

聚羰基脲低聚物的绿色合成研究

陈建超^{1,2}, 刘亚青^{1,2}, 刘俊杰^{1,2}, 孙付宇^{1,2}, 赵贵哲^{1,2}, 朱福田^{1,2}

(1. 中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 山西 太原 030051;
2. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 在充入 CO₂ 的高压釜中, 以尿素和碳酸二甲酯为原料通过酯的氨解反应合成了聚羰基脲低聚物, 产率最高达 88.32%, 副产物甲醇可以与 CO₂ 利用已有技术再转化为碳酸二甲酯, 因而本工艺原料利用率高、成本较低。目标产物通过 ¹³C-NMR、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、元素分析确定是平均聚合度为 5 的聚羰基脲。探究了 CO₂ 通入压力、反应温度、反应时间对产率的影响并初步探讨了 CO₂ 的作用机理。

关键词: 聚羰基脲低聚物; 绿色合成; 尿素; 碳酸二甲酯

中图分类号: TQ441

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)06-0055-03

Environmental friendly and economical synthesis of poly(carbonyl urea) oligomer

CHEN Jian-chao^{1,2}, LIU Ya-qing^{1,2}, LIU Jun-jie^{1,2}, SUN Fu-yu^{1,2},
ZHAO Gui-zhe^{1,2}, ZHU Fu-tian^{1,2}

(1. College of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. Department of Materials, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Poly(carbonyl urea) oligomer is prepared by the ammonolysis reaction of urea and DMC (dimethyl carbonate) in autoclave with carbon dioxide filled. The highest product yield can reach 88.32% under the reaction conditions mentioned above. The only byproduct methanol can react with carbon dioxide directly to produce dimethylcarbonate. Therefore, the reaction process is high atom economy and low in product cost. The average degree of the polymerization is confirmed 5 by ¹³C-NMR, FT-IR and elemental analysis. The influence of carbon dioxide pressure, temperature and reaction time on the yields is investigated. The function mechanism of carbon dioxide is studied as well.

Key words: poly(carbonyl urea) oligomer; environmental friendly and economical synthesis; urea; DMC (dimethyl carbonate)

聚羰基脲是一种分子中不含有亚甲基的聚酰胺类化合物。该物质能以碳酸二酯、光气等化学活性较大的双官能团物质与尿素为原料通过脱除小分子(如醇、HCl等)反应而制备;当 $n=1$ 时即缩三脲,可由尿素在其熔点以上长时间加热制备,因此低聚合度的聚羰基脲亦可看作缩多脲的混合物。聚羰基脲在水中的溶解度较尿素小且随着平均聚合度的增加而降低,在农业方面,聚羰基脲主要用作缓释氮肥,它是对传统脲甲醛缓释氮肥的改进,更加注重植物前期生长对氮元素的需求,其降解产物全部是作物生长所需养分并且无基体残留,因而是一种绿色的缓释氮肥。Hays 和 Klaus 等^[1-2]已经证实缩三脲可以满足一季作物对氮的需求且增产效果明显,然而单独使用缩三脲作为氮肥会因其降解速度太慢造成作物早期氮元素供应不足,因而必须与尿素混合使用,此外对于多年生经济作物其缓释期略显不足。

近年来,聚羰基脲型缓释氮肥的潜在价值引起了人们的广泛关注,人们试图合成出缩合度更高的缩多脲后再与尿素以适当比例混合以解决作物早期生长对氮元素的需求,因此大多数研究都集中在缩

多脲的合成上。Alvin 等^[3]将尿素于 112~140℃ 惰性溶剂中热解制备了缩三脲,该法在放出氨气的同时还会生出缩二脲及尿酸。Frank^[4]首先在 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂中用碳酸二异氰酸酯与尿素反应合成了缩五脲,当碳酸二异氰酸酯适量时,反应生成的缩五脲还可进一步与碳酸二异氰酸酯反应,生成缩九脲或聚合度更高的缩多脲,但是反应中要使用具有毒性的碳酸二异氰酸酯。

