

# 1,5-萘二异氰酸酯合成现状

李 芳 丛津生 薛 伟 赵 博

(河北工业大学化工学院绿色化工研究所 天津 300130)

**摘 要** 讨论了非光气法合成 1,5-萘二异氰酸酯的研究现状及存在的问题,并介绍了由 1,5-萘二异氰酸酯合成的弹性体的优异性能及良好应用前景。

**关键词** 1,5-萘二异氰酸酯 弹性体 非光气法 1,5-萘二氨基甲酸酯 催化剂

## The Development of the Synthesis of 1,5-Naphthalene Diisocyanate

Li Fang, Cong Jinsheng, Xue Wei, Zhao Bo

(Institute of Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

**Abstract** This paper described the excellent properties of elastomers synthesized from 1,5-naphthalene diisocyanate and the prospects of its applications. The focus is laid on the discussion of the development of the non-phosgene methods by which 1,5-naphthalene diisocyanate was synthesized and the problems existed.

**Key words** 1,5-Naphthalene diisocyanate, Elastomer, Non-phosgene method, 1,5-Naphthalene dicarbamate, Catalyst

异氰酸酯是制备聚氨酯的基础原料。由多异氰酸酯合成的聚氨酯(PU)具有较高的强度、耐变形稳定性、高耐磨强度、高抗撕裂强度和高弹性等优异性能,广泛用于塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂等领域。当今产量最大且应用最多的异氰酸酯应属甲苯二异氰酸酯(简称 TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(简称 MDI),但由于它们的熔点偏低,因而在某些场合的应用受到限制。与 MDI(熔点 37°C)、TDI(熔点 21°C)相比,1,5-萘二异氰酸酯(NDI,熔点 127°C)具有较高的熔点,由它合成的 PU 具有硬度高、回弹性好、耐热性好、动态性能优异、耐磨性好等优点,可用于普通聚氨酯不能满足要求或过早损坏的工作场合,如高温和多油脂等环境<sup>[1,2]</sup>,因此多用来作为合成高级聚氨酯的原料。

由 NDI 制成的弹性体有三种类型,即浇注型 PU、模压型 PU 和泡沫型 PU。这三种 PU 与普通 PU 相比,都有其各自的优点,列举如下:

(1)浇注型 PU: 这种 PU 不仅具有聚酯型 PU 的弹性,而且具有聚氨酯型 PU 的刚性,它的最大特点是具有优异的动态特性和耐磨性。由动态力学分析表明,在动态载荷下,浇注型 PU 的阻尼小、回弹性高、内生热少,主要应用在高动态载荷和耐热场合,通常用来制作轮胎、密封件、皮带、磨矿盘等。如在纺织工业中,锭子的转速为 $(6\sim 8)\times 10^5\text{r/min}$ ,因而摩擦温度较高,

李 芳 女, 26 岁, 助教, 从事绿色化工的教学与研究。

国家自然科学基金(29976010)和河北省自然科学基金(298034)资助

2001-11-20 收稿, 2002-05-28 修回

使用普通的 PU 不能满足要求,而应用浇注型 PU 不仅解决了耐热问题,而且还延长了使用寿命。

(2)模压型 PU: 这种 PU 具有 NDI 的脉结构, 因此它最大的特点是抗撕裂强度高, 磨损小, 压缩永久变形值低和回弹性优异。它一般用于制作泵隔膜和工业储罐的夹具垫等<sup>[3]</sup>。

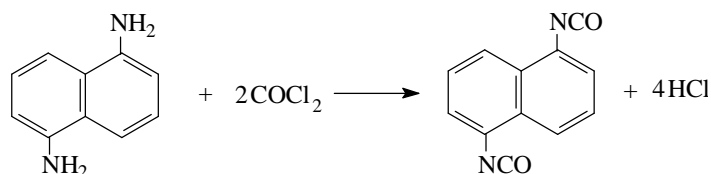
(3)泡沫型 PU: 市场上这种 PU 的主要竞争对象是以 MDI 合成的 PU, 后者虽然价格低廉, 但性能比不上前者, 因而 NDI-泡沫 PU 更具有竞争优势。MDI-泡沫 PU 在实际操作温度  $> -25^{\circ}\text{C}$  时的阻尼值高, 致使在负载时内生热高, 并且其性能受温度影响大。而 NDI-泡沫 PU 其储能模量在  $0\sim 140^{\circ}\text{C}$  仍保持不变。经动态力学分析, 在动态载荷下, NDI-泡沫 PU 的内生热低, 永久变形小, 而且能保持良好的刚性; 而 MDI-PU 在动态载荷下, 内生热高, 从而使它的机械性能受到影响。同时 NDI-泡沫 PU 还具有典型的聚酯型 PU 的耐油性。另外 NDI-泡沫 PU 和橡胶相比, 它弹性高, 耐动态疲劳, 密度小且质量轻, 由于其可压缩性大, 在相同负荷下的使用体积小, 因而节省空间, 并且耐紫外线照射。泡沫型 PU 主要适用于各种缓冲或减震场合, 主要用于制作弹簧和减震器。由于 NDI-泡沫 PU 的优良性能, 德国某一著名的汽车公司专门用 NDI 制造汽车的辅助弹簧, 而用其它材料制成的辅助弹簧不能通过严格的实验和公路测试<sup>[4]</sup>。

