环反应, 可以获得较高分子量的线性聚合物。

有机锡加聚物的软化温度相当低, 分子间作用力很弱。聚合物分子链间的范德华力将受到锡原子上大的苯基阻碍, 因此聚合物的力学性能较差, 如用氯仿溶液浇注只能形成脆性透

明薄膜。用二苯基锡与含 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-NHRNH-C- \end{array}$ 的 α, ω -二烯反应, 可增加分子间作用力, 提高聚合物的软化点^[12]。

1.1.2 R_2SnH_2 与炔烃的加聚反应^[13]



Pr 为 $-CH_2CH_2CH_3$; Ph 为 $-C_6H_5$;

R 为 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$, $-C_6H_5$; R' 为 $-(CH_2)_2$, $-(CH_2)_3$, $-P-C_6H_4-$

R_2SnH_2 与炔烃反应放出大量的热, 同时有环状产物生成, 因此反应过程中需使用稀释剂, 以防止温度急剧上升。反应可先在正己烷中进

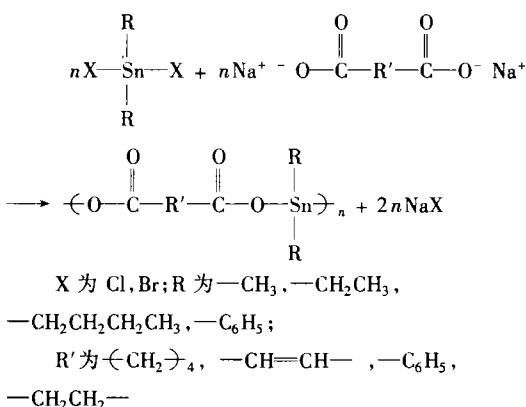
* 通讯联系人。

行,最后在 100℃条件下除去溶剂,反应所得产物均溶于苯。

1.2 界面缩聚

水是界面缩聚最常用的溶剂,而有机锡卤化物对水很敏感,所以用界面缩聚的方法制备有机锡缩聚物时常伴有副反应发生(如 R_2SnCl_2 在水中水解生成白色固体^[14])。为了克服水溶液体系的缺点,林展如介绍了^[15]一种非水体系界面缩聚法,该方法是将有机锡单体溶于有机相(如己烷、庚烷、辛烷或四氯化碳中),并与不溶于这些溶剂的二醇、二胺和二腈接触,二醇、二胺和二腈既是反应物又可与有机相形成界面。此法的主要缺点是要求反应物在室温或近于室温时应为液体,故不适用于合成在较高温度下易分解的有机锡缩聚物。为了克服这一缺点,Carraher 又研究出了另一非水体系,该体系常用的非水溶剂有乙腈、硝基苯、2,5-己二酮、戊烷、己烷、庚烷、环己烷、四氯化碳等。

1.2.1 有机锡聚酯的合成



1985 年 Andrews^[16]首先利用二乙酸二有机锡酯与二元羧酸在沸腾的二甲苯中反应合成了一些短链有机锡聚酯,但该法合成的有机锡聚酯熔点较低,并且有环化产物存在。1965 年 Getner^[17]首次用界面缩聚合成了有机锡聚酯。

在含锡聚酯的界面缩聚反应中,二元羧酸必须以双阴离子的形式存在,因此控制溶液的 pH 值十分重要。由于有机锡卤化物易水解使聚酯含有 $Sn-OH$ 端基,并生成含氧聚合物,因此用界面缩聚法只能得到平均分子量为 2000

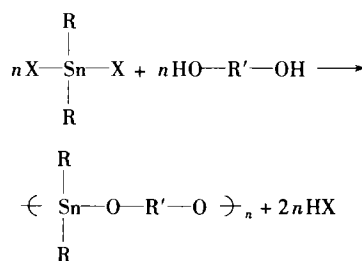
~3000 的聚酯。迄今为止,尚未得到高分子量的含锡聚酯。

含锡聚酯仅溶于 2-氯乙醇和三氯乙醇,无法制成性能优良的薄膜,若加入长链酯类或烷基磷酸酯,则能增加含锡聚酯的溶解度,并大大改善涂膜的性能。有机锡聚酯的热稳定性较差,在 200℃左右便开始分解。表 1 为部分有机锡聚酯的热性能。

表 1 $\left[\begin{array}{c} Bu \\ | \\ -Sn-O-C(=O)-R-C(=O)-O- \\ | \\ Bu \end{array} \right]_n$ 的热性能^[18]

R	玻璃化转变温度/K	熔点/K
$-(CH_2)_4-$	383	509
$-CH=CH-$	459	559
$-C_6H_5$	588	641

1.2.2 有机锡聚醚的合成^[19]