笔者以廉价的尿素和绿色试剂碳酸二甲酯为原料,在 CO₂ 的氛围里于高压釜中通过酯的氨解反应来制备聚羰基脲。副产物甲醇利用已有技术可与 CO₂ 反应直接合成碳酸二甲酯^[5-7],经过甲醇和碳酸二甲酯的循环使用实现了尿素间接化学固定 CO₂、降低成本的目的。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

尿素、碳酸二甲酯、CO₂, 均为工业品。烟台市曙光精密仪器有限公司 KCF-20 快开式高压反应釜;日本岛津公司 FT-IR 8400S 红外光谱仪;德国

收稿日期: 2011-02-27

作者简介: 陈建超(1984-), 男, 硕士生; 刘亚青(1970-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子材料, 通讯联系人, 0351-3557256,

Lyq@nuc.edu.cn。

Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪; 瑞士 Bruker 公司 Bruker INOVA 600M 核磁共振波谱仪。

1.2 制备聚羰基脲的反应方程式

聚羰基脲的分子结构见图 1, 制备聚羰基脲的反应方程式见式(1)。

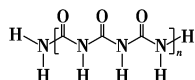
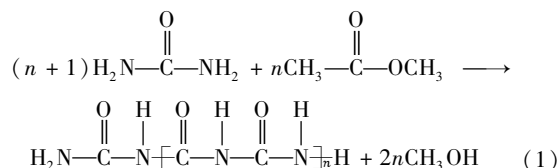


图 1 聚羰基脲的分子结构



1.3 实验过程

聚羰基脲的合成反应是在容积为 1 L 的磁力搅拌高压反应釜内进行的。用 CO_2 吹扫高压反应釜 10 min 后, 以 $n(\text{尿素}): n(\text{碳酸二甲酯}) = 1.2: 1.0$ 快速投料, 室温下以 250 r/min 搅拌 30 min 后, 充入 CO_2 气体至反应体系压力达到设定值, 加热至设定温度开始计时。达到设定的反应时间后, 停止加热继续搅拌, 自然冷却至室温, 排出剩余气体。出料后将产品转移至带有磁力搅拌的三口烧瓶中, 进行蒸馏, 先于 120°C 以下蒸出甲醇和未反应的碳酸二甲酯, 再提高至 170°C 使聚羰基脲分子间进行分子质量的相互调节, 冷却后即得聚羰基脲的粗产品, 将其溶解于适量的丙酮后抽滤、干燥进行结构测试。FT-IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3 423.1, 3 340.3, 3 267.3, 1 739.8, 1 675.8, 1 628.5, 1 581.2, 1 522.0, 1 456.8, 1 402.1, 1 227.2, 1 106.0。 ^{13}C -NMR (D_2O , 600 MHz), δ : 162.41 (1C, S), 161.94 (1C, S), 159.43 (1C, S), 157.00 ~ 157.15 (1C, S)。元素分析测试结果为: C%, 26.96; N%, 34.29; H%, 2.87; O%, 35.88。由于不同平均聚合度的聚羰基脲分子中氮元素质量分数不同, 因此可以根据其分子中氮元素的质量分数 (w_N) 来计算出所合成的聚羰基脲的平均聚合度, 计算公式见式(1)。

$$w_N(\%) = \frac{28n + 28}{86n + 60} \quad (1)$$

式中, n 是聚羰基脲的平均聚合度。据此可以确定聚羰基脲样品的平均聚合度 $n \approx 5$, 与 C、H、N、O 的理论计算值基本上相吻合。

2 结果与讨论

2.1 通入 CO_2 的压力对产率的影响

在反应温度为 136°C 、反应时间为 7 h 的条件

下, 考察了通入高压釜内 CO_2 的压力对聚羰基脲产率的影响, 结果见图 2。由图 2 可知, 不通入 CO_2 时, 聚羰基脲的产率仅为 11.66%, 随着通入 CO_2 气体压力的增加, 聚羰基脲产率显著提高, 最高达 88.32%, 这表明 CO_2 的通入促进了该反应的进行。 CO_2 对本反应的促进作用可以用式(2)至式(6)的机理来解释。

