

1,6-六亚甲基二异氰酸酯自聚产物的结构表征*

宋春梅 王得宁**

(华东理工大学材料学院 上海 200237)

潘铁英 史新梅 沙惠鑫

(华东理工大学分析测试中心 上海 200237)

摘 要 用 IR 与 NMR 表征了用醋酸钾为催化剂时 1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)自聚产物的结构.结果表明,自聚主产物是三聚体异氰脲酸酯,主要含有三聚体异氰脲基、异氰酸根,同时含有由杂质带来的微量氨基甲酸酯、脲基甲酸酯基、取代脲基、缩二脲基.一维核磁谱及二维化学位移相关谱分辨出 7 种碳基,一种 $N=C=O$ 基,确定了氮上 8 种不同取代结构的分子链连接情况.通过建立理论模型,定量地描述了自聚产物的结构.

关键词 1,6-六亚甲基二异氰酸酯,三聚,核磁共振分析,红外分析,异氰脲酸酯

1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)是一种脂肪族的二异氰酸酯,由于分子中没有双键,由它制备的环状三聚体与缩二脲相比,具有更加优异的耐候性、耐热性、光稳定性,粘度低,制品硬度高,因而被广泛应用于聚氨酯材料中.

二异氰酸酯的自聚催化剂有氧化物、烷基氧化物、胺、碳酸盐、氢氧化铵、磷化物、砷化物以及胺-乙醇复合体系等,Reymore 等^[1]认为芳香族二异氰酸酯的自聚产物主要是三聚体、成环二聚体和碳化二亚胺.

本文研究以醋酸钾为催化剂催化脂肪族 HDI 自聚产物的结构,用 IR 对产物进行初步表征,用 NMR 对产物的结构作进一步定性分析和定量描述.

1 实验部分

1.1 合成

三口烧瓶中加入 100 g 1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和 10 mL 甲苯溶剂,催化剂醋酸钾用量 1 wt%.氮封,升温至 70℃,反应 4 h,加入对甲苯磺酸甲酯阻聚剂终止反应.产物用旋转蒸发器在 100℃、666.50 Pa 下除去低沸点物.然后通氮,冷却至室温,得最终产物.

1.2 表征

1.2.1 NMR 实验 DRX-500NMR 谱仪,质子谱

以 $\delta_{TMS} = 0.00$ (TMS,四甲基硅烷),碳谱以 $\delta_{CDCl_3} = 77.00$ ($CDCl_3$,氘代氯仿)为参照.溶剂 $CDCl_3$.

1.2.1.1 ^{13}C -NMR 实验 频率为 125.77 MHz,用反转门控去偶法(Zig)定量,谱宽 37.59 kHz,32.77 K 数据点,重复周期为 30.00 s,累加 1024 次.

1.2.1.2 ^1H -NMR 实验 频率为 500.13 MHz,谱宽 10.0 kHz,32.77 K 数据点,重复周期为 3.00 s,累加 32 次.

1.2.1.3 ^1H - ^1H 同核相关(COSY)实验 观察频率为 500.13 MHz, F_2 维(通道 2,横坐标)与 F_1 维(通道 1,纵坐标)维谱宽均为 10.0 kHz.1.024 K 数据点,重复周期 2.0 s,累加 16 次. F_1 维取数 512,数据处理采用正弦钟窗函数.

1.2.1.4 ^{13}C - ^1H 异核近程相关(HMQC)实验 观察核为 ^1H (频率为 500.13 MHz). F_2 维谱宽 10.0 kHz,1.024 K 数据点,间隔为 2.0 s,累加 8 次. F_1 维谱宽 37.59 MHz,取数 256,数据处理采用正弦中窗函数.

1.2.1.5 ^{13}C - ^1H 异核远程相关(HMBC)实验 观察核为 ^1H (频率为 500.13 MHz). F_2 维谱宽 10.0 kHz,4.096 K 数据点,间隔为 2.0 s,累加 16 次. F_1 维谱宽 37.59 MHz,取数 256,数据处理采用正弦中窗函数.

1.2.2 IR 实验 红外光谱仪用 Nicolet Magna-

* 2001-07-02 收稿,2001-10-08 修稿;** 通讯联系人

IR 550 型红外光谱仪, KBr 盐片涂膜制样, 常温下背景扫描 10 次, 样品扫描 10 次, 扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} .

1.2.3 异氰酸根含量测定 用胺当量法化学滴定.

1.2.4 数均分子量测定 用 QX-08 型气相渗透仪(VPO)测定.

