

聚氨酯预聚过程中动力学参数的研究

屠天民 蔡再生 孙 锐

(中国纺织大学)

【摘要】 对聚氨酯预聚反应动力学参数研究, 为有效地控制预聚反应过程及预测反应提供依据; 用 DSC 研究聚氨酯预聚反应, 可方便而准确地求得反应热、反应速率常数、反应活化能。

一、前 言

预聚反应是制备聚氨酯的关键步骤, 对其动力学研究意义深远。Lovering 和 Anzuino 等人对低分子量的醇和异氰酸酯稀液中的反应进行过研究^{[1][2]}; M. K. Kamel 对浇注型 (RIM) 所遇到的速率及反应热作过探讨^[3]; S. D. Lipshite 和 C. W. Mscosko 等人对聚 ϵ -己内酯三醇和 HDL 在 DBTDL 催化作用下的反应进行了动力学方面的探讨^{[4][5]}; K. G. Ferrillo 等人对端羟基醚和 TDI 反应作过研研^[6]。本文通过 DSC 对 PE400, PE4000 和 TDI 反应的动力学参数作系统的研究, 对有效地控制预聚反应过程及预测反应进程提供了基础。

二、实 验

1. 仪器: Du Pont 9900 热分析仪; AEU -210 日本岛津电子分析天平; DZ-1 电位滴定仪; 数据分析用 GRAFTOOL 软件在 286 计算机上进行。

2. 原料: 甲苯二异氰酸酯 (TDI), 聚乙二醇, PE400, PE4000。

3. 测试方法:

(1) 滴定法测定预聚反应过程的 NCO%。

(2) DSC 测定: 定量配制反应物, 氮气 40ml/min, 程序升温 (5°C/min) 或恒温, 计算机自动采样记录。

三、结果与讨论

1. DSC 分析基础

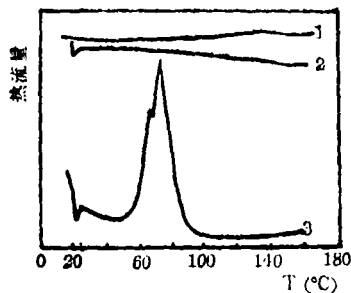


图 1 PE400, TDI 及 PE400 + TDI 的 DSC 图
1-PE400, 2-TDI,
3-PE400 + TDI。

和 TDI 混合物在上述范围内有明显的热效应, 峰温在 79.5°C, 这说明 PE400 和 TDI 混合物在该温度范围内发生了化学反应, 且可用 DSC 检测该放热反应过程。

2. 反应热

图 2 为不同比例的 PE400 + TDI 反应的等温 DSC 曲线。曲线下的面积与化学反应的热效应成正比。对不同比例的 PE400 + TDI 等温 DSC 热效应检测, 可得到其反应热焓 (以 PE400 的 mol 数计算)

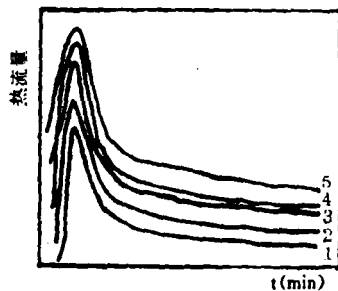


图 2 等温 DSC 曲线 (60°C)
NCO/OH (mol/mol),
1-0.818/0.182, 2-0.750/0.250,
3-0.670/0.330, 4-0.500/0.500,
5-0.330/0.670。

图 1 为 PE400, TDI 及其混合物的升温 DSC 曲线。从图上可见, 单独的 PE400 或 TDI, 在 20~160°C 范围内无明显的热效应, 说明无反应; 而 PE400

其反应热焓 (以 PE400 的 mol 数计算)

见图3。当PE400 ≤ 0.33 (mol 分数) 时, -ΔH 基本上是常数; 当PE400 > 0.33 时, 随PE400 数量的增加, -ΔH 急剧下降。这说明当PE400 ≤ 0.33 时, 反应以(1)式进行。

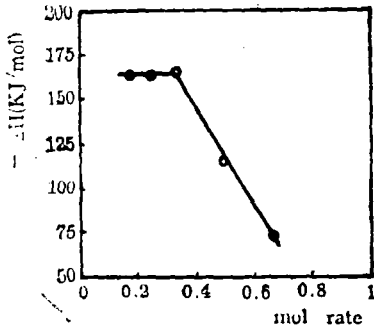
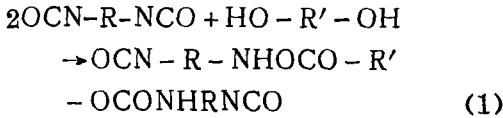


