

便可得到深褐色木材溶液.此木材溶液于室温下冷却,过滤后减压蒸馏以除去小分子物质.

1.3 苯甲基化木材溶液初始羟基值的测定

木材溶液羟基值的测定方法,具体步骤见文献[7].

1.4 游离异氰酸酯基(—NCO)含量测定^[8]

取一定量上述得到的木材溶液置于 100 mL 的三口瓶中,加入溶剂 DBE、异氰酸酯及一定量的催化剂,在 75 ~ 80℃ 下,加成聚合 2.5 ~ 3 h,反应产物待冷却至室温时,取一定量测其游离异氰酸酯基(—NCO)含量.具体分析见参考文献,含量由下式可算出:

$$\text{NCO}\% = 4.2(V_0 - V) \times N/m(\%)$$

式中, V_0 为空白试样所消耗的 HCL 的体积数,单位 mL; V 为样品所消耗的 HCL 的体积数,单位 mL; N 为盐酸标准溶液的摩尔浓度,单位 mol/L; m 为样品的重量,单位 g

1.5 色质联用及气相色谱分析

HP5890 II 型色谱, HP5971A 型质谱, 气化温度为 250℃, 离子源温度为 180℃, 系统程序升温至 80℃ 后停留 2 min, 然后以 25 K/min 的速度升到 280℃.

通过色谱分析,将化合物分离,分离结果如色谱图的各个峰所示,然后将分离出来的各种物质直接导入质谱,得到的质谱图与标准谱图相对照便可知化合物的结构.

气相色谱分析仪器为 Varian 6000 型,美国生产.

色质联用定性分析后,对照色质联用谱图与气相谱图中峰序得到气相的定量分析.

1.6 聚氨酯树脂 FT-IR 测定

将苯甲基纤维素溶液与不同结构异氰酸酯制得的聚氨酯试样进行 FT-IR 测定,仪器为傅立叶红外光谱仪 BIO-BAD EXALIBUR FTS3000 型, KBr 压片制样,美国生产.

1.7 聚氨酯树脂 ^{13}C -NMR 测定

将苯甲基纤维素溶液与不同结构异氰酸酯制得的聚氨酯试样进行 ^{13}C -NMR 测定,仪器为 Varian Unity-Plus 400 核磁共振仪,美国生产;试样用氘代二甲基亚砜稀释后测定,四甲基硅烷为内标物,测定频率、温度分别为 400.13 Hz, 室温.

1.8 木材溶液羟基值的校正

本研究体系较复杂,除液化木材中含有大量可反应羟基外, DBE 在酸性条件下发生水解反应,生成羧酸,这可由木材溶液的色质联用定性分析

图 1 可得.此外,液化过程中体系还带入少量水份.理论上,这些含有活泼氢的化合物都可以参与聚氨酯的合成反应.但从木材溶液的气相色谱定量分析图 2 可知,生成的一取代羧酸含量很少,其中丁二酸二甲酯产生的一取代羧酸含量仅为 0.2%,己、戊二酸二甲酯产生的一取代羧酸含量都为 1.4%;减压蒸馏后的木材溶液经气相色谱分析知,水含量为 0.05%.计算可知,即便所有羧酸及水份全部参与反应消耗的异氰酸酯最多不超过其总量的 3.8%,可见影响较小,可忽略不计.故由消耗掉的异氰酸酯的量来表征木材结构中可参与反应的羟基值认为是可行的.

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 谱图分析

图 3 为不同结构异氰酸酯与苯甲基化木质纤维反应得到的聚氨酯树脂的红外光谱图.由谱图可知,谱图中都出现了聚氨酯各官能团的特征谱带,在 1539.7、1522.6、1541.1 cm^{-1} 出现了氨基甲酸酯键中 N—H 的弯曲振动峰分别对应 PU-TDI、PU-HDI、PU-IPDI,此外,在 2270 cm^{-1} 附近都有过量 NCO 的不对称伸缩振动峰,在 1640.2 cm^{-1} 、1622.9 cm^{-1} 、1636.1 cm^{-1} 都还出现了强度较低的脲基中羰基的伸缩振动峰,证实了氨基甲酸酯等官能团的存在,说明苯甲基木质纤维中的羟基已与异氰酸酯基发生了亲核加成反应.

2.2 ^{13}C -NMR 谱图分析

图 4 为液化苯甲基化木质纤维得到的聚氨酯树脂的 ^{13}C -NMR 谱图,由图 3 可得,PU-TDI 图中化学位移 δ (154.3, 153.2, 152.9) 处出现的谱峰;PU-IPDI 中 δ (158.9, 158.1, 157.5, 157.1, 156.1 ppm) 处出现的单元组;以及 PU-HDI 图中化学位移 δ (158.4, 156.8, 156.0) 出现的单元组均代表了聚氨酯结构中氨基甲酸酯等与氨基相连的碳原子的谱峰,说明木质纤维主链上的羟基与异氰酸酯基发生了亲核加成反应,为木材代替聚醚多元醇使用提供理论依据.

