

http://pmse.scu.edu.cn

1,5-萘二异氰酸酯的反应活性及预聚体制备

刘沐阳¹, 张昊¹, 卢点横¹, 张华², 包建军¹

(1. 四川大学高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065;

2. 淄博华天橡塑科技有限公司, 山东 淄博 255000)

摘要: 基于1,5-萘二异氰酸酯(NDI)的聚氨酯预聚物仅具有有限的存储稳定性,为研究其原因,采用动力学实验和量化计算研究了NDI的反应活性。从结果看,NDI的活性不高于常见芳香族异氰酸酯4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI),甚至低于脂肪族的1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。结合实验数据和文献分析,发现在NDI型预聚体合成中较高反应温度(120~130 °C)会导致异氰酸酯与氨基甲酸酯的支化副反应,导致预聚体存放或浇注时凝胶失效。通过在合成过程中加入抑制剂磷酸的方法可以获得稳定耐储存NDI型聚氨酯预聚体,并且随着磷酸含量的增加,预聚体的相对分子质量和黏度以及后固化得到的聚氨酯弹性体的力学性能均有所下降。

关键词: 1,5-萘二异氰酸酯; 反应动力学; 量化计算; 预聚体

中图分类号: TQ334

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2023)08-0114-06

1,5-萘二异氰酸酯(NDI)型聚氨酯弹性体是第一批生产并用于工业的聚氨酯材料^[1]。NDI分子高度刚性和规则的结构使其在聚合物中排列更加有序,提高了聚氨酯分子链之间的相互作用力,使材料具有更高的协同刚度和力学强度,其性能比其他芳香族异氰酸酯合成的聚氨酯更为优良^[2]。NDI型聚氨酯弹性体有着极高的力学性能、优异的回弹性能和动态力学性能,可用于普通聚氨酯弹性体不能满足要求的高抗撕裂强度、高动态载荷、高耐热等场合。NDI一直是合成高性能聚氨酯弹性体的最佳选择。

NDI型聚氨酯弹性体通常采用预聚体浇注的方法制备。浇注工艺决定了其反应过程中受物料活性和凝胶时间的影响。文献报道,基于NDI的预聚物仅具有有限的存储稳定性,必须原位制备并在30 min内扩链固化成弹性体^[3]。其原因一般归结为NDI单体活性太高。从NDI单体结构分析,它具有类似重叠苯环的稠环结构,大 π 键结构使电子云偏移,因此异氰酸酯的碳原子更容易发生亲核反应;但又因其空间位阻效应较强,所以其活性难以判

断。本文通过反应动力学实验和量化计算研究了NDI的反应活性,确定了其预聚体不稳定的原因,并通过调整合成工艺以及加入抑制剂得到了储存稳定的NDI型聚氨酯预聚体。

1 实验部分

1.1 实验原料

NDI、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI):分析纯,上海麦克林生物科技有限公司;丁二醇、磷酸:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;聚己内酯二元醇(PCL-1000):相对分子质量890,羟值129,工业级,淄博华天橡塑科技有限公司。

1.2 反应速率测定

将二异氰酸酯单体与PCL-1000按等摩尔比混合,在一定温度下反应。反应过程中随时间取样滴定NCO指数。由于反应皆为二级反应,根据反应动力学方程计算出其反应速率和活化能。

1.3 NDI预聚体的合成与老化

PCL-1000使用前在120 °C真空脱水2 h。将定

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0169

收稿日期:2023-05-06

基金项目:高价值聚氨酯专用料研发和产业化(桓台县科技局,淄博华天橡塑科技有限公司,20H1116)

通讯联系人:包建军,高分子材料结构与性能,E-mail:jjbao@scu.edu.cn

量的PCL-1000置入150 mL三口烧瓶中,油浴预热至指定温度,通氮气保护。再按照 $[-\text{NCO}]:[-\text{OH}]=2:1$ 的比例一次性加入计量的NDI单体,反应30 min后降温至80 °C,取出样品,测定其NCO指数、黏度、相对分子质量及分子量分布。将预聚体用玻璃安瓿瓶密封保存,在80 °C烘箱中老化24 h,之后取出测定其NCO值及其他性能。

