

乙醇衍生新方法对异氰酸酯类产品的 定性、定量分析研究

姚星星^{1,2}, 李会泉¹, 柳海涛¹, 关 雪¹

(1 中国科学院过程工程研究所 中国科学院绿色过程工程重点实验室,
北京 100190 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 针对非光气氨基甲酸甲酯热解法制备 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 反应过程中异氰酸酯类产品无法定性、定量分析的技术难题, 选用乙醇为衍生剂, 利用高效液相色谱对中间产物 4-(4'-苯氨基甲酸甲酯) 苯甲烷异氰酸酯 (MMI) 及产物 MDI 的乙醇衍生物进行分析, 成功建立了异氰酸酯类产品简单、快速、精确的高效液相色谱分析方法——乙醇衍生法。通过对产物进行熔点测定、元素分析、核磁共振氢谱、质谱等分析测试, 证实分离所得样品即为高纯度的 MMI 及 MDI 乙醇衍生物。液相色谱条件为: 流动相甲醇-水 (体积比 60:40), 流速 1.2 mL/min, 柱温 30℃, 紫外检测波长 245 nm。在一定的质量浓度范围内, MMI 及 MDI 乙醇衍生物纯品的线性相关系数均大于 0.9999, 相对标准偏差均小于 1.0%。

关键词: 衍生法; 高效液相色谱; 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯

中图分类号: O657.72 O623.624 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2010)07-0707-05

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.07.012

Qualitative and Quantitative Analysis of Isocyanate Products by a New Method Derived with Ethanol

YAO Xing-xing^{1,2}, LI Huiruan¹, LIU Haitao¹, GUAN Xue¹

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering Institute of Process and Engineering, Chinese
Academy of Sciences, Beijing 100190, China 2. Graduate School of Chinese
Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract It was a big problem to qualitatively and quantitatively analyze the isocyanate products in the synthesis process of methylene-4,4'-di(phenylisocyanate) (MDI) by the non-phosgene route. A simple, rapid and accurate high performance liquid chromatographic method was established to qualitatively and quantitatively analyze the isocyanate products by means of analyzing their ethanol derivatives. Herein, the isocyanate products, the intermediate product methylene-4-(4'-methylphenylcarbamate) phenylisocyanate (MMI) and the product MDI were derived with ethanol. The derivative samples of MMI and MDI were separated with the chromatographic column, and analyzed and identified by melting point test, element analysis, ¹H nuclear magnetic resonance spectrometry and mass spectrometry. Results showed that the derivative samples were ethanol derivatives of MMI and MDI with high purity. Under the optimal conditions with mobile phase of methanol-water (60:40 by volume), flow rate of 1.2 mL/min, temperature of 30℃, and detection wavelength of 245 nm, the calibration curves of MMI and MDI were linear in certain range with correlation coefficients more than 0.9999. The relative standard deviations were less than 1.0%. The results indicated that the derivative method with ethanol was accurate.

Key words derivative method; high performance liquid chromatography; methylene-4,4'-di(phenylisocyanate)

二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 是一种重要的有机化工原料, 广泛用于合成聚氨酯材料、纤维和橡胶

收稿日期: 2010-03-26 修回日期: 2010-05-14

基金项目: 国家科技支撑重大项目课题 (2006BA02A08); 中国科学院知识创新方向性项目课题 (KGCX2-YW-215-2)

第一作者: 姚星星 (1984-), 男, 江西九江人, 硕士研究生

通讯作者: 李会泉, Tel: 010-62621355, E-mail: hql@home.ipe.ac.cn

等产品。目前，工业上主要采用光气法生产 MDI^[1]。然而，由于使用剧毒光气及生成含氯副产物，光气法面临越来越大的环保压力，非光气法生产 MDI 已成为研究热点^[2-5]。其中，氨基甲酸酯热分解法因过程清洁、能耗低等特点受到国内外广泛关注^[6-9]。

