

聚(异氰脲酸酯-噁唑烷酮)合成反应的研究*

赵宝宗 汪昆华 孙以实**

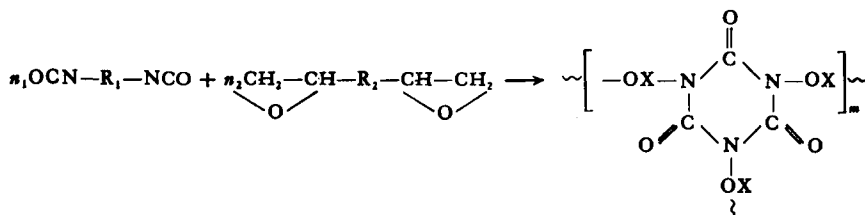
(清华大学化工系,北京,邮政编码: 100084)

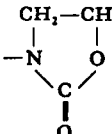
摘 要

本文对聚(异氰脲酸酯-噁唑烷酮) (PISOX) 的合成反应进行了系统研究。用原位红外法定量地研究了温度、投料比对 PISOX 合成中噁唑烷酮 (OX) 和异氰脲酸酯 (IS) 成环反应的影响规律。结果发现,低温有利于 IS 的生成,高温有利 OX 的生成;在高温下 IS 转化为 OX; 投料比与固化工艺决定着 PISOX 的结构。

关键词 环氧树脂、异氰酸酯、聚(异氰脲酸酯-噁唑烷酮)、原位红外

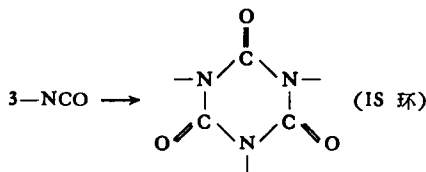
聚(异氰脲酸酯-噁唑烷酮) (PISOX) 作为一种耐热性突出的新材料,正引起人们的兴趣,其应用研究日趋活跃^[1]。为制取预定结构与性能的 PISOX 材料,必须系统地掌握其合成规律。PISOX 合成的主要单体是环氧树脂和异氰酸酯,合成反应可用下式表示:



其中“OX”表示含  (即噁唑烷酮环)的链段。

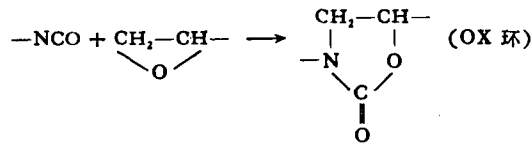
前人的研究表明, PISOX 的合成中存在以下三种主要反应^[2]:

(1) 异氰脲酸酯 (IS) 环的形成反应(即异氰酸酯的三聚反应)。

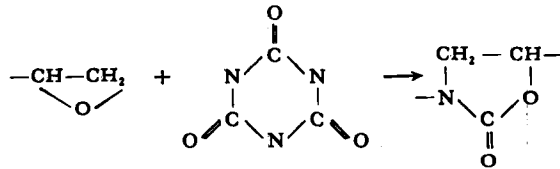


(2) 噁唑烷酮 (OX) 环的形成反应

* 1991 年 5 月 7 日收到,石化总公司基础研究基金资助; ** 通讯联系人。



(3) IS 环向 OX 环的转化反应



由于涉及数种成环开环反应,使 PISOX 的合成反应颇为复杂,目前对此合成过程中几种反应竞争规律定量描述的报道较少。本文采用定量校正曲线方法^[3]测定了 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 、OX、IS 等官能团含量与峰面积的关系。在此基础上,选用对两种成

环反应均有催化作用的 EMI 为催化剂,采用原位红外法研究了聚合温度、原料配比(即 I/E 比)等对 OX 和 IS 的生成的定量影响规律,为 PISOX 的合成提供理论指导和参考数据。

原料和仪器

1. 原料

高纯度双酚 A 环氧树脂 E56 为岳化研究院产品,环氧值 0.554;二苯甲基-4,4'-二异氰酸酯 (MDI) 为烟台合成革厂产品,纯度 99.5% 并经精制;多元胺改性的 MDI 呈液体状 (L-MDI) 为英国 ICI 公司牌号为 Vm-25 的产品, NCO% (重量) 为 27.35%; 2-乙基 4-甲基咪唑 (EMI), 化学纯, 天津试剂二厂产品。