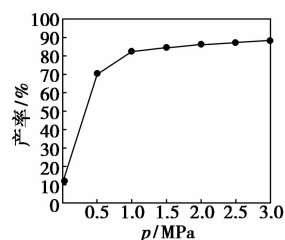
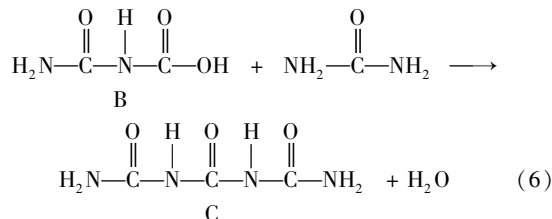
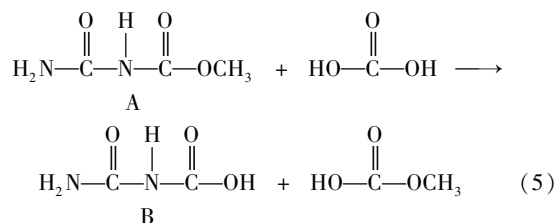
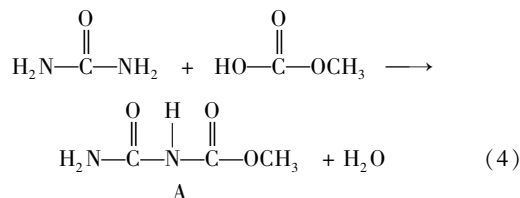
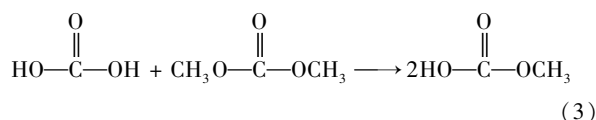
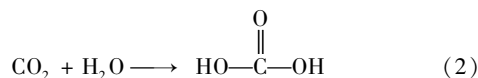


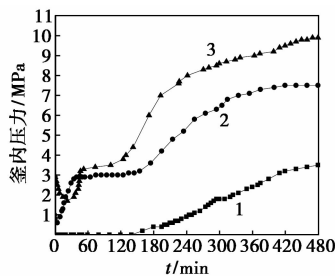
图 2 通入 CO_2 气体的压力与聚羰基脲产率的关系



首先 CO_2 与高压釜内残余的微量水分反应生成碳酸, 接着碳酸与碳酸二甲酯通过酯交换反应生成碳酸单甲酯。碳酸单甲酯具有比碳酸二甲酯更高的反应活性, 易与尿素发生脱水反应, 生成中间产物 A 和水, 生成的水分子再与 CO_2 反应生成碳酸, A 再与碳酸反应转化为中间体 B, B 再与尿素反应转化为 C, C 继续按照反应式(4)、(5)、(6)所示与碳酸

单甲酯、碳酸和尿素反应,以此类推反应可连续进行下去。从整个反应过程看,在微量水分的存在下生成的碳酸和碳酸单甲酯起了催化作用。

通入 CO_2 的初始压力对釜内平衡压力的影响结果见图3。由图3可知,不通入 CO_2 时釜内最高压力只有 3.5 MPa,而通入 CO_2 的初始压力为 1.0 MPa 时釜内最高压力可达 7.5 MPa,当通入 CO_2 的初始压力提高到 3.5 MPa 时釜内最高压力可达到 9.9 MPa;结合图2可知,相应的产率也从 11.66% 提高到了 88.32%,由此可见通入的 CO_2 确实促进了聚羰基脲的合成。随着反应的进行,副产物甲醇的生成量不断增加,甲醇在高压釜内汽化,因而使釜内压力逐步升高。



