

月桂酸铋的合成及其在聚氨酯中的催化特性^{*}

李 平 宋文生 郑英丽

(河南科技大学,洛阳 471003)

摘要 以氢氧化钠、月桂酸、硝酸铋为原料,采用沉淀法合成新型、无毒、绿色催化剂月桂酸铋。研究月桂酸铋的合成工艺、结构特性及其在聚氨酯中的催化特性。结果表明,月桂酸铋的产率可达 97.1%,属低结晶性化合物,对聚氨酯反应具有明显的催化活性。

关键词 聚氨酯 月桂酸铋 合成 催化活性

聚氨酯(PUR)是一类应用非常广泛的嵌段高聚物,已成为当今世界五大高分子合成材料之一。通过调节 PUR 嵌段的长度与分布、改变分子量大小及交联密度等因素,即可在很大的范围内改变 PUR 的性能,因此由 PUR 制备的泡沫、弹性体、胶粘剂、涂料、纤维可广泛应用于家具、汽车、建筑、纺织、医疗、包装等领域^[1-5]。

在制备 PUR 时,为加速聚合反应的进行,往往加入胺类、金属有机化合物类催化剂,金属有机化合物类催化剂在催化—OH 与—NCO 的反应方面活性更为显著。金属有机化合物中锡类、汞类等虽有高的催化活性、应用也广,但其毒性较大,不适用于医疗、食品包装等 PUR 材料的制备。而有机铋类是近年开发出的无毒、环保型 PUR 用催化剂,目前常用的有机铋类催化剂主要包括异辛酸铋、新癸酸铋和环烷酸铋^[6]。为拓宽有机铋类催化剂的品种,笔者以月桂酸和硝酸铋为原料,采用沉淀法合成月桂酸铋^[7-9],探讨其合成工艺,研究其结构特点及在 PUR 中的催化特性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

硝酸铋:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

月桂酸、氢氧化钠:分析纯,天津市申泰化学试剂有限公司;

聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇(PBA):PBA3000,工业级,洛阳吉明化工有限公司;

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

1,4-丁二醇(BDO):工业级,日本三菱株式会社。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶红外光谱(FTIR)仪:Bruker Vertex70

型,德国布鲁克公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D8 型,德国布鲁克公司;

液晶显示电子拉力试验机:WDW-S2 型,济南法恩试验仪器有限公司;

邵氏橡胶硬度计:LX-A 型,上海六菱仪器厂。

1.3 月桂酸铋的合成及月桂酸铋催化热塑性聚氨酯(PUR-T)的制备

(1) 月桂酸铋的合成

采用沉淀法合成月桂酸铋。将计量的月桂酸和氢氧化钠溶液(其物质的量之比为 1:1)加入带温度计、冷凝管、搅拌器的三口烧瓶中,升温至 90~95℃,在此温度下皂化反应一定时间;当反应体系的 pH 值降至 7.5~8 时,缓慢滴加计量的硝酸铋溶液,滴加时间应在 1~1.5 h 内完成,之后在 90~95℃下继续反应,检测月桂酸铋的产率,依此确定反应的完全程度,制得含沉淀物的混合液;将此混合液用布氏漏斗抽滤,并用热去离子水反复洗涤,至滤液不含 NO₃⁻时,将所得滤饼置于 100℃的真空干燥箱中干燥,最终得白色固体即为月桂酸铋。

(2) 月桂酸铋催化 PUR-T 的制备

将脱水的 PBA 加入四口烧瓶中,加热至 PBA 完全溶解后开动搅拌,加入计量的月桂酸铋(以 PBA 的质量为基准),升温至 120℃,当月桂酸铋完全溶解于 PBA 后,再加入 BDO;待体系完全混合均匀后,降温至 90~95℃,加入 MDI,快速搅拌,当聚合反应体系粘度达到一定值时,停止搅拌,将胶液倒入已预热的标准模具和聚四氟乙烯盘中,在 120~130℃的烘箱中熟化 5.5 h 后,在室温放置 1 周,制得 PUR-T 弹性体。

^{*} 河南省科技发展计划项目(102102210163)

收稿日期:2010-07-01

1.4 性能测试及表征

利用 FTIR 仪分析月桂酸铋的结构特征;
利用 XRD 仪表征月桂酸铋的结晶特性;
拉伸强度按 GB/T 528 - 1998 测试;
断裂伸长率按 GB/T 528 - 1982 测试;
剥离强度按 GB/T 2791 - 1995 测试;
硬度按 GB/T 531 - 1999 测试。

