

异佛尔酮二异氰酸酯自聚产物的 ^{13}C -NMR 研究*

宋春梅** 薛海丽 庄小璐 黄 奕

(华东师范大学化学系 上海 200062)

摘 要 研究了用季铵盐 N,N,N -三甲基- N -(2-羟基乙基)-氢氧化铵为催化剂时异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)自聚产物的合成,用 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR、不失真地极化转移增强(DEPT)、 ^{13}C - ^1H 异核远程相关(HMBC)实验表征了产物结构.结果表明,自聚产物是三聚异氰酸酯,主要含有三聚体异氰脲基、异氰酸根.一维核磁谱及二维化学位移相关谱分辨出两种羰基,确定了氮上4种不同取代结构的分子链连接情况.对自聚产物的碳谱图进行了全归属.

关键词 异佛尔酮二异氰酸酯,三聚,核磁共振分析,不失真地极化转移增强(DEPT), ^{13}C - ^1H 异核远程相关

三聚多异氰酸酯具有较高的反应活性,在涂料、粘合剂、密封胶、弹性体、泡沫塑料等领域得到了广泛的应用,是一种用途广泛的固化剂.因此近年来许多国家争相进行不同种类多异氰酸酯三聚体的合成^[1,4]、应用^[5,6]与性能的研究.

二异氰酸酯的自聚催化剂有氧化物、烷基氧化物、胺、碳酸盐、季氮的氢氧化物、磷、砷以及胺-乙醇复合体系等,不同催化剂的催化机理都是形成络合物^[7],Reymore 等^[7]认为芳香族二异氰酸酯的自聚产物主要是三聚体、二聚体和碳化二亚胺,形成三聚体的反应是不可逆的.目前应用较多的芳香族甲苯二异氰酸酯(TDI)三聚体,耐候性较差,存在黄变问题.3-异氰酸酯基亚甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯,即异佛尔酮二异氰酸酯,简称 IPDI,由它制备的 IPDI-三聚体没有苯环共轭作为助色团,不发黄,所以用该类三聚体作交联剂的产品,具有性质稳定、快干、耐温、耐候性、耐水性、耐老化性及耐热性^[8]较好的特性.

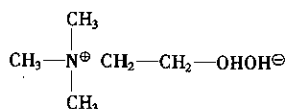
对多异氰酸酯的结构进行研究的论文比较少,本文研究以 N,N,N -三甲基- N -(2-羟基乙基)-氢氧化铵的乙基环己醇溶液(商品名 TMR-3)为催化剂得到 IPDI 自聚产物的结构,用一维和二维核磁不失真地极化转移增强(DEPT)、 ^{13}C - ^1H 异核远程相关(HMBC)实验等几种表征方法对产物的结构详细进行了定性分析和定量描述.

1 实验部分

1.1 反应试剂

异佛尔酮二异氰酸酯, Huels 公司生产;

N,N,N -三甲基- N -(2-羟基乙基)-氢氧化铵(TMR-3),其结构见示意图1, Air product 公司生产;苯甲酰氯, CP 级.



Scheme 1 Structure of N,N,N -trimethyl- N -(2-hydroxyethyl) ammonium hydroxide (TMR-3)

1.2 三聚体合成过程

IPDI 三聚体的合成,在装有温度计、搅拌器的三口瓶中,在流动氮气的保护下,加入 IPDI 单体 100 g(0.4498 mol),搅拌下加热升温,催化剂 N,N,N -三甲基- N -(2-羟基乙基)-氢氧化铵的乙基环己醇溶液(TMR-3)用量 2.8 wt%,控制反应温度为 70℃,反应 4.25 h.加入苯甲酰氯终止反应,继续反应 0.5 h,降温,过滤除去残留催化剂,用旋转蒸发仪减压除去可能存在的游离 IPDI 及苯甲酰氯,产品为微黄色透明粘稠液体,产率 99.1 wt%.