1—0.0 MPa;2—1.0 MPa;3—3.0 MPa

图3 初始的 CO_2 压力为 0.0、1.0、3.0 MPa 时高压釜内压力随时间的变化曲线

2.2 反应温度对产率的影响

在通入 CO_2 的压力为 1.0 MPa、反应时间为 7 h 的条件下,考察了反应温度对聚羰基脲产率的影响,结果见图4。由图4可知,反应温度在 136℃ 时产率最高,达 82.32%,由此确定最佳反应温度为 $(136 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。这是因为尿素的熔点为 132.7℃,为使尿素充分参与反应必须使尿素处于熔融状态,以利于反应在液相进行;但当反应温度高于 140℃,就会有缩二脲或三聚氰胺等副反应产生^[8-9]。图5中反应温度对釜内平衡压力的影响不大(6.7~8.0 MPa),然而反应温度为 136℃ 时釜内压力达到平衡的时间比 133℃ 和 130℃ 时所需时间大大缩短且与 139℃ 时所需时间相近,结合图4可以确定 136℃ 为优化反应温度。

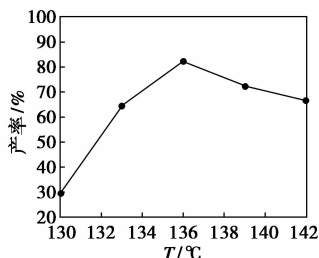
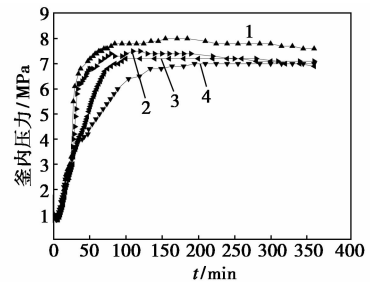


图4 不同反应温度下聚羰基脲的产率



1—139℃;2—136℃;3—133℃;4—130℃

图5 不同温度下高压釜内压力随时间的变化曲线

2.3 反应时间对产率的影响

设定反应温度为 136℃、通入 CO_2 的压力为 1.0 MPa 时考察了反应时间对聚羰基脲产率的影响,结果见表1。由表1可知,当反应时间为 7 h 时聚羰基脲的产率最高达 82.32%,随着时间的延长产率反而有所降低。从化学平衡的角度看,本反应是体积增大的反应,在高压釜这一有限的密闭空间内随着反应的进行其化学势越来越小,当反应时间为 7 h 时达到平衡;随着时间的延长,副反应也逐渐增加,因此在超过反应平衡一段时间后聚羰基脲的产率会有所降低。

表1 反应时间与聚羰基脲产率的关系

反应时间/h	5	6	7	8	9	10
产率/%	58.95	65.63	82.32	78.98	73.41	63.40

3 结语

在釜内 CO_2 的压力为 1.0 MPa、反应温度为 136℃、反应时间为 7 h 的优选合成工艺条件下,合成的聚羰基脲的产率为 82.32%,产物经 ^{13}C -NMR、FT-IR 和元素分析测定确认是平均聚合度 $n \approx 5$ 的聚羰基脲。 CO_2 和釜内的微量水分促进了反应的进行,对聚羰基脲的产率有较大影响。副产物甲醇可直接与 CO_2 反应合成碳酸二甲酯,从而实现碳酸二甲酯和甲醇的循环利用,从整体看相当于尿素间接化学固定了 CO_2 ,因此是一条利用 CO_2 、降低大气中温室气体含量的绿色合成工艺。

参考文献

- [1] Hays J T, Hewson W B. Controlled release fertilizers by chemical modification of urea; Triuret[J]. Agric Food Chem, 1973, 21(3): 498-499.

时间后加入丙烯酰胺水溶液,高速搅拌配制成反相微乳液,将恒温水浴控制到指定温度,通入氮气除氧,再恒速滴加引发剂。待发生明显的升温放热现象并且降温后,恒温继续反应一段时间,停止搅拌,结束反应。产物用甲醇破乳,沉淀,再用丙酮多次清洗,得到的聚合物在40℃下真空干燥至恒重,研细可得到粉末状产物,准确称取其重量,测定聚合反应的转化率。

用1 mol/L NaNO₃ 缓冲溶液作溶剂,在 $T = (30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下用乌氏黏度计测出特性黏度 $[\eta]$ ^[12],并且用 Mark-Houwink 方程计算分子质量 $M_w, M_w = ([\eta]/3.73 \times 10^{-4})^{1.515}$ 。

