

Study on Liquefaction Modification and Reactivity of Diphenylmethane Diisocyanate (MDI) by Optical Microrodulus

Tai Wang¹, Zhen Li^{1,2*}, Jin Liu^{1,2}

¹Anhui Province Key Laboratory of Advanced Building Materials, Anhui Jianzhu University, Hefei Anhui

²School of Materials Science and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei Anhui

Email: ¹18355165164@163.com, ¹lizhen@ahjzu.edu.cn

Received: Mar. 1st, 2018; accepted: Mar. 14th, 2018; published: Mar. 23rd, 2018

Abstract

The reactivity of modified diphenyl methane diisocyanate (MDI) and its reactivity were studied by optical microrheology. The low viscosity liquefied MDI was prepared by the reaction of monohydroxy small molecule alcohol, polypropylene polyol (PPG) with MDI. The effects of the molar ratio of MDI/PPG/mono hydroxyl alcohol and the change of molecular weight of PPG on the apparent properties, stability and reaction activity of MDI modified by liquefaction were studied. The results showed that liquefaction modification with the NCO content of 18% to 21%, viscosity in the range of 310 to 360 mPa·s obtained under condition of the molar ratio of MDI/monohydroxy small molecule alcohol is in the range of 8.0~10.0 and the molar ratio of MDI/macroalcohol in the range of 18.0~21.0. PPG molecular preparation of liquefied MDI viscosity has few effects. The results also showed that liquefied modified MDI could react well and form better crosslinked network polymer.

Keywords

Diphenyl Methane Diisocyanate, Liquefaction Modification, Polyurethane, Optical Microrodulus, Reactivity

光学微流变法研究液化改性二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与反应性

王 台¹, 李 真^{1,2*}, 刘 瑾^{1,2}

¹安徽建筑大学材料与化学工程学院, 安徽 合肥

²安徽建筑大学安徽省先进建筑材料重点实验室, 安徽 合肥

*通讯作者。

摘要

利用光学微流变研究液化改性二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与反应性。通过单羟基小分子醇、聚丙二醇(PPG)与4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应制备出了低黏度液化改性MDI, 并对其反应性进行了研究。研究了MDI、PPG和单羟基小分子醇之间的摩尔比及PPG分子量变化对液化改性MDI的表观特性、稳定性及其反应活性的影响, 结果表明, MDI/单羟基小分子醇摩尔配比在8.0~10.0和MDI/大分子多元醇摩尔配比在18.0~21.0范围内, 得到黏度为310~360 mPa·s、NCO质量分数为18%~21%、稳定的液化MDI, PPG分子量的变化对液化改性MDI黏度影响较小, 液化改性MDI反应活性高、可以形成较好的交联网络聚合物。

关键词

二苯基甲烷二异氰酸酯, 液化改性, 聚氨酯, 光学微流变法, 反应性

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)由于其反应活性高、含刚性基团, 是制备聚氨酯的重要硬段原料, 然而室温下呈固态对其常温下浇注等直接工程应用带来许多不便。在不改变 MDI 的主体结构和性能下, 将其从室温固态转变成液态的研究具有重要意义[1] [2] [3]。

本研究采用单羟基小分子醇、聚丙二醇(PPG)和 MDI 制备出低黏度液化改性 MDI。研究 MDI、PPG 和单羟基小分子醇(M-OH)的摩尔比, PPG 分子量的变化对液化改性 MDI 的黏度、NCO 含量及稳定性的影响; 并通过光学微流变仪跟踪 MSD 随时间变化, 对制备的液化改性 MDI 反应性与碳化二亚胺改性 MDI 进行比较研究。制备得到的液化改性 MDI 可以用于室温固化浇注型聚氨酯弹性体, 为液化改性 MDI 的应用提供有益的技术支持。

2. 实验部分

2.1. 主要原料

MDI、碳化二亚胺改性 MDI (MDI-100L, NCO 含量 28%~30%), 工业级, 万华化学集团股份有限公司, 使用前精制; 聚丙二醇(PPG, $M_n = 2000$ 、3000、4000), 工业级, 江苏省海安石油化工厂, 使用前真空脱水及小分子醇; 单羟基小分子醇(M-OH), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 使用前经 4A 分子筛处理 48 h; 催化剂 A, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 稳定剂 B, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 二月桂酸二丁基锡(T-12), 分析纯, 阿拉丁试剂; 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA), 工业级, 天津阿尔塔科技有限公司。