2 结果与讨论

2.1 IR 结果分析

图 1 是纯 HDI(谱线 a)和在醋酸钾催化下自聚产物(谱线 b)的红外谱图, 图 1 中自聚反应后的 IR 吸收曲线中主要有三聚体异氰脲酸酯的羰基、三聚体环、异氰酸酯官能团、亚甲基、脲基中酰胺键的振动吸收峰. 各峰的归属见表 1 所示. 由于催化剂是乙二醇的溶液, 所以有微量氨基甲酸酯键及脲基甲酸酯键的生成. 空气中以及反应器内的微量水汽会导致产物中微量取代脲及缩二脲的存在. 微量付产物的存在可通过 ^{13}C -NMR 表征, 相对含量可用 ^{13}C -NMR 的峰面积计算. 比较图 1 中谱线 a 和谐线 b, 可见两者的区别主要在谱线 b 中新出现的 HDI 三聚体的 1720 ~ 1690 cm^{-1} 异氰脲酸酯基团的强吸收峰, 1540 cm^{-1} 处异氰脲酸酯的

N—H 的吸收峰, 1450 cm^{-1} 处由于三聚体环的振动成为强吸收峰.

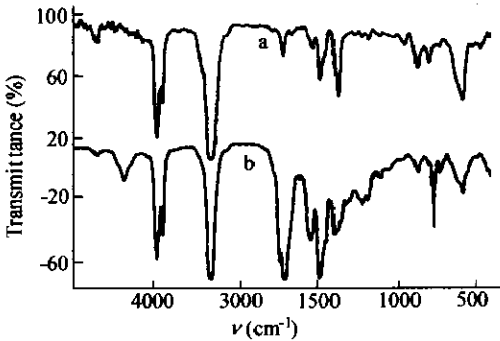


Fig. 1 IR spectra of HDI (a) and the polyisocyanurate product (b)

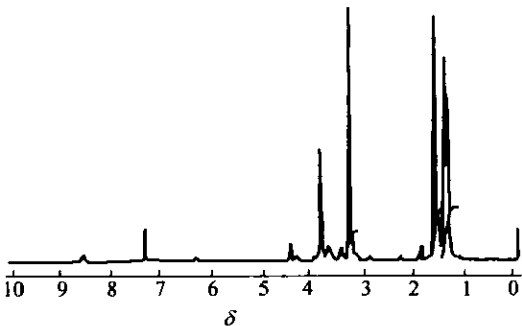


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of the polyisocyanurate solution in CDCl_3

Table 1 Assignment of IR spectra of HDI and its trimer

HDI			Diisocyanate trimer		
Peak(cm^{-1})	Strength	Assignment	Peak(cm^{-1})	Strength	Assignment
2930	S, Second	Vas $\text{CH}_2^{[2]}$	3310	W	V N—H
2850		Vs CH_2	2960	S, Forth	Vas CH_3
2255	VS, First	Vs $\text{NCO}^{[3]}$	2930		Vas $\text{CH}_2^{[2]}$
			2850		Vs CH_2
			2255	VS, First	Vs $\text{NCO}^{[3]}$
1460	M	δ_s CH_2	1720 ~ 1690	VS, Second	Isocyanurate group of diisocyanate trimer ^[3]
			1540	M	V—N—H ^[4]
			1450	VS, Third	δ_s CH_2 . The ring vibration of diisocyanate trimer ^[3]
1360	M, Forth	VS N=C=O	1365	M	VS N=C=O

VS: very strong; S: strong; M: middle; W: weak; VW: very weak; Vas: asymmetric stretching vibration; Vs: symmetric stretching vibration; V: stretching vibration; δ_s : symmetry bending vibration

2.2 1D-NMR 分析

图 2 是醋酸钾催化 HDI 自聚产物的 ^1H -NMR 谱, 图 2 中 $\delta 3.15 \sim 4.45$ 之间的 8 组峰是与氮相邻的 α 碳上质子的贡献, 而 $\delta 1.3 \sim 2.0$ 的各峰为 γ 位和 β 位上的亚甲基氢. $\delta 7.26$ 为 CDCl_3 中未氘代的 CHCl_3 峰. $\delta 8.52$ 、 8.95 为少量脲键与氨酯键中氮上的氢质子.

HDI 自聚产物的反转门控去偶的 ^{13}C -NMR 谱如图 3 所示, 谱峰分别落在羰基区、双键区和脂肪族碳区. 位于双键区的 $\delta 121.46$ 应当是异氰酸酯基碳的贡献^[5]. 羰基区中有 7 个季碳峰, 其中, $\delta 148.58$ 为主峰. 归属为三聚异氰脲酸酯中的羰基峰, 对于三聚异氰脲酸酯, 由于存在环张力, 电子云密度相对集中, 使羰基碳上的屏蔽效应增加, 因而

δ 值较氨基酯键羰基和脲羰基小。Kerr 等^[6]发现二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的三聚体异氰酸酯中碳的 δ 值比脲羰基的小,位于 $\delta 149.31$ 处,HDI 自聚产物¹³C 谱中 $\delta 148.58$ 峰与此相近。其它较小的羰基峰 $\delta 153.60$ 、 153.91 、 155.44 、 155.93 、 154.36 、 165.29 分别属于微量氨基甲酸酯、双缩二脲、缩二脲、取代脲、脲基甲酸酯的酯基、脲基甲酸酯的脲基等,具体归属需借助¹³C-¹H 异核远程相关谱。高场区 $\delta 25.27 \sim 26.68$ 为 γ 碳的峰,这归因于 γ 旁式效应; $\delta 27.20 \sim 32.00$ 为 β 碳的峰, $\delta 39.09 \sim 43.24$ 为 α 碳的峰。 $\delta 63.58$ 为催化剂中乙二醇与 NCO 反应形成氨基酯键时与氧相连的碳峰。