图3 反应热焓图

当PE400 > 0.33 时, 也主要以(1)式进行反应。虽然反应产物也可能进一步与PE400反应, 但是进一步反应的条件很苛刻, 这一步反应程度极小, 因此可得到以2mol TDI与1mol PE400 比例反应的热焓为 -ΔH = 164.6 KJ/mol (PE400) 或 -ΔH = 82.4 KJ/mol (TDI)。PE4000 + 2TDI 的反应热焓见表1。

表1 反应的热焓

反 应	热焓(kJ/mol TDI)
PE400 + 2(TDI)	32.4
PE4000 + 2(TDI)	147.1

3. 反应级数和反应速率常数

预聚反应过程中, NCO 浓度随时间 t 增加而下降, 其关系曲线见图4, 图5。由图可知, 当 $t < 75$ min (反应温度为 25℃) 时, NCO % 随 t 增加显著下降, 当 $t > 75$ min 后, NCO % 的变化趋于缓慢, 可能已处于接近平衡

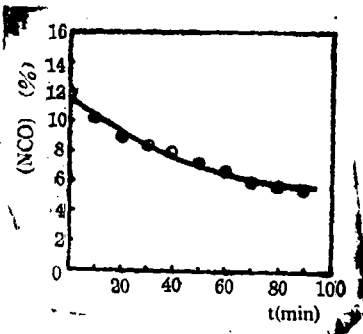


图4 PE400 + 2TDI 预聚过程中 NCO% 和 t 的关系

当PE400 > 0.33 时, 也主要以(1)式进行反应。虽然反应产物也可能进一步与PE400反应, 但是进一步反应的条件很苛刻, 这一步

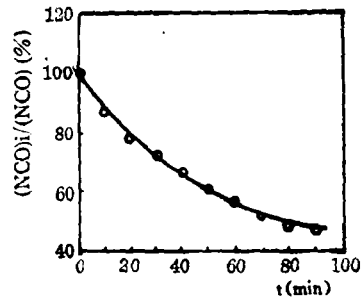


图5 PE400 + 2TDI 预聚过程中未反应的 NCO 和 t 的关系

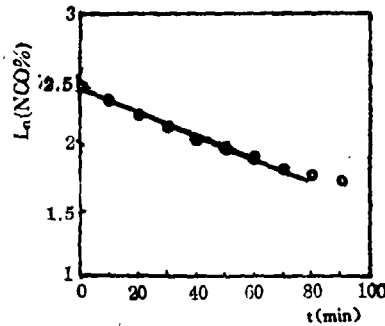


图6 $\ln[\text{NCO}\%] \sim t$ 的关系 当 $t < 75$ min 时, $\ln[\text{NCO}\%]$ 和 t 呈直线关系, 其回归方程为:

$$Y = 2.425 - 0.009x \quad (2)$$

其相关系数为 -0.9945。因此在 $t < 75$ 时 $\ln[\text{NCO}\%] \sim t$ 满足方程:

$$-\ln C = k_1 t + B^{(7)} \quad (3)$$

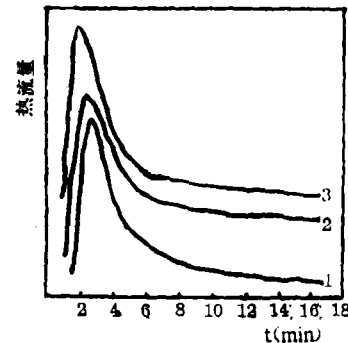


图7 等温 DSC 曲线 1-50℃, 2-60℃, 3-70℃。

这一结果表明 PE400 + 2TDI 是一级反应; 且在 25℃ 时, 反应速率常数 $k = 1.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 。

图7为 PE400 + 2TDI 的等温 DSC 曲线。根据热分

析原理, 反应表观转化率 $Y_t = \frac{Q_t}{Q} = \frac{S_t}{S}$ 。以 $\ln(1 - Y_t)$ 和 t 作图(图8)。由图8可见, \ln

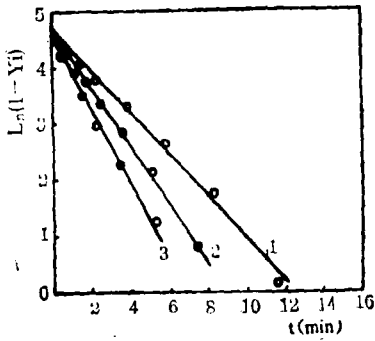


图 8 $\ln(1 - Y_i) \sim t$ 的关系
1-50℃; 2-60℃; 3-70℃。

$(1 - Y_i) \sim t$ 呈直线关系, 通过计算机回归分析, 得相关系数和回归方程见表 2。

因为 $\ln(1 - Y_i) \sim t$ 呈直线, 则有:
 $\ln(1 - Y_i) = -kt + B$ (4)