2. 仪器

傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), Nicolet 公司 5DX 型。

结果与讨论


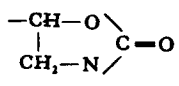
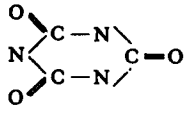
1. 红外定量分析方法的建立

依照 Lambert-Bouguer 定律,官能团的含量与其特征吸收峰面积成正比,因此,可采用一系列已知质量的样品求出相应的特征吸收峰面积,绘制成工作曲线,依此再计算原位反应过程中各官能团质量的变化。本文所选用的定量特征峰、峰位及积分区间如表 1 和图 1 所示:

为了消除 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 吸收峰 ($1715-1740\text{cm}^{-1}$) 对 OX、IS 特征峰的重叠影响,谱图处理中采用了差谱技术。

$-\text{NCO}$ 和 $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 定量工作曲线的测定是分别准确称量一系列不同质量的

Tab. 1 The integration ranges of the quantitative bands

Functional group	Band at (cm ⁻¹)	Integration range	Corresponding fig. no.
—N=C=O	2272	2033—2500	Fig. 1 (a)
—CH—CH_2 	916	890—939	Fig. 1 (b)
—CH—O—C=O 	1755	1735—1780	Fig. 1 (c)
	1707	1652—1735	Fig. 1 (d)