1.3 表征

1.3.1 NMR 实验 DRX-500NMR 谱仪,质子谱以 $\delta_{\text{TMS}} = 0$ (TMS, 四甲基硅烷),碳谱以 $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.00$ (CDCl₃, 氘代氯仿)为参考.

^{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, 90°脉冲,重复周期为 30.00 s,累加 1749 次; ^1H -NMR 实验,频率为 500.13 MHz,谱宽 10.0 kHz, 32.77 K 数据点, 90°脉冲,重复周期为 3.00 s,

累加 32 次;不失真地极化转移增强(DEPT)实验,频率为 125.77 MHz,谱宽 37.59 kHz,32.77 K 数据点,90°脉冲,重复周期为 5.00 s,累加 1024 次;¹³C-¹H 异核远程相关(HMBC)实验,观察核为¹H(频率为 500.13 MHz).F₂ 维谱宽 10.0 kHz,4.096 K 数据点,间隔为 2.0 s,累加 20 次.F₁ 维谱宽 10.0 kHz,取数 256,数据处理采用正弦中窗函数.

1.3.2 数均分子量测定 用 QX-08 型气相渗透仪(VPO)测定,VPO 测试平均分子量为 710 g/mol.

2 结果与讨论

2.1 一维 NMR 分析

通过 NMR 方法研究产物的结构和组成. IPDI 自聚产物的反转门控去偶的¹³C-NMR 谱如图 1 所

示,谱峰分别落在羰基区、双键区和脂碳区^[9,10]. 谱峰峰面积见表 1.

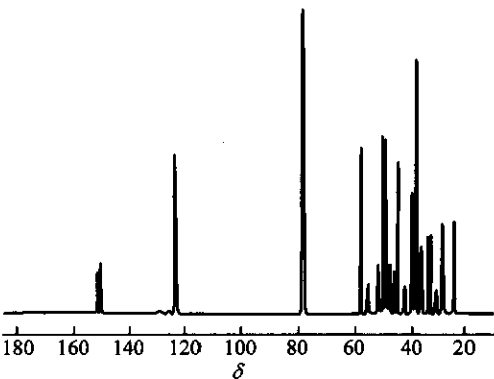


Fig. 1 The gated decoupling ¹³C-NMR spectrum of the polyisocyanurate solution in CDCl₃

Table 1 Peak area of ¹³C-NMR Spectrum for the polyisocyanurate in CDCl₃

Shift δ _c	Rel. peak area (%)	Carbon	Shift δ _c	Rel. peak area (%)	Carbon
23.39	21.14	C-9	41.43	32.29	C-4
23.69 ~ 23.80	88.74	C-9	43.69 ~ 43.71	31.30	C-4
27.44	5.83	C-9	44.16	10.94	C-4
27.75	8.79	C-9	44.70	13.72	C-4
27.80	19.90	C-7	45.17 ~ 45.26	41.89	C-4
28.02	25.11	C-7	46.26	9.84	C-2
28.41	68.75	C-7	46.63	34.03	C-2
28.50	20.09	C-7	47.10	35.47	C-6
29.81	6.40	C-7	47.59 ~ 47.68	85.71	C-2
30.45	6.40	C-7	48.21	13.92	C-6
32.12	11.60	C-8	48.39 ~ 48.43	73.18	C-6
32.23 ~ 32.30	85.21	C-5	48.75	11.96	C-1
32.42	20.27	C-5	48.99 ~ 49.07	103.08	C-1
32.77	7.57	C-5	50.78	33.68	C-1
32.81	33.18	C-5	51.14	30.12	C-10
35.00 ~ 35.47	158.57	C-8	54.70 ~ 55.05	45.86	C-10
36.86 ~ 36.88	30.11	C-3	57.18 ~ 57.20	21.57	C-10
36.97	6.50	C-3	57.40	4.10	C-10
37.03	11.81	C-3	57.60 ~ 57.64	14.58	C-10
37.41	22.74	C-4	122.07 ~ 122.41	65.26	C-12
37.45	9.56	C-4	123.04 ~ 123.41	80.00	C-11
38.33 ~ 38.38	20.81	C-3	150.06	67.81	C-11
38.60 ~ 38.68	60.00	C-3	150.87 ~ 150.97	69.98	C-12
39.10	9.83	C-3			

Remarks: the assignments of peaks would be confirmed later.