表 2 相关系数和直线方程

T (°C)	相关系数	直线方程
50	-0.9977	$y = 4.678 - 0.3753x$
60	-0.9992	$y = 4.745 - 0.5279x$
70	-0.9986	$y = 4.603 - 0.6741x$

这样, 通过热分析结果也证明了 PE400 + 2TDI 的预聚反应是一级反应。由此可得到各反应温度下的反应速率常数(见表 3)。

表 3 温度和速率常数的关系

T (°C)	50	60	70
$k \times 10^{-3} (s^{-1})$	6.25	8.80	11.24

用同样方法, 可证明 PE4000 和 TDI(1:2, mol/mol) 反应也是一级反应, 并可得到不同温度下的速率常数(见表 4)。

表 4 PE4000 和 TDI(1:2) 反应的速率常数

T (°C)	直线方程	相关系数	速率常数 $\times 10^{-3} (s^{-1})$
60	$y = 4.620 - 0.3906x$	-0.9997	6.51
70	$y = 4.754 - 0.7803x$	-0.9987	13.00
80	$y = 4.775 - 0.9294x$	-0.9994	15.49

4. 反应活化能

根据 Arrhenius 定理,

$$\ln k = -(E/RT) + B \quad (5)$$

则可由表 3, 表 4 中 k 和 T 的对应关系, 作 $\ln k \sim 1/T$ 曲线(见图 9)。其中直线 I 的方程为:

$$Y = 3.950 - 2682x \quad (6)$$

相关系数为 -0.9943

根据(5)式可知该直线斜率等于 $-E_a/R$, 所以 PE400 + 2TDI 的反应活化能 $E_a = 51.84$ KJ/mol。同理 PE4000 + 2TDI $E_a = 97.54$ KJ/mol。

5. 动力学研究的意义

(1) 以直线 I(图 9), 即 PE400 + 2TDI 反应为例, 在较高温区, 温度 T 由 395K 升高到 372K, $\Delta T_1 = 37$ K, k 值由 17.42×10^{-3} 变为 39.95×10^{-3} , 增加了 1.3 倍; 而在较低温区, 温度 T 由 268K 变为 302K, $\Delta T_2 = 16$ K, k 值由 2.5×10^{-3} 变为 5.74×10^{-3} , 也增加了 1.3 倍。但 ΔT_1 比 ΔT_2 大一倍多, 这说明对于给定的反应而言, 低温范围内反应速度随温度的变化更敏感。

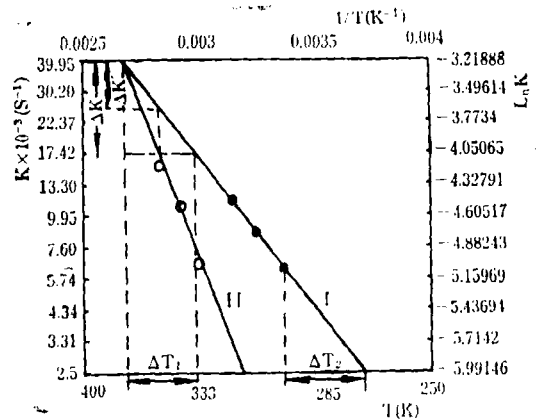


图 9 $\ln k \sim 1/T$ 关系
I-PE400 + 2TDI, II-PE4000 + 2TDI。

(2) PE400 + 2TDI 反应活化能为 51.84 KJ/mol; PE4000 + 2TDI 反应活化能为 97.54 KJ/mol。当温度由 353K 上升到 376K 时, PE400 + 2TDI 反应的 k 值从 26.39×10^{-3} 变为 39.95×10^{-3} , 增加 0.52 倍, 对 PE4000 + 2TDI 反应的 k 值从 17.42×10^{-3} 变为 39.95×10^{-3} , 增加 1.3 倍。这一结果与已知温度对不同活化能的化学反应影响是一致的, 对于两个活化能不同的反应, 升高温度更有利于活化能较大的反应。

(3) 动力学参数的研究可以有效地控制化学反应与预测反应的进程。以 PE400 + 2TDI 反应为例说明。如前面讨论所述, 在 $t < 75$ min 时, 属一级反应, 且预聚反应的 -NCO 极限转化率为 50%。而该反应的活化能(严格而言指表观活化能) $E_a = 51.34 \text{KJ/mol}$, 温度 50 °C 时, $k' = 6.25 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, 那么可以通过下面计算分析预测在 35 °C 时, 欲使 TDI 转化率达 40% 所需的时间。