2 结果与讨论

2.1 月桂酸铋的合成

(1) 氢氧化钠浓度对皂化反应的影响

将月桂酸与氢氧化钠的反应时间设定为 3 h, 由 pH 计测定反应体系的 pH 值, 由此判断反应的终点。固定月桂酸与氢氧化钠的物质的量之比为 1 : 1, 考察质量分数不同的氢氧化钠溶液对皂化反应体系 pH 值的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 不同氢氧化钠溶液质量分数对反应体系 pH 值的影响		
氢氧化钠的质量分数 / %	反应时间 / h	体系 pH 值
20	3	12
15	3	11
10	3	10
5	3	9
4	3	8

对于上述皂化反应, 控制皂化反应体系的 pH 值是反应的关键, pH 值为 7 ~ 8 时, 皂化反应进行得较为完全^[9]。由表 1 可知, 反应 3 h 后, 氢氧化钠溶液的质量分数对皂化反应体系 pH 值的影响很大, 随氢氧化钠溶液的质量分数降低, 反应体系 pH 值明显降低。当氢氧化钠溶液的质量分数为 4% 时, 反应 3 h 后, 体系 pH 值为 8, 表明反应接近终点。

由于月桂酸在水中的溶解度较小, 因此其在反应体系中的溶解度大小影响其与氢氧化钠的反应速度。在相同的反应条件下, 当氢氧化钠溶液的质量分数高时, 反应体系中水量较少, 月桂酸难以完全溶解, 与氢氧化钠的反应量有限, 致使反应体系中存在大量未反应的氢氧化钠, 使得反应体系的 pH 值高; 降低氢氧化钠溶液的质量分数, 则反应体系中水量增大, 大量存在的水既利于月桂酸溶解又利于月桂酸与氢氧化钠的反应, 使得反应体系的 pH 值降低。因此, 若使月桂酸与氢氧化钠皂化反应完全, 氢氧化钠溶液的质量分数应越低越好。

(2) 硝酸铋的用量对月桂酸铋产率的影响

将配好的硝酸铋溶液滴加到上述月桂酸钠溶液中, 控制滴加时间和反应温度, 滴加完成后, 继续反应 6 h, 检测月桂酸铋的产率, 依此确定反应的完全

程度。改变硝酸铋的用量(硝酸铋的用量分别为 3.21、3.42、3.64、3.85、4.07、4.28、4.49 g, 则对应的硝酸铋与月桂酸钠的物质的量之比分别为 0.75 : 3、0.80 : 3、0.85 : 3、0.90 : 3、0.95 : 3、1.00 : 3、1.05 : 3), 探讨其对月桂酸铋产率的影响, 结果如表 2 所示。

项 目	硝酸铋的用量 / g						
	3.21	3.42	3.64	3.85	4.07	4.28	4.49
月桂酸铋的理论产量 / g	5.34	5.69	6.05	6.41	6.76	7.12	7.12
月桂酸铋的实际产量 / g	5.18	5.47	5.79	6.09	6.40	6.70	6.65
月桂酸铋的产率 / %	97.1	96.3	95.8	95.1	94.8	94.2	93.5

理论上, 生成 1 mol 的月桂酸铋, 硝酸铋与月桂酸钠的物质的量之比应为 1 : 3。由表 2 可知, 随硝酸铋与月桂酸钠的物质的量之比增大, 月桂酸铋产率呈下降趋势。当物质的量之比高于 1 : 3 时, 硝酸铋过剩, 此时产率最低。当硝酸铋与月桂酸钠物质的量之比为 1 : 3 时, 月桂酸铋的理论产率达 94.2%。物质的量之比低于 1 : 3 时, 硝酸铋理论上可完全参与反应, 转化为月桂酸铋, 体系中应存在过量的月桂酸钠, 因此以硝酸铋为基准得到的月桂酸铋产率较高。而目前, 市售硝酸铋的价格为 80 元 / kg, 约是月桂酸售价的 10 倍, 因此, 从节约生产成本、提高硝酸铋转化率考虑, 应使硝酸铋与月桂酸钠反应中的硝酸铋尽可能反应完全, 亦即硝酸铋与月桂酸钠的物质的量之比接近或小于 1 : 3 为好。