目前 NDI 的市场价格远远高于 TDI 和 MDI, 日本三井公司的报价为  $8\sim 10$  万美元/吨, 但由于用 MDI、TDI 合成的聚氨酯不能满足某些特殊性能的要求, 所以 NDI 仍具有很大的市场潜力, 如在欧洲<sup>[4]</sup>用 NDI 制成的弹性体不但一直是浇注型弹性体市场的主要产品, 也是弹性体系统中最早商业化的产品。1991 年 9 月在法国尼斯召开的世界聚氨酯大会上对 NDI 技术的发展给予了特别关注, 大会强调指出: 一般聚氨酯弹性体具有优良弹性, 但普遍存在的问题是熔点较低, 因此限制了它们的应用, 而 NDI 制品具有熔点高。且弹性优良、动态性能好、寿命长等优点<sup>[5]</sup>。因此 NDI 应用前景非常广阔, 目前我国 NDI 合成的研究尚处于萌芽阶段, 开发 NDI 的清洁合成工艺将对于我国聚氨酯工业的发展具有重要意义。

## 1 NDI 的生产现状和存在的问题

### 1.1 国内外生产现状

目前世界上 NDI 的生产仍采用光气法, 主要的生产厂家有德国的拜耳公司和日本的三井东压公司, 而国内有关 NDI 的生产尚未见有报道。该方法以如下反应为基础:

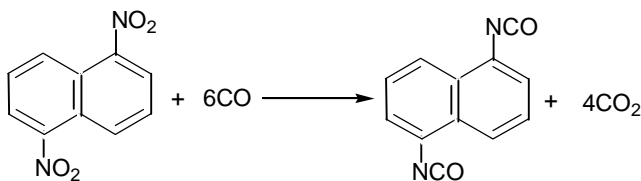


该法的缺点是在压力下使用剧毒的光气作原料, 污染严重, 产品中残余氯难以消除, 而且合成中副产大量的盐酸, 对设备要求高, 因此有被逐渐淘汰的趋势。目前各国的化学工作者都正在致力于 NDI 的非光气合成方法研究。

### 1.2 非光气法研究进展

目前异氰酸酯的非光气合成分为一步法、二步法和四步法:

1.2.1 一步法 日本的 Mitsubishi 公司<sup>[6]</sup>利用 1, 5-二硝基萘和 CO 在高温、高压下合成 NDI, 催化剂为 Rh、 $\text{I}_2$  和含 N 的杂环化合物, 或 Rh 的碘化物和芳香族的含 N 的杂环化合物。

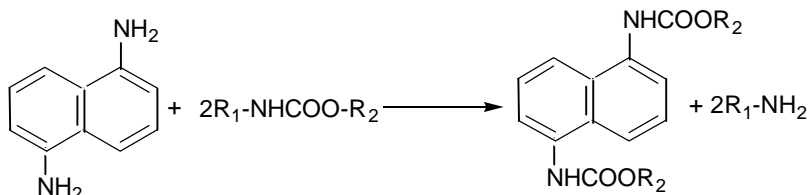


但该合成路线以贵金属为催化剂, 且在高温、高压下进行反应, 设备费用及操作费用较高, 故限制了该法的推广应用, 目前尚未见工业化报道。

1.2.2 两步法 先合成 1, 5-萘二氨基甲酸酯(NDC), 然后再将 1, 5-萘二氨基甲酸酯进行分解得到 NDI。报道该路线的相关文献比较少, 下面分别进行介绍。

1.2.2.1 1, 5-萘二氨基甲酸酯的合成 第一步的合成是该路线的关键, 这一步合成有以下几种方法:

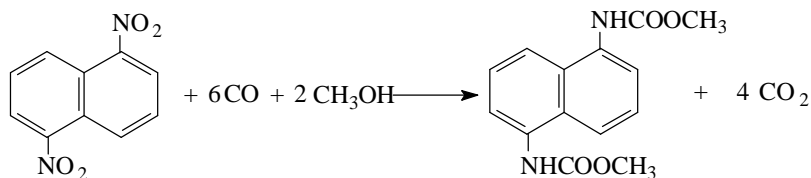
(1)氨基酯化法: 该方法以 1, 5-二氨基萘和氨基甲酸酯、醇为原料, 反应方程式如下:



Merger 等<sup>[7]</sup>用 7.9 份的 1, 5-二氨基萘、24.5 份的乙基氨基甲酸酯、3 份的尿素和 34 份的乙醇反应, 以 0.15 份的铈酰乙酸盐为催化剂, 在 180°C 下反应 12h, 反应压力为  $(1.6 \sim 1.8) \times 10^6 \text{ Pa}$ , 用  $\text{N}_2$  处理, 从而将反应过程中生成的氨通过蒸馏除去, 用液相色谱分析可知 1,5-二氨基萘的转化率为 71%。但该方法存在的缺点是反应压力高, 因此对设备要求高, 另外反应时间长, 且转化率不高。

Knofel 等<sup>[8]</sup>又以有机或无机碱(叔胺、碱金属的盐)、Lewis 酸( $\text{FeCl}_2$  等)或过渡金属的络合物为催化剂, 在常压下, 用 79g(0.5mol)的 1, 5-二氨基萘和 756.2g(2.5mol)*N*-苯基-*O*-十二烷基酯在 370g 的十二烷醇中加热至 220°C, 反应压力  $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 将反应过程中产生的氨用分离柱除去, 反应 5h 后得到 253.0g 的 1, 5-萘二氨基甲酸十二烷基酯, 收率提高到 87%。但较高的反应温度高会导致聚合, 致使选择性下降。

(2)还原羰基化法: Villi 等<sup>[9]</sup>用 1, 5-二硝基萘和 CO、甲醇反应, 以 Pd-粘土、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、2, 2-二吡啶为催化剂, 以苯为溶剂, 在 180°C、 $7 \times 10^6 \text{ Pa}$  下反应 12h, 1, 5-萘二氨基甲酸甲酯的收率为 72%, 方程式如下:



该方法不但使用贵金属作催化剂, 而且反应在高压下进行, 设备及操作费用高, 因而生产成本较高。

(3)碳酸酯法: 此法先用胺类化合物和碳酸酯反应生成氨基甲酸酯, 再将氨基甲酸酯分解得到异氰酸酯<sup>[10-14]</sup>。所用碳酸酯包括: 碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二苯酯等,

所使用的催化剂包括碱催化剂、Lewis 酸催化剂和络合物催化剂。有关以 1, 5-二氨基萘经与碳酸二甲酯反应生成 1, 5-萘二氨基甲酸甲酯的研究至今尚无直接报道, 大多是有关合成其它氨基甲酸酯, 如甲苯二氨基甲酸甲酯、二苯基甲烷二氨基甲酸甲酯等。

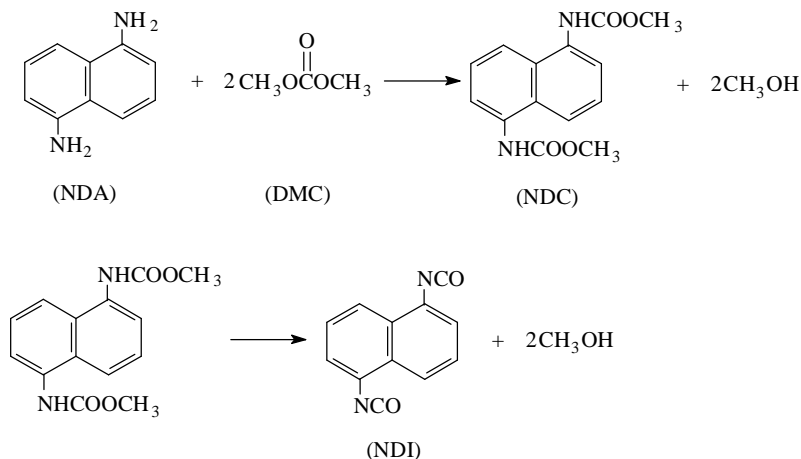
1.2.2.2 1,5-萘二氨基甲酸酯的分解 (1)热裂解: Merger<sup>[15]</sup>使用固体计量装置, 将 1,5-二氨基甲酸乙酯以 450L/g 的速度进料, 反应温度为 350°C, 压力为 $(1\sim3)\times 10^4$ Pa, 反应结束后, NDI 的收率为 80.5%。Friederichs<sup>[16]</sup>以 1,5-二氨基甲酸乙酯为原料, 以环丁砜为溶剂, 在 200°C 下反应 200min 以制备 NDI。