2.3 不同结构异氰酸酯与木材溶液羟基的反应规律

图 5、图 6 分别为不同结构异氰酸酯加入量与木材溶液羟基值及游离 NCO 含量的变化关系图,由图可知,没有异氰酸酯存在下,木材溶液按传统测定方法得到的羟基值较低仅为 60 mgKOH/g

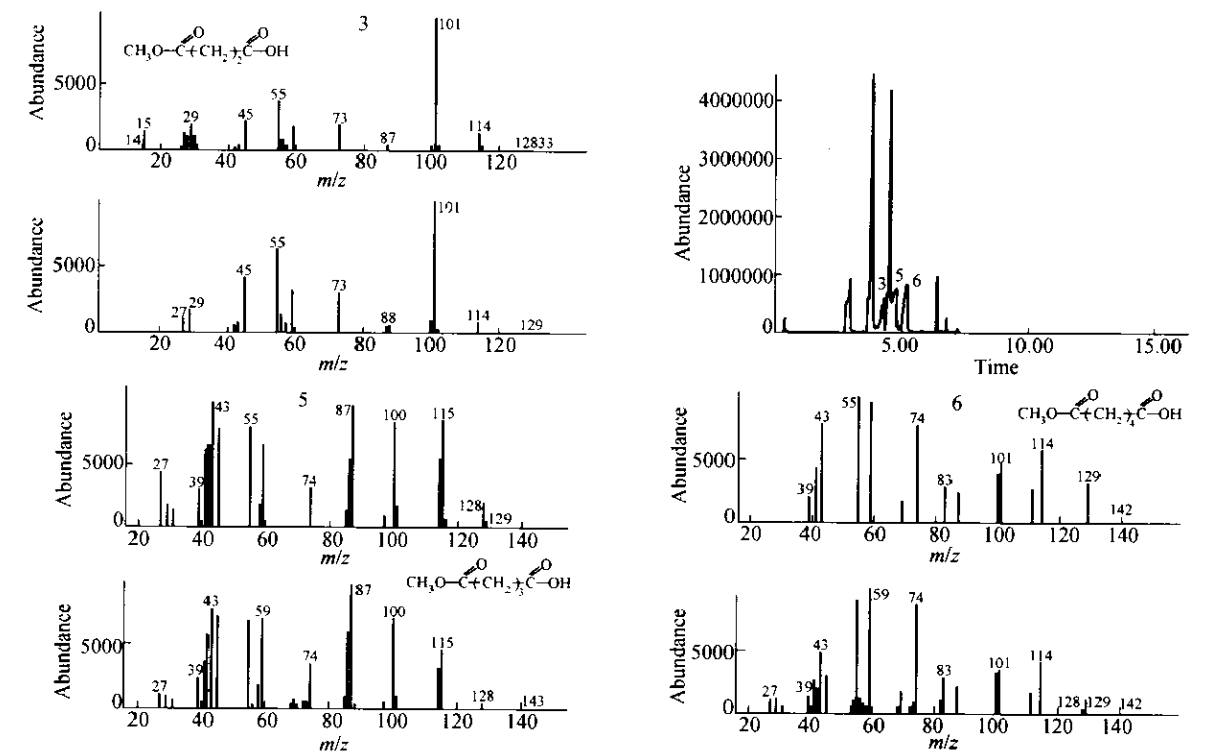


Fig. 1 GC-MS analysis of the solution in DBE

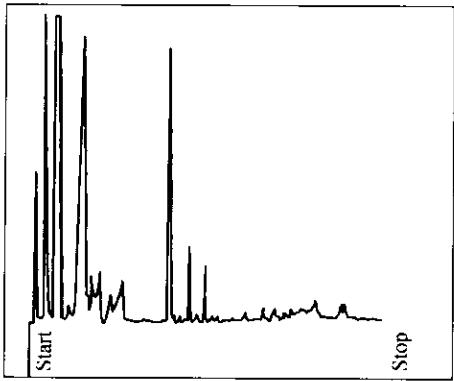


Fig. 2 GC analysis of the wood solution in DBE

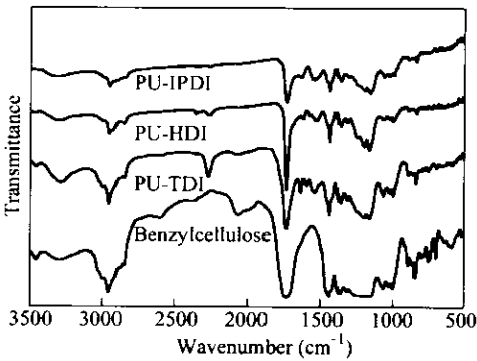


Fig. 3 IR spectra of liquefied benzylcellulose and polyurethanes from it

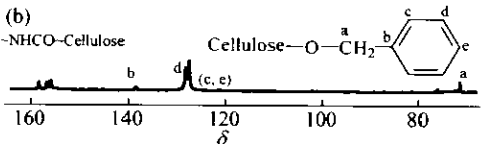
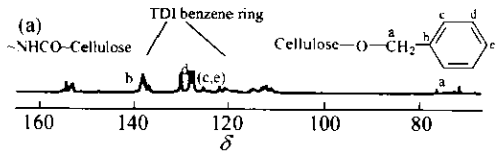


Fig. 4 The ¹³C-NMR spectra of PUs from three diisocyanates
a) PU-TDI; b) PU-IPDI; c) PU-HDI

木粉,异氰酸酯的加入大大促进了木材结构中羟基的释放,表现在最终稳定羟基值 TDI 增大到 760 mgKOH/g 木粉;IPDI1194 mgKOH/g 木粉;而 HDI 可达 1117 mgKOH/g 木粉,均远远高于其初始测定值.比较可以看出,不同结构异氰酸酯的加入量对