2.2. 主要设备及仪器

旋转黏度计(NDJ-8S), 上海平轩科学仪器有限公司, 样品在指定温度下测量黏度; 光学微流变仪, 法国 Formulacion 公司, 样品在指定温度下测均方根位移(MSD)随时间变化曲线; 电位滴定仪(916 Ti-Touch), 瑞士 Mettler Toledo 公司, 样品用丙酮-二正丁胺滴定法测定 NCO 含量[4]。

2.3. 液化改性 MDI 样品的制备

在四口反应器中加入 MDI, 升温至 50°C 熔化均匀, 加入计量的单羟基小分子醇和催化剂 A, 搅拌均匀, 升温至 80°C, 反应 30 min, 降温至 70°C, 加入计量的 PPG, 反应 3 h, 加入稳定剂 B, 反应 1 h, 得到反应样品, 通 N₂ 进行保护。

合成路线见图 1。

2.4. 液化改性 MDI 的固化反应研究

分别以市售碳化二亚胺改性 MDI 和所制备的液化改性 MDI 为 A 组分; MOCA、PPG2000、催化剂 T-12 (质量分数为 0.3%) 为 B 组分, A、B 组分按 NCO/OH 摩尔比为 1.07 混配, 迅速放入 20 ml 测试瓶中, 置入光学微流变仪, 在 25°C 下, 检测 MSD 随着时间变化曲线, 跟踪固化反应过程, 对比它们之间的反应性。由此推导出宏观黏度因子(MVI)、弹性因子(EI)随着时间变化曲线, 给出固化反应凝胶时间点。

3. 结果与讨论

3.1. MDI/PPG/单羟基小分子醇摩尔比对液化改性 MDI 黏度的影响

MDI、PPG 和单羟基小分子醇的摩尔比对液化改性 MDI 的黏度、NCO 含量及稳定性的影响, 结果见表 1。

样品 1~6 是在 MDI、M-OH 比例不变的前提下, 通过改变 PPG 的比例所制得。当 MDI/PPG/M-OH 摩尔比为 19.12/0.72/2.00, 产物室温下呈固体, 在 19.12/0.96/2.00~19.12/1.14/2.00 范围内, 黏度为 310~360 mPa·s, 且相对稳定, 当大于 19.12/1.28/2.00 摩尔比时, 样品黏度增大, 放置 1 d 后黏度继续增大。7~11 是在 PPG、M-OH 比例不变的前提下, 改变 MDI 的比例所得样品, 结果显示 MDI 在一定比例范围内其黏度维持在 310~360 mPa·s, 比例过高或过低液化改性 MDI 样品不稳定。样品 12~16 是在固定 MDI、PPG 用量比的条件下, M-OH 量变化对液化 MDI 的流变性影响。结果显示, 随着 M-OH 用量增加, 液化 MDI 的黏度降低且稳定。

这是由于当 NCO/OH 摩尔比大时, 体系中未反应的 MDI 过高, 冷却到室温 MDI 重新结晶而凝聚[5], 液化产物不稳定。NCO/OH 摩尔比值处在一定范围内时, 且 PPG 的比例适度提高时, 以 NCO 封端的大

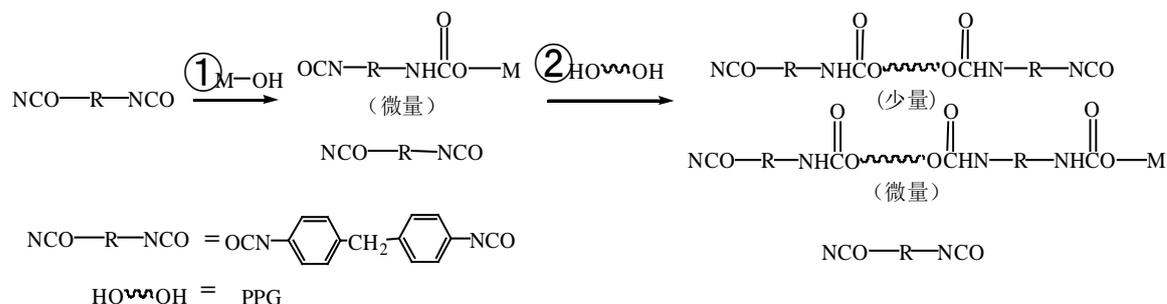


Figure 1. Synthesis routine of liquefied modified MDI
图 1. 液化改性 MDI 的合成路线

Table 1. Effect of different molar ratios of MDI/PPG/M-OH on the viscosity and NCO content of samples
表 1. MDI/PPG/M-OH 不同摩尔比对样品黏度和 NCO 含量的影响