1.4 测试与表征

1.4.1 相对分子质量及分子量分布测试:用凝胶渗透色谱(TOSOH HLC-8320,日本)对聚氨酯预聚体的相对分子质量及分子量分布进行测试。样品在四氢呋喃(THF)中溶解配制成2 mg/mL的溶液(1~1.5 mL),由于NCO的不稳定性,加入适量甲醇对其进行封端。流动相为THF,流动速度为0.6 mL/min,温度为40 °C,以聚苯乙烯作为标样。

1.4.2 流变性能测试:用高级旋转流变仪(Anton Paar MCR302,奥地利)对聚氨酯预聚体进行流变性能测试。采用线性升温模式,测试温度范围为25~110 °C,升温速率为10 °C/min,剪切速率为50 s⁻¹。

1.4.3 弹性体浇注和力学性能测试:NDI预聚体在60 °C预热,根据其NCO值加入定量分子筛脱水的丁二醇,丁二醇的用量为加入的羟基摩尔数为异氰酸酯摩尔数的0.93。迅速搅拌均匀,真空脱泡并注入模具,在110 °C固化12 h。按照国标GB/T528-1998《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的

测定》测试拉伸性能,拉伸速率为50 mm/min,记录材料的模量、拉伸强度和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 萘二异氰酸酯的反应活性

对NDI和MDI的反应活性进行了对比测试^[4,5]。异氰酸酯与醇的反应是二级反应,反应速率取决于异氰酸酯和羟基的浓度。采用等摩尔比反应可以降低数据处理的难度,测试结果见Tab.1。从测试结果可知,当多元醇为PCL-1000时,NDI的反应速率在80 °C以下时低于MDI,升高温度后其反应速率逐渐接近和超过MDI。同时NDI的反应活化能更高,说明其反应活性较MDI更低。

部分文献数据也支持上述结论,如Tab.2所列的数据,NDI的反应速率是其中最小的。由于NDI单体在合成预聚体的过程中容易发生副反应,同时其预聚体稳定存放期很短,所以理所当然地认为NDI中NCO基团的活性应明显高于其他二异氰酸酯。现在这个结果多少有些意外。

2.2 量化计算

异氰酸酯的反应速率受多种外部因素影响,例如温度、溶剂极性、反应物浓度(由于氨基甲酸酯的自催化作用,反应物浓度越高,反应速率也会随之增加^[7])、微量碱金属元素等。由于影响因素众多,文献来源也十分复杂,对于相同的物质,报道的反

Tab. 1 Reaction rate of diisocyanates with polycaprolactone diol

Diisocyanate	Reaction rate $\times 10^2/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$			Active energy (kJ·mol ⁻¹)
	80 °C	100 °C	120 °C	
4, 4'-MDI	1.73	5.96	10.5	52.40
1, 5-NDI	1.26	6.29	19.5	79.24

Tab. 2 Reaction rate of diisocyanates and active H compounds^[6]

Diisocyanate	Reaction rate $\times 10^2/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$				
	Hydroxyl	Water	Urea	Amine	Urethane
2, 4-TDI	12.6	3.48	1.32	21.6	0.42(130 °C)
2, 6-TDI	4.44	2.52	3.78	4.14	----
4, 4'-MDI	10.5	----	----	----	----
PPDI	21.6	4.68	7.8	10.2	1.08(130 °C)
1, 5-NDI	2.4	0.42	5.22	4.26	0.36(130 °C)
HDI	4.98	0.3	0.66	1.44	0.12(130 °C)

Tab. 3 Electronic energy calculation of the reaction between diisocyanates and ethanol