2.2 月桂酸铋的结构与结晶特性

(1) 月桂酸铋的 FTIR 分析

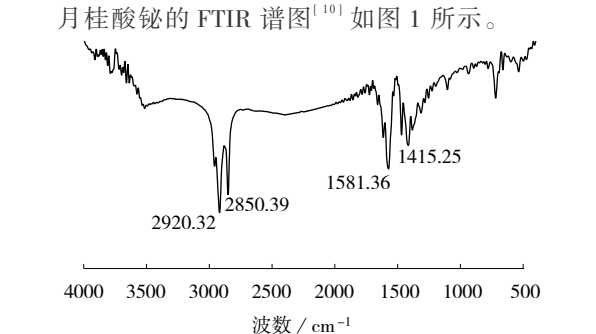


图 1 月桂酸铋的 FTIR 谱图

由图 1 可知, 在 2 920. 32 cm⁻¹ 处的峰为 —CH₂— 的不对称伸缩振动吸收峰, 在 2 850. 39 cm⁻¹ 处的峰为 —CH₂— 的对称伸缩振动吸收峰, 在 1 581. 36 cm⁻¹ 处的峰为 —COO— 的不对称伸缩振动吸收峰, 在 1 415. 25 cm⁻¹ 处的峰为 —COO— 的对称伸缩振动吸收峰。这些特征峰表明生成物应为月桂酸盐。

(2) 月桂酸铋的 XRD 分析

月桂酸铋的 XRD 谱图如图 2 所示。按布拉格公式: $2d\sin \theta=n\lambda$, $n\lambda$ 为常数, d 与 θ 成反比。从图 2 可以看出, 月桂酸铋在 $2\theta=2.5^{\circ}$ 处存在一个窄而强的衍射峰, 说明 d 值相对较大, 表明月桂酸铋虽具有结晶性, 但是结晶性较弱。

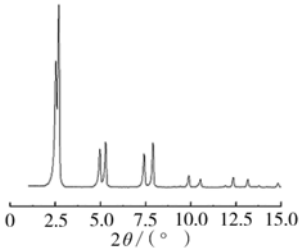


图 2 月桂酸铋的 XRD 谱图

2.3 月桂酸铋的催化活性及对 PUR-T 力学性能的影响

(1) 月桂酸铋对 PUR-T 的催化活性

以 PUR-T 的合成反应为例, 考察月桂酸铋的催化活性。在 PUR-T 的聚合反应过程中, 使用转速数显型搅拌器, 当电机的功率一定时, 搅拌器转速与聚合反应体系粘度成反比, 因此根据搅拌器转速大小可间接推算聚合反应体系粘度, 由秒表记录聚合反应体系从加料开始反应起至达到搅拌器设定转速的时间, 依此确定月桂酸铋的催化活性。月桂酸铋的用量对 PUR-T 聚合反应时间的影响, 如表 3 所示。其中, 月桂酸铋的用量以 PBA 的质量为基准。

表 3 月桂酸铋对 PUR-T 聚合反应时间的影响

月桂酸铋的用量 / %	0	0.02	0.04
反应时间 / min	4	3	2

由表 3 可知, 月桂酸铋对 PUR-T 的合成有明显的催化效果, 当其用量为 0.04% 时, 可使反应时间由原来的 4 min 降至 2 min, 反应时间缩短一半。

(2) 月桂酸铋对 PUR-T 力学性能的影响

以月桂酸铋为催化剂制备 PUR-T, 探讨月桂酸铋(月桂酸铋用量为 PBA 质量的 0.04%) 对 PUR-T 力学性能的影响, 结果如表 4 所示。从表 4 可以看出, 在合成 PUR-T 过程中, 月桂酸铋添加与否对 PUR-T 的硬度影响不大, 但对 PUR-T 的拉伸强度、断裂伸长率有一定影响。因为铋类催化剂在催化扩

表 4 月桂酸铋对 PUR-T 力学性能的影响

实验 编号	月桂酸铋 用量 / %	PUR-T 的性能			
		邵 A 硬度	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %	终粘剥离强度 / $N \cdot (2.5\text{ cm})^{-1}$
1	0	94	34.2	630	103
2	0.04	95	35.0	625	104