氨基甲酸酯热分解法工艺中最关键的反应为二苯甲烷二氨基甲酸甲酯 (MDC) 热分解制备 MDI。已有研究发现，MDC 热分解反应是一个经过中间产物的分步串联反应，即：MDC 首先热解生成中间产物 4-(4'-苯氨基甲酸甲酯) 苯甲烷异氰酸酯 (MMI)，MMI 再进一步热解生成 MDI^[10]。由于 MMI 和 MDI 中的异氰酸根 (—NCO) 具有高度活泼性，易发生反应，如自身聚合生成二聚体、三聚体或与水、乙醇、胺类等含氢物质发生反应等^[11-12]，给产物的定量分析造成了极大困难。早期的异氰酸酯分析方法为滴定法^[13]，但该方法对待测样品的前处理要求高，且只能测定异氰酸根含量，不能准确分析不同异氰酸酯产品的实际含量，无法实现对热解反应过程的分析。随着高效液相色谱技术的广泛使用，二正丁胺衍生法定量分析 MDI 在异氰酸酯行业得到应用^[14]。然而该方法衍生时间长，分析耗时，且分析过程中一般采用梯度洗脱，操作较繁杂。此外，衍生剂二正丁胺成本较高。本文提出乙醇衍生法，以解决滴定法及二正丁胺衍生法中存在的问题。MMI 及 MDI 与乙醇衍生反应分别生成相应的化学性质稳定的衍生物 4-(4'-苯氨基甲酸甲酯) 苯甲烷氨基甲酸乙酯 (MME) 和 4,4'-二苯甲烷二氨基甲酸乙酯 (MDU)，通过液相色谱对 MME 及 MDU 进行定性定量分析，建立了 MMI 和 MDI 的简单、快速、精确的高效液相色谱分析方法。

1 实验部分

1.1 试剂

甲醇 (色谱纯，美国 Fisher 公司)；MDC (自制，纯度 99.90% 以上)；MDI-100 (分析纯，烟台万华聚氨酯股份有限公司)；丙酮、乙醇、乙醚、甲苯、氯仿 (分析纯，北京化工厂)；48~75 μm (200~300 目) 薄层层析硅胶粉 (青岛海洋化工厂)。

1.2 仪器与方法

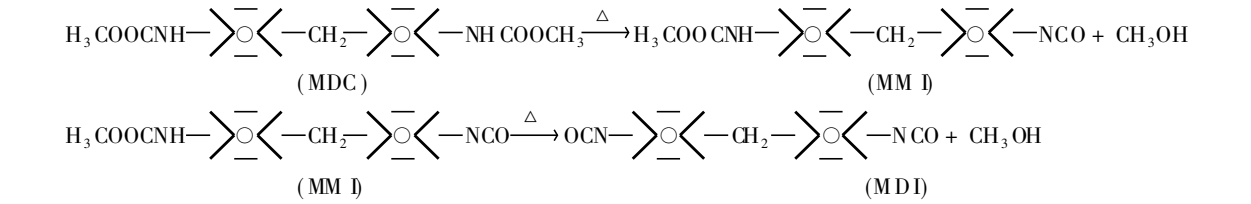
Agilent 1100 高效液相色谱仪，ZORBAX Extended-C₁₈ 反相高效液相色谱柱 (4.6 mm × 150 mm, 5 μm i.d.)，ZORBAX SB-C₁₈ 保护柱，流动相为甲醇-水 (体积比 60:40)，流速：1.2 mL/min，柱温：30℃，紫外检测波长：245 nm。

LCQ DecaXP 质谱仪，ESI 正离子方式扫描，离子源电喷雾电压：4.5 kV，毛细管温度：300℃。AVANCE 400 液体核磁共振波谱仪 (Bruker 光谱仪器公司)，溶剂：氘代二甲基亚砜 (DMSO)，谱仪频率：400.13 MHz，扫描 16 次累加，弛豫延迟 2 s。Vario MICRO CUBO 元素分析仪 (德国 Elementar 公司)。KSPD 型自动熔点仪。

