

三烷基系有机锡化合物的制备 及防污效果优选评价*

黄修明 刘建军 尹建德 彭树杰

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

潘华德 付芳信 方群欣

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

摘要 本文报道了17种三烷基系有机锡及其酯的制备方法和含锡量的测定结果。用它们与沥青和高分子聚合物这两种成膜物质配制成两个系列共34个防污涂料配方,进行了防污效果优选评价实验。海上静态挂板历时2年3个月,经历了3个生物繁殖附着旺季,筛选出三丁基氟化锡 D-21, LIR 107 和三苯基氢氧化锡 LIR 109 等3个防污效果最好的配方。

关键词 附着生物 防污剂 三烷基有机锡

全世界有机锡化合物的产量据 P. J. Craig (1985) 的统计已达 3500t。它可作为杀菌剂、杀虫剂、木材防腐、材料保护、PVC 稳定剂、同质催化剂和消毒剂等,广泛用于农业、工业和公共卫生事业^[1]。

有机锡在海洋防污中的应用也有 40 多年的历史。到 60 年代以有机锡为毒剂生产的防污涂料已出现于国际市场。尤其是近十余年来,有机锡防污涂料已相当普遍。有机锡化合物的品种繁多,一般可归纳成 4 大类: (1) $R\text{SnX}_3$; (2) $R_2\text{SnX}_2$; (3) $R_3\text{SnX}$; (4) $R_4\text{Sn}$ 。式中 R 为烷基, X 为氟、氯、氧等原子或无机与有机酸根。过去大量研究资料表明,在海洋防污中以三烷基锡化合物防污效果最佳^[1-3,5]。但三烷基系有机锡品种之间是否存在着差异尚未见报道,了解这个问题有利于该防污剂的正确使用。本文报道了 17 种三烷基系有机锡的制备、含锡量的测定和防污实验结果。

一、三烷基系有机锡的制备

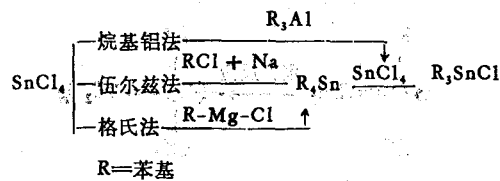
本实验所用的三烷基系有机锡都是以三苯基氯化锡为基础,通过不同的化学反应而制备的。

1. 三苯基氯化锡的制备

三苯基氯化锡的制备方法大致上有利用金属锡与氯苯反应的直接法、烷基铝法、伍尔兹法和格氏法 4 种。直接法虽然在理论上可以,但由于对锡粉颗粒要求极细,加工难度很大,而且收率只有 55%,难以进行工业化生产。其它三种制备方法也各有其优缺点。制备流程示意如下

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1732 号。

接受日期: 1990 年 4 月 28 日。

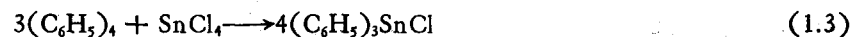
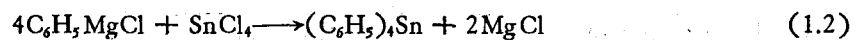


(1) 烷基铝法 此法因为原料来源易得,所需金属铝比镁、钠价格更便宜,而且收率高,产品质量好。但烷基铝法需要高温高压,对工艺和设备条件要求苛刻。目前我国尚难实施。

(2) 伍尔兹法 伍尔兹法较适用于生产三丁基氯化锡。德国一家工厂便是采用此法生产。该法工艺简单,不需引发体系,化学反应迅速,反应条件温和,产品质量好,溶剂单一易得等优点。缺点是(1)在反应中需使用金属钠,由于它的强还原性,容易导致副反应的增多;(2)钠要求在氮气保护下进行无水操作,工业生产上处理钠要比处理镁危险得多,容易引起爆炸。

(3) 格氏法 格氏(Grignard)法是合成有机锡化合物最成熟的方法。国际上已有4家公司采用此法,经过四苯基锡生产三苯基氯化锡。日本东化成公司也采用此法生产三苯基氢氧化锡¹⁾。其优点是反应稳定,产品质量高、成本低,所用装置可以生产多种有机锡化合物,如丙基、丁基、戊基和辛基等有机锡,能做到一釜多用。

