

聚脲的合成

刘娟* 郭晓彤 周亚平

山东裕龙石化有限公司 山东 龙口 265715

【摘要】：聚脲是一种性能优异的新型高分子弹性体，结构中含有强极性的脲基基团，可以形成大量的氢键，此结构使聚脲具有广泛的应用领域。传统的聚脲生产方法主要以毒性较大、易发生副反应的异氰酸酯为原料进行聚合反应，此过程对环境的污染较大。聚脲的绿色合成方法成为当今研究的热点。本文将从聚脲各类合成方法进行对比，分析以二氧化碳为原料代替光气和异氰酸酯等剧毒化合物，与二胺类化合物合成聚脲方法的优势，研究聚脲绿色环保的合成方法。

【关键词】：聚脲；异氰酸酯；二氧化碳；己二胺

引言

随着社会经济的发展和国家对新旧动能的转换政策的大力支持，我国化石能源结构不断调整。从古至今，化石能源一直都是人类生活的重要组成部分。目前，全球的化石能源燃烧所产生的二氧化碳占温室气体总排放量的50%以上^[1]。目前，全球二氧化碳排放量已超过地球碳循环对二氧化碳的回收能力，进而导致温室效应愈来愈突出。二氧化碳的有效利用已成为C1能源利用研究的热点。经过多年的科学研究，已利用二氧化碳为原料合成甲醇、醋酸、尿素、聚碳酸酯、聚脲、聚氨酯等^[3,4]。

高分子随着社会的发展，也迅速发展，高分子材料年产量早已超过了钢铁和有色金属的总和，其生产在石油化工、煤化工等均占有较大比例。20世纪30年代，科研人员合成出聚脲化合物，聚脲材料有着良好的拉伸强度、耐介质性能、耐热性等，因此聚脲被应用在纺织物、涂料等领域^[5,6]。但合成聚脲的原料为有毒的多异氰酸酯，对人体和环境具有严重的影响，进而使聚脲的应用受限制。

20世纪70年代，科研人员发现二氧化碳和胺类在特定的反应条件下能够合成出聚脲，此合成路线可以避免使用剧毒化学原料，又可有效利用二氧化碳气体，是一条绿色环保的新型合成方法，也是一个重要的研究方向。

新型合成方法中，二氧化碳除了是合成聚脲主要原料，还可用来合成其他有机化合物（例：聚脲合成原料之一的碳酸酯、氨基甲酸酯等）。

1 二氧化碳在有机合成中的应用

2019年，全球化石能源燃烧释放二氧化碳总量约为368亿吨，能够利用的二氧化碳很少。二氧化碳需要先经过收集纯化，得到较纯的二氧化碳。

二氧化碳是有机合成中最理想的原料之一，目前对于二

氧化碳原料的应用是利用催化剂催化将二氧化碳中的碳原子合成出新的碳-碳键。生成新的碳-碳键是二氧化碳合成有机化合物中的关键^[3,7,8]。

1.1 二氧化碳的羧酸化

二氧化碳可与其他化合物单体发生偶联反应，反应可得到含有羧基基团的化合物。

在十八世纪六十年代，科尔贝-施密特已将二氧化碳应用于羧酸的合成反应中，此反应使芳环上形成羧基基团^[9]。十九世纪初，法国化学家发现了极强的亲核试剂（格式试剂），格式试剂可与二氧化碳直接反应得到具有高附加值的羧酸类化合物^[10]。而后二氧化碳在制备羧酸类化合物的反应中逐步开始得到应用。

1.2 二氧化碳合成碳酸酯

碳酸酯是重要的医药中间体，在有机合成中也有广泛的应用。

碳酸酯的合成方法主要以光气法为主，随着国家对化工行业生产过程中环保问题的重视，光气法生产碳酸酯的工艺逐步淘汰，非光气法（例如酯交换法、氧化羰基化法、尿素法、二氧化碳和醇直接合成法等）逐步代替光气法发展起来^[11~14]。二氧化碳和醇直接合成碳酸酯，此过程中，二氧化碳和醇类化合物为原料，使原料成本降低，且产生的污染较少。