链反应的同时, 可能对分子链间交联反应有一定的催化活性, 由于反应原料为二官能团化合物, 交联反应所占的比重比较小, 会使 PUR-T 的拉伸强度和终粘剥离强度略有增加、断裂伸长率略有下降。因此, 添加月桂酸铋可加速聚合反应, 并在一定程度上可提高 PUR-T 的拉伸强度和终粘剥离强度。

3 结论

(1) 合成月桂酸铋的最佳工艺为: 氢氧化钠溶液的质量分数为 4%、硝酸铋与月桂酸钠的物质的量之比接近或小于 1:3。

(2) FTIR 表明, 生成物含有一 COO —、— CH_2 — 基团, 说明产物为月桂酸盐。XRD 表明月桂酸铋为弱结晶性化合物。

(3) 在制备 PUR-T 时, 加入月桂酸铋可加速聚合反应的进行, 并在一定程度上提高 PUR-T 的拉伸强度和终粘剥离强度。

参考文献

[1] 徐培林. 聚氨酯材料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
[2] 李绍雄. 聚氨酯树脂 [M]. 江苏科学技术出版社, 1992.
[3] 傅明源, 孙灿经. 聚氨酯弹性体及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
[4] 王东青, 李伟, 刘学栋, 等. 医用聚氨酯弹性体的应用研究进展 [J]. 现代化工, 2006, 26(7): 100–102.
[5] 赵成如, 夏毅然, 史文红. 医用高分子材料在医疗器械中的应用 [J]. 中国医疗器械信息, 2006, 12(5): 9–16.
[6] 邓在辉, 肖国光, 刘利民. 环烷金属盐合成方法研究 [J]. 湖南理工学院学报 (自然科学版), 2008, 9(3): 56–58.
[7] Leckart A R, Hansen V H. Bismuth catalyst system for preparing polyurethane elastomers: US, 4584362 [P]. 1986-04-22.
[8] Yury M Y, Konstantin Y M, Boris B B. Synthesis of bismuth (Ⅲ) oxohydroxolaurate [J]. Chemistry for Sustainable Development, 2004, 12: 403–408.
[9] 赵文林, 徐嘉曾. 硬脂酸盐生产皂化终点的研究 [J]. 广东化工, 1998, 25(5): 24–29.
[10] 朱淮武. 有机分子结构波谱解析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

SYNTHESIS OF BISMUTH LAURATE AND ITS CATALYTIC ACTIVITY IN POLYURETHANE

Li Ping, Song Wensheng, Zheng Yingli

(Chemical Engineering and Pharmaceutics College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

ABSTRACT Bismuth laurate as a new non-toxic green catalyst was synthesized by precipitation method with sodium hydroxide,

lauric acid and bismuth nitrate as raw materials. The synthesis technology and structure of bismuth laurate and its catalytic activity in the preparation of polyurethane were studied. Results showed that the highest yield rate of bismuth laurate with low crystallinity was 97.1% and bismuth laurate had significantly catalytic activity in the preparation of polyurethane.

KEYWORDS polyurethane, bismuth laurate, synthesis, catalytic activity

南部非洲塑料包装市场成长有烦恼

随着当前世界经济正从全球衰退中复苏,南部非洲的塑料包装市场也在增长。美国增长咨询企业弗若斯特沙利文公司近日完成的南部非洲塑料包装市场报告预测,从 2009 年至 2016 年,南部非洲塑料包装市场将以 5% 的年均速度增长,到 2016 年营业收入将达 14.1 亿美元。

塑料市场为南部非洲经济贡献了 GDP 的 5%,同时解决了 35000 人的就业问题。2009 年,南部非洲塑料包装市场的销售额为 10.1 亿美元,塑料销量为 76.3 万 t。其中,作为南部非洲塑料包装市场的领导者,南非的塑料销量为 65 万 t,赞比亚和博茨瓦纳的销量分别为 7.8 万 t 和 3.5 万 t。

按销量排名,南部非洲塑料包装市场主要涉及以下几个品种:聚乙烯(占 32.7%)、聚丙烯(23.1%)、聚对苯二甲酸乙二酯(22.5%)、高密度聚乙烯(15.9%)和聚苯乙烯(5.8%)。

从塑料包装用途来看,南部非洲市场工业应用所占份额最大,达 50.1%,包括托盘包装、回收箱、大体积袋、内衬等;食品和饮料瓶、肉盘等所占份额占 34.8%;制药、个人护理等占 9.7%;家庭应用如收缩包装、三文治袋等所占份额最少,只有 5.4%。