样品	MDI/PPG/M-OH	PPG 的 M_n	R 值	黏度(25°C) mPa·s	实测 NCO 含 量/%	稳定性
1	19.12/0.72/2.00	2000	11.12	-	-	室温下固态
2	19.12/0.96/2.00	2000	9.76	343	20.70	稳定
3	19.12/1.00/2.00	2000	9.56	310	19.05	稳定
4	19.12/1.08/2.00	2000	9.19	318	18.85	稳定
5	19.12/1.14/2.00	2000	8.93	356	18.68	稳定
6	19.12/1.28/2.00	2000	8.38	410	15.29	1 d 后黏度增大
7	24.52/1.00/2.00	2000	12.26	583	20.99	1 d 后黏度增大
8	23.08/1.00/2.00	2000	11.54	546	18.13	1 d 后黏度增大
9	21.06/1.00/2.00	2000	10.53	356	18.35	稳定
10	17.92/1.00/2.00	2000	8.96	310	16.82	稳定
11	16.35/1.00/2.00	2000	8.18	565	15.38	1 d 后黏度增大
12	19.12/1.00/1.04	2000	12.58	-	-	室温下固态
13	19.12/1.00/1.32	2000	11.52	1687	24.03	1 d 后黏度增大
14	19.12/1.00/1.60	2000	10.62	456	19.99	1 d 后黏度增大
15	19.12/1.00/2.56	2000	8.38	302	17.43	稳定
16	19.12/1.00/3.42	2000	7.06	232	16.31	稳定

分子产物的提高,降低了体系中 MDI 分子的有序性排列,不易重新结晶,体系处于一种液化平衡态,而此时剩余的 MDI,起到一种溶剂稀释作用使其黏度降低[6];当 PPG 的用量继续提高,体系中 NCO 封端的大分子产物增加,剩余的游离 MDI 分子浓度降低,体系中平均分子量增大,分子链段不对称系数增加,黏度增大[7]。体系中 M-OH 的量增加,制备的产品平均相对分子量降低,黏度降低[8]。由于 M-OH 与 NCO 反应起到封端作用,所以 M-OH 用量在保证一定黏度和稳定性的条件下,越少越好。

结果表明,MDI/M-OH 摩尔配比在 8.0~10.0 和 MDI/M-OH 摩尔配比在 18.0~21.0 范围内,得到黏度为 310~360 mPa·s、NCO 质量分数为 18%~21%、稳定的液化 MDI。

3.2. PPG 分子量对液化改性 MDI 黏度的影响

在 MDI/M-OH 摩尔配比在 8.0~10.0 和 MDI/PPG 摩尔配比在 18.0~21.0 范围内,改变 PPG 分子量对液化改性 MDI 的黏度及稳定性的影响,结果见表 2。

结果显示 PPG 分子量增加其样品黏度有增大趋势,但变化不明显。由于以 NCO 封端的 PPG 产物平均分子量增加而使液化改性 MDI 黏度增大,但是由于 NCO 的量远远大于 OH,以 NCO 封端的 PPG 产物占比相对较小,对液化改性 MDI 黏度影响有限。

3.3. 液化改性 MDI 的稳定性

样品分别用旋转黏度计、电位滴定仪和光学微流变仪对黏度、NCO 含量和宏观黏度因子(MVI)进行了为期 15 d 跟踪测试,为了更好的表征储存稳定性,分别选取了 25°C、45°C 和 65°C 进行加热加速进行试验,结果见图 2,图 3。

Table 2. PPG molecular weight of the sample viscosity and NCO content
表 2. PPG 分子量对样品黏度和 NCO 含量的影响

样品	PPG 的 M_n	R 值	黏度(25°C) mPa·s	稳定性
1	2000	9.19	321	稳定
2	3000	9.19	328	稳定
3	4000	9.19	332	稳定