1.3 二氧化碳与含氮化合物（亲核试剂）反应

二氧化碳与含氮化合物（亲核试剂）易发生相互作用，生成含氮类的羰基化合物（尿素衍生物、氨基甲酸酯、异氰酸酯等）^[15~17]。

在药物、增塑剂、染料等行业中，尿素衍生物有着广泛的应用。尿素衍生物传统生产方法是利用光气与胺类化合物发生取代反应制得尿素衍生物。但光气对人体的伤害很大，

为了避免利用剧毒原料,研发人员研发了利用二氧化碳与胺类化合物制备尿素衍生物的绿色合成方法,具体过程如图1示^[18~22]。

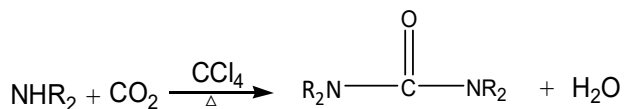


图1 二氧化碳与胺类化合物合成尿素衍生物

经研究发现,二氧化碳还可与胺发生反应生成氨基甲酸类化合物。

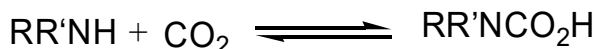


图2 二氧化碳与胺反应得到氨基甲酸类化合物

二氧化碳还可与胺反应生成异氰酸酯类产品,反应过程中需经脱氧步骤^[18~21]。目前,二氧化碳与胺直接反应制备异氰酸酯得到越来越多科研人员的关注,但直接反应过程中,需加入脱水剂(三氯化磷等)促进反应。

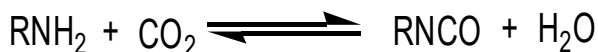


图3 二氧化碳与胺反应制备异氰酸酯

1.4 利用二氧化碳合成高分子化合物

利用二氧化碳为单体合成高分子化合物是实现二氧化碳有效利用的理想途径。二氧化碳化合物本身性质比较稳定,但在催化剂的作用下,可与高活性的化合物进行反应得到相应的大分子化合物。

最早研究二氧化碳合成聚合物是 Stevens 等人,他们利用二氧化碳与环氧化合物发生共聚反应生成聚碳酸酯共聚物^[22~25]。目前,已有部分二氧化碳基聚碳酸酯产品实现工业化生产,例:环氧丙烷与二氧化碳的共聚物建设万吨级生产线并投入使用。

二氧化碳除了可与环氧化合物发生共聚反应外,还可与胺类化合物发生聚合反应生成聚氨酯,目前二氧化碳基聚氨酯还处于实验室研发阶段^[22~25]。

二氧化碳易于制得并储量丰富,是目前最环保的绿色碳源之一。近些年来,以二氧化碳为原料合成聚脲的研究得到越来越多科人员员的关注。

2 聚脲合成

目前,关于聚脲的下游产品主要有绳索、编织物、涂料

等。聚脲因具有良好的防水、防腐、耐磨等性能,进而使其在涂料方面应用广泛^[26~30]。

聚脲与聚氨酯分子链中所含的化学键种类相似,但影响材料自身性质的官能团不同,聚氨酯中起关键作用的是氨酯键,聚脲中起关键作用的是脲键。

聚脲结构中的脲键基团具有很强的极性,且每个基团中含有两个 C-N 和一个 C-O, C-N 键和 C-O 键可以形成双氢键。氢键可以使聚合物中微相分离的程度提高,影响聚合物的性质。正因聚脲结构易形成分子间氢键,这使聚脲与聚氨酯相比具有更好的热稳定性和力学性能。

目前,聚脲的合成是主要以胺类和异氰酸酯为原料进行聚合反应。

2.1 二胺与异氰酸酯反应合成聚脲

以二胺和异氰酸酯为原料反应合成聚脲的过程是目前市面上使用最多的路线。

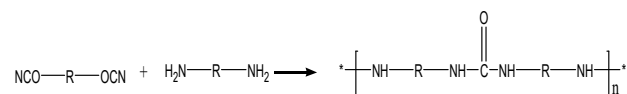


图4 二胺和异氰酸酯反应合成聚脲

异氰酸酯中的-NCO 键与氨基-NH₂ 具有很高的反应活性,在反应过程中,可以直接快速聚合,因此聚合的反应方式有很多种,例如直接聚合、乳液聚合、溶液聚合等^[26,30~32]。

2.2 水与异氰酸酯反应制备聚脲

水与异氰酸酯反应制备聚脲的反应过程分为两步:(1)异氰酸酯先与水发生反应得到中间化合物(胺类化合物);(2)中间化合物再继续与异氰酸酯发生聚合反应得到聚脲产品^[26,30~32]。此反应的实质是胺类化合物与异氰酸酯的反应。

