

超声波催化亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯

黄晓义, 路 遥, 牟绍艳

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

摘要: 使用超声波催化亚硫酸氢钠固体粉末与异氰酸酯(TDI)封闭反应, 提高了封闭反应程度, 并对该封闭反应的条件(溶剂选择、反应温度、原料配比等)进行了探索。发现在相转移催化亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯体系中, 超声能够取代相转移催化剂, 使反应顺利进行。

关键词: 超声波; 亚硫酸氢钠; 甲苯二异氰酸酯; 封闭

中图分类号: TQ433.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0050-02

Blocking of isocyanate with sodium bisulfate by ultrasonic method

HUANG Xiao-yi, LU Yao, MOU Shao-yan

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The ultrasonic method is used in the blocking reaction of TDI with sodium bisulfate powder, which greatly improves the blocking degree. The influences of solvent, reaction temperature and molar ratio of raw materials is investigated. The results show that ultrasound can replace the phase-transfer catalysts in phase-transfer catalytic reaction and help the reaction proceed successfully.

Key words: ultrasound; sodium bisulfate; toluene diisocyanate; blocking

声化学主要指利用超声来加速化学反应或触发新的反应通道, 以促使常规条件下不能发生的化学反应发生或者提高现有的反应速度及反应程度。超声波引发或加速有机反应归因于超声波对反应物(或溶剂)所产生的 3 种效应^[1]: ①压缩和稀疏作用导致液体的迅速流动; ②空化作用; ③产生微液流。此外, 超声波还可克服异相反应中的界面障碍, 促进反应物的接触, 促进乳化作用和热质传递, 这些都有利于反应的进行。

最近 20 年, 封闭型异氰酸酯在电绝缘漆、水性聚氨酯、粉末涂料以及胶黏剂等方面的使用愈加广泛。异氰酸酯封闭的关键是寻找一种有效的封闭方法及相应的封闭剂。酚类、醇类、脞类、咪唑类以及亚硫酸氢钠等均可作为异氰酸酯的封闭剂。其中亚硫酸氢盐虽然价廉易得, 封闭温度较低(50 ~ 70℃), 污染小, 但其本身稳定性不高, 且不易与—NCO 进行封闭反应, 使其封闭率低。故需要寻找一种简便、经济、有效的方法以促进亚硫酸氢盐封闭法的应用。目前, 亚硫酸氢盐封闭异氰酸酯常采用相转移催化剂^[2]或是采用醇类溶剂促使亚硫酸氢盐溶液与—NCO 进行封闭反应^[3]。

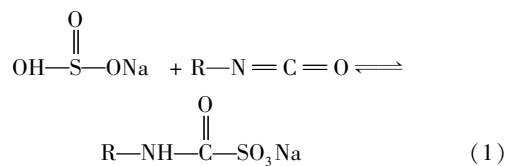
笔者首次采用超声波这一简便、经济、有效的催化方式, 进行亚硫酸氢钠固体相与 TDI 液体相之间

的封闭反应, 并对反应条件进行了研究和探讨, 发现超声能够取代相转移催化剂, 使反应顺利进行, 并提高封闭率达到 70% 以上。

1 实验部分

1.1 实验原理

异氰酸酯基的封闭就是将异氰酸酯或含有游离—NCO 基的预聚体与某些含活泼氢的物质或能与异氰酸酯基反应的物质反应, 使游离—NCO 基在常温下不具备活性, 即实现—NCO 基的封闭^[4]。这种封闭反应在一定条件下是可逆反应, 因此可使封闭的异氰酸酯基解封而恢复活性。亚硫酸氢钠封闭—NCO 基的反应方程见式(1)。



1.2 实验原料

亚硫酸氢钠, 分析纯, 北京市化工厂, 研磨至超细粉末状; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 天津市津科精细化工研究所; 甲苯、丙酮、正丁胺, 均为分析纯, 北京化工厂; 二正丁胺-甲苯溶液, 自制; 盐酸, 北京化工厂。KQ3200B 型超声波清洗器, 超声频率 40 kHz,

收稿日期: 2011-05-18

作者简介: 黄晓义(1980-), 男, 硕士生; 路遥(1960-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事表面活性剂与高分子应用开发研究, 通讯联系人, yaolupa-per@126.com。

超声功率 150 W, 昆山市超声仪器有限公司。

1.3 实验步骤

在三口烧瓶中, 先通入氮气, 将一定量的 TDI 溶于有机溶剂中, 保持一定温度, 搅拌均匀后加入一定粒径和质量的亚硫酸氢钠, 置于超声波仪器中, 继续搅拌(750 ~ 800 r/min)。用二正丁胺回滴法(GB/T 12009.4—1989)检测体系中—NCO 含量^[2], 至体系中—NCO 含量达到最低后结束反应。