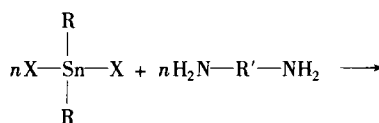
X 为 Cl, Br; R 为 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$, $-C_6H_5$;

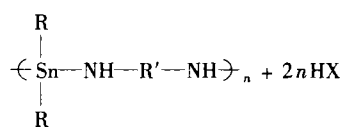
R' 为 $-CH_2CH_2=CHCH_2-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_3-$

此法可以制得中等分子量的有机锡聚醚,聚合度介于 3~120 之间。随着搅拌时间的增加,有机锡聚醚的产率和分子量有所下降。

有机锡聚醚可溶于二氧杂环己烷、异丙苯、甲乙酮,而不溶于二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、四氯化碳、丙酮、甲苯和氯仿中。它在溶液中的稳定性与溶液的性质有关,在溶液中的稳定性顺序为:中性 > 碱性 > 酸性。

1.2.3 有机锡聚胺的合成^[20]





R 为 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; X 为 Cl, Br;

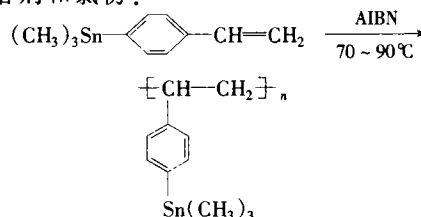
R' 为 $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$

有机锡聚胺缩聚物的分子量随烷基卤代锡上烷基中碳原子数的增加而减少,与卤素的种类无关,其产率也不随卤素原子的不同而变化,仅与二胺有关。二胺及烷基卤代锡的性质对聚合反应的速率有一定的影响。

1.3 自由基聚合

含乙烯基的有机锡化合物在引发剂作用下于适当的温度可发生自由基聚合^[21,22]。如在偶氮二异丁腈(AIBN)的作用下, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 很容易发生自由

基聚合,所得聚合物为无色、透明固体,溶于芳香族溶剂和氯仿:



含乙烯基的有机锡化合物亦可与某些不饱和烃发生共聚反应,如甲基丙烯酸三丁基锡酯与甲基丙烯酸甲酯^[23]、顺丁烯二酸二丁基锡酯与丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯^[24]、乙烯基三丁基锡与苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯^[25]等均可在引发剂作用下发生共聚反应。表2列出不饱和烃与有机锡共聚反应的竞聚率^[25,26]。

表2 部分有机锡单体共聚反应的竞聚率

M_1	M_2	r_1	r_2	M_1	M_2	r_1	r_2
Vc	TBTM	0.1	4.5	St	TMTV	44.8	0.001
St	TMTM	1.57	0.53	MMA	TMTV	25.1	0.03
St	TBTM	0.82	0.20	St	TBTV	16.0	0.005
MA	TMTM	0	0.22	MMA	TBTV	27.9	0.03

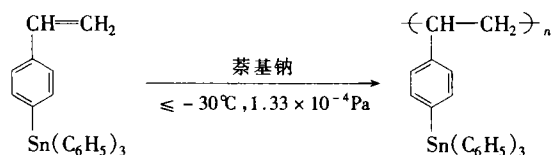
TBTM—甲基丙烯酸三丁基锡酯;TMTM—甲基丙烯酸三甲锡酯;TMTV—乙烯基三甲锡;TBTV—乙烯基三丁基锡;Vc—氯乙烯;St—苯乙烯;MA—马来酐;MMA—甲基丙烯酸甲酯。

1.4 辐射聚合^[27]

在室温和常压下用 Co^{60} γ 射线可引发甲基丙烯酸三丁基锡聚合,该法比一般化学引发剂引发聚合容易,且具有低温聚合的优点,并可望在室温获得高产率、高纯度的有机锡聚合物。

1.5 阴离子聚合^[28]

Yamazaki 等以萘基钠为引发剂,创造了一种合成有机锡聚合物的新方法。用该法合成的有机锡聚合物分子量分布窄、得率也较高。其反应式为:



2 有机锡聚合物的应用

2.1 海洋防污涂料

以有机锡聚合物制成的海洋防污涂料具有杀菌、防腐、长效低毒和良好的成膜性等优点,因而受到造船及涂料工业的重视,目前已有一些品种进入商品化。

有机锡防污涂料常选用有机锡的丙烯酸酯类聚合物作为主要成分,因为它们的成膜性好、与涂料的其他组分相容性好,丙烯酸酯基团的存在还赋予涂料一定的亲水性,并使涂膜的柔韧性和强度有所提高。有机锡聚合物防污涂料还具有自抛光性,使船体表面的漆膜保持平滑,降低了漆膜与水流之间的摩擦阻力,因而可减少燃料的消耗、提高船舶的航行速度。有机锡

