

# 异氰酸酯与巯基、羟基催化反应机理的研究

胡 建 李旭峰 单国荣

(浙江大学化学工程与生物工程系, 化学工程国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** 选择异佛尔酮二异氰酸酯与聚硫橡胶 (NCO/S<sub>H</sub> 体系)、聚乙二醇 (NCO/OH 体系) 为研究对象, 采用凝胶渗透色谱 (GPC) 和二正丁胺滴定等方法考察了催化剂三乙胺、二月桂酸二丁基锡对 NCO/S<sub>H</sub> 和 NCO/OH 体系不同的催化活性及复合催化剂的催化机理。结果表明, 三乙胺对 NCO/S<sub>H</sub> 体系有高催化活性, 而二月桂酸二丁基锡对 NCO/OH 体系有高催化活性; 三乙胺和二月桂酸二丁基锡复合对 NCO/S<sub>H</sub> 体系的协同催化机理是三乙胺为助催化剂、二月桂酸二丁基锡为主催化剂, 而对 NCO/OH 体系的络合机理是三乙胺活化的羟基氧和二月桂酸二丁基锡活化的羟基氢形成新的络合物的过程。

**关键词:** 异氰酸酯; 巯基; 羟基; 催化机理

**中图分类号:** TQ323.8 **文献标识码:** A

有机叔胺类和有机金属化合物是异氰酸酯和羟基、巯基化合物反应最常用