2 结果与讨论

2.1 MDC 热分解反应过程分析

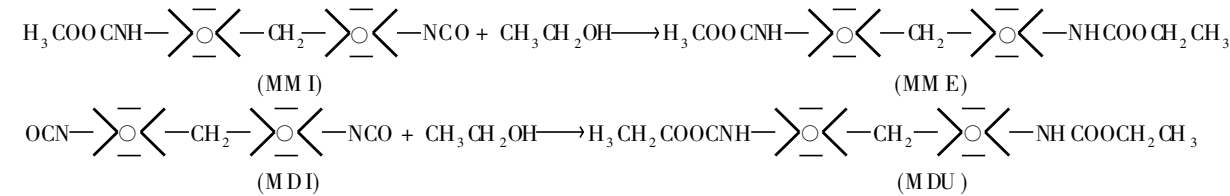
MDC 热分解过程中，首先热解生成中间产物 MMI，MMI 再热解生成产物 MDI^[10]。反应过程如下：



在 MDC 热分解实验中，为防止异氰酸根的聚合，反应在减压装置中进行。500 mL 三口烧瓶中加入约 50 g 的 MDC，在减压 (400~4 000 Pa) 条件下，升温至 250℃ 并反应 10 min，同时用二级冷凝装置收集分解产物，一级冷凝 (70℃) 收集 MMI、MDI 和未反应的 MDC，二级冷凝 (-25℃) 收集分解产生的甲醇。

2.2 MMI 衍生物与 MDI 衍生物的合成

MMI 的乙醇衍生物为 MME，MDI 的乙醇衍生物为 MDU，衍生反应方程式如下：



异氰酸根具有高度活性，极易与乙醇发生反应。在室温、超声条件下，将收集的反应混合物用过量的乙醇衍生(反应混合物与乙醇的质量比为 1：20)，当反应时间大于 20 min 时，即可实现异氰酸根的完全衍生。为确保衍生能彻底完成，实际选用的衍生时间为 1 h。

2.3 MME 与 MDU 的分离与提纯

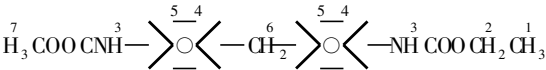
为证实上述反应的合成产物为 MME 和 MDU，需要对其进行结构表征和确认。因此，首先需要得到高纯度的 MME 及 MDU 样品。本文采用硅胶柱层析的方法纯化 MME 和 MDU 样品：将 MDC 热解反应的混合物用乙醇衍生后，旋蒸除去过量乙醇得到固态混合物。该固态混合物用硅胶层析柱(5 cm × 100 cm)分离，其中，洗脱剂为氯仿-乙醚-甲苯(体积比 2：1：1)。分离所得的 MME 及 MDU，分别旋蒸除去洗脱剂后，用丙酮重结晶 2~3 次，得到 MME 及 MDU 样品。其中，MME 样品熔程为 139.3~141.3 ℃，MDU 样品熔程为 134.8~136.2 ℃，熔程差不大于 2 ℃，证实分离得到的样品纯度高。

对分离所得的 MME 及 MDU 样品进行元素分析，由表 1 可知，MME、MDU 样品的 N、C、H、O 含量与 C₁₈H₂₀N₂O₄(相对分子质量 328)、C₁₉H₂₂N₂O₄(相对分子质量 342)中的 N、C、H、O 理论含量几乎一致，初步确认分离得到的样品即为高纯度的 MME 和 MDU。

2.4 MME 与 MDU 的表征

MME 和 MDU 样品的质谱图如图 1 所示。由图可知：MME 样品的相对分子质量为 328(329.3 为 [M + H]⁺ 质谱峰)，MDU 样品的相对分子质量为 342(343.3 为 [M + H]⁺ 质谱峰)，进一步确认分离得到的样品分别为 MME 和 MDU。

MME 和 MDU 样品的 ¹H NMR 谱如图 2 所示。由图可知：MME 样品各质子的化学位移为：1.233 (3H, 1)；2.515 (溶剂 DMSO)；3.346 (杂质水^[15])；3.655 (3H, 7)；3.797 (2H, 6)；4.106 (2H, 2)；7.121(4H, 4)；7.359(4H, 5)；9.567 (2H, 3)。由此，可确定 MME 结构式为：