羟基值及游离 NCO 含量的变化趋势大致相似,就羟基值的变化而言,基本是随着异氰酸酯的加入,羟基值先增加,而后趋于稳定;游离 NCO 含量先变化不大而后上升很快.但总的来讲,HDI 和 IPDI 变化趋势基本接近.

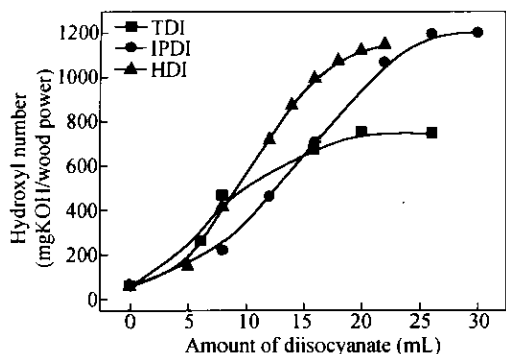


Fig. 5 Effect of amount of different diisocyanate on hydroxyl number value (8 g benzylated wood)

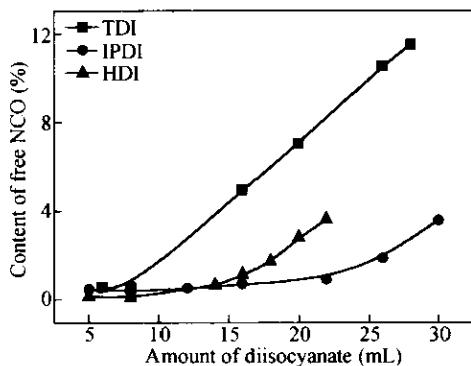


Fig. 6 Effect of amount of diisocyanate on content of free NCO (8 g benzylated wood)

从木材溶液本身来讲,没有异氰酸酯存在的情况下,降解出来的可参与反应的羟基组分基本相同,都为木材结构本身存在的对酸或液化试剂不稳定的弱键如半纤维素在 DBE 的作用下降解产生的 *D*-阿拉伯糖、*D*-木糖等以及木质素断链产生含有酚羟基和醇羟基的化合物,另外还有一定量的纤维素断链成分,此时木材结构中的羟基仍大量被封闭,测定羟基值较低仅为 60 mgKOH/g 木粉。当少量的异氰酸酯加入到木材溶液后,这些羟基很快与异氰酸酯发生亲核加成反应,生成少量的氨基甲酸酯键。而后随着反应的进行,二官能度的异氰酸酯不断地进入到纤维素链片之间促使木材结构中的氢键断裂并与多官能度的羟基继续作用,生成大量氨基甲酸酯键,体系交联密度大大增加,加上苯甲基化过程中较大体积苯甲基的引入,此时,异氰酸酯进攻羟基都变得相当困难,因而再增加异氰酸酯含量无疑只能使得游离 NCO 含量迅速上升,而羟基值趋于稳定。