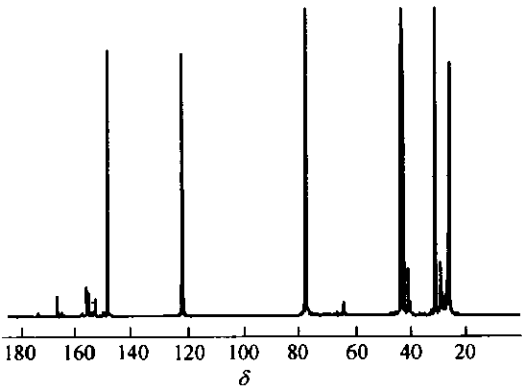


Fig. 3 The ¹³C-NMR spectrum of the polyisocyanurate solution in CDCl₃

2.3 2D-NMR 分析

2.3.1 ¹H-¹H COSY 分析 图 4 是 HDI 自聚产物的¹H-¹H COSY 谱。 $\delta 1.37 \sim 1.40$ 的质子峰只与 1.65 的质子峰出现交叉峰,而 1.62 的峰与 3.29、

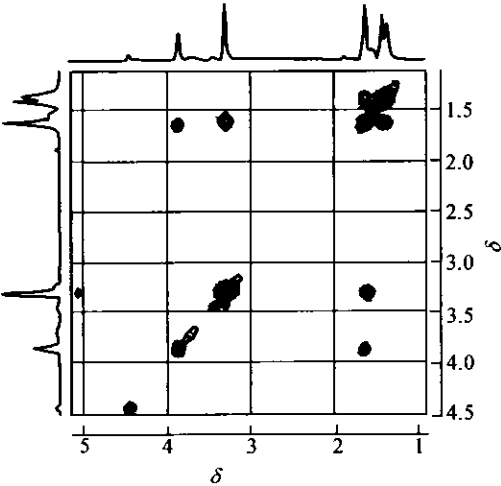
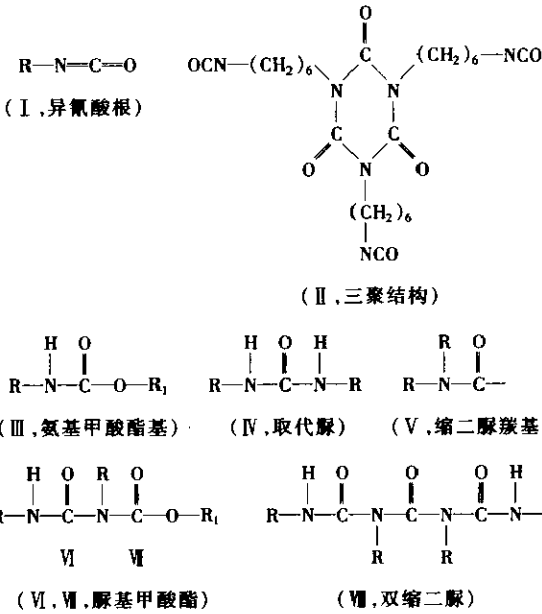


Fig. 4 ¹H-¹H 2D COSY of the polyisocyanurate solution in CDCl₃

3.32 的峰出现交叉峰,1.65 与 3.86 的峰出现交叉峰。显然 $\delta 1.40$ 及 1.37 的峰可被确认为分子中氮的 γ 位碳上的质子峰,而 $\delta 1.62$ 及 1.65 是 β 位碳上的氢, $\delta 3.25$ 、 3.27 、 $3.29 \sim 3.32$ 、 3.45 、 3.60 、 3.70 、 3.86 、 4.45 的峰则是 α 位碳上氢的贡献。 α 碳的氢质子、 β 碳的氢质子与 γ 碳的氢质子的峰面积之比是 1:1:1。

通过以上分析可知氮上有 8 种不同的 α 位(以 N 为基准)取代情况,这 8 种情况的结构可能如下,但需通过异核相关谱进一步验证。



通过前面¹³C 一维谱分析,已知羰基区有 7 种情况,双键区有一种情况,这 8 种结构中 α 碳上氢的相对比例可通过¹³C-NMR 的峰面积(见表 2)计算。

$$S(121.46) : S(148.58) : S(155.93) : S(155.44) : S(153.60) : S(153.91) : S(154.36) : S(165.29) \approx 19:15:3:2:1:0.4:0.3:0.3$$