MDU 样品各质子的化学位移为：1.239 (6H, 1)；2.517(溶剂 DMSO)；3.355 (杂质水)；3.795 (2H, 6)；4.110(4H, 2)；7.112(4H, 4)；7.350 (4H, 5)；9.523(2H, 3)。由此，可确定 MDU 结构式为：

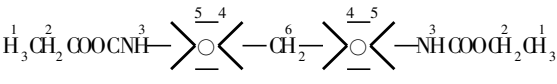


表 1 MME 和 MDU 元素分析

Table 1 Element analysis of MME and MDU

Compound	Percentage(%)			
	N	C	H	O
MME (experimental value)	8.30	65.45	6.25	20.00
MME (theoretical value)	8.54	65.85	6.10	19.51
MDU (experimental value)	8.26	66.87	6.48	18.39
MDU (theoretical value)	8.19	66.67	6.43	18.71

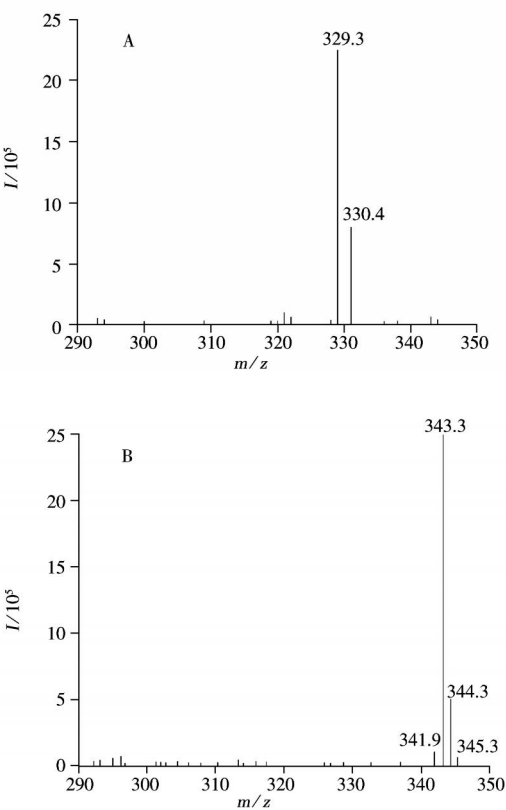


图 1 MME(A) 与 MDU(B) 的质谱图
Fig. 1 Mass spectra of MME(A) and MDU(B)

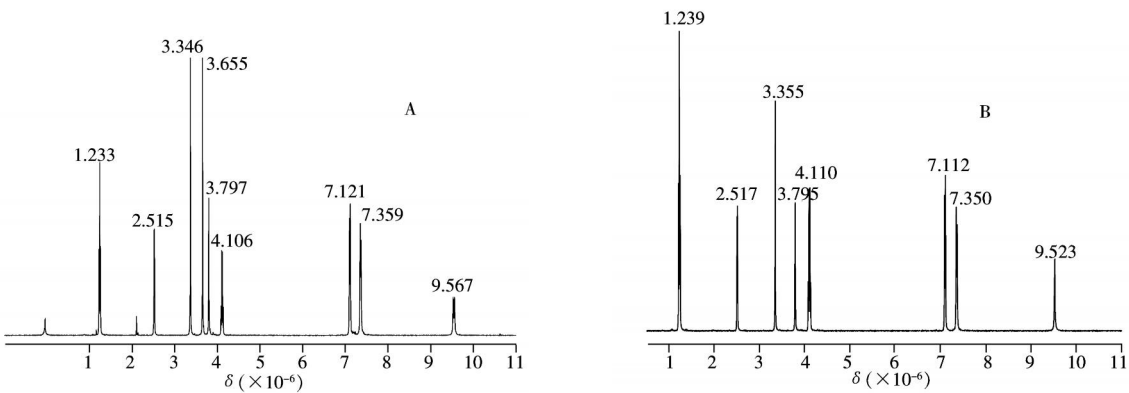


图 2 MME(A)与 MDU (B)的核磁图
Fig. 2 ¹H NMR spectra of MME(A) and MDU (B)