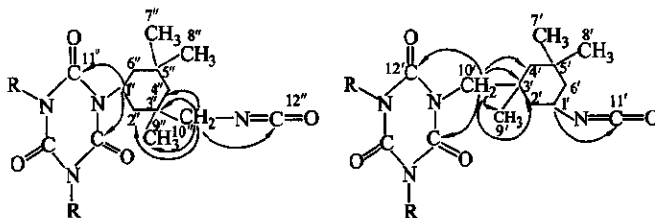
Kerr 等^[11] 研究发现 MDI 的三聚体异氰尿酸酯中碳的 δ 比脲基的小,位于 δ 149.31 处. HDI 自聚产物¹³C 谱中 δ 148.58 峰归属于三聚异氰尿酸酯中羰基碳的峰^[12]. 在图 1 中羰基区中有 2 个季碳峰,其中,149.49 ~ 151.08 为主峰,归属为三聚异氰尿酸酯中羰基峰,对于三聚异氰尿酸酯,由于存在环张力,电子云密度相对集中,使羰基碳上的屏蔽效应增加,因而 δ 较氨基酯键中羰基和脲

基^[12]小.

碳谱中的双键区 δ 122.31 ~ 123.36 是异氰尿酸酯基碳的贡献,149.49 ~ 151.08 为主峰,归属为三聚异氰尿酸酯中羰基峰,初步证明产物为三聚体,产物结构式见示意图 2. IPDI 的工业产品是含顺式和反式异构体的混合物^[8],其中顺式构象占 75%,反式构象占 25%,两种构象的存在,导致 IPDI 单体¹³C-NMR 谱图有 22 个单峰(见表 2).

IPDI 自聚产物的谱图更加复杂,原因有下面几点,三聚体的生成;组成三聚体环的 IPDI 分子的构象有顺式-顺式-顺式-顺式-顺式-反式-顺式-反式-反式和反式-反式-反式,所以谱峰变宽、峰形复杂.由于聚合产物中出现了三聚体环,与环上 N 原子

相连的 α 位 C 的化学位移不同于与—NCO 相连的 C 的化学位移,前者由于受到更强的去屏蔽作用,所以谱峰的位置出现在低场.其它峰归属需要 DEPT 谱以及二维相关谱.



Scheme 2 Representation of the polyisocyanurate showing heteronuclear multiple-bond correlation (HMBC)

Table 2 Peak area of ^{13}C -NMR spectrum for IPDI in CDCl_3

δ	Rel. peak area (%)	Assignment	Shift δ	Rel. peak area (%)	Assignment
23.73	70.54	C-9	44.24	24.13	C-4
27.48	24.13	C-9	46.34	25.04	C-2
27.97	73.26	C-7	46.70	71.48	C-2
30.27	21.70	C-7	48.29	27.93	C-6
32.19	22.90	C-5	48.50	72.17	C-6
32.33	70.26	C-5	48.86	26.77	C-1
35.05	25.26	C-8	49.10	71.90	C-1
35.16	68.23	C-8	51.23	22.07	C-10
36.95	69.09	C-3	57.27	72.23	C-10
37.12	23.30	C-3	122.53	98.97	C-12
43.80	71.81	C-4	123.40	100.00	C-11