2 结果与讨论

2.1 溶剂对反应的影响

采用亚硫酸氢钠, $n(\text{TDI}) : n(\text{NaHSO}_3) = 1 : 1$, 温度为 40℃, 分别采用丙酮与甲苯作为溶剂进行超声波催化封闭反应。从表 1 可知, 采用丙酮作为溶剂时, 反应体系中 TDI 封闭率为 70.72%; 采用甲苯作为溶剂时, 反应体系中 TDI 封闭率为 26.52%。

表 1 溶剂对反应的影响

溶剂	丙酮	甲苯
封闭率/%	70.72	26.52

空化作用是促进反应的主要原因, 因此空化是超声理论的核心, 指的是液体中微气泡的形成与消失及这一过程所伴随的现象或特征。空化作用的强度与反应液体的种类、温度、溶剂的蒸气压有着密切的关系。当体系中没有溶解气体时, 以及当声强度小于体系空化所需声强度, 或当反应物的挥发性不足以进入空化形成的气泡中时, 观察不到超声引起的化学效应^[5]。

丙酮沸点为 56.48℃, 饱和蒸气压为 53.32 kPa (39.5℃); 甲苯沸点为 110.60℃, 饱和蒸汽压为 8.1 kPa (40℃), 所以在同样条件下, 丙酮溶剂体系中空化作用较强, 空化核的生成量较甲苯体系多, 封闭率较高, 而本实验采用丙酮作为反应体系溶剂。

2.2 反应温度对反应的影响

其他实验条件一定, 分别在 35、40、42、50℃ 进行封闭反应。从表 2 可见, 反应温度对反应的影响很大, 随温度升高, 封闭率上升; 但是 50℃ 以上时, 封闭反应易发生固结反应。

超声波在介质中传播时, 由于其振动能量不断被介质吸收转变为热量而使介质温度升高的热机作用^[6], 反应体系会逐渐升温, 且亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯 50 ~ 70℃ 时开始分解, 因此控制槽中水的温度十分必要, 反应温度以 40 ~ 42℃ 最为适宜。

表 2 温度对反应的影响

温度/℃	35	40	42	50
封闭率/%	14.00	70.72	74.20	—

2.3 亚硫酸氢钠用量对反应的影响

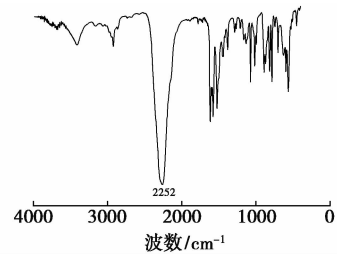
其他条件一定, 调整 $n(\text{TDI}) : n(\text{NaHSO}_3)$ 比率, 分别进行封闭反应。从表 3 可知, 当 $n(\text{TDI}) : n(\text{NaHSO}_3) = (1.0 : 1.1) \sim (1.0 : 1.2)$ 时, 封闭率较高。

表 3 NaHSO₃ 用量对反应的影响

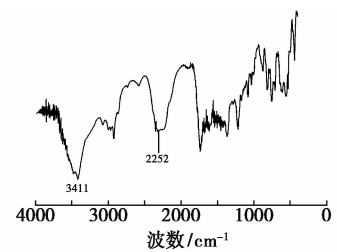
$n(\text{TDI})/n(\text{NaHSO}_3)$	1.0:0.9	1.0:1.0	1.0:1.1	1.0:1.2
最大封闭率/%	73.35	74.20	74.55	77.08

2.4 红外谱图分析

甲苯二异氰酸酯(TDI)与封闭产物的红外谱图如图 1 所示。



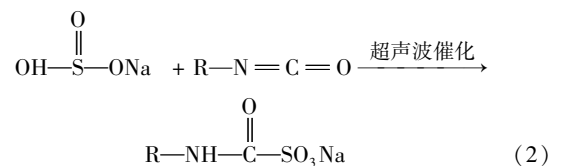
(a) TDI 的红外谱图



(b) 亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯红外谱图

图 1 TDI 与封闭产物的红外谱图

可以看到, 在图 1(a) TDI 红外谱图中在 2 252 cm^{-1} 处有一—NCO 强烈吸收峰; 在图 1(b) 中, 2 252 cm^{-1} 处—NCO 吸收峰逐渐减弱, 而在 3 411 cm^{-1} 出现了 N—H 吸收峰, 这显示进行了如式(2)反应。



2.5 最佳工艺方案及实验验证

采用超声波进行催化振荡, 以丙酮为溶剂, 将 (下转第 53 页)