式中 S 代表相对峰面积,括号中的数值为相应峰的 δ 值。

与 N 相连的 8 种 α 仲碳上氢的相对比例也可通过¹H-NMR 的峰面积计算(见表 3)。

$$S(3.29 \sim 3.32) : S(3.86) : S(3.25) : S(3.60) : S(3.27) : S(3.70) : S(4.45) : S(3.45) \approx 19:15:2:2:1:1:1:1$$

两种方法计算的 8 种结构的峰面积之比比较相近,说明相应的氢与相应的碳有可能互相对应。进一步验证见下面¹³C-¹H HMRC 分析。

Table 2 Relative peak area of ^{13}C -NMR spectrum for polyisocyanurate in CDCl_3

Shift δ	Relative peak area	Shift δ	Relative peak area
25.27 ~ 25.87	46.6	42.34 ~ 42.45	32.4
26.68	1.2	43.24	2.5
27.20	15.7	63.58 ~ 63.89	1.2
27.96 ~ 28.58	4.9	121.46	18.8
29.01 ~ 29.15	7.0	148.58	14.8
29.90	0.8	153.60	1.7
30.37 ~ 30.65	19.2	153.91	0.4
32.00	0.5	154.36	0.4
39.09 ~ 39.70	1.8	155.44	2.2
40.06	4.5	155.93	2.8
41.62	1.8	165.29	0.3

Table 3 Relative peak area of ^1H -NMR spectrum for polyisocyanurate in CDCl_3

Shift δ	Relative peak area	Shift δ	Relative peak area
1.30 ~ 1.50	29.2	3.45	1.0
1.50 ~ 1.85	28.2	3.60 ~ 3.70	2.8
3.25	1.4	3.86	9.8
3.27	1.0	4.45	1.0
3.29 ~ 3.32	13.0	8.52	0.5

2.3.2 ^{13}C - ^1H HMBC 分析 在 ^{13}C - ^1H HMBC 图中(见图 5),碳谱的低场与氢谱的高场远程相关谱中, $\delta 121.46$ 双键碳与 $\delta 3.29 \sim 3.32$ 相关,说明 $\delta 3.29 \sim 3.32$ 是与 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 中的氮相连的 α 碳上的氢。 $\delta 148.58$ 羰基碳与 $\delta 3.86$ 相关,说明 $\delta 3.86$ 是与三聚体环相连的 α 碳上的氢。这两组相关峰强度最大,其余的相关峰强度非常弱,说明含量非常少。 $\delta 153.60$ 羰基碳与 $\delta 3.27$ 氢质子相关, $\delta 153.60$ 归属于氨基甲酸酯(结构 III)的羰基碳, $\delta 3.27$ 归属于与氮相连碳的氢质子。 $\delta 153.91$ 羰基碳与 $\delta 3.70$ 氢质子相关, $\delta 153.91$ 归属于双缩二脲(结构 VII)的羰基碳, $\delta 3.70$ 是与之相连的氢质子。 $\delta 154.36$ 羰基碳与 $\delta 4.45$ 氢质子相关, $\delta 154.36$ 归属于脲基甲酸酯(结构 VI)中的酯羰基, $\delta 4.45$ 归属于与之相连的氢质子。 $\delta 155.44$ 羰基碳与 $\delta 3.60$ 氢质子相关, $\delta 155.44$ 归属于缩二脲(结构 V)的羰基碳, $\delta 3.60$ 归属为与之相连的氢质子。 $\delta 155.93$ 羰基碳与 $\delta 3.25$ 氢质子相关, $\delta 155.93$ 归属于取代脲(结构 IV)的羰基碳, $\delta 3.25$ 归属为与之相连的氢质子。 $\delta 165.29$ 羰基碳与 $\delta 3.45$ 氢质子相关, $\delta 165.29$ 归属为脲基甲酸酯(结构 VI)中脲羰基, $\delta 3.45$ 归属为与之相连的氢质子。

2.3.3 ^{13}C - ^1H HMQC 分析 在 ^{13}C - ^1H HMQC 谱中(图 6), $\delta 3.27 \sim 3.32$ 的氢与 $\delta 42.43$ 的仲碳出现相关峰,强度最大; $\delta 3.86$ 的氢与 $\delta 41.62$ 以及 $\delta 42.34$ 的仲碳出现相关峰,强度第二; $\delta 3.60 \sim$