聚合物防污涂料每月平均磨耗仅几微米(见表3),200 μm 厚的防污漆膜在2~3年内可维持良好的防污性能。

表 3 TBTM 共聚物漆膜的磨耗^[29]

共聚物 (单体组分的质量比)	2.5 个月磨 耗/ μm	5 个月磨 耗/ μm
TBTM - Co - MMA (0.70:0.30)	31	54
TBTM - Co - MMA - Co - BA (0.65:0.25:0.10)	13	14
TBTM - Co - St (0.50:0.5)	3	4

BA—丙烯酸丁酯。

2.2 木材防腐

Carraher^[30]介绍了一种采用有锡聚合物处理木材以提高木材防腐性能的方法。该法主要是通过控制聚合物中三丁基锡组分的释放来达到保护木材的目的。具体的处理方法是將木材浸入含有引发剂、乙烯基有机锡单体和另一种可与木材反应的单体的混合液中,混合液通过扩散、渗透作用进入木材的微孔内,能与木材反

应的单体即通过反应与木材之间形成化学键。將木材取出升温后,两种单体在引发剂的作用下发生共聚,生成具有防腐作用的有机锡聚合物。用于木材防腐的典型有机锡聚合物主要有丁二烯三丁基锡酯与马来酸酐的共聚物、丁二烯三丁基锡酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物等。

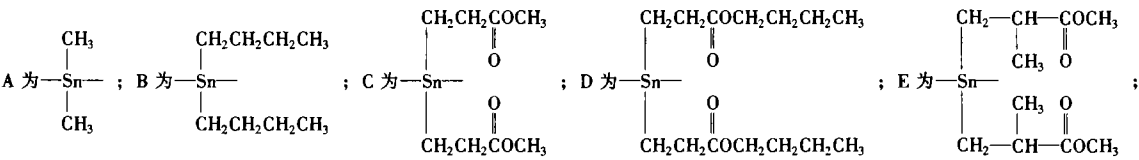
经有机锡聚合物处理后的木材其横向及纵向强度明显增加,木材的溶胀性和吸水性明显低于未经处理的木材,木材的抗生物腐烂性能得到很大的提高。

2.3 聚氯乙烯塑料热稳定剂

有机锡热稳定剂在聚氯乙烯(PVC)塑料生产中起着十分重要的作用。目前市场上所使用的有机锡热稳定剂一般为小分子有机锡化合物。魏荣宝^[31]等人研究了有机锡聚醚对PVC的热稳定作用,结果(表4)表明有机锡聚醚对PVC的热分解有明显的抑制作用,未加入有机锡聚醚的PVC分解温度为156 $^{\circ}\text{C}$,加入有机锡聚醚以后,其热分解温度可提高到200~300 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 4 部分有机锡聚醚对 PVC 热稳定性的影响

有机锡聚合物	PVC 分解 温度/ $^{\circ}\text{C}$	PVC 热稳定 时间(190 $^{\circ}\text{C}$)/min	有机锡聚合物	PVC 分解 温度/ $^{\circ}\text{C}$	PVC 热稳定 时间(190 $^{\circ}\text{C}$)/min
$\text{-(A-OCH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_n$	236	21	$\text{-(A-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O)-}_n$	233	13
$\text{-(B-OCH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_n$	233	20	$\text{-(B-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O)-}_n$	232	14
$\text{-(C-OCH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_n$	220	19	$\text{-(C-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O)-}_n$	229	14
$\text{-(D-OCH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_n$	220	17	$\text{-(E-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O)-}_n$	230	14
$\text{-(E-OCH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_n$	219	15	$\text{-(D-S-CH}_2\text{CH}_2\text{S)-}_n$	244	19
102 [*] (小分子)	234	20	空白	156	0



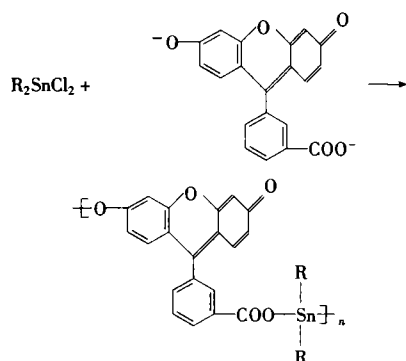
102^{*}为二月桂酸二丁基锡和环氧化物复合稳定剂。

有机锡聚合物的毒性比相应的小分子有机锡热稳定剂的小,与PVC树脂的相容性好,原料的成本也较低,具有潜在的应用前景。

2.4 有机锡聚合物荧光染料

有机锡聚合物荧光染料是把小分子荧光染料引入主链含Sn原子的聚合物分子中而制得的。通常采用含有两个不同Lewis碱基的小分子染料单体与有机锡的二氯化物进行界面缩聚

来制备,反应式如下:



R 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$

有机锡聚合物荧光涂料的优点是:(1)由于发色基团被固定在高分子链上,所以与小分子染料相比它具有牢固、耐洗、染料分子不易流失等特点;(2)着色后,颜色的耐久性好;(3)具有防腐、防霉特性;(4)属日光型荧光染料,荧光强度较高;(5)荧光寿命长于小分子荧光染料(见表 5^[32]);(6)染料的热稳定性较好。

表 5 有机锡聚合物荧光染料及单体染料的荧光寿命

荧光染料	溶剂	荧光寿命/ns
曙红 Y(Eosin Y)	H ₂ O	1.33
Poly(Bu ₂ Sn-Eosin Y)	DMSO	3.03
Poly[(C ₆ H ₅) ₂ Sn-Eosin Y]	DMSO	2.93
荧光桃红(Phloxine Y)	H ₂ O	1.87
Poly(Bu ₂ Sn-Phloxine)	DMSO	2.79
Poly[(C ₆ H ₅) ₂ Sn-Phloxine]	DMSO	3.14
Poly(Bu ₂ Sn-Rose Bengal)	DMSO	1.77
Poly[(C ₆ H ₅) ₂ Sn-Rose Bengal]	DMSO	1.45
Poly(Bu ₂ Sn-Erthrosine)	DMSO	1.56
Poly[(C ₆ H ₅) ₂ Sn-Erthrosine]	DMSO	1.58

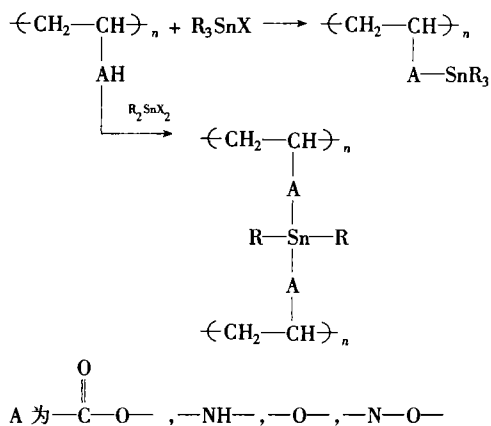
Rose Bengal—四碘荧光素; Erthrosine—虎红; DMSO—二甲基亚砷。

目前有机锡荧光染料的研究和开发工作还处于探索阶段。由于它潜在的广阔的应用前景,可望在将来获得广泛的应用。

2.5 有机锡卤化物用于聚合物的改性

从 70 年代起, Carraher^[34] 广泛研究了有机锡卤化物对含极性基团的乙烯类聚合物的改

性,其反应式如下所示:



乙烯类聚合物与单官能团有机锡卤化物反应生成溶于极性溶剂的线性聚合物,与双官能团有机锡卤化物反应则生成不溶于大多数有机溶剂的交联聚合物。

经过有机锡改性后的聚合物,其抗热、防腐、防蛀和防腐性能有明显的提高。例如聚乙烯醇经 Bu₃SnCl 改性后,在氮气中 850℃ 仅失重 12%;在相同条件下,未经改性的聚乙烯醇却急剧分解,它在 300℃ 时失重高达 80% 以上。

有机锡卤化物还可对棉花进行改性^[34],其原理是利用有机锡卤化物与多糖分子的羟基反应。生物试验表明,改性后的棉花,其防腐、抗菌及抗酶性能均有很大提高。

3 结束语

迄今为止,有机锡聚合物的研究和应用还处于初级阶段,有许多问题尚待解决。随着研究的不断深入,有机锡聚合物必将在许多技术领域中获得广泛的应用。

4 参考文献

- 1 Montermoso J C, Andrews T M, Marinelli L P. J Polym Sci, A - 1, 1958, 32: 523
- 2 赵全生. 涂料工业, 1982(3): 40
- 3 Carraher C E Jr, Dammeier R L. J Polym Sci, A - 1, 1972, 10: 413
- 4 Carraher C E Jr, Steven Jorgensen, Lesser P J. J Appl Polym Sci, 1976, 20: 2255
- 5 Carraher C E Jr, Venkatchalam R S, Tiernan T, Taylor M L. Or-