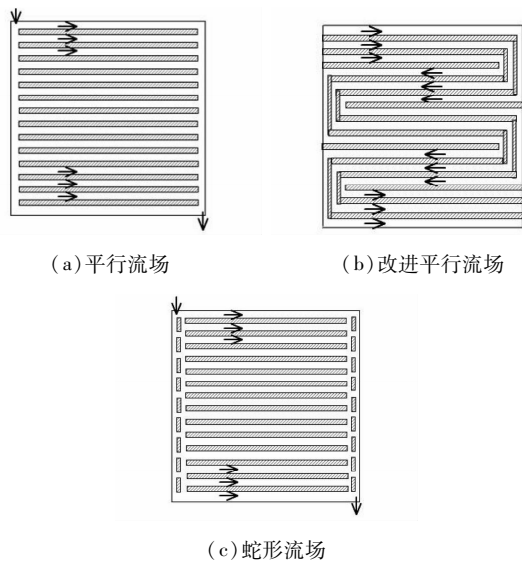


图1 全钒液流电池流场结构示意图

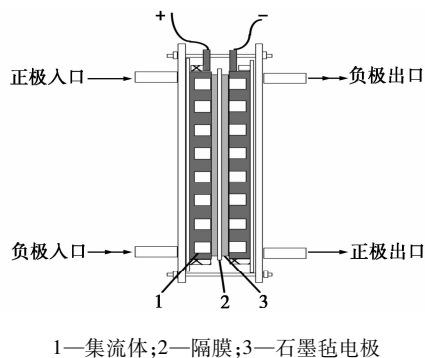


图2 全钒液流电池组装结构示意图

流场和蛇形流场结构,并将该集流体嵌入工程塑料框内,构成流场与集流体一体化设计,便于钒电池组

装^[14]。为改善传统平行流场内部电解液分布均匀性,在平行流场进出侧设置再分布堰,构成改进平行流场。结合平行流场和单蛇形流场设计三流道平行的蛇形流场,图2为钒电池组装结构示意图。

2 结果与讨论

2.1 流道结构对电池极化影响

改变外接电阻测定电池极化曲线确定电池最大输出功率和内阻,3种流场的电池极化曲线如图3所示。平行流场的电池最大放电电流密度接近 24.3 mA/cm^2 ,而改进平行流场和蛇形流场的最大电流密度可分别达到 31.4 mA/cm^2 和 32.2 mA/cm^2 ,表明大电流密度放电时,改进平行流场和蛇形流场钒电池内单位电极面积上具有较高的输出电流,且电池稳定性优于平行流场。当放电电流密度较低($<3.0 \text{ mA/cm}^2$)时,电池极化主要表现为电化学极化,此时,蛇形流场电池最大放电电压值可达 1.52 V ,优于平行流场的 1.40 V ,这主要是由于蛇形流场的电池内电解液分布均匀,虽损失部分流场面积,但电极有效面积增大提高了电极利用率,相同放电电流密度下,电池输出电压高。当放电电流密度较高($3.0 \sim 15.0 \text{ mA/cm}^2$)时,电池极化主要为欧姆极化,该区间的极化曲线斜率基本表明电池欧姆内阻。蛇形流场和改进平行流场表现出较恒定的欧姆内阻,其值均小于平行流场,可能原因是由于该2种流场内部电解液“流动死区”面积较小,电池的欧姆极化小。当放电电流密度大于 20.0 mA/cm^2 ,

(上接第51页)

亚硫酸氢钠粉末加入到TDI中进行封闭反应, $n(\text{TDI}):n(\text{NaHSO}_3)$ 比率控制在 $(1.0:1.1) \sim (1.0:1.2)$,温度为 42°C 左右,进行数次实验,封闭率都高于76%,而根据文献[7]和文献[2]采用非超声波的传统方法时,TDI最大封闭率是62.93%,因此优于相转移催化剂封闭效果,封闭率显著提高。

3 结语

①采用超声波进行催化振荡,可以实现亚硫酸氢钠对异氰酸酯的良好封闭;②本体系最合适的封闭温度为 $40 \sim 42^\circ\text{C}$;③ $n(\text{TDI}):n(\text{NaHSO}_3)$ 比率在 $(1.0:1.1) \sim (1.0:1.2)$ 较为合适;④在相转移催化亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯反应体系中,超声可替代相转移催化剂的作用,引发、加速反应,从而降低反

应成本,并克服了产物和催化剂难以分离的难题。

参考文献

- [1] 李记太,王玉华. 有机反应中超声波作用[J]. 河北大学学报:自然科学版,1990,(4):85-90.
- [2] 张岩,赵殊. 相转移催化亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯[J]. 粘结,2010,(4):62-63.
- [3] 顾继友,高振华,李志国. 亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯的研究[J]. 聚氨酯工业,2003,18(1):8-11.
- [4] 刘玉海,赵辉,李国平,等. 异氰酸酯[M]. 北京:化学工业出版社,2004:134.
- [5] 张成孝. 超声电化学及其研究进展[J]. 陕西师范大学学报:自然科学版,2001,29(2):103-109.
- [6] 刘晓庚. 超声化学及其在粮油食品工业中应用[J]. 粮食与油脂,2001,(7):9-11.
- [7] 孔健. 相转移催化剂的类型与应用[J]. 潍坊学院学报,2004,4(6):20-23. ■