图 2 是 IPDI 自聚产物的 ^1H -NMR 谱,图中 δ 3.052 ~ 5.047 之间的几组峰是与氮相邻的 α 碳上质子的贡献. α 碳上质子具体归属如下, 3.749 是脂肪链上与三聚体环上 N 相连的— CH_2 的 H 质子的振动峰, 4.095 ~ 5.047 是与三聚体环上 N 相连的—CH 的 H 质子的振动峰, 3.052 ~ 3.067、3.214 ~ 3.374 是脂肪链上与—NCO 上 N 相连的— CH_2 的 H 质子的振动峰, 3.509 ~ 3.689 是与—NCO 上 N 相连的环己烷—CH 的 H 质子的振动峰. 2.200、1.200 ~ 1.400、1.520 主要是三聚体环上 N 的 β 位的亚甲基的氢的振动峰; 1.060 ~ 1.174、1.403 ~ 1.480 和 1.760 ~ 1.900 主要是剩余—NCO 中与 N 相连的 2 位、4 位、6 位— CH_2 的 H 质子的振动峰,也有部分为三聚体环上 N 的 β 位和 γ 位的亚甲基的氢的振动峰. 而 δ 0.850 ~ 0.977、0.993、 δ 1.026 ~ 1.060 的各峰主要为脂肪环 1 位碳上 N 的 δ 位甲基的氢和脂肪链上 N 的 γ 位甲基的氢. δ 7.295 为 CDCl_3 的吸收峰. 以上初步将 IPDI 自聚产物的氢谱峰归类为 α 、 β 、 γ 、 δ 位的氢.

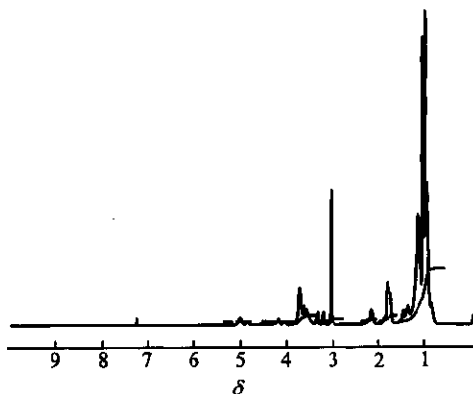


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of the polyisocyanurate solution in CDCl_3

2.2 2D-NMR 分析

2.2.1 IPDI 自聚产物 DEPT 谱图分析 由于 IPDI 单体以及自聚产物包含奇数个 H 质子的 CH_3 和 CH , 含有偶数个 H 质子的 CH_2 以及季碳, 用一维 NMR 无法区分, DEPT 方法能够分清奇偶碳, 季碳无峰.

图 3 是 IPDI 自聚产物的 DEPT 谱图, 高场区 δ 23.39 ~ 23.80, δ 27.44 ~ 23.75 为直立式甲基碳

9、相对于脂肪环上 N 的 δ 位甲基碳的峰; δ 27.80 ~ 28.41, 30.45 为平伏式甲基碳 7、相对于脂肪环上 N 的 δ 位甲基碳的峰。 δ 32.12、35.00 ~ 35.47 为脂肪链上 N 的 γ 位的甲基碳 8 的峰,这归因于 γ 旁式效应。 δ 41.43 ~ 48.43 为亚甲基碳 4、碳 2 及碳 6,相对于 N 的 γ 位或 β 位的峰。 δ 48.75 ~ 50.78 为环上 1 位碳(叔碳)的峰, δ 51.14 ~ 57.64 为 N 的 α 碳、亚甲基碳 10 的峰,归属要依据下文的二维相关谱。图 3 与图 1 比较,在 DEPT 图中未出现而在图 1 中出现的峰为季碳峰, δ 32.26 ~ 32.81 为脂肪环上碳 5 的峰; δ 36.86 ~ 37.03、38.33 ~ 38.68 为脂肪环上碳 3 的峰。