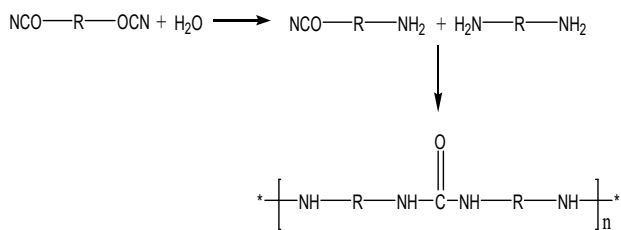


图5 异氰酸酯与水反应制备聚脲

整个反应过程与二胺和异氰酸酯反应相比反应速度较慢,适合制备聚脲微胶囊类产品。

2.3 碳酸酯与二胺反应制备聚脲

以碳酸酯和胺类化合物为原料,在一定条件下,合成聚脲。此反应过程中,碳酸酯可代替异氰酸酯作为羟基化试剂与胺类化合物进行反应制备聚脲产品。

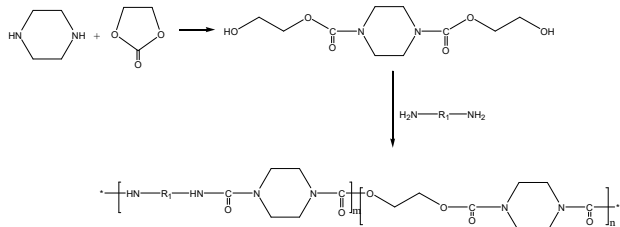


图6 环状碳酸酯与胺类化合物反应制备聚脲

以环状碳酸酯与胺类化合物的反应为例,在特定条件下,二者发生反应,环状碳酸酯发生开环反应,得到二氨基甲酸酯,二氨基甲酸酯再与胺类化合物继续反应得到聚脲产品。在反应过程中,除了环状碳酸酯与胺类化合物发生聚合外,还有二氨基甲酸酯的自聚反应,此副反应会使聚脲链段中含有部分聚氨酯链段^[26,30-32]。

2.4 二氨基甲酸酯与二胺反应制备聚脲

氨基甲酸酯与胺类化合物可以反应合成聚脲产品。以二氨基甲酸酯为例,二氨基甲酸酯与二胺在特定反应条件下,催化聚合,得到聚脲产品^[26~30]。

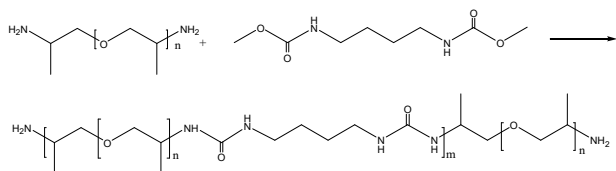


图7 二氨基甲酸酯与二胺反应制备聚脲

反应过程中,催化剂受水的影响较大,反应过程中必须在无水条件下进行,且反应过程中二氨基甲酸酯会发生副反应(二氨基甲酸酯自聚反应)。

2.5 二氧化碳与二胺反应制备聚脲

二氧化碳在特定催化剂的作用下,与胺类化合物进行反应,可生成酰胺类化合物。

根据二氧化碳合成高分子化合物的缩聚反应和聚脲合成的各类反应,可知二氧化碳与二胺反应制备聚脲需经过两个步骤:在室温和特定催化剂条件下,二氧化碳与胺类化合物发生亲核加成反应得到氨基甲酸盐;在高温条件下,第一步反应得到的中间产物氨基甲酸盐经过脱水缩聚得到聚脲产品^[26,30-40]。

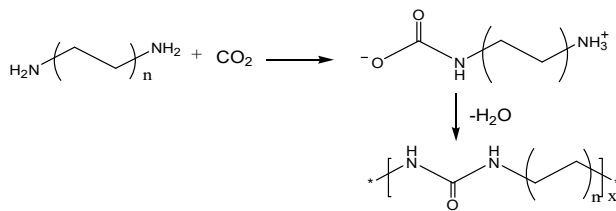


图8 二氧化碳与二胺反应制备聚脲

此反应以二氧化碳为原料,提高二氧化碳利用率,还为聚脲的合成提供新路线。

3 聚脲合成新路线

聚脲是一种力学性能优异的材料,但在其传统合成工艺中需利用剧毒化学品(异氰酸酯或光气),对操作安全和环境安全都有很大的影响。利用二氧化碳作为羰基化原料与胺类发生反应得到聚脲,此反应对环境的影响很小,还可提高二氧化碳的利用率。