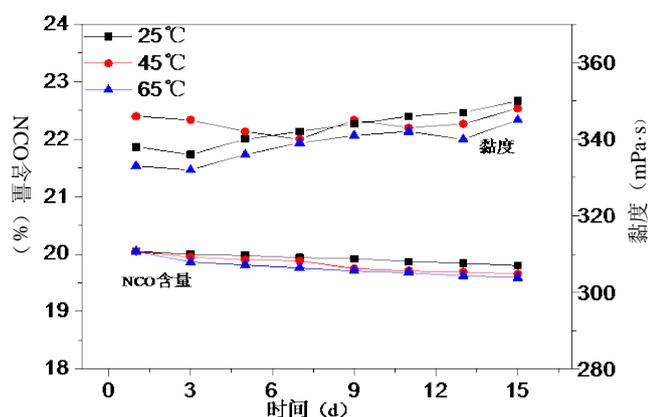


Figure 2. Liquefied modified MDI viscosity and NCO content changes over time

图 2. 液化改性 MDI 的黏度和 NCO 含量随时间变化图

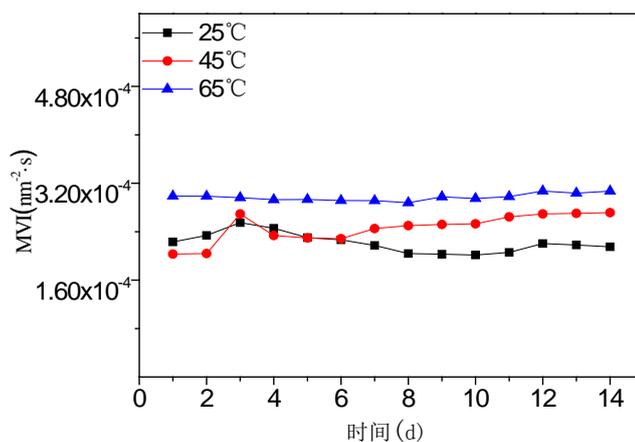


Figure 3. The MVI of liquefied modified MDI changes with time

图 3. 液化改性 MDI 的 MVI 随时间变化

由图 2~图 3 可知, 制备的液化改性 MDI 在储存中, 黏度、NCO 含量和 MVI 在不同温度下随时间变化幅度都较小, 表明液化改性 MDI 具有良好的稳定性。MVI 随时间变化结果也说明液化改性 MDI 的微观分子链段之间的相互作用和链段运动相对稳定。

3.4. 液化改性 MDI 制备聚氨酯弹性体的反应性

液化改性 MDI、碳化二亚胺改性 MDI 制备聚氨酯固化反应过程颗粒 MSD 随时间变化曲线见图 4。由 MSD 曲线推导出表示体系黏性大小的 MVI 和表示体系弹性大小的 EI 随时间变化曲线见图 5, 图 6。