在化学反应 (1) 中 TDI 上 2 位和 4 位的 NCO 反应能力相差很大, 在预聚反应中基本上只有一端 NCO 发生反应, 所以应对 Arrhenius 公式:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

进行修正: $k' = (1 - q)A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (8)$

其中 q 为极限转化率。

由于一级反应, 满足 $\ln \frac{1}{1 - Y_i} = kt^{(17)} \quad (9)$

其中: Y_i 为转化率, 令 P_i 为设定反应的转化率, 因为 TDI 的两个 NCO 只有一个参加反应, 故 $Y_i = 2P_i$ 即:

$$\ln \frac{1}{1 - 2P_i} = k't \quad (10)$$

由式 (7), (8), (10) 可得

$$t = \frac{e^{E_a/RT} \cdot (1/T - 1/T_1)}{(1 - q)k} \ln \frac{1}{1 - 2P_i} \quad (11)$$

用式 (11) 计算可得到一系列不同转化率所需反应时间的预测值。计算举例: ($T = 35^\circ\text{C}$, $P_i = 40\%$)

$$t = \frac{\exp \left[\frac{51340}{8.314} \cdot \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{323} \right) \right]}{0.5 \times 6.25 \times 10^{-3}} \times \ln \left(\frac{1}{1 - 2 \times 0.4} \right) = 21.78 (\text{min})$$

以同样方法, 将计算值和滴定法实测的数据列于表 5。

由表 5 可见, 实测值和计算值比较相符, 可以此预测反应程度。表 6 列出了在 35 °C, 45 °C 时, 达到不同转化率所需的时间。

表 5 和表 6 中的温度, 时间和转化率的关系

表 5 计算时间值和实测时间值*的比较(25 °C)

转化率 P_i (%)	45	40	35	20
实测时间值 t (min)	60.0	45.5	25.0	14.5
计算时间值 t (min)	61.1	42.7	24.3	13.6

* 以滴定分析结果作图得到

表 6 转化率、反应温度和反应时间的关系

转化率 P_i (%)	温度 (°C)	时间 (min)
45	35	31.16
	45	16.59
40	35	21.78
	45	11.59
30	35	12.40
	45	6.60

系对制备聚氨酯有一定的实际指导意义, 它在一定程度上可以有效地预测反应的进行。但是, 必须说明的是根据实验数据利用经验的 Arrhenius 公式求得的活化能只是表观活化能。因此计算出的反应程度及对反应进程的预测是一种近似的方法。另外, 一个化学反应, 尤其是有机合成反应往往是可逆的, 且含副反应, 所以会受到诸如反应平衡等因素的制约。

四、结 论

1. DSC 分析 PE400、PE4000 和 TDI 间的预聚反应动力学参数是十分灵敏而有效的, 准确性较好。

2. 经分析处理得 PE400、PE4000 + 2TDI 反应的热焓分别为 82.4 和 147.1 KJ/mol (TDI)。在 50 °C, 60 °C, 70 °C 时, PE400 + 2TDI 反应的速率常数分别为 $6.25 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $8.80 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 和 $11.24 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 。在 60 °C, 70 °C, 80 °C 时, PE4000 + 2TDI 反应的速率常数分别为 $6.51 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $13.00 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 和 $15.49 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 。PE400、PE4000 + 2TDI 反应的表现活化能分别为 51.34 KJ/mol, 97.54 KJ/mol。

3. 反应动力学常数的研究, 在制备聚氨

酯时有较深远的实际意义。因为PE4000与TDI的反应活化能比PE400高,所以升高温度对PE4000+2TDI反应影响更大。另外,反应活化能、速率常数、温度和时间之间的关系提供了控制反应程度及预测反应进程的依据。

参 考 资 料

- [1] «J. Chem.», 40, 26~31 (1962).
[2] «J. Polym. Sci. Polym. Chem.», Ed. 13,

1657 (1975).

- [3] «Polym. Eng. Sci.», 14, 231 (1974).
[4] «J. Appl. Polym. Sci.», 21, 2029 (1977).
[5] «Polym. Eng. Sci.», 18, 1012 (1979).
[6] «J. Appl. Polym. Sci.», 28, 2281~2289 (1983).
[7] 傅献彩, 陈瑞华编: «物理化学», p. 163~215, 人民教育出版社, 1980年。
[8] 赵学庄: «化学反应动力学原理», p. 1~44, 高等教育出版社, 1984年。