	Diisocyanate / (a.u.)	Ethanol / (a.u.)	Transition state / (a.u.)	$\Delta E(\text{el}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
2,4-TDI(Para)	-606.5265755	-155.0269649	-761.5997381	101.5958492
4,4'-MDI	-837.5644159	-155.0269649	-992.5498291	109.0938833
1,5-NDI	-720.8527955	-155.0269649	-875.8329498	122.9009152
1,6-HDI	-572.0134282	-155.0269649	-726.9957252	117.2756502

应速率经常出现不一致,甚至有巨大的差异。需要一种研究工具,具备强大的排除外界干扰因素的能力,专注于研究分子结构对反应过程影响。量化计算技术正是这样一种创新性的工具。以NDI为例,其与乙醇的反应历程从反应物到过渡态再到产物(见 Fig.1), ΔG^\ddagger 是过渡态与反应物的自由能差值,也就是反应的“自由能垒”。通过量化计算,可以确定过渡态结构,计算出精确的能垒,并以一定的准确率预测反应是否容易进行。

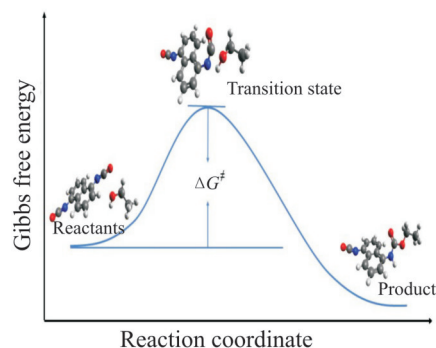


Fig. 1 Schematic diagram of energy barrier calculation for the reaction between NDI and ethanol

这里采用黑箱方法 NEB-TS (Nudged elastic band with TS optimization) 从反应物和产物的几何结构中找到过渡态结构。计算用 ORCA 5.0.1 完成^[8], 在 M06-2X^[9]/def2-SVP 水平上进行结构优化、NEB-TS 搜索和频率分析, 随后的单点能计算采用高精度基组 M06-2X/def2-TZVP 进行。def2/J 作为 RI-J 的辅助基组, RIJCOSX^[10] 用来加速库伦和交换部分的计算。计算在气相中运算以简化解。对 NDI 与乙醇反应的 NEB-TS 搜索得到一个包含 NCO 的碳、氧和 OH 的氧、氢的平面四元环过渡态 (Fig.1), 频率分析说明其只含有 1 个虚频 (-1374 cm^{-1}), 证明了该过渡态结构的有效性。这个过渡态结构也与现有文献^[11]一致。对 MDI, TDI, HDI 与乙醇的反应体系进行了类似计算。

由于电子能量对自由能有主导性, 首先根据反应物和过渡态单点能计算的结果讨论了反应过程中电子能的变化, 见 Tab.3, 其中 $\Delta E(\text{el})$ 等于过渡态结构的电子能量减去反应物结构的电子能量。2,4-TDI 的对位 NCO 基与乙醇反应的电子能垒最低, 具有最高的反应活性。MDI 的电子能垒略高于 2,4-TDI。NDI 的电子能垒最大, 说明尽管有芳环的吸电子作用, 但由于苯环的存在, 对邻近的 NCO 带来巨大的位阻, 显著降低了 NDI 的反应活性。根据计算结果, NDI 的活性甚至低于脂肪族的 HDI。

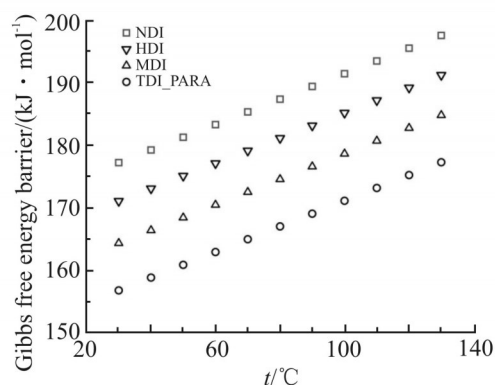


Fig. 2 Change of Gibbs free energy barrier with temperature for the reaction between isocyanate and ethanol