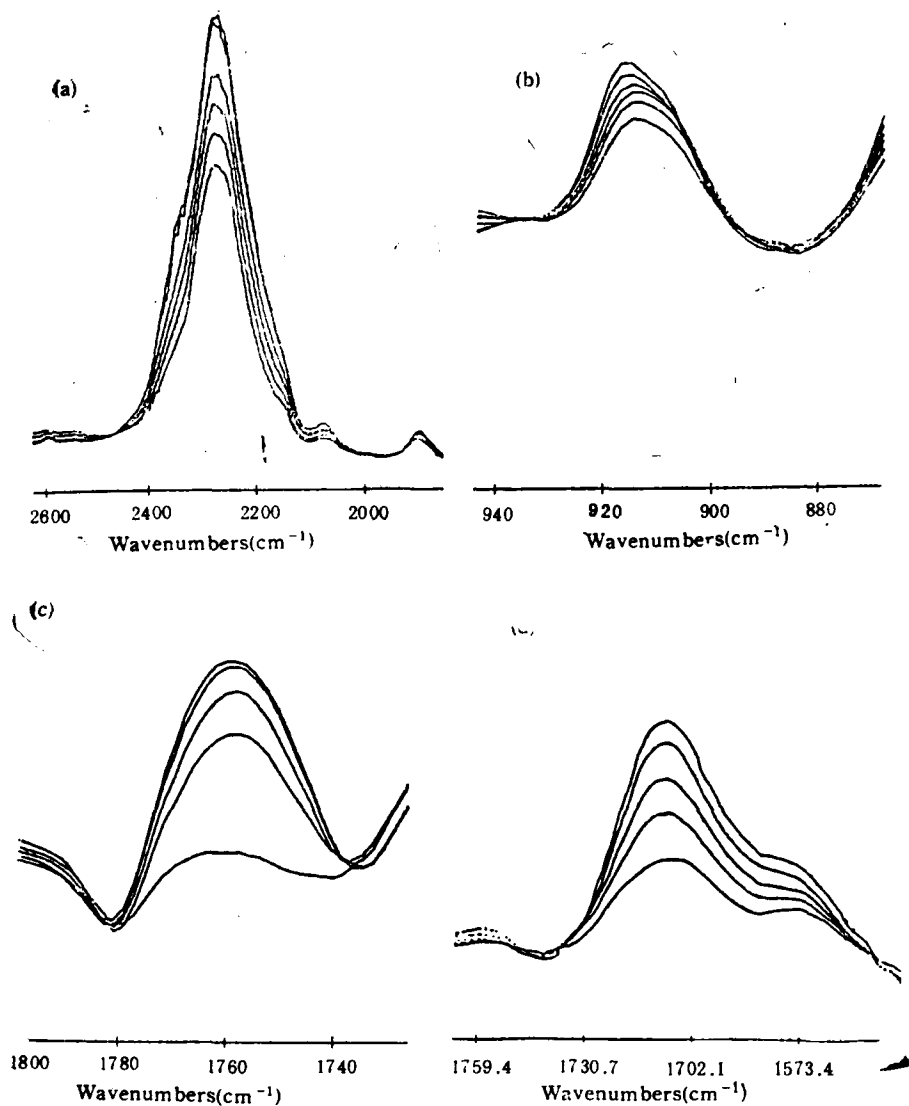


Fig. 1 The IR absorbance spectrum of the quantitative bands

L-MDI 和 E56 样品,测出其相应的特征峰面积,得到如图 2 的工作曲线。—NCO 和 —CH—CH₂ 的工作曲线的回归方程依次为 $N = 0.0428A - 0.0888$ 和 $N = 1.55A + 0.565$, N 的单位为 10^{-6}mol , A 代表吸收峰面积。两者的相关系数依次为 0.9975 和 0.9974。

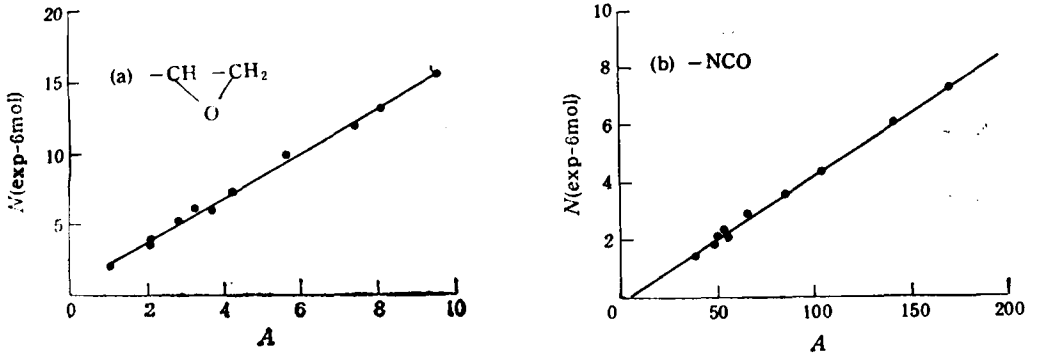
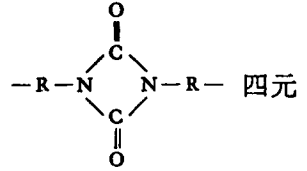


Fig. 2 The calibration curves for determination of monomer concentrations

由于制备 IS 和 OX 模型化合物比较困难,本文采用 EMI 催化下 L-MDI 定量生成 IS 环和 E56 与 L-MDI 定量形成 OX 环这两个反应来完成 IS 和 OX 的工作曲线。据文

献报道^[4,5]固体 MDI 在贮存中可缓慢发生二聚反应,所生成的



环峰位在 1780cm^{-1} 附近,可清楚地分辨。经多元胺改性而得的 L-MDI 在存放中发生二聚反应速度极低。原料 L-MDI 的红外谱图中虽有四元环特征峰,但其面积与 —N=C=O 的峰面积相比仅不足其百分之一,可忽略不计。根据红外谱图观察,在所研究的温度范围内, L-MDI 在 EMI 催化下进行三聚反应时,反应初期原来的四元环特征峰逐渐消失,未见有新的二聚反应发生,因此,认为 L-MDI 定量生成 IS 环是有根据的。根据