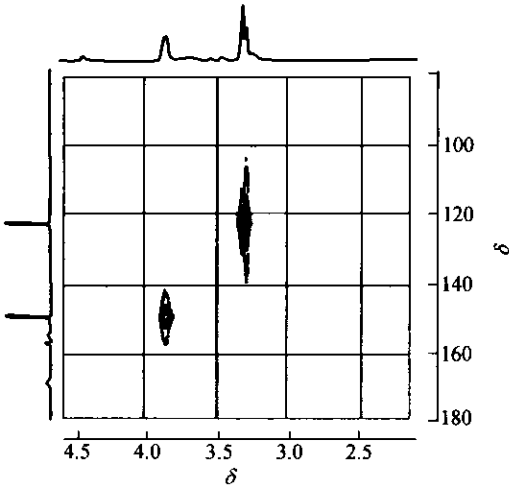


Fig. 5 ^{13}C - ^1H 2D HMBC of the polyisocyanurate solution in CDCl_3

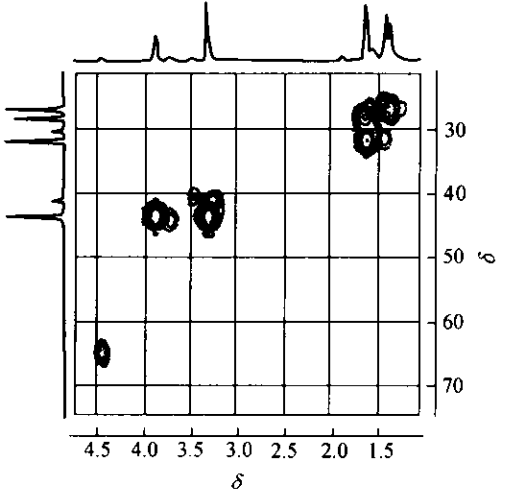


Fig. 6 ^{13}C - ^1H 2D HMQC of the polyisocyanurate solution in CDCl_3

3.70 的氢与 $\delta 42.44$ 的仲碳出现相关峰,强度第五; $\delta 3.25$ 的氢与 $\delta 40.06$ 的仲碳出现相关峰,强度第三; $\delta 3.45$ 的氢与 $\delta 39.48$ 的仲碳出现相关峰,强度第六; $\delta 4.45$ 的氢与 $\delta 63.58$ 的仲碳出现相关峰,强度第四, $\delta 63.58$ 归属为与氨基甲酸酯键相连的乙二醇的碳的峰, $\delta 4.45$ 是相应的碳上的质子峰。所以由 ^{13}C - ^1H HMQC 中看出,氢谱中与 I、II、III、V、VI、VII 结构中 N 相连的仲碳上的质子峰、以及与 IV、VII 结构中 N 相连的仲碳上的质子峰是与碳谱上相应的两组峰是相对应的。这两组主要的 α 碳的峰面积之比的计算值是:

$$[S(3.27 \sim 3.32) + S(3.60) + S(3.70) + S(3.86)] : [S(3.25) + S(3.45)] = 6.1/1.0$$

而实际测得的峰面积是: $S(41.62 \sim 43.24) : S$

(39.09 ~ 40.06) = 6.1/1.0

两者十分吻合,说明相关峰归属正确。

^{13}C - ^1H HMQC 谱中, $\delta 1.62$ 、 1.65 、 1.56 、 1.46 、 1.75 的氢分别与 $\delta 30.65$ 、 27.20 、 29.15 、 30.37 、 32.00 的亚甲基碳相关,表明主要存在 5 种 β 碳结构。这 5 种 β 碳按峰面积计算的微结构百分含量(%)依次为 19.3、15.7、7.0、0.9、0.5,而上述 5 种取代结构的百分含量(%)通过 β 氢计算,依次是 15.0、10.0、3.0、0.3、0.2。结合电子结构分析可以判定 β 碳中 $\delta 30.65$ 是结构 I 的贡献, $\delta 27.20$ 是结构 II 的贡献, $\delta 29.15$ 是结构 IV、结构 VI 和结构 VII 的贡献, $\delta 30.36$ 是结构 V 的贡献, $\delta 32.00$ 是结构 III 和结构 VII 的贡献。

质子位移 $\delta 1.40$ 与 $\delta 25.52$ 相关, $\delta 1.37$ 与 $\delta 25.82$ 、 26.68 相关,说明 $\delta 25.52$ 、 25.82 、 26.68 是 γ 碳的化学位移。 α 碳、 β 碳与 γ 碳的峰面积之比是 1:1:1,且结构归属是正确的。

2.3.4 各峰归属总结 氢谱中 $\delta 3.25$ 、 3.27 、 $3.29 \sim 3.32$ 、 3.45 、 3.60 、 3.70 、 3.86 、 4.45 的峰则是 α 位碳上氢的贡献。 $\delta 1.62$ 及 1.65 是 β 位碳上的氢, $\delta 1.40$ 及 1.37 的峰为分子中氮的 γ 位碳上的质子峰。

$\delta 3.29 \sim 3.32$ 是与 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (结构 I) 中的氮相连的 α 碳上的氢。 $\delta 3.86$ 是与三聚体环(结构 II)相连的 α 碳上的氢。 $\delta 3.27$ 归属于与结构 III 氮相连碳的氢质子。 $\delta 3.70$ 是与结构 VII 的碳相连的氢质子。 $\delta 4.45$ 归属于与结构 VII 的酯基的氧原子相连的碳原子上的氢质子。 $\delta 3.60$ 归属为与结构 V 相连的氢质子。 $\delta 3.25$ 归属为与结构 IV 相连的氢质子。 $\delta 3.45$ 归属为与结构 VI 中脲羰基相连的氢质子。