本实验所用的三苯基氯化锡即采用此法生产。其化学反应方程式如下

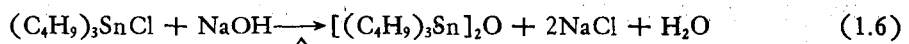
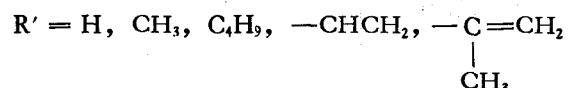
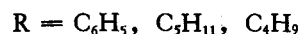
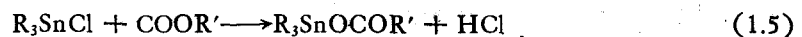
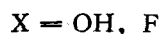
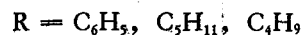
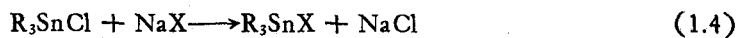


产品主要技术指标:

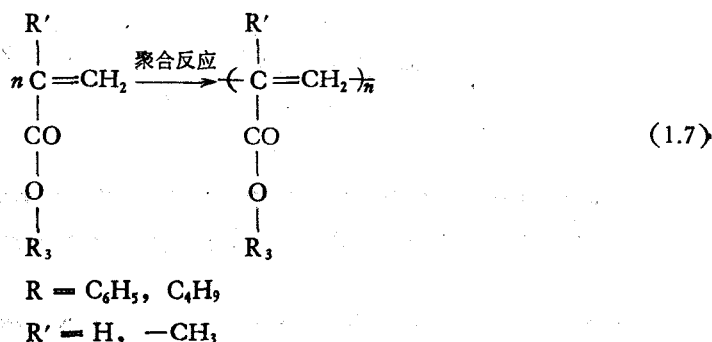
分子量: 385.5; 熔点: $(104 \pm 2)^\circ\text{C}$; 纯度: $95\% \pm 1$; 干燥失重: $< 1.0\%$

2. 其它三烷基系有机锡化合物的制备

本实验所用的三烷基系有机锡除了三烷基氯化锡按格氏法合成外,其它三烷基系有机锡的制备是生成三烷基氯化锡之后,经过有关化学反应制得一系列三烷基系有机锡及其酯,其反应式如下:



1) 化工部赴日有机化工考察组考察报告。化学工业部技术情报研究所。1985年8月编号[85]总37第18页。



我们利用反应式(1.5)合成 IR101, 104—105, 110—113。利用反应式(1.6)合成 IR103。利用反应式(1.4)合成 IR107—109。利用反应式(1.7)合成 IR114—117。