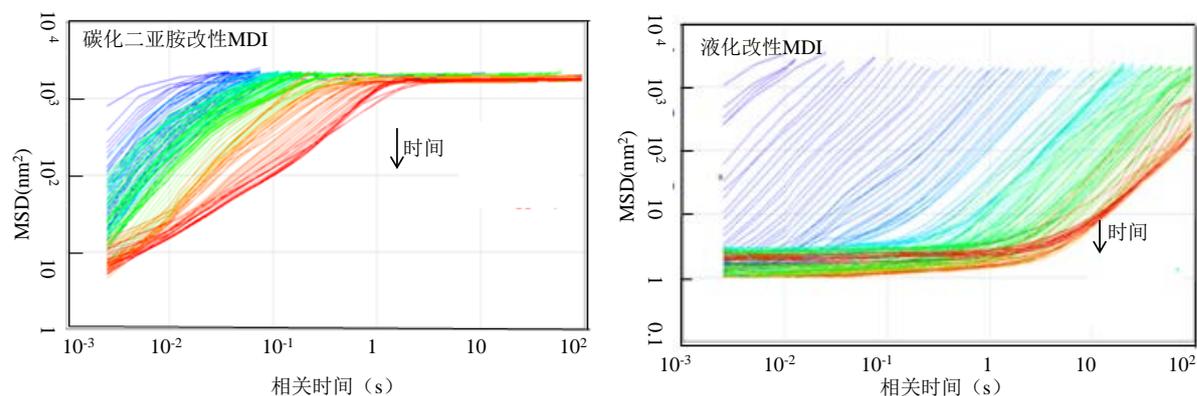


Figure 4. Curve of MSD with time curve in curing reaction process

图 4. 固化反应过程颗粒 MSD 随时间变化曲线

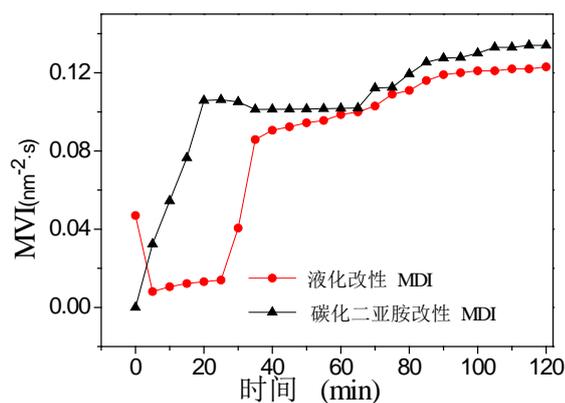


Figure 5. Macroscopic viscosity factor (MVI) changes over time

图 5. 宏观黏度因子(MVI)随着时间变化

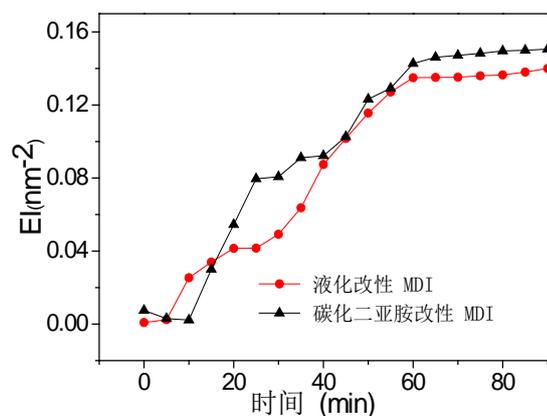


Figure 6. Elastic factor (EI) changes over time

图 6. 弹性因子(EI)随着时间变化

从图 4 可知, 初始时刻, 液化改性 MDI 和碳化二亚胺改性 MDI 制备聚氨酯弹性体时 MSD 随去相关时间都呈线性增长(蓝色), 说明体系中以液态为主, 但是从图 5 可知液化改性 MDI 反应比碳化二亚胺改性 MDI 其 MVI 增长较为平缓, 说明前期反应聚合很慢, 从图 6 可知 EI 差别较小; 随着时间进行, MSD

曲线斜率逐渐降低(绿色), 体系中内部凝胶形成, 呈现粘弹性特征, 此时 MVI 和 EI 变化明显提高, 液化改性 MDI 反应和碳化二亚胺改性 MDI 都能很快达到粘性到弹性的转变; 当固化反应足够长, MSD 曲线逐渐下降至一个平台区(红色), 呈现弹性特征, 体系形成稳定的交联网状结构, 这说明颗粒被限制在一个由周围颗粒所围成的“笼”内运动, 此时 MVI 和 EI 也趋于稳定[9], MVI 和 EI 几乎可以达到等同。以上结果表明, 液化改性 MDI 在固化反应过程中, 经过一定的诱导期后, 反应活性高、可以形成较好的交联网状聚合物。

3.5. 液化改性 MDI 制备聚氨酯弹性体的凝胶时间

通常颗粒 MSD 与粘弹性参数(G'' , G')成正比, 从中获取一条曲线代表液体特征(factor_1)和一条曲线代表样品凝胶状的固态特征(factor_2), 由此计算出反应的凝胶点[10]。据此从图 4 中获取液化改性 MDI 和碳化二亚胺改性 MDI 制备弹性体固化过程中的两条 factor_1 和 factor_2 , 结果见图 7。

从图 7 可知, 液化改性 MDI 和碳化二亚胺改性 MDI 制备弹性体固化过程中出现凝胶点时间分别为 31.0 min 和 20.5 min。这说明液化改性 MDI 制备弹性体时, 体系转变成一种弹性的半固体状态的稠厚物质, 失去流动性的时间迟缓, 这有利于原料的共混和浇注成型。

4. 结论

- 1) 单羟基小分子醇(M-OH)、聚丙二醇(PPG)与 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应制备出了低黏