目前,赵凤玉等人^[28,30,31]研究二胺类化合物与二氧化碳为原料单体聚合得到高性能的聚脲产品。二氧化碳基聚脲具有良好的耐热性能、抗溶剂性能等,但其种类较少、操作条件苛刻、加工成本较高等特点,导致发展受限。

二氧化碳与二胺的聚合反应,反应条件为高温条件,整个反应过程中不需加入脱水剂,高温的反应条件会使水分蒸发。目前,赵凤玉课题组利用芳香族、脂肪族二胺与二氧化碳在无催化剂、无溶剂、无脱水剂和高温条件下直接缩聚得到一系列聚脲,但此过程中易形成环状聚脲。

除了赵凤玉课题组外,邓友全课题组^[36-39]也研究二氧化碳与二胺的反应,邓友全课题组研究的是通过一系列功能性离子液体催化二氧化碳与己二胺聚合反应,提高聚脲的生产速率。

赵凤玉课题组,合成聚脲的方法主要为两步,第一步先合成聚脲齐聚物;第二步利用聚脲齐聚物合成聚脲产品。而邓友全课题组研究的合成聚脲的方法是利用离子液体作为催化剂,二氧化碳与己二胺直接缩聚制备聚脲,但反应结束后,离子液体的回收较困难。

4 结论

聚脲材料与聚氨酯材料相比,含有大量的脲键基团,且在分子间可形成双齿氢键,这使得聚脲材料具有较高的极性、刚性、结晶度和熔点^[31,32]。聚脲分子间形成的双齿氢键,此特殊结构使聚脲具有更加优异的耐磨性、耐热性、防水性、抗化学腐蚀性等。以二氧化碳为原料,直接或间接与胺类发生缩聚反应制备聚脲,可有效地减少剧毒原料异氰酸酯和光

气的使用。

目前,国内对二氧化碳基聚脲的研究相对较少,但在二氧化碳基聚脲分子中,胺类化合物的分子量和结构可以调

变、催化剂优化等,为聚脲性能方面提供了更多的改性空间。聚脲材料除了在涂料方面的应用外,也可在医疗药物、催化剂等方面实现应用^[26,27,30-32]。

参考文献:

- [1] 翁玉艳,张希良,何建坤.全球碳市场链接对实验室国家自主贡献减排目标的影响分析[M].全球能源互联网,2020(3):27-33.
- [2] 谭新,刘昌义,陈星,等.跨国电网互联情景下的碳流及碳减排效益研究——以非洲能源互联网为例[M].全球能源互联网,2019(2):210-217.
- [3] 史建公,刘志坚,刘春生.二氧化碳为原料合成碳酸二甲酯研究进展[J].中化能源,2019(24):49-71.
- [4] 余青云.二氧化碳和丙三醇反应合成丙三醇碳酸酯的研究[D].广西大学,2014:1-68.
- [5] 衡丽娜.脂肪族聚脲弹性体及其纳米复合材料的制备[D].大连海事大学,2013:1-92.
- [6] 许帅.聚脲弹性体复合结构抗冲击防护性能研究[D].北京理工大学,2015:1-81.
- [7] 李颖华.超临界二氧化碳在有机合成中的应用[J].化学世界,2020(9):490-493.
- [8] 吴颖.以二氧化碳为原料的绿色有机合成研究[D].南开大学,2009:1-89.
- [9] 张宁,岑竞鹏,熊文芳,等.CO₂羰基化反应的 C1 合成子[J].化学进展,2018(30):547-563.
- [10] 张志智,周明东,孙京,等.二氧化碳羰基化利用探讨[J].化工进展,2019(38):229-243
- [11] 李圣哲.有机碳酸酯合成工艺研究进展[J].广东化工,2015(13):132-133.
- [12] 毛倍表,蔡萍萍,张寅旭,等.离子液体中电活化 CO₂ 合成有机碳酸酯的研究进展[J].化工进展,2015(34):825-830.
- [13] 马新宾,黄守莹,王胜平,等.氧化羰基化法合成有机碳酸酯的研究进展[J].石油化工,2010(39):697-705.
- [14] 吴晴霞.电化学固定 CO₂ 与醇反应合成有机酸研究[D].华东师范大学,2013:1-148.
- [15] Zhang Yujing, Dai Xingchao, Wang Hongli et.al. Catalytic Synthesis of Formamides with Carbon Dioxide and Amines[J]. Acta Phys-Chim. Sin. 2018(34):845-857.
- [16] Zhou Zhihua, Xia Shumei, He Liangnian, Green Catalysis for Three-Component Reaction of Carbon Dioxide, Propargylic Alcohols and Nucleophiles.[J]. Acta Phys-Chim. Sin. 2018(34):838-844
- [17] 徐佩,汪顺义,方毅,等.二氧化碳与亲核试剂反应的研究进展[J].有机化学,2019(38):1626-1637.
- [18] 张甲,李倩.浅谈二氧化碳在有机合成中的应用[J].山东化工,2018(47):42-43.
- [19] 胡斯翰,徐明仙,丁春晓,等.超临界 CO₂ 在有机合成中的资源化利用[J].化工进展,2010(29):984-989.
- [20] 高健,苗成霞,汪婧伦,等.二氧化碳资源利用的研究进展[J].石油化工,2010(39):465-472.
- [21] 范晖华,王阿忠,杨少容,等.离子液体/超临界二氧化碳两相体系在有机合成中的应用[J].有机化学,2008(28):768-774.
- [22] 秦刚,范利丹,曹少魁,等.二氧化碳与环氧化物共聚反应催化剂的研究进展[J].化工进展,2013(32):327-331.
- [23] 秦玉升,王献红,王佛松.二氧化碳共聚物的合成与性能研究[J].中国科学:化学,2018(48):883-893.
- [24] 王东贤,亢茂青,王心葵.二氧化碳合成脂肪族聚碳酸酯[J].化学进展,2002(14):462-467.
- [25] 贺虎,宋鹏飞,吴静姝,等.高分子量二氧化碳-环氧丙烷共聚物的合成条件研究[J].高分子学报,2010(9):1148-1151.