二、三烷基系有机锡含锡量的测定结果

合成的样品经锡含量的分析测定,得知其纯度均在 98% 以上,详见表 1。

表 1 三烷基系有机锡的含锡量分析测定结果

Tab. 1 The contents in trialkyltin compounds

代号	有机锡化合物名称	结构式	分子量	含锡量(%)	
				计算值	实验值
IR101	三丁基锡丙烯酸酯	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCOCCH}=\text{CH}_2$	361.0	32.96	32.3
IR102	三丁基氯化锡	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$	325.5	36.56	35.8
IR103	双三丁基氧化锡	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2\text{O}$	596.0	39.93	39.1
IR104	三丁基锡甲基丙烯酸酯	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	375.0	31.73	31.0
IR105	三戊基锡甲基丙烯酸酯	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{SnOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	417.0	38.54	37.8
IR106	三苯基氯化锡	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	385.5	30.87	30.3
IR107	三丁基氟化锡	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$	309.0	38.51	37.7
IR108	三苯基氟化锡	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnF}$	369.0	32.25	31.6
IR109	三苯基氢氧化锡	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$	367.0	32.43	31.9
IR110	三丁基锡丁酸酯	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCOC}_2\text{H}_5$	377.0	31.57	30.9
IR111	三戊基锡丙烯酸酯	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{SnOCOCCH}=\text{CH}_2$	403.0	29.53	28.9
IR112	三丁基锡甲酸酯	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOOCH}$	335.0	35.52	34.8
IR113	三苯基锡醋酸酯	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOCOCH}_3$	409.0	29.10	28.5
IR114	三丁基锡甲基丙烯酸酯聚合物 38% 苯溶液	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{C}-\text{CH}_2 \right)_n \\ \\ \text{OCO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array} $	~18000	31.70	31.0
IR115	三丁基锡丙烯酸酯聚合物 49% 苯溶液	$ \begin{array}{c} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_n \\ \\ \text{OCO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	~18000	32.00	31.4
IR116	三苯基锡甲基丙烯酸酯聚合物	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{O}-\text{CH}_2 \right)_n \\ \\ \text{O}-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array} $	~21000	37.40	36.7
IR117	三苯基丙烯酸酯聚合物	$ \begin{array}{c} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_n \\ \\ \text{OCO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array} $	~21000	28.30	27.7

三、三羟基有机锡的防污效果

1. 配方编号

将制备的 17 种三羟基有机锡分别用沥青(配方代号 L)和高分子聚合物(配方代号 D)两种成膜物质配制两个系列的配方 LIR 101—117, D15—31。每个系列 17 个配方,共 34 个配方。各系列的配方除有机锡品种不同外,其它成分完全相同。

2. 防污效果评级标准

防污效果评级采用 4 级标准。

I 级 实验试板上完全没有生物附着;II 级 实验试板上附着生物总覆盖面积 $<5\%$;
III 级 实验试板上附着生物总覆盖面积为 6—14%;IV 级 实验试板上附着生物总覆盖面积为 15—100%。

3. 防污效果

将按照 34 个配方配制的涂料,涂刷于实验试板上,于 1985 年 6 月 7 日下海悬挂于青岛中港实验浮筏上,进行海上静态挂板实验,到 1987 年 10 月 19 日起板,历时 2 年 3 个月,经过 3 个生物繁殖附着旺季(图版 I, II)。现将 1985 年 9 月 20 日和 1987 年 10 月 19 日两次实验试板检查结果列于表 2。

由表 2 可见,属于 I 级的配方 3 个,占全部配方 8.82%;属于 II 级的配方 10 个,占 29.41%;属于 III 级配方 7 个,占 20.58%;属于 IV 级配方 14 个,占 41.17%。

4. 讨论

(1) 从表 2 和图版 I, II 可见,本实验中防污效果最好的有机锡品种为三丁基氟化锡和三苯基氢氧化锡的沥青配方 LIR107, LIR109 和三丁基氟化锡的高分子配方 D-21。经过 2 年 3 个月的实验,试板上完全没有生物附着,属于防污效果评价 I 级。三丁基锡丙烯酸酯、双三丁基氧化锡、三戊基锡甲基丙烯酸酯、三苯基氯化锡和三丁基丁酸酯的沥青配方 LIR101, LIR103, LIR105, LIR106, LIR110; 三苯基醋酸酯、三丁基甲基丙烯酸酯聚合物 38% 苯溶液、三丁基丙烯酸酯聚合物 49% 苯溶液、三苯基锡甲基丙烯酸酯和三苯基丙烯酸酯的高分子聚合物的配方 D-27, D-28, D-29, D-30, D-31 是比较好的配方。属于防污效果评价 II 级。

(2) 三丁基氟化锡是本实验中最好的三羟基有机锡品种。它与沥青和高分子聚合物两种成膜物质搭配防污效果都最好。三苯基氢氧化锡的沥青配方 LIR109, 经过 27 个月的海上实验,试板上没有生物附着。是理想的长效防污漆的防污剂。

(3) 三丁基氯化锡、三丁基锡甲基丙烯酸酯、三戊基丙烯酸酯、三丁基锡甲酸酯、三苯基氟化锡,这 5 种有机锡,无论是沥青还是高分子聚合物的配方都是属防污效果评价 III, IV 级的,生物总附着面积接近或超过 15%,不宜配制长效防污漆。