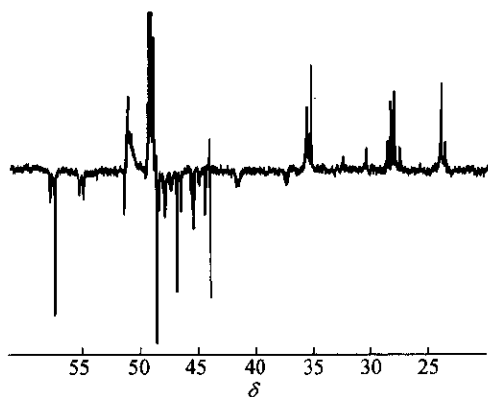


Fig. 3 The DEPT spectrum of the polyisocyanurate solution in CDCl_3

通过与 DEPT 谱图以及 IPDI 单体的核磁谱图比较和峰面积计算结果可知,¹³C-NMR 的归属及峰面积和见表 3.10 个碳的峰面积比近似相等。

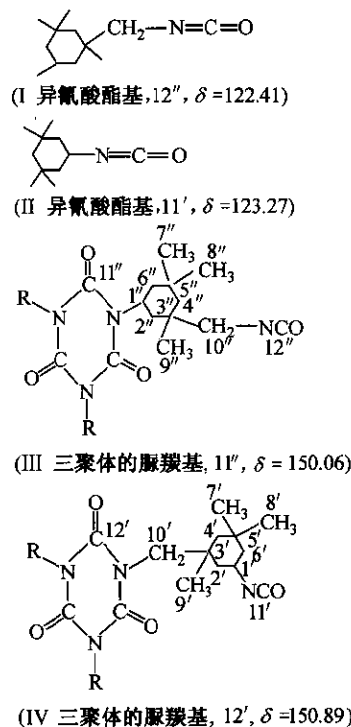
Table 3 The result of DEPT spectrum for the polyisocyanurate

δ_c	Assignment	Rel. peak area
23.39, 23.69, 23.80, 27.44, 27.75	C-9	1.2451
27.80, 27.93, 28.02, 28.15, 28.41, 29.81, 30.45	C-7	1.4665
32.26, 32.30, 32.42, 32.44, 32.77, 32.81	C-5	1.4623
32.23, 35.00, 35.11, 35.31, 35.47	C-8	1.6991
36.86, 36.88, 36.97, 37.03, 38.33, 38.38, 38.60, 38.66, 38.68, 39.10	C-3	1.3861
37.41, 37.45, 41.43, 43.69, 43.71, 44.16, 45.17	C-4	1.4972
45.26, 46.26, 46.63, 47.60, 47.68	C-2	1.4958
47.10, 48.21, 48.39, 48.41, 48.43	C-6	1.2257
48.75, 48.99, 49.01, 49.07, 50.78	C-1	1.4872
51.14, 54.70, 55.05, 57.18, 57.20, 57.40, 57.60, 57.64	C-10	1.1623

以上通过分析 DEPT 谱图,对谱峰对应的结构初步归属,计算面积,证明 IPDI 自聚产物的碳谱归属的三聚体结构基本正确。

2.2.2 ¹³C-¹H-HMBC 远程相关谱分析 在¹³C-¹H-HMBC图中(图 4),碳谱的低场与氢谱的高场远程相关谱中, δ 122.41、123.27 的双键碳分别与 δ 3.052 ~ 3.348、3.509 ~ 3.650 的氢质子峰相关,说明 δ 3.052 ~ 3.348、3.509 ~ 3.650 是与 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 中的氮相连的 α 碳上的氢。 δ 150.06、150.89 的羰基碳分别与 δ 4.237、3.766 的氢质子峰相关,说明 δ 4.237、3.766 是与三聚体环相连的 α 碳上的氢。122.41 归属为脂肪链上 NCO(12''位)的羰基峰,123.27 归属为脂肪环上 NCO(11'位)的羰基峰;150.06 归属为脂肪环上 NCO(11''位)反应生成三聚体后的羰基峰,150.89 归属为脂肪链上 NCO(12'位)反应生成三聚体后的羰基峰。