进一步地, 可以通过 Eyring 的过渡态理论 (Transition state theory, TST) 来预测反应速率常数 (k)^[12]。利用 Lu 等开发的 Shermo 程序计算指定温度下反应物和过渡态的热力学数据, 包括焓、熵和自由能^[13], 从而得到反应过程的自由能垒。计算中 ZPE 校正因子为 0.971, 使用了 Grimme 的准 RRHO 模型。结果见 Fig.2, 可见在扫描的温度范围内 (30~130 °C), 自由能垒随温度升高而线性升高, 4 种异氰酸酯的自由能垒大小关系维持不变。根据过渡态理论, k 由 Gibbs 自由能垒直接决定, 因此异氰酸酯反应速率关系始终为 2,4-TDI(对位) > 4,4'-MDI >

1, 6-HDI > 1, 5-NDI。

需要说明的是,通过自由能垒推算反应速率,仅反映官能团的反应活性。实际的反应速率受到多方面的影响,包括溶剂效应、基团的运动能力(体系黏度)等。要获得更为准确的结果,计算时需要考虑溶剂化效应,试验更多的泛函和基组,并进行其他因素进行综合分析。

2.3 NDI 预聚体合成工艺优化

鉴于NDI的反应活性不是特别高,因此需要其他原因来解释其合成过程中容易发生副反应、预聚体储存期短的现象。NDI单体在常温情况下为白色片状固体,熔点为130℃,且不溶于常见的溶剂(如甲苯、丙酮、石油醚等)。为保证反应体系均匀,应将反应温度控制在120~130℃左右。如果按照常规工艺在较低温度下将NDI加入到多元醇中,会得到

黏度偏高的产品,见Tab.4。这是由于低温时NDI溶解缓慢,是逐步进入反应体系,容易导致反应初期NCO:OH比例偏低,产物中形成高分子量的组分。这些高分子组分在存放中容易凝胶,会导致预聚体不稳定。

Tab. 4 Products properties of NDI and PCL-1000 at different temperatures

Temperature /°C	NCO value/%	Viscosity@80 °C/(mPa·s)
120	6.051	2716.4
100	7.013	2905.6
80	7.094	3003.0

但高温反应会带来新的问题。从文献^[7]数据可知,高温下异氰酸酯会与氨基甲酸酯发生反应,生

Tab. 5 Effect of phosphoric acid dosage on the properties of prepolymers

Phosphoric acid content×10 ⁶	NCO value /%	M _n	Polymer dispersion index	Viscosity@80 °C/(mPa·s)
0	6.051	4465	1.77	2716.4
50	5.950	3566	1.75	2632.4
100	6.441	3572	1.79	2472.6
200	6.032	3512	1.89	2379.7

Tab. 6 Prepolymers properties with different phosphoric acid dosage after thermal aging

Phosphoric acid content×10 ⁶	NCO value /%	M _n	Polymer dispersion index	Viscosity@80 °C/(mPa·s)
0	5.192	6881	1.53	4116.6
50	5.737	5311	1.64	2725.8
100	6.092	5688	1.73	2768.3
200	5.810	5664	1.77	2880.0