碳谱中高场区 $\delta 25.27 \sim 26.68$ 为 γ 碳的峰, $\delta 27.20 \sim 32.00$ 为 β 碳的峰, $\delta 39.09 \sim 43.24$ 为 α 碳的峰。 $\delta 63.58$ 为催化剂中乙二醇与 NCO 反应形成氨基酯键时与氧相连的碳峰。

$\delta 121.46$ 双键碳归属于结构 I 的峰。 $\delta 148.58$ 归属于结构 II 的羰基碳。 $\delta 153.60$ 归属于结构 III 的羰基碳, $\delta 153.91$ 归属于结构 VII 的羰基碳, $\delta 154.36$ 归属于结构 VII 中的酯羰基, $\delta 155.44$ 归属于结构 V 的羰基碳, $\delta 155.93$ 归属于结构 IV 的羰基碳, $\delta 165.29$ 归属为结构 VI 中脲羰基。

2.4 自聚产物结构的定量描述

根据表 2 和表 3 可以计算自聚产物中 NCO 基团的百分含量,如下式:

$$C_{\text{NCO}}(\%) = (S_{\text{NCO}} \times M_{\text{NCO}}) / \sum (M_i \times S_i)$$

式中, S_{NCO} 为异氰酸根峰面积, M_{NCO} 为异氰酸根基团的式量, S_i 为各个基团的峰面积, M_i 为相应基团的式量。所以,由碳谱计算:

$$C_{\text{NCO}}(\%) = [S(121.46) \times M_{\text{NCO}}] / [S(121.46) \times M_{\text{NCO}} + S(148.58) \times M_{\text{NCO}} + S(155.93)/2 \times M_{\text{NHCONH}} + S(155.44) \times M_{\text{NHCONCONH}} + S(153.60) \times M_{\text{NHCOO}} + S(153.91) + M_{\text{NCO}} + S(154.36) \times M_{\text{NHCO}} + S(165.29) \times M_{\text{NCOO}} + [S(C_\alpha) + S(C_\beta) + S(C_\gamma)] \times M_{\text{CH}_2}] = 20.9\%$$

若根据氢谱计算,则有:

$$C_{\text{NCO}}(\%) = [S(3.29 \sim 3.32) \times M_{\text{NCO}}] / \{S(3.29 \sim 3.32) \times M_{\text{NCO}} + S(3.86) \times M_{\text{NCO}} + S(3.25)/2 \times M_{\text{NHCONH}} + S(3.60)/2 \times M_{\text{NHCONCONH}} + S(3.27) \times M_{\text{NHCOO}} + S(3.70) + M_{\text{NCO}} + S(4.45) \times M_{\text{NHCO}} + S(3.45) \times M_{\text{NCOO}} + [S(C_\alpha) + S(C_\beta) + S(C_\gamma)] \times M_{\text{CH}_2}\} = 21.5\%$$

另外,还可以根据摩尔比来计算 NCO 的百分含量:

$$C_{\text{NCO}}(\text{mol}\%) = S(121.46) / [S(121.46) + S(148.58) + S(155.93) + S(155.44) + S(153.60) + S(153.91) + S(154.36) + S(165.29)] = 0.4546$$

$$C_{\text{NCO}}(\%) = C_{\text{NCO}}(\text{mol}\%) \times 42 \times 2/168.2 = 22.7\%$$

此外,还可以通过假设去定量描述 HDI 自聚产物的网络结构,计算其平均官能度和分子量。

几点假设:(1) 采用统计平均概念,将整个自聚产物看成是由一种分子量为 $\bar{M}_n$ 、官能度为 f 的高分子所构成;(2) 每个高分子在增长过程中不与该分子中的基团反应;(3) 设一个统计分子中含有 a 个三聚体异氰脲羰基、 b 个脲羰基、 c 个缩二脲羰基、 d 个双缩二脲羰基、 e 个氨基甲酸酯羰基、 g 个脲基甲酸酯脲羰基、 h 个脲基甲酸酯酯羰基。则由定量碳谱可计算:

$$S(\text{NCO})/S(\text{三聚体异氰脲羰基}) = f/a \quad (1)$$

$$S(\text{NCO})/S(\text{脲羰基}) = f/b \quad (2)$$

$$S(\text{NCO})/S(\text{缩二脲羰基}) = f/c \quad (3)$$

$$S(\text{NCO})/S(\text{双缩二脲羰基}) = f/d \quad (4)$$

$$S(\text{NCO})/S(\text{氨基甲酸酯羰基}) = f/e \quad (5)$$

$$S(\text{NCO})/S(\text{脲基甲酸酯脲基}) = f/g \quad (6)$$

$$S(\text{NCO})/S(\text{脲基甲酸酯酯羰基}) = f/h \quad (7)$$

分子中每形成 3 个三聚体异氰脲羰基,分子的官能度增加 1 个,如果统计分子中形成了 a 个三聚体异氰脲羰基,则统计分子的官能度为 $2 + a/3$;设统计分子最初只形成 x 个脲羰基,因为每形成 1 个脲羰基,分子的官能度不变,所以统计分子的官能度为 $2 + a/3 + x \times 0$;分子中每形成 2 个缩二脲羰基,就要消失 1 个脲羰基,同时分子的官能度增加 1 个,设统计分子中部分脲基与其它 HDI 分子反应形成了 y 个缩二脲羰基,则统计分子的官能度为 $2 + a/3 + (x - y/2) \times 0 + y/2$;由于分子中每形成 1 个双缩二脲羰基,分子的官能度比含 2 个缩二脲羰基时增加 1 个,所以如果统计分子中部分缩二脲基继续与其它 HDI 反应形成了 d 个双缩二脲羰基,则统计分子的官能度为 $2 + a/3 + (x - y/2) \times 0 + y/2 + d$;如果统计分子中两个分子中异氰酸酯基与催化剂中少量的醇羟基(含有 2 个羟基)反应生成 2 个氨基甲酸酯羰基,分子的官能度不变,则形成了 m 个氨基甲酸酯羰基,所以此时统计分子的官能度为 $2 + a/3 + (x - y/2) \times 0 + y/2 + d + (m/2) \times 0$;若其中有 n 个氨基甲酸酯基与分子中的部分异氰酸酯基反应,形成脲基甲酸酯脲基,则异氰酸酯基减少 n 个,氨基甲酸酯基减少 n 个,而官能度增加 n 个,所以此时统计分子的官能度为 $2 + a/3 + (x - y/2) \times 0 + y/2 + d + [(m - n)/2] \times 0 + n$. 最后的统计分子中含有 $a/3$ 个三聚体异氰脲羰基, $(x - y/2)$ 个脲羰基, y 个缩二脲羰基, d 个双缩二脲羰基, $m - n$ 个氨基甲酸酯羰基, n 个脲基甲酸酯脲基, h 个脲基甲酸酯酯羰基. 显然,

$$b = x - y/2; c = y; e = m - n; g = h = n$$

总官能度为:

$$f = 2 + a/3 + (x - y/2) \times 0 + y/2 + d + [(m - n)/2] \times 0 + n$$

$$= 2 + a/3 + c/2 + d + g \quad (8)$$

$$\bar{M}_n = M_{\text{NCO}} \times f/C_{\text{NCO}}(\%)$$

$$= 42 \times f/C_{\text{NCO}}(\%) \quad (9)$$

根据式(1)~式(7)可以将 a, b, c, d, e, g 和 h 换成 f 的函数,代入式(8)求出 f . 将其代入式

(1)~式(7)可求出 a, b, c, d, e, g 和 h , 然后通过式(9)求出平均分子量 $\bar{M}_n$.

同理,也可以根据氢谱的峰面积来计算平均分子量和官能度:设体系中最初只有 1 个结构 I, 则统计分子的平均官能度为 2; 如果统计分子中形成 1 个结构 II, 则官能度比以前增加 1/3 个, 所以, 如果统计分子中形成 p 个结构 II, 统计分子的官能度将变为 $2 + p/3$; 统计分子中若形成 q 个 III, 则官能度不变(乙二醇), 所以统计分子官能度为 $2 + p/3 + q \times 0$; 统计分子无论形成多少个结构 IV, 官能度都不改变; 而分子中每形成一个结构 V, 官能度将增加 1 个, 若统计分子形成 k 个结构 V, 那么统计分子的官能度将变为 $2 + p/3 + q \times 0 + k/2$; 若统计分子形成 1 个结构 VI, 则异氰酸酯基减少 1 个, 氨基甲酸酯基减少 1 个, 但官能度增加 1 个, 若统计分子形成 s 个结构 VI, 则统计分子的官能度为 $2 + p/3 + (q - s) \times 0 + k/2 + s$. 最后的统计分子中含有 $p/3$ 个结构 II, $q - s$ 个结构 III, k 个结构 V, s 个结构 VI. 显然 p, q, k, s 可以通过下式求得:

$$f/p = S_{\text{Ia}}/(S_{\text{IIa}}/3) \quad (10)$$

$$f/q = S_{\text{Ia}}/S_{\text{IIIa}} \quad (11)$$

$$f/k = S_{\text{Ia}}/(S_{\text{Va}}/2) \quad (12)$$

$$f/s = S_{\text{Ia}}/S_{\text{VIa}} \quad (13)$$

统计分子的官能度为:

$$f = 2 + p + (q - s) \times 0 + k + s \quad (14)$$

Table 4 Isocyanate content, average function degree and $\bar{M}_n$ of polyisocyanurate

Parameters	Experimental value	Calculated value	
		^{13}C	^1H
NCO%	20.2	20.9	21.5
$\bar{M}_n$	618.8	624.1	632.0
f	3.0	3.1	3.2

由式(10)~(13)可将 p, q, k, s 写成 f 的函数,代入式(14)即可求出 f . 再根据式(9)可求得 $\bar{M}_n$. 计算结果见表 4. 从表 4 中可以看出, 计算值与实验测得的值非常相近.