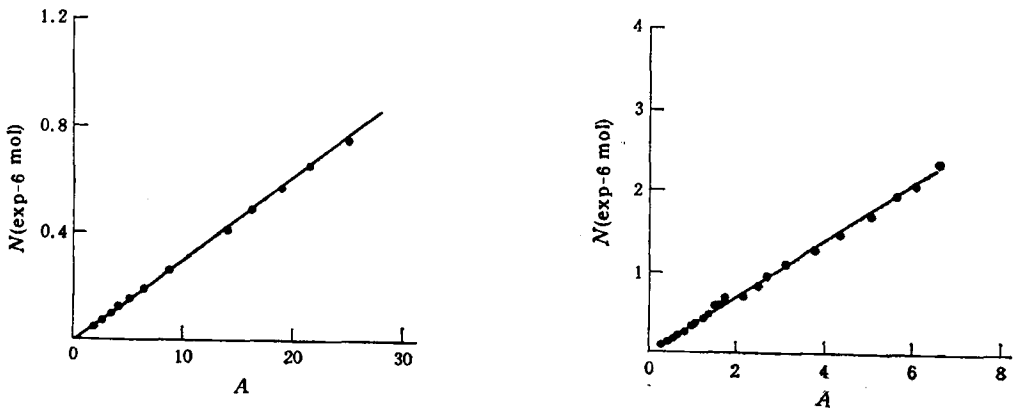


Fig. 3 The calibration curves for determination the concentration of OX and IS rings
Left: IS rings; Right: OX ring

上述两个定量反应所得的 IS 和 OX 的红外吸收定量工作曲线如图 3 所示, 其回归方程分别为 $N = 0.03071A - 0.00774$ 和 $N = 0.3478A - 0.0049$, 其相关系数依次为 0.9996 和 0.9977.

2. PISOX 合成反应规律的研究

(1) 异氰酸酯的三聚反应

图 4 为 L-MDI 在 EMI 催化下三聚反应的转化率-时间关系曲线

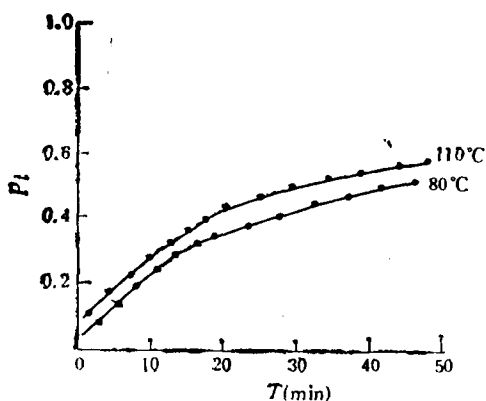


Fig. 4 Conversion vs time curve of trimerization of LMDI

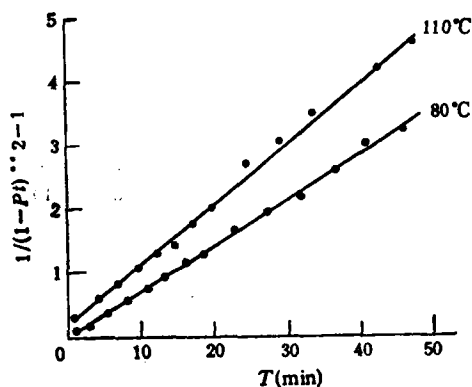


Fig. 5 The $1/(1 - P_t)^2 - 1$ vs time curve of trimerization of LMDI

80°C 时 $-NCO$ 即较快消耗生成含有 IS 环的三聚体。温度升高反应加快但不显著。经如图 5 的曲线拟合得出三聚反应近似为三级反应。80°C 和 110°C 下的速率常数分别为 1.120×10^{-3} 和 $1.686 \times 10^{-3} l^2/mol^2 \cdot s$ 。

实验中发现, 无论温度高低、有无环氧组分加入, 因三聚反应消耗掉的 $-NCO$ 的转化率都不高, 一般不超过 70%。三聚反应所以不能进行到高转化率大约和反应过程中出现的空间阻碍密切相关。它使 IS 构成的大环和超大环结构不易形成, 使其转化率提高受到限制。

(2) LMDI 与 E56 的反应

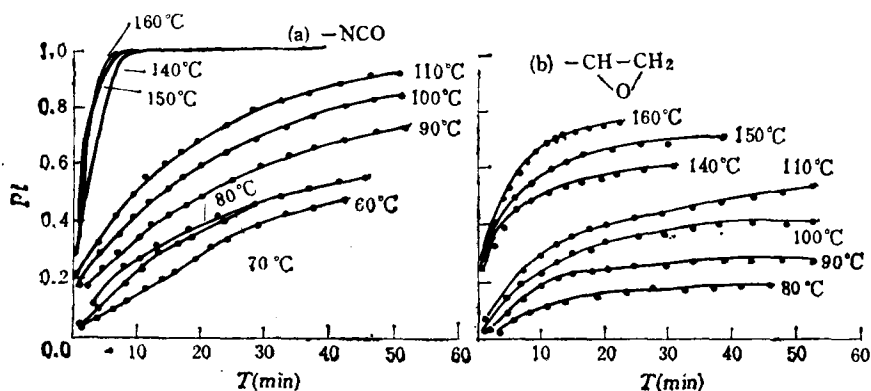


Fig. 6 Conversion vs time curve at different temperature $I/E = 1.4$ EMI 0.47% (wt)