- ganic Coatings and Applied Polymer Science, 1986, 47: 119
- 6 Carraher C E Jr, Tisinger L G, Solimine G, et al. Polym Mater Sci Eng, 1986, 55: 469
 - 7 Carraher C E Jr, Giron D J, Woelk W K, Schroeder J A. J Appl Polym Sci, 1979, 23: 1501
 - 8 Carraher C E Jr, Piersma J. Angew Makromolekulare Chemie, 1973, 28: 153
 - 9 Subramanian R V, Mendoza J A, Garg B K, ibid, 263 ~ 272
 - 10 Subramanian R V, Garg B K. Polym Plast Technol Eng, 1978, 11 (1): 81
 - 11 Noltes J G, van der Kerk G J M. Rec Trav Chim, 1961, 80: 623
 - 12 Leusink A J, Noltes J G, Budding H A, et al. Rec Tran Chim, 1964, 83: 609
 - 13 Noltes J G, van der Kerk G J M. Rec Trav Chim, 1962, 81: 41
 - 14 Carraher C E Jr, Dammeir R. J Polym Sci, A - 1, 1970, 8: 3367
 - 15 林展如. 金属有机聚合物, 成都: 成都科技大学出版社, 1987. 108
 - 16 Andrews T M, Bower F A, Laliberte B R, Montermoso J C. J Am Chem Soc, 1958, 80: 4102
 - 17 Frankel Max, Getner D, Wagner D, Zilkha A. J Appl Polym Sci, 1965, 9: 3383
 - 18 Bruck S D. Polym Lett, 1966, 4: 933
 - 19 Carraher C E Jr, Scherubel C A. J Polym Sci, 1971, 9: 983
 - 20 Carraher C E Jr, Winter D O. Makromol Chem, 1971, 141: 259
 - 21 韩哲文, 余竹卿等, 高分子学报, 1986(4): 317
 - 22 Noltes J G, Budding H A, van der Kerk G J M. Rec Trav Chim, 1960, 79: 1076
 - 23 Samui A B, Patri M, Deb P C. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 2211
 - 24 Chen Hongxi, Wu Yuanhui, Jin Zhangyan. J Appl Polym Sci, 1990, 41: 427
 - 25 Yuji Minouro, Yasuyuki Suzuki, Yasuhiro Sakanaka, et al. J Polym Sci, 1966, 4: 2757
 - 26 荻原信衛, 中村晃. 有機金属ポリマー. 东京: 学会出版センター, 1982. 100 ~ 120
 - 27 赵秉熙, 穆拉提, 祝晓红, 韩哲文. 辐射研究与辐射工艺学报, 1986, 4(4): 23
 - 28 Yamazaki Noboru, Nakahama Seiichi, Hirao Akira, et al. J Macromol Sci Chem, 1981, A16(6): 1129
 - 29 Evans Colin J, Stephen Karpel. Organotin Compounds in Modern Technology. Vol. 16. New York: Elsevier Science Publishing Company Inc, 1985
 - 30 Carraher C E Jr, Sheats J E, Pittman C U. Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science. New York: Marcet Dekker Inc, 1982. 73
 - 31 魏荣宝, 梁娅, 薛其峰. 高分子学报, 1992(4): 403
 - 32 韩哲文, 王正洲, 庄恒忠. 功能高分子学报, 1989, 2(4): 309
 - 33 韩哲文, 王正洲. 功能高分子学报, 1990, 3(1): 72
 - 34 Carraher C E Jr, Minoru Tsuda. Modification of Polymers. Washington, D. C: American Chemical Society, 1980, 59: 381

Synthesis and Applications of Organotin Polymer

Ding Xuewen, Ji Faxiang, Zhou Xiaodong, Che Jianfei

(Department of Polymeric Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 210094)

Summary In this review, the recent progresses of organotin polymer researches are presented. The focus is on synthesis (polyaddition, interfacial polymerization, radical polymerization, radiopolymerization, anionic polymerization) and applications (antifouling marine coatings, wood preservation agent, fluorescent polydyes, PVC heat stabilizer) of organotin polymer.

Key words Organotin polymer, Organometallic polymer, Coatings

更 正

1996 年第 1 期 ① 第 2 页左栏 $\begin{array}{c} | & | & | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ | & | & | \end{array}$ 应为 $\begin{array}{c} | & | & | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ | & | & | \end{array}$

② 第 3 页左栏表 2 下第 5 行“都不”应为“部分”

③ 第 3 期右栏倒数第 6 行“Thermid 6000”应为“Thermid 600”