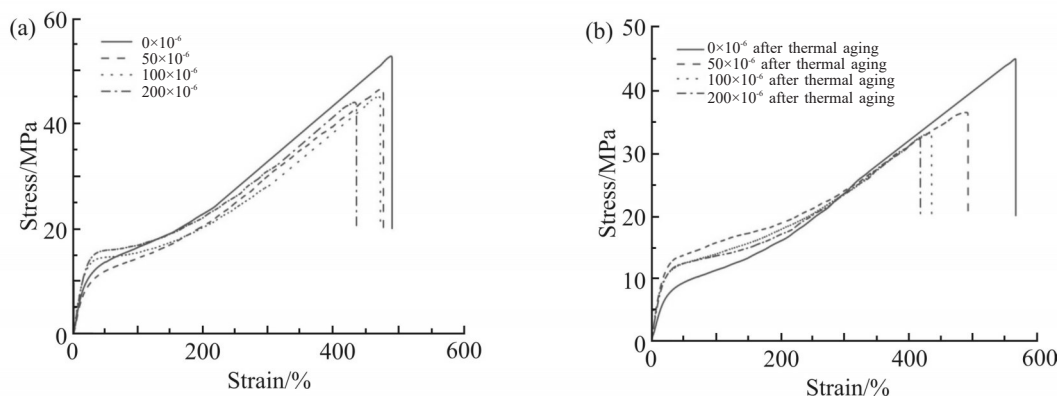


Fig. 3 Mechanical properties of NDI-based elastomer (a) before and (b) after aging

成脲基甲酸酯,造成NCO值的骤降和黏度的上升。同时该副反应生成的支化产物在预聚体中起了多官能度交联剂的作用,在产品存放以及后期浇注的过程中会显著增加产品凝胶的风险。加入适当的抑制剂可以降低反应速率,抑制支化副反应,从而提高NDI型聚氨酯预聚体的储存性能。在预聚体反应体系中,碱性的有机锡类催化剂可以促进反应正向反应,提高反应速率。而带有酸性的物质可以抑制聚氨酯预聚体中的反应,如苯甲酰氯、磷酸等。本实验选用不同浓度的磷酸加入到反应体系中合成NDI型聚氨酯预聚体,并对合成的预聚体进行了80 °C老化24 h实验。在此过程中测定其NCO值、黏度以及后固化得到的弹性体的各种力学性能,以此评估磷酸对于NDI预聚体储存性能的影响。

不难看出,以磷酸作为抑制剂用于预聚体制备,4种预聚体反应终点的NCO值没有大的差别;因为反应的理论终点值为NCO值5.91,可见4组反应都基本达到理论终点,磷酸做抑制剂对NDI与PCL-1000的反应过程没有显著影响。未加磷酸的预聚体相对分子质量和黏度都高于加磷酸的产物,说明磷酸减少了脲基甲酸酯支化反应。尤其是在80 °C老化24 h的预聚体,加入磷酸可以显著降低其老化过程中相对分子质量和黏度的上升,而较低黏度的树脂其工艺性能更好。NCO值老化后降低的比例也从未加磷酸的14%下降到3.6%~5.4%时,预聚体的储存稳定显著提高。

将预聚体用1,4-丁二醇作为扩链剂^[14]进行固化,预聚体固化后的力学性能(Fig.3)测试说明,对照组NDI弹性体的拉伸强度为52.8 MPa,断裂伸长率约为480%,合成过程加入磷酸抑制剂会降低制品的强度和伸长率。热老化后的预聚体制备的弹性体性能会下降,磷酸用量多下降幅度大。综合考虑合理的磷酸用量在 $(50\sim 100)\times 10^{-6}$ 的范围内,此时预聚体具有较好的合成稳定性、储存稳定性和工艺性能,同时其材料强度的下降在可接受的范围内。

3 结论

通过反应动力学实验和量化计算可知NDI单体的反应活性并不高于常规的异氰酸酯单体,例如TDI,MDI和HDI。造成NDI基预聚体合成不稳定,储存性能差的原因是较高的聚合温度导致异氰酸酯与氨基甲酸酯发生支化副反应。通过在预聚体合成过程中加入磷酸可以有效抑制支化副反应,得

到稳定的预聚体。本文阐明了NDI型聚氨酯预聚体难以储存的根本原因,通过加入抑制剂的方法降低了合成NDI型聚氨酯预聚体,及预聚体固化操作的难度,为NDI型聚氨酯预聚体合成提供了一种产业上可行的思路和方法。

参考文献:

- [1] Ullmann F. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: volume A17[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2012: 309-311.
- [2] 余成科,付会娟,罗建勋,等. NDI型聚氨酯弹性体宏观性能的研究[J]. 中国塑料, 2012(8): 40-44.
Yu C K, Fu H J, Luo J X, *et al.* Study on macro properties of polyurethane elastomer based on NDI[J]. China Plastics, 2012(8): 40-44.
- [3] Clawson J. 用存储稳定的1,5-萘二异氰酸酯(NDI)预聚物生产蜂窝状聚氨酯(PUR)浇注弹性体的方法: 中国, 200880116177.0 [P]. 2009-05-22.
- [4] Boulkadid M K, Toudjine S, Trache D, *et al.* Analytical methods for the assessment of curing kinetics of polyurethane binders for high-energy composites[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2022, 52: 1112-1121.
- [5] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体弹性体手册[M]. 北京: 化工出版社. 2012: 75-81.
- [6] Li J, Jiang S, Ding L, *et al.* Reaction kinetics and properties of MDI base poly (urethane- isocyanurate) network polymers[J]. Designed Monomers and Polymers, 2021, 24: 265-273.
- [7] Baker J, Holdsworth J B. The mechanism of aromatic side-chain reactions with special reference to the polar effects of substituents. Part XIII. Kinetic examination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohol[J]. Journal of the Chemical Society, 1947: 713-726.
- [8] Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 [J]. WIREs Computational Molecular Science, 2018, 8: e1327.
- [9] Zhao Y, Truhlar, D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals[J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2007, 120: 215-241.
- [10] Neese F, Wennmoths F, Hansen A, *et al.* Efficient, approximate and parallel Hartree - Fock and hybrid DFT calculations. A 'chain-of-spheres' algorithm for the Hartree - Fock exchange

- [J]. *Chemical Physics*, 2009, 356: 98-109.
- [11] Sardon H, Pascual A, Mecerreyes D, *et al.* Synthesis of polyurethanes using organocatalysis: a perspective[J]. *Macromolecules*, 2015, 48:3153-3165.
- [12] Eyring H. The activated complex in chemical reactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1935, 3: 107-115.
- [13] Lu T, Chen Q. Shermo: a general code for calculating molecular thermodynamic properties[J]. *Computational & Theoretical Chemistry*, 2021, 1200: 113249.
- [14] 周鑫, 易玉华, 陈智兴. 扩链剂对MDI型聚氨酯结构与性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(6): 15-21.
- Zhou X, Yi Y H, Chen Z X. The effect of chain extenders on the structure and properties of MDI type polyurethane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(6): 15-21.

Reactive Activity of 1,5-Naphthalene Diisocyanate and Its Prepolymer Preparation

Muyang Liu¹, Hao Zhang¹, Dianheng Lu¹, Hua Zhang², Jianjun Bao¹

(1. *Polymer Research Institute of Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China*; 2. *Zibo Huatian Rubber & Plastic Technology Co., Ltd., Zibo 255000, China*)

ABSTRACT: Polyurethane prepolymers based on 1,5-naphthalene diisocyanate (NDI) have limited storage stability. To investigate the reasons for this, kinetic experiments and quantum chemical calculations were used to study the reactivity of NDI. The results show that the reactivity of NDI is not higher than that of commonly used aromatic isocyanates such as 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 2,4-toluene diisocyanate (TDI), and even lower than that of aliphatic 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Combining experimental data and literature analysis, it is found that higher reaction temperature (120~130°C) in the synthesis of NDI-based prepolymers can lead to the branching side reaction of isocyanates with urethane group, resulting in gelation during the storage or casting of prepolymers. Stable and storage-resistant NDI-based polyurethane prepolymers can be obtained by adding the inhibitor phosphoric acid during the synthesis process, and the molecular weight and viscosity of the prepolymer as well as the mechanical properties of the polyurethane elastomer obtained after curing decrease with the increase of phosphoric acid content.

Keywords: 1,5-naphthalene diisocyanate; reaction kinetics; quantum chemical calculations; prepolymers