通过以上分析可知氮上有 4 种不同的取代情况。



通过前面¹³C 谱分析,羰基有两种情况,双键区有两种情况,可以根据¹³C 及¹H 的峰面积(见表 1)来判断羰基和 α 碳上氢的连接情况。通过羰基区计算结果为(剩余—NCO 的碳面积和):(三聚体环的碳面积和) = $[S(12'') + S(11')]:[S(11'') + S(12')]$ = $[S(122.41) + S(123.27)]:[S(150.06) + S(150.89)]$ = 1.4999:1.309,近似相等,证明了 IPDI 三聚体中有 1/2 的 NCO 存在,另一半结合在三聚体环中。

下面用碳谱中双键区的峰面积计算定性讨论

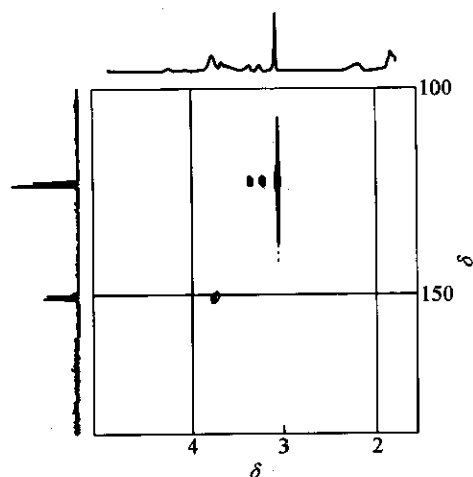


Fig. 4 ^{13}C - ^1H 2D HMBC of the polyisocyanurate solution in CDCl_3

结构 III 和结构 IV 的含量. IPDI 单体 1 位碳上连接的 11 位 NCO 反应后的组成情况为(三聚体环 N):NCO = $S(11'') : S(11') = S(150.06) : S(123.04 \sim 123.41) = 0.6781 : 0.8000$, 即结构 III : 结构 IV; IPDI 单体 10 位碳上连接的 12 位 NCO 反应后的组成情况为(三聚体环 N):NCO = $S(12') : S(12'') = S(150.87 \sim 150.97) : S(122.07 \sim 122.41) = 0.6998 : 0.6526$, 即结构 IV : 结构 III. 所以定性的结果为结构 III 的含量略小于结构 IV 的含量, 即 IPDI 单体中 12 位的 NCO 的三聚反应性略高于 11 位 NCO.

图 5 是高场区的远程相关谱, 从图中可以看出, 23.69(9 位)与 3.052(10 位)的氢质子峰相关, 为 ^3J 耦合相关, 说明碳 9 在碳谱中的化学位移最小, 归因于 γ 旁式效应. 38.86(3 位季碳)与 3.052 的氢质子峰相关, 为 ^2J 耦合相关. 43.71(4 位亚甲基)和 46.63(2 位季碳)分别与 3.052 的氢质子峰

相关, 为 ^3J 耦合相关. 由于 γ 旁式效应, 使碳 2 的化学位移移向高场, 所以碳 2 比碳 6 在碳谱中的化学位移小. HMBC 谱所示的异氰酸酯相关关系见示意图 2.

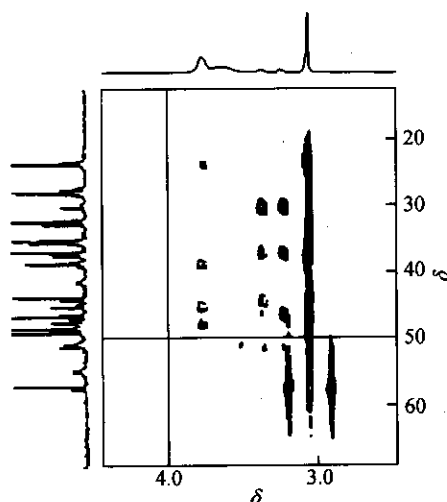


Fig. 5 ^{13}C - ^1H 2D HMBC of the polyisocyanurate solution in CDCl_3

57.32(10 位亚甲基)与 3.190 和 2.920(10 位的小峰)的氢质子峰相关, 为 ^2J 耦合, 同碳相关.