a. 温度对合成反应的影响

图 6(a) 表明, 温度升高 $-NCO$ 的转化率上升, 这是由于温度升高 OX 和 IS 生成的速度都增加, 它们都消耗 $-NCO$ 。在 90°C 以下, OX 环较难生成, NCO 大部分消耗于三聚反应; 在 140°C 以上, OX 和 IS 的形成反应都迅速进行, 使得在很短时间内 $-NCO$ 已消耗殆尽, 转化率达 100%; 在 $90-110^{\circ}\text{C}$ 之间, 两种成环反应并存, 并互相竞争。环氧基的消耗情况与 $-NCO$ 有相似之处, 其转化率亦随温度升高而增大, 如图 6(b) 所示。但在所研究的温度范围内, $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 的转化率都不很高, 在 160°C 时也仅达 80% 左右。

究其原因, 主要是投料比 I/E 为 1.4 时, 部分 $-NCO$ 三聚成 IS 而被消耗掉, 体系中可与环氧反应 $-NCO$ 数量不足。IS 环在 160°C 以下又难以都被环氧基打开转变为 OX 环, 致使部分环氧基不能参与反应。

OX 与 IS 生成反应的竞争和转化关系还可更直接地从两种环的数量比(以 OX/IS 表示)随时间的变化来说明。图 7 为几种温度下 OX/IS 随时间变化曲线。它说明在较低温度下 (100 、 110°C), 由于两种成环反应相互竞争, 反应初期 OX/IS 数值小, 此阶段生成 IS 环的反应占优; 随着 OX 生成速率渐增大, OX/IS 渐升并达一定值, 这时两种成环反应达一动态平衡竞争状态, OX/IS 相对稳定, 在图中表现为曲线后半部分的直线段。与低温下只存在竞争反应不同, 高温时还存在两种环的转化反应。图 7 中 150 、 160°C 曲线在中间一段时间内表现为低谷段。在低谷段前 OX/IS 值较大, 说明在较高温度下反应初期 OX 的生成占优; 随着反应进行 $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 浓度降低, 使 OX 生成速率随之减

小, IS 生成速率相对增大, OX/IS 随之减小, 表现为曲线的低谷段。反应的进一步进行使 $-NCO$ 大量消耗, 三聚反应速率下降并尚有环氧基残存。在高温下又可发生 IS 在环氧基进攻下的开环并转变为 OX 环的反应, 致使 OX/IS 又逐渐增大, 曲线呈上升趋势。只是由于温度不够高, 这种转化反应进行程度有限, 曲线上升趋势也渐缓。