由于南部非洲部分国家与中国和印度等国家达成了自由贸易协议,来自这些国家的廉价薄膜与包装袋在当地市场具有很大的竞争优势。为了提升自身的市场竞争力,面对居高不下的原材料价格,当地供应商被迫压低产品价格,并通过加强售后服务和提高产品质量来获得微利。

南部非洲的市场汇率波动比较频繁,致使当地供应商难以准确预测塑料价格,尤其是进口原材料的价格上涨直接导致产品价格上涨。为了解决这一问题,当地供应商必须选择与塑料厂商建立稳定且长期的客户关系,从而使原材料价格保持相对稳定。

物流成本是南部非洲国家另一个不能回避的问题。南非面临高昂的燃油价格,赞比亚和博茨瓦纳两国由于境内的长距离运输,使产品成本进一步提高。另外,南部非洲大部分国家的基础设施较为落后,使产品出口与原材料进口相对困难。随着物流成本的增加,企业面临的挑战是以合理的价格提供高品质的产品。

尽管南部非洲国家的政府对进口塑料包装制品征收关税,但这部分关税并未用于改善本地塑料包装行业的配套服务。加上政府提供的财政支持以及优惠政策较少,这些因素在短期内将制约该地区塑料包装行业的发展。

和全球其他地区一样,考虑到塑料制品对于生态环境的影响,南部非洲国家也一直在寻找可行的替代方案,包括降

低污染及推广塑料的可循环利用。未来 5~10 年,环保的理念将会更加深入人心,同时新型环保性材料也将使这一市场面临极大的挑战。(慧聰网)

我国成功生产出氯化聚氯乙烯板材

日前,太仓长鸿工程塑料有限公司成功生产出 25 mm 厚氯化聚氯乙烯板材,打破了氯化聚氯乙烯板材市场长期被进口产品垄断的局面。

氯化聚氯乙烯由于含氯量(63%~74%)较聚氯乙烯(含氯量 56%~59%)高,加工粘度至少高一倍,而且密度大,上述因素造成了氯化聚氯乙烯加工难度大,特别是较厚板材的挤出生产成型困难,易报废。经过长鸿技术人员的不断摸索、试验、改进,克服了重重困难,近日取得了突破性进展,一张张光洁、均质的 CPVC 板材成品走下了生产线。

(慧聰网)

《结构加固修复用玻璃纤维布》标准公布

近日,国家住房和城乡建设部发布了行业产品标准《结构加固修复用玻璃纤维布》的公告,公告称批准《结构加固修复用玻璃纤维布》为建筑工业行业产品标准,编号为 JG/T 284-2010,自 2011 年 1 月 1 日起实施。

玻璃纤维加固方法近几年在我国桥梁建筑围护、建筑应急维修加固及古旧建筑保护中得到广泛应用。本次玻璃纤维布产品标准的公布将有效地规范和保证建筑结构加固行业中产品的质量。

玻璃纤维加固方法是一种有效的混凝土结构加固技术,玻璃纤维布加固施工简便快捷,采用手工操作,施工空间不受限制,不影响结构的正常使用,维护费用极低,具有良好的防水效果,可以抑制混凝土劣化和钢筋锈蚀。玻璃纤维布加固技术对于混凝土结构及构件的补强效果十分理想。由于其具有高强高效、材质薄、质量轻、施工简便、耐久腐蚀性好等优点,是加固混凝土结构的一种好方法,可以提高加固工程的经济效益和社会效益,值得大力推广,具有广阔的应用前景。

(慧聰网)

英诺丁汉大学开发出碳纤维回收新方法

目前,碳纤维的回收方法有高温分解法、微波辐射法(用于加强高温分解)及流化床法等,但是这些方法会导致纤维长度变短,并导致纤维性能的降低。

英国诺丁汉大学的一个研究小组已经研发出一种回收碳纤维的方法,这种方法将保留几乎 100% 的纤维性能。他们利用超临界丙醇(正丙醇)溶剂体系来溶解复合材料中的环氧树脂,从而在不破坏碳纤维长度的情况下分离出碳纤维。试验结果表明,回收的碳纤维具有很高的强度和刚度,是原始强度和刚度的 99%。(中聚网)