综上所述, 碳谱的低场与氢谱的高场远程相关谱(图 4)中, 证明了 IPDI 自聚产物中有 1/2 的 NCO 存在, 另一半结合在三聚体环中. 指认了在 H 谱中 α 氢的归属. 通过分析高场区的远程相关谱(图 6), 进一步指认并证明了碳谱中有关峰的归属.

2.2.3 IPDI 自聚产物谱峰归属总结 通过上面的各种谱图的比较, 自聚产物的碳谱归属见表 4.

综上所述, 在 N, N, N -三甲基- N -(2-羟基乙基)-氢氧化铵的作用下, 异佛尔酮二异氰酸酯自

Table 4 ^{13}C -NMR shifts of the IPDI polyisocyanurate

δ_{C}	Carbon	δ_{C}	Carbon
23.39, 23.80, 27.75	C-9' _{dy}	45.26, 46.26	C-2' _{py}
23.69, 27.44	C-9' _{dy}	46.63, 47.59, 47.68	C-2'' _{py}
27.80, 28.02, 28.50, 30.45	C-7' _{de}	48.21, 49.39	C-6' _{pe}
28.41, 29.81	C-7'' _{de}	47.10, 48.43	C-6'' _{pe}
35.00 ~ 35.11	C-8' _{de}	48.75, 48.99 ~ 49.01	C-1' _{od}
32.12, 35.31 ~ 35.47	C-8'' _{de}	49.07 ~ 50.78	C-1'' _{od}
32.23 ~ 32.30	C-5' _{yo}	54.70, 55.05, 57.40 ~ 57.64	C-10' _{da}
32.42, 32.77, 32.81	C-5'' _{yo}	51.14, 57.18 ~ 57.20	C-10'' _{da}
38.33 ~ 39.10	C-3' _{yp}	150.87 ~ 150.97	C-12'
36.86 ~ 37.03	C-3'' _{yp}	122.07 ~ 122.41	C-12''
37.41 ~ 37.45, 41.43, 44.70, 45.17	C-4' _{dy}	123.04 ~ 123.41	C-11'
43.69 ~ 43.71, 44.16	C-4'' _{dy}	150.06	C-11''

Remarks: C-9_{dy} showed carbon 9, the first letter of subscript was attributed to δ position of nitrogen atom connected with C-11, the second letter of subscript was attributed to γ position of nitrogen atom connected with C-12.

聚生成 IPDI 三聚体. 一维核磁谱 (^{13}C -NMR、 ^1H -NMR) 及二维化学位移相关谱 (DEPT、 ^{13}C - ^1H -HMBC) 对 IPDI 自聚产物的碳谱图进行了全归属,

分辨出两种羰基 (三聚体异氰脲基、异氰酸酯基团), 确定了氮上 4 种不同取代结构的分子链连接情况.