2 结果与讨论

表1列出了一系列反应的反应条件以及转化率与分子质量等参数。聚合过程中乳液状态的变化与文献报道的相似^[13]:聚合初始阶段,乳液变得混浊,黏度骤增,几分钟后体系黏度骤降,乳液变为透明(低单体浓度)或牛奶状(高单体浓度)低黏度状态。Candau等^[14]阐述聚合过程中乳液的这种状态变化是由于微观结构上乳液从双连续到反相球状的转变造成的。Hernández-Barajas等^[15]指出,聚合中温度的升高扩大了微乳液相区,因此聚合初期快速升温之后,乳液又会恢复到低黏度的稳定状态。

表1 反应条件、转化率及聚合物的分子质量

实验编号	单体质量分数/%	乳化剂质量数/%	引发剂质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	交联剂/ 10^{-6}	温度/ $^\circ\text{C}$	转化率/%	$M_w \times 10^{-6}$
1	25	10	2.0	0	40	99.8	6.1
2	25	10	1.0	0	40	93.1	7.7

3	25	10	0.5	0	40	75.6	8.5
4	25	10	0.5 ^①	0	40	92.5	8.4
5	25	10	2.0	200	40	— ^②	— ^②
6	25	10	2.0	100	40	— ^②	— ^②
7	25	10	2.0	60	40	— ^②	— ^②
8	25	10	2.0	40	40	— ^②	— ^②
9	25	10	2.0	20	40	108.0	2.3
10	30	10	2.0	0	40	98.3	6.1
11	30	10	2.0	0	35	99.7	6.0
12	30	10	2.0	0	30	99.7	5.8
13	30	10	2.0	0	25	98.7	6.0
14	40	7	2.0	0	40	97.5	7.0
15	40	7	0.5 ^①	0	40	92.7	8.5

注:单体、乳化剂以及交联剂浓度都是参照整个乳液体系质量计算。①水相中加入 50×10^{-6} 水溶性偶氮引发剂;②除 20×10^{-6} 外,加入其他浓度交联剂生成的乳液经破乳沉淀干燥得到的聚合物均不溶于水。

2.1 引发剂浓度的影响

通过实验1~3研究了引发剂浓度对转化率和分子质量的影响,如图1所示,低引发剂浓度得到的聚合物分子质量更高,这与自由基聚合动力学的

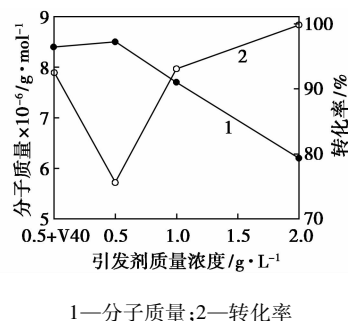


图1 引发剂浓度对分子质量和转化率的影响

(上接第57页)

- [2] Klaus H, Alexander W, Reinhard H, *et al.* Long-term fertilizer containing nitrogen; US, 0154755 [P]. 2003-08-21.
- [3] Alvin F B, Lake J. Process for preparing triuret; US, 3862223 [P]. 1975-01-21.
- [4] Frank B. Synthese, charakterisierung und untersuchung von schwerlöslichen harnstoffderivaten als grundlage für düngemittel [D]. Berlin: Freie Universität Berlin in Berlin, 1999.
- [5] Masayoshi H, Shintaro K, Noorjahan B, *et al.* Catalytic synthesis of dialkyl carbonate from low pressure CO₂ and alcohols combined with acetonitrile hydration catalyzed by CeO₂ [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 384(1/2): 165-170.
- [6] Fan B B, Li H Y, Fan W B, *et al.* Organotin compounds immobilized

- on mesoporous silicas as heterogeneous catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 372(1): 94-102.
- [7] Bian J, Xiao M, Wang S J, *et al.* Highly effective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using a novel copper-nickel/graphite bimetallic nanocomposite catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 147(2/3): 287-296.
- [8] Schaber P M, Colson J, Higgins S, *et al.* Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel [J]. Thermochimica Acta, 2004, 424(2): 131-142.
- [9] Lundström A, Andersson B, Olsson L. Urea thermolysis studied under flow reactor conditions using DSC and FT-IR [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(2/3): 544-550. ■