(4) 三丁基丙烯酸酯、双三丁基氧化锡、三戊基锡甲基丙烯酸酯、三苯基氯化锡、三苯基氢氧化锡和三丁基锡丁酸酯,这 6 种有机锡与沥青搭配防污效果优于与高分子聚合物搭配的防污效果。

(5) 三苯基锡醋酸酯、三丁基锡甲基丙烯酸酯聚合物 38% 苯溶液、三丁基锡丙烯酸酯聚合物 49% 苯溶液、三苯基锡甲基丙烯酸酯和三苯基锡丙烯酸酯,这 5 种有机锡与高分

表 2 三烷基系有机锡防污效果及其评价

Tab. 2 AF efficiency and evaluation of trialkyltin compounds

配方编号	有机锡品种	物态	试板表面情况	防 污 效 果								防污效果评级
				1985.9.20 检查结果				1987.10.19 检查结果				
				正面		反面		正面		反面		
				附着生物(个)	覆盖面积(%)	附着生物(个)	覆盖面积(%)	附着生物(个)	覆盖面积(%)	附着生物(个)	覆盖面积(%)	
LIR01	三丁基锡丙烯酸酯	粉末	良好	0	0	4	1	0	0	2	1	II
D-15			良好	19	5	15	4	169	60	115	45	IV
LIR102	三丁基氯化锡	液体	良好有光泽	3	1	12	4	7	4	37	10	III
D-16			良好有光泽	22 H,M	9	25 H,M	10	155	40	105	50	IV
LIR103	双三丁基氧化锡	液体	漆膜不干	0	0	3	1	6	3	6	3	II
D-17			良好	16	5	18	6	68	8	44	23	IV
LIR104	三丁基锡甲基丙烯酸酯	液体	漆膜干燥慢	3	1	28 H	6	48	30	171	40	IV
D-18			良好	32 H,M	25	38	11	84	5	40	24	IV
LIR105	三戊基锡甲基丙烯酸酯	液体	漆膜不干	0	0	3	1	0	0	3	2	II
D-19			良好	19 H	13	15	4	83	14	46	18	IV
LIR106	三苯基氯化锡	粉末	良好有光泽	0	0	12	3	0	0	17	5	II
D-20			良好有光泽	4 M	2	2	1	109	49	98	45	IV
LIR107	三丁基氟化锡	粉末	良好平整有光泽	0	0	0	0	0	0	0	0	I
D-21			良好有光泽	0	0	0	0	0	0	0	0	I
LIR108	三苯基氟化锡	粉末	良好	0	0	3	1	7	4	27	13	III
D-22			良好有光泽	7	2	5	2	23	7	15	7	III
LIR109	三苯基氢氧化物	粉末	良好平整有光泽	0	0	0	0	0	0	0	0	I
D-23			良好有光泽	6	2	6	2	21	5	16	13	III

(续表)

配方编号	有机锡品种	物态	试板表面情况	防 污 效 果								防污效果评级
				1985.9.20 检查结果				1987.10.19 检查结果				
				正面		反面		正面		反面		
				附着生物(个)	覆盖面积(%)	附着生物(个)	覆盖面积(%)	附着生物(个)	覆盖面积(%)	附着生物(个)	覆盖面积(%)	
LIR110	三丁基锡丁酸酯	粘稠液	漆膜较厚	3	1	3	1	11	5	14	5	II
D-24			良好	9	3	11	3	4	2	23	10	III
LIR111	三戊基锡丙烯酸酯	粉末	良好	9	3	37	15	13	4	136	40	IV
D-25			良好	10	3	12	4	51	12	58	16	IV
LIR112	三丁基锡甲酸酯	液体	漆膜不干	13 H	5	28 H	9	21	7	97	20	IV
D-26			良好	8 H	13	9	2	14	4	16	15	III
LIR113	三苯基锡醋酸盐	粉末	良好	0	0	11	3	0	0	27	10	III
D-27			良好	3 H	4	4	2	2	1	7	3	II
LIR114	三丁基锡甲基丙烯酸酯聚合物38%苯溶液	液体	漆膜不干	21 H	85	29 H	79	59 H	48	18 H	95	IV
D-28			漆膜干燥较慢	4 H	5	5	2	14	3	6	3	II
LIR115	三丁基锡丙烯酸酯聚合物49%苯溶液	液体	漆膜不干	3 H	71	17 H	95	51 H	40	45 H	90	IV
D-29			漆膜干燥较慢	3 H	4	3	1	15	5	11	5	II
LIR116	三苯基锡甲基丙烯酸酯聚合物	粉末	良好	3	1	14	4	3	2	45	15	IV
D-30			良好有光泽	3 H	4	3	1	16	3	6	4	II
LIR117	三苯基锡丙烯酸酯聚合物	粉末	良好	18	5	20	5	20	6	72	50	IV
D-31			良好有光泽	5	1	4	1	10	2	4	2	II