REFERENCES

- 1 Denis R, Jean-Marie B. US patent, 6 635 761. 2003-10-21
- 2 Jean-Marie B, Chen M J, Han Q. US patent, 6 730 405. 2004-05-04
- 3 Frederic D, Jean-Marie B, Denis R, Frederic L. US patent, 6 653 432. 2003-11-25
- 4 Stephan K, Ingo B, Michael E, Rainer L. US patent, 6 613 863. 2003-09-02
- 5 Thomas F, Jan Weikard, Brummer H, Thometzek P. US patent, 6 809 126. 2004-10-26
- 6 Robert B J, Lewin L A, Scopazzi C. US patent, 6 632 880. 2003-10-14
- 7 Reymore H E, Jr, Carleton P S, Kolakowski R A, Sayigh A A R. J Cellular Plastics, 1975, 11(5): 328 ~ 344
- 8 The Editor Committee of Coating Technology (涂料工艺编辑委员会). Coating Technology (涂料工艺). 3rd ed (第三版). Beijing (北京): The Chemical Industry Publisher (化学工业出版社), 1997. 699 ~ 713
- 9 Shen Qifeng (沈其丰), Xu Guangzhi (徐广智). ^{13}C -NMR and the Application (^{13}C 核磁共振及其应用). Beijing (北京): The Chemical Industry Publisher (化学工业出版社), 1986. 90 ~ 133
- 10 Ning Yongchen (宁永成). Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy (有机化合物结构鉴定与有机波谱学). 2nd ed. (第二版). Beijing (北京): The Science Publisher (科学出版社), 2000. 106 ~ 117
- 11 Matchews K H, Melennaghan A, Pethrick R A. British Polymer Journal, 1987, 19(2): 165 ~ 179
- 12 Song Chunmei (宋春梅), Wang Dening (王得宁), Pan Tieying (潘铁英). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (6): 319 ~ 325

THE ^{13}C -NMR ANALYSIS OF POLYISOCYANURATE MADE FROM ISOPHORONE DIISOCYANATE

SONG Chunmei, XUE Haili, ZHUANG Xiaolu, HUANG Yi

(The Chemistry department, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract Polyisocyanurate from IPDI was synthesized by using quaternary amine salt, *N, N, N*-trimethyl-*N*-(2-hydroxyethyl) ammonium hydroxide (TMR-3) as catalyst. The structure analysis and characterization of the product was studied by NMR (^1H , ^{13}C , DEPT, ^{13}C - ^1H -HMBC). The peaks at δ 3.509 ~ 3.650, 4.094 ~ 5.047, 3.052 ~ 3.374, 3.749 ~ 3.766 of the ^1H -NMR spectrum were attributed to the hydrogen proton on the $1'$ carbon atom connecting with the nitrogen atom of $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, the hydrogen proton on the $1''$ carbon of the IPDI trimer, the hydrogen proton on the $10''$ carbon connecting with the nitrogen atom of $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, the hydrogen proton on the $10'$ carbon of the IPDI trimer, respectively. The peaks at δ 122.07 ~ 122.41, δ 123.04 ~ 123.41 of the ^{13}C -NMR spectra belonged to the double bonded carbon of $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ of $12''$ and $11'$. The peaks at δ 150.06, δ 150.87 ~ 150.97 of the ^{13}C -NMR spectra belonged to the carbon on the carbonyl group of the IPDI trimer of $11''$ and $12'$. The peaks at δ 48.75 ~ 49.01, δ 49.07 ~ 50.78 of the ^{13}C -NMR spectra belonged to the tertiary carbon of $1'$ and $1''$. The peaks at δ 51.14, δ 57.18 ~ 57.20 of the ^{13}C -NMR spectra belonged to the $10''$ carbon of methylene. The peaks at δ 54.70, δ 57.18 ~ 57.20 of the ^{13}C -NMR spectra belonged to the $10'$ carbon of methylene. The results show the main product of IPDI self-polymerization was trimer isocyanurate. Trimerized isocyanuric and isocyanate groups were main groups in the polyisocyanurate. 1D and 2D NMR can differentiate two sorts of carbonyl groups and establish the connections of all carbon and hydrogen atoms of mixed structures that originated from four different substitutions. The calculated area values of peaks demonstrated the structure characterization of the polyisocyanurate.

Key words Isophorone diisocyanate (IPDI), Trimerization, NMR analysis, DEPT (Distortionless enhancement by polarization transfer), HMBC (Heteronuclear multiple-bond correlation)