由于 3 种异氰酸酯的结构及活性的不同,各体系中羟基值及游离 NCO 变化并不相同。一般来讲,异氰酸酯的反应活性顺序为芳香族 > 脂环族 > 脂肪族^[9],即 TDI > IPDI > HDI。就 TDI 而言,由于芳香族结构的高活性,反应一开始便形成大量的氨基甲酸酯键,体系的交联密度迅速增大,加上 TDI 结构中苯环具有的更大的刚性和更强的内聚力,因而木材溶液羟基的释放较少,稳定羟基值较低,而游离 NCO 含量上升很快。对于 IPDI 来讲,特

殊的环己烷结构,可以与许多溶剂都有极好的相容性,而且顺反异构的混合物,使得 IPDI 形成的聚氨酯不会形成单一规整的结构,因而羟基值的释放较平缓,最终的稳定值较高,而游离 NCO 变化较缓和,而且也正是这种良好的相容性使得得到的聚氨酯树脂各方面性能良好。HDI 结构中两个 NCO 的活性相同,结构对称。与 TDI 和 IPDI 相比,虽然活性较低,但其结构中亚甲基柔性链段的存在,可以较容易进入到纤维素的链片当中,促使未被激活的羟基在异氰酸酯基的作用下释放出来,并与其发生反应,但这种渗透作用仍需要一定的时间,因而羟基值增加稍为缓和。总之,大量的 HDI 进入到木材结构中使大量羟基释放出来使得最终稳定羟基值较高,但由于产生的氨基甲酸酯键中柔性链段的成分较多,得到的树脂粘度较大,涂膜的硬度、附着力较差。

综上所述,由 ¹³C-NMR 及 FT-IR 分析可知,木质纤维中的羟基可以与异氰酸酯发生亲核加成反应,证明了木材这种天然可再生高聚物可以代替聚醚多元醇作为合成聚氨酯的一种廉价、环境友好的原材料。

实验发现异氰酸酯存在下,木材溶液中的大量潜在羟基被释放并参与聚氨酯的合成反应,而且不同结构的异氰酸酯对木材溶液羟基值的释放作用并不相同,其中 IPDI 最大;HDI 次之,TDI 最小。

REFERENCES

- 1 Donnelly M J, Stanford J L, Still R H. *Polymer International*, 1993, 32 (2): 197 ~ 203
- 2 Stanford J L, Still R H. *ACS Symposium Series*, 1987, 385: 424 ~ 442
- 3 Zeterlund P, Hirose S, Hatakeyama T. *Polymer International*, 1997, 42: 1 ~ 8
- 4 Kurimoto Y, Takeda Y, Koizumi A, Yamauchi S, Doi S, Tamura Y. *Bioresource Technology*, 2000, 74: 151 ~ 157
- 5 Cui Xu(崔旭). *Painting Industry(涂料工业)*, 1998, 8: 30 ~ 32
- 6 Wang Donghua(王东华), Cheng Fa(程发), Feng Jianxin(冯建新), Xiao Daozhu(夏道竹), Zhang Jingwu(张镜吾). *Journal of Tianjin University(天津大学学报)*, 2000, 33: 806 ~ 810
- 7 Cheng Fa(程发), Wang Donghua(王东华), Wei Yuping(魏玉萍), Zhao Xuefeng(赵雪锋), Zhang Jingwu(张镜吾). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 349 ~ 353
- 8 Yu Zhaonian(虞兆年). *Paint Technology—The Second Section(涂料工艺第二分册)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1996. 20
- 9 Petrovic Z S, Zavargo Z, Flynn J H, Macknight W J. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51(6): 1087 ~ 1095

STUDY ON THE REACTION BETWEEN ISOCYANATES AND HYDROXYLS IN WOOD SOLUTIONS

WEI Yuping, CHENG Fa, LI Houping, YU Jiugao

(*Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract The benzylated wood was liquefied using HCL as a catalyst and a mixed dibasic ester (DBE) as a novel liquefaction reagent, which has been applied extensively in coating industry because of its higher solubility and less toxicity. Then the solution obtained reacted with different isocyanates. By FT-IR and ^{13}C -NMR analysis of the polyurethane resins prepared from liquefied benzylated cellulose, it was proved that the wood solution could be used as the polyols component to prepare polyurethane materials. On the other hand, by measuring the free NCO content in each system of polyurethanes from the wood solution, the changes of active hydroxy numbers in the wood solution can be calculated in the presence of different isocyanates. The results showed that isocyanates greatly stimulated the release of hydroxyl in wood, but the different structure and activity of isocyanates led to the different changes of hydroxyl in an order as follows: IPDI > HDI > TDI. In order to guarantee the resultant properties of polyurethanes materials, TDI and IPDI should be selected as the isocyanate component in the preparation of polyurethanes using wood wastes.

Key words DBE, Free NCO content, Active hydroxyl value