(2)催化分解: Butler<sup>[17]</sup>以  $BX_3$  ( $X=Cl, Br$ ) 为催化剂将氨基甲酸酯进行分解, 他们认为,  $BCl_3$  的选择性高于  $BBr_3$ , 而其它的 Lewis 酸如  $PCl_3$ 、 $AlCl_3$  和  $TiCl_3$  则没有活性。他们用 1 份的 1,5-萘二氨基甲酸甲酯、0.37 份的  $BCl_3$ 、1.1 份的三乙胺, 以苯为溶剂, 在回流温度下反应 30min, NDI 的收率为 98%。

Kanbura Yutaka 等<sup>[18]</sup>以乙酸钴为催化剂, 将 1,5-萘二氨基甲酸甲酯溶解在二苄基甲苯中, 加热至 250 °C, 在  $2.7\times 10^3$ Pa 下进行反应, 1,5-萘二氨基甲酸甲酯的转化率为 100%, 生成 NDI 的选择性为 90.1%。

1.2.3 四步法 Tomoo<sup>[19]</sup>等利用 1,5-二氰基萘为原料经水合、氯化、Hofmann 重排和热裂解四步得到 NDI。该方法步骤繁琐, 不利于工业实践。

在上述几种有关 NDI 的合成方法中, 碳酸酯法已引起人们的注意, 而其中对利用碳酸二甲酯(DMC)和 1,5-二氨基萘为原料进行合成尤为关注, 该方法的反应方程式如下:



碳酸二甲酯是国际公认的“绿色化学品”, 以其为原料合成 NDI 副产物只有甲醇, 而甲醇又是合成 DMC 的原料, 若结合甲醇气相氧化羰基化合成 DMC 的工艺, 则该方法的原子经济性很好, 符合化学工业向洁净化发展的趋势。

## 2 结束语

用 NDI 合成的聚氨酯是高级聚氨酯, 具有性能优良, 用途广泛等特点, 国内 NDI 合成的研究尚处于初级阶段, 有待进一步开发。目前, NDI 国外生产能力低、国内尚无生产, 导致其价格高昂, 这是抑制它发展的重要原因之一。为此, 开发无污染且经济的 NDI 生产方法, 对推

动 NDI 产品的发展和提高我国聚氨酯生产技术水平均具有重要意义,同时也将会带来巨大的商机和良好的经济效益与社会效益。

#### 参考文献

- [1] Festel G, Eisenbach C D. KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1999,52(2):91~101.
- [2] 吕志平, 杨茹果. 合成橡胶工业, 1996, 19(3):185~187.
- [3] Kogelnik H J, Adam N, Prolingheuer E C et al. Cellar Polymers, 1992, 38:41~54.
- [4] Gubaiaullin A T, Yagfarova T A et al. Polymer Science U.S.S.R. , 1990, 32(1):23~28.
- [5] Prolingheuer E C, Barnes J M, Kopp R et al. Polyurethanes World Congr. 91. USA: Publ by Technomic Publ Co Inc, Lancaster, 1991:464~472.
- [6] Isogai. JP:6360960, 1988.
- [7] Merger F, Towae F. US:4278805, 1981.
- [8] Knofel H, Penninger S, Hammen G et al. US:4593117, 1986.
- [9] Valli V L K, Alper H. J. Am. Chem. Soc., 1993, (115):3778~3779.
- [10] Bosettl A, Cesti P, Cauchi E et al. US:5688988, 1997.
- [11] Calderoni C, Mizia F, Riretti F et al. US:5091556, 1992.
- [12] Bosettl A, Emanuele C, Vittorio C et al. EP:0881213, 1998.
- [13] Richard S. WO: 9855450, 1998.
- [14] Bosettl A, Cesti P et al. US:5698731, 1997.
- [15] Merger F. US: 4330479, 1982.
- [16] Friederichs. EP:396976, 1990.
- [17] Butier D C D. Chem.Comm., 1998, (23):2575.
- [18] Takashi O, Tomoo T, Hiroshi M. JP: 344730, 2000.
- [19] Takashi O, Tomoo T, Hiroshi M. DE: 10034226, 2001.