注: M 代表贻贝 (*Mytilus edulis* Linné); H 代表内刺盘管虫 (*Hydroides exoensis* Okuda)。

子聚合物搭配的防污效果优于与沥青搭配的防污效果。

综观上述 5 方面的事实说明, 有机锡的防污效果与成膜物质的种类关系密切。不同的成膜物质将产生不同的防污效果。因此, 在一种有机锡使用之前最好能进行一次优选

实验,看它与哪种成膜物质搭配能发挥最好的防污效果,以便选择最佳配方。否则可能要造成浪费,得不到应有的效果。

参 考 文 献

- [1] 邓舜杨,1987,海洋防污与腐蚀,海洋出版社,19—27。
 [2] 吴元辉等,1979,有机锡聚合物的研究 I. 甲基丙烯酸三丁基酯类聚合物的合成及其防污性能,腐蚀与防护学术报告会议论文集,科学出版社,287—295。
 [3] 黄修明等,1984, L-10 长效沥青防污涂料的性能及技术指标,海洋湖沼通报,2: 50—56。
 [4] Sawyer, A. K. 1971, Organotin compounds, Vol. 1—3, Marcel Dekker Inc., New York, pp. 1—996;
 [5] Williams, A., 1973, Antifouling marine coatings, Noyes Data Corporation, New Jersey, pp. 108—171.

PREPARATION AND ANTIFOULING EFFECT SCREENING-EVALUATION OF TRIALKYL TIN COMPOUND*

Huang Xiuming, Liu Jianjun, Yin Jiande, Peng Shujie

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071)

Pan Huade, Fu Fangxin and Fang Qunxin

(Department of Chemistry, North East China Teachers' University, Changchun 130024)

ABSTRACT

According to various reaction equations, 17 specimens of trialkyltin compounds have been made. The tin content in each candidate AF agent has also been determined. All of these exceed 98%.

The AF efficiency screening test was carried out at Qingdao Harbour during the period from June 7, 1985 to Oct. 19, 1987. Four selection criteria have been used in present paper for evaluation of efficiency as following:

Class I: no fouling organisms attaching to the panel surface.

Class II: the covering area by fouling organisms < 5%.

Class III: the covering area by fouling organisms = 6—15%.

Class IV: the covering area by fouling organisms = 16—100%.

The experimental results clearly indicate that the tributyltin fluoride and triphenyltin hydride (coal-tar pitch formula) belonging to the first class are of the best efficiency as an antifoulant for long-term AF coating which protect the test panel against the growth of marine organisms perfectly.

The data obtained in this experiment also show that the antifouling efficiency not only depends on the type of organotin but also relates to the film-former. The latter seems to be the most important in this aspect. The different kind of film-former will give different results. So before a kind of organotin is used in AF coating, the screening test has to be conducted to select out which kind of film-former is the most suitable one. This result is used to prove the design of AF coating formula. Otherwise, it might cause the waste of materials and not achieve the desired good AF performance.

Key words Fouling organism, Antifouling agent, Trialkyltin compound

* Contribution No. 1732 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.