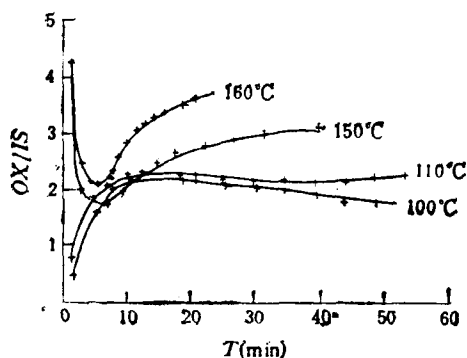


Fig. 7 OX/IS vs time curves at different temperature

I/E = 1.4 EMI 0.47%

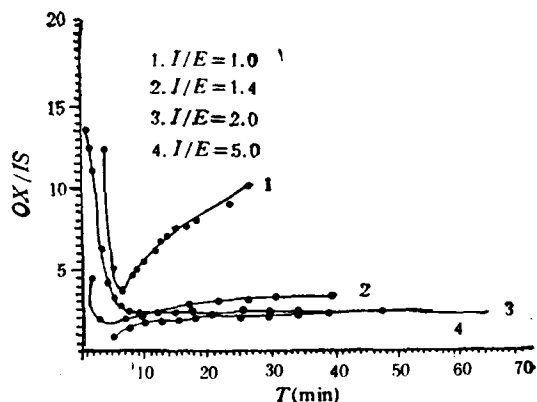


Fig. 8 OX/IS vs time curves at different I/E ratio

Reaction temperature 150°C ; EMI 0.47 wt%

以上分析说明, PISOX 合成中确实存在着前面介绍的三种反应, 这些反应间存在着竞争和转化, 这种竞争和转化均受温度的直接影响。

b. 投料比的影响

以二异氰酸酯与环氧树脂官能团摩尔量之比 I/E 值表示反应投料比, 并对 $I/E = 1-5$ 的合成反应进行了红外跟踪。结果表明 I/E 值影响着反应速率和单体转化率。在相同反应温度下, I/E 值越大, 两种环的生成速率越小, 单体转化率越低。 I/E 值还影响着两种环的数量比。图 8 为在 150°C 反应温度下, 不同 I/E 值下 OX/IS 随时间的变化曲线。图 8 中的曲线形式与图 7 相似, I/E 较小时曲线亦有一低谷段, 其原因如前所述。 I/E 为 5 时曲线呈持续缓慢上升趋势, 它表明 OX 环数量增长速率略大于 IS 环。

I/E 值在合成中之所以重要, 是由于它决定着固化产物的结构。图 9 为不同 I/E 值固化产物的红外谱图。固化条件均为 110°C 2h, 150°C 3h, 225°C 2h。

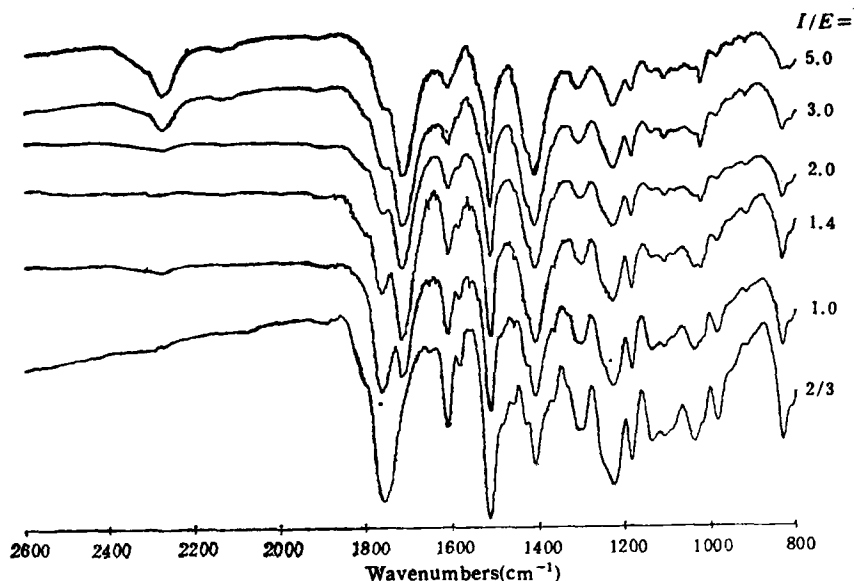


Fig. 9 The IR spectrums of cured PISOX at different I/E Ratios
Curing condition 110°C 2h, 150°C , 3h and 225°C 2h EMI 0.1 wt%

图 9 指出, I/E 值越大则 OX/IS 越小。

从理论上讲, 如果两单体的转化率均达 100%, 则 I/E 一经确定则 PISOX 的结构即已确定。PISOX 中 OX/IS 可由下式计算:

$$\text{OX/IS} = \frac{3}{I/E - 1}$$

由 OX/IS 可计算出体系的交联密度, 表 2 为不同 I/E 值下的 OX/IS 理论值。

Tab. 2 The theoretical OX/IS values of PISOX at different I/E values

I/E	1.0	1.2	1.4	2.0	3.0	5.0	∞
OX/IS	∞	15	7.5	3	1.5	0.75	0

对比图 9 与表 2 数值,发现 $I/E = 1.0, 1.4$ 时, OX/IS 值均小于理论值,而 $I/E = 2; 5$ 时实际的 OX/IS 却高于理论值。这是因为,当 I/E 较小时,开始生成的 IS 环高于理论值,使环氧基有剩余,因而 OX/IS 小于理论值。 I/E 较大时,三聚反应不完全使 $-NCO$ 有剩余,致使 OX/IS 大于理论值。由此可见,在选定投料比后,还必需通过选择适当的固化工艺方能得到具有接近理论结构的 PISOX。图 10 为投料比 $I/E = 1.4$ 时, LMDI, E56, EMI (0.1%) 体系经四段固化时 OX/IS 的变迁情况。

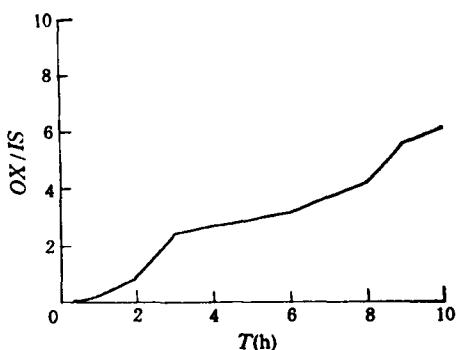


Fig. 10 The variation of OX/IS of PISOX during curing process
curing technology: 110°C 2h, 150°C 3h, 225°C 2h, 250°C 2h

图 10 表明随反应时间延长或反应温度增高, OX/IS 持续增大, 其中 150 和 250°C 两段 OX/IS 增长较快。这主要因为 150°C 时 $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 与 $-\text{NCO}$ 生成 OX 环速

率较快, 250°C 时 IS 与残余 $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 转化成 OX 速率较快造成。经上述四段固化

工艺 PISOX 的 OX/IS 值已接近理论值,说明两官能团接近完全转化。

PISOX 的性能与结构密切相关,要合成预定结构的 PISOX 树脂,可以通过选择按理论值计算的 I/E , 并采用较长时间最后经 250°C 固化来实现;也可以通过选择与理论值有别的 I/E 比并选择稍低最终固化温度来达到。其具体选择方案要根据实际允许条件和经济因素等情况而定。

通过以上研究可得出 PISOX 合成反应的如下规律: 温度对合成反应有重要影响,低温主要生成 IS 环,高温有利于生成 OX 环。 150°C 以上环氧基开始使 IS 开环转化为 OX 环;投料比决定着固化产物的结构。只有选择适当的固化工艺方能实现其设计结构; I/E 值越大,反应进行越慢越不彻底,所达的 OX/IS 值与预期值差别越大。因而通过正确选择固化工艺和投料比方可合成接近预定结构与性能的 PISOX。

参 考 文 献

- [1] 赵宝宗,孙以实,热固性树脂,1990,4,14
- [2] Sandler, S. R., Berg, F., Kitayama, G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965,9,1944
- [3] 沈德音,红外光谱在分子研究中的应用,科学出版社,1982
- [4] 赫普伯恩著,高景晨,程小彬,成文淑译,聚氨酯弹性体,轻加工出版社,1937,12

[5] Ulrich, Henvi, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Academic Press, 1967, 122

ON SYNTHETIC REACTION OF POLYISOCYANURATE- OXAZOLIDONE

ZHAO Baozong, WANG Kunhua, SUN Yishi

(*Chemical Engineering Department, Tsinghua University, Beijing, Post code: 100084*)

ABSTRACT

The formation of polyisocyanurate-oxazolidone(PISOX) has been systematically studied. The influences of the reaction temperature and the ratio of isocyanate and epoxy to the generation of oxazolidone(OX) and isocyanurate(IS) rings in the formation of PISOX were quantitatively investigated by means of in-situ infrared spectroscopy. It is found that low temperature is suitable to the generation of IS ring and high temperature is favorable to the generation of OX ring. At higher temperature IS ring may open and transform into OX ring with epoxy group. The structure of PISOX is mainly determined by the ratio of isocyanate and epoxy and also the curing technology.

Key words Epoxy, Isocyanate, Polyisocyanurate-oxazolidone, In-situ IR spectroscopy