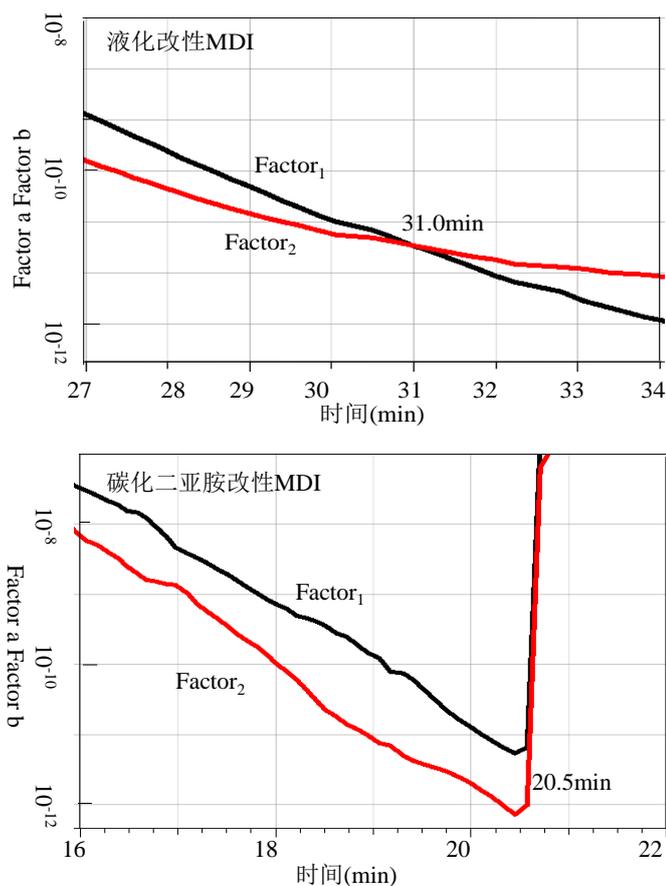


Figure 7. Gel time points in the curing reaction process.

图 7. 固化反应过程中的凝胶时间点

度液化改性 MDI; MDI/M-OH 摩尔配比在 8.0~10.0 和 MDI/大分子多元醇摩尔配比在 18.0~21.0 范围内, 得到 NCO 含量为 18%~21%, 黏度为 310~360 mPa·s 的液化改性 MDI, 且稳定。PPG 分子量的变化对液化改性 MDI 黏度影响较小。

2) 光学微流变仪跟踪固化反应过程其颗粒均方根位移(MSD)、弹性因子(EI)和宏观黏度因子(MVI)随时间变化曲线, 得到液化改性 MDI 在固化反应过程中反应活性高、可以形成较好的交联网络聚合物, 且存在一定的诱导期, 这保证前期原料留有充分的时间共混和浇注成型。

致 谢

安徽省科技攻关项目(1604a0802113)。

参考文献

- [1] 孙少文, 孙辉, 李翀. 环保型碳化二亚胺改性 MDI 的生产工艺[J]. 聚氨酯工业, 2015(5): 30-33.
- [2] 董火成, 孙嘉鹏, 朱小树, 等. 用于 PURIM 体系的氢化 MDI 改性研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(1): 61-64.
- [3] Saralegi A. and Etxeberria, A. (2013) Effect of H₁₂MDI Isomer Composition on Mechanical and Physico-Chemical Properties of Polyurethanes Based on Amorphous and Semicrystalline Soft Segments. *Polymer Bulletin*, **70**, 2193-2210. <https://doi.org/10.1007/s00289-013-0930-3>
- [4] 刘振民, 亢茂青, 王军威, 等. 异氰酸根含量和环氧值的同时测定方法研究[J]. 聚氨酯工业, 2013, 28(1): 44-46.
- [5] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [6] 姜莹, 周雅婷. 明胶分子量与黏度的关系[J]. 明胶科学与技术, 2010, 30(3): 132-135.
- [7] Monico, C., Belcastro, G., Vanzi, F., et al. (2014) Kombinera enda molekyl manipulation och Imaging för studier av protein-DNA-interaktioner. *Jove*, **90**, 3791-3796.
- [8] 叶桂香, 张平, 邢乾斌. 影响 MDI 型聚氨酯预聚体合成和性质的因素[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(2):43-45.
- [9] 康万利, 于洪, 杨红斌, 等. 基于微流变法的铬冻胶体系动态成胶过程测定[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(4): 100-106.
- [10] Larsen, T.H. and Furst, E.M. (2008) Microrheology of the Liquid-Solid Transition during Gelation. *Physical Review Letters*, **100**, 146001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.146001>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8801, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ssc@hanspub.org