2.5 MME 与 MDU 的定性分析

经 DAD 检测器在 100~ 400 nm 紫外波长范围内扫描,发现氨基甲酸酯类物质在 245 nm 附近均具有较强吸收,因此确定紫外检测波长为 245 nm。借鉴二正丁胺衍生法流动相的选择方案^[16],本文选择流动相为甲醇-水体系。柱温 30 ℃时,优化流动相配比及流速,结果表明,在流动相为甲醇-水(60:40),流速为 1.2 mL/min,紫外检测波长为 245 nm 时,反应混合物衍生物在 15 min 内可完全分离,其液相色谱图如图 3 所示。由图可知:反应混合物主要有 3 种组分,各组分衍生物的停留时间分别为 5.2、7.6、13.3 min。通过与 MDC 标准样品及 MDU 样品(MDI-100 与乙醇衍生反应制备,其中,MDI-100 为市场所购的纯度为 100% 的 MDI 产品)的停留时间对比,确定 5.2 min 左右的出峰物质为未反应的 MDC,13.3 min 左右的出峰物质为产物 MDI 的乙醇衍生物 MDU。最后,可以判定 7.6 min 左右的出峰物质为中间产物 MMI 的乙醇衍生物 MME。

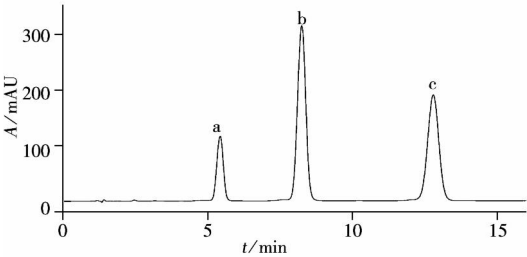


图 3 反应混合物的衍生物色谱图
Fig. 3 Chromatograms of derivatives of the reacting mixture derived with ethanol
a MDC, b MME, c MDU

2.6 HPLC 分析方法的建立及精密度结果

由图 3 及表征结果可以确认乙醇衍生法完全可行且可靠。因此,需要基于 MME 及 MDU 建立 MMI 和 MDI 的高效液相色谱分析方法,并验证该方法的精确性。

利用分离所得的 MME 及 MDU 纯品,分别配制不同质量浓度的 MDC、MME 和 MDU 混合样品,在优化色谱条件下,每次进样 20 μL,平行测定 4 次,以平均峰面积 Y 对进样的质量浓度 X (mg/L) 进行线性回归,各物质的线性范围、回归方程及相关系数见表 2。由表 2 可知,在一定的质量浓度范围内,各物质的峰面积与质量浓度相关性良好。

为验证 MMI 和 MDI 高效液相色谱分析的精确性,利用分离所得的 MMI 及 MDI 衍生物 MDU,新配制一组 MDC、MME 和 MDU 混合样品,在优化色谱条件下,每次进样 20 μL,平行测定 4 次,各物质的相对标准偏差见表 2。由结果可知,各物质的相对标准偏差均小于 1.0%,精密度高,符合高效液相色谱定量分析要求。

表 2 MDC、MME 和 MDU 的标准曲线、线性范围及相对标准偏差
Table 2 Regression equations, linear ranges and relative standard deviations of MDC, MME and MDU

Compound	Linear range $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	Regression equation	Correlation coefficient	RSD $s_r/\%$
MDC	18~ 140	$Y= 109.9X + 0.2100$	1.00000	0.28
MME	1~ 100	$Y= 126.9X + 22.04$	0.99996	0.83
MDU	2~ 135	$Y= 140.7X + 33.43$	0.99995	0.51