- [26] 浦鸿汀,刘泰,杨正龙,等.聚脲的合成与应用[J].高分子材料科学与工程,2008(24):1-5.
- [27] 贺正龙,李其峰,王军威,等.聚脲微胶囊的制备及其在自修复材料中的应用[J].CPUIA Conference,2016:464-468.
- [28] 应忠,赵凤玉.二氧化碳基聚脲及其制备方法与应用[P].CN104592512A,2015-2-18.
- [29] 李桂群,侯瑞,胡国祥,等.聚脲涂料发展及其应用[J].工程塑料应用,2019(47):163-167.
- [30] 石茹慧,吴佩炫,姜山,等.聚脲的绿色合成、性能及应用[J].功能高分子学报,2019(32):593-600.
- [31] 姜山.二氧化碳与己二胺反应合成二氧化碳基聚脲[D].长春工业大学,2017:1-54.
- [32] 袁团.利用 CO₂ 制备脲类化合物的研究[D].中北大学,2014:1-72.
- [33] 郭登银,王建龙.二氧化碳制备六亚甲基二异氰酸酯的研究[J].涂料工业,2007(12):5-7.
- [34] 王振兴,余静文,金珊,等.二氧化碳碳化制备六亚甲基二异氰酸酯的研究[J].化工科技,2011(19):20-23.
- [35] 袁团,向阳,郝率群,等.以二氧化碳为原料合成聚脲研究[J].天然气化工,2014(39):34-37.
- [36] 崔新江,代兴超,邓友全,等.二氧化碳催化加氢制 N-甲基胺类化合物催化体系研究[J].全国青年催化剂学术会议,2013:1-3.
- [37] 刘士民,王培学,邓友全.非光气制异氰酸酯绿色过程[J].中国科学:化学,2020(50):235-244.
- [38] 韩云香,刘士民,王培学,等.热分析法研究离子液体催化体系中氨基甲酸酯热裂解合成异氰酸酯[J].分子催化,2016(30):297-305.
- [39] 周锋,刘士民,邓友全,等.离子液体调控的 CO₂ 电化学催化转化研究进展[J].科学通报,2015(60):2466-2475.
- [40] Benjamin S. Ritter, Rolf Mulhaupt, Isocyanate and Solvent-Free Route to Thermoplastic Poly amide-urea, Derived from Renewable Resources[J]. Macromolecular Journals, 2016:1-9.

作者简介:

刘娟, (1995.1-), 女, 山东裕龙石化有限公司研发中心研发工程师。大学本科, 研究方向: 高分子合成。