综上所述,用醋酸钾为催化剂时 1,6-六亚甲基二异氰酸酯自聚主产物是三聚异氰脲酸酯,主要含有三聚体异氰脲基、异氰酸根,同时含有微量氨基甲酸酯基、脲基甲酸酯基、取代脲基、缩二脲基. 一维核磁谱及二维化学位移相关谱分辨出 7 种羰基,一种 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基,确定了氮上 8 种不同取代结构的分子链连接情况. 理论模型定量描述

了自聚产物的结构。

REFERENCES

- 1 Reymore H E, Jr, Carleton P S, Kolakowski R A, Sayigh A A R. *J Cellular Plastics*, 1975, 11(5): 328 ~ 344
- 2 Jing Xuying(荆煦瑛), Chen Shili(陈世祿), Yao Enyun(么恩云). *Infrared Spectrum Utility Guide(红外光谱实用指南)*. 1st Edition(第一版). Tian jin(天津): Tianjin Scientific and Technological Publisher(天津科学技术出版社), 1992. 1
- 3 The Editor Committee of Coating Technology(涂料工艺编辑委员会). *Coating Technology(涂料工艺)*. 3rd Edition(第三版) Beijing(北京): The Chemical Industry Publisher(化学工业出版社), 1997. 792 ~ 793
- 4 Fu Mingyuan(傅明源), Sun Chunjing(孙醇经). *Application of Polyurethane Elastomer(聚氨酯弹性体及其应用)*. 2nd Edition(第二版). Beijing(北京) The Chemical Industry Publisher(化学工业出版社), 1999. 307
- 5 Wu Meiyu(吴美玉). *Polyurethane Industry(聚氨酯工业)*, 1999, 14(3): 46 ~ 51
- 6 Kerr H M, Allan M, Richard A P. *British Polymer Journal*, 1987, 19(2): 165 ~ 179

CHARACTERIZATION OF POLYISOCYANURATE MADE FROM HEXAMETHYLENE DIISOCYANATE

SONG Chunmei, WANG Dening

(The Institute of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

PAN Tiejing, SHI Xinmei, SHA Huixin

(The Center of Analysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Isocyanurate made from HDI by using potassium acetate as catalyst was synthesized and characterized by IR and NMR(^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY, ^{13}C - ^1H HMQC, ^{13}C - ^1H HMBC). The peaks at $\delta 3.29 \sim 3.32$, $\delta 3.86$, $\delta 3.27$, $\delta 3.70$, $\delta 4.45$, $\delta 3.25$ and $\delta 3.45$ of the ^1H -NMR spectrum were attributed to the hydrogen proton on the α carbon atom connected with the nitrogen atom of $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, the hydrogen proton on the α carbon of the HDI trimer, the hydrogen proton on the carbon connected with the nitrogen of urethane, the hydrogen proton on the α carbon of biurea, the hydrogen proton on the carbon connected with the oxygen atom of the carbonyl group of ureido-formate, the hydrogen proton connected with biurea, the hydrogen proton connected with substituted urea, the hydrogen proton connected with the urea carbonyl group of ureido-formate, respectively. The peaks at $\delta 121.46$, $\delta 148.58$, $\delta 153.60$, $\delta 153.91$, $\delta 154.36$, $\delta 155.44$, $\delta 155.93$, $\delta 165.29$ of the ^{13}C -NMR spectra belonged to the double bonded carbon of $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, the carbon on the carbonyl group of the HDI trimer, the carbon on carbonyl of urethane, carbon on the carbonyl of dual-biurea, the carbonyl of the ureido-formate, the carbon of the carbonyl of biurea, the carbon on the carbonyl of substituted urea, and the carbon on the carbonyl of ureido-formate. The results showed that the main product of HDI self-polymerization was its trimer, isocyanurate. Isocyanurate and isocyanate groups were the main groups in the trimer. Urethane, urethaneurea, urea, biurea groups were also detected in little amount. 1D and 2D NMR could differentiate seven sorts of carbonyl groups and one $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ group, and establish the connections of all carbon and hydrogen atoms of mixed structures that originated from eight different substitutions. The content of NCO groups was derived from the results of the NMR characterization, it was about 21%. By using the statistical method, the average molecular weight and functionality of the trimerization product were calculated as well, they are 624 ~ 632 and 3.1 ~ 3.2, respectively. The consistence of the calculated values of isocyanate content, mean functionality and mean molecular weight with the experimental values(20%, 3 and 618) demonstrated the correctness of structure characterization.

Key words Hexamethylenediisocyanate(HDI), Trimerization, NMR analysis, IR analysis, Isocyanurate