3 结 论

本文选用常见、价廉的乙醇作为衍生剂,首先采用硅胶柱层析的方法获得了高纯度的 MME 和

MDU 样品, 借助元素分析、核磁共振氢谱、质谱等手段对其结构进行了确认。其次, 利用高效液相色谱, 在优化实验条件下对 MDC 热分解反应中间产物 MM I 及产物 MD I 的乙醇衍生物 MME 和 MDU 进行了定性分析, 15 min 内实现了 MDC、MME 和 MDU 的快速分析。利用分离出的 MME 及 MDU 高纯样品, 建立了 MM I 和 MD I 的高效液相色谱分析方法, 其标准曲线相关系数均大于 0.999 9, 相对标准偏差均小于 1.0%。研究表明, 乙醇衍生法可行、可靠且精密度高, 能满足实际分析检测的要求。该方法与传统的滴定法和二正丁胺衍生法相比, 成本低廉、过程简单、结果精确, 可广泛应用于异氰酸酯类产品的定性及定量分析。

参考文献:

- [1] POHL F, SERRA R, EHLERS M, BOLTON J S, SOLAK G B, BOURGEOIS K J, MCCULLOUGH G L, HICKS A R, HILLMAN R G, SAGER J E, WANG X Y, MILLER S, OCHEL R, DELUCIA S. Process for the continuous preparation of isocyanates USA, [P]. 2007-12-27
- [2] KNÖLKER H, BRAXMEIER T, SCHLECHTINGEN G. A novel method for the synthesis of isocyanates under mild conditions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34(22): 2497-2500
- [3] TAFESH A, WEIGUNY J. A review of the selective catalytic reduction of aromatic nitro compounds into aromatic amines, isocyanates, carbamates and ureas using CO[J]. *Chem Rev*, 1996, 96(6): 2035-2052
- [4] PAUL F. Catalytic synthesis of isocyanates or carbamates from nitroaromatics using group VIII transition metal catalysts[J]. *Co Chem Rev*, 2000, 203(1): 269-323
- [5] MASON R W. Non-phosgene route to the manufacture of organic isocyanates USA, 6781010[P]. 2004-08-24
- [6] 高俊杰, 李会泉, 张懿, 费维扬. MDI 清洁合成工艺研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(2): 309-315
- [7] BUTLER D C D, ALPER H. Synthesis of isocyanates from carbamate esters employing boron trichloride[J]. *Chem Comm*, 1998, 23: 2575-2576
- [8] UTTAM R K, NAGARA J R A. A non-phosgene route for the synthesis of alkyl N-phenylcarbamate[J]. *Chem Ind*, 1991, (12): 435
- [9] GUPTA S P, SHIVARKAR A B, CHAUDHARI V. Carbamate synthesis by solid base catalyzed reaction of disubstituted ureas and carbonates[J]. *Chem Comm*, 2001, 24: 2620-2621
- [10] URIZ P, SERRA M, SALAGRE P, CASTILLON S, CLAVER C, FERNANDEZ E. A new and efficient catalytic method for synthesizing isocyanates from carbamates[J]. *Tetra Let*, 2002, 43(9): 1673-1676
- [11] TSUMURA R, TAKAKI U, ABE T. Process for aromatic isocyanates USA, 4081472[P]. 1978-03-28
- [12] 赵新强, 王延吉. TDI 和 MDI 洁净合成方法的研究进展[J]. *化学通报*, 2001, (4): 201-205
- [13] 熊军, 孙芳, 杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. *分析试验室*, 2007, 26(8): 73-76
- [14] 欧育湘, 王秀菊. 聚氨酯及其原料分析[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991: 26-27, 58-60, 121-122, 164-167
- [15] GOTTLIEB H, KOTLYAR V, NUDELMAN A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities[J]. *J Org Chem*, 1997, 62(21): 7512-7515
- [16] 关雪, 李会泉, 郭奋, 裴义霞, 柳海涛, 姚星星. 4,4'-MDC 与其分解产物 4,4'-MDI 的高效液相色谱分析[J]. *化学试剂*, 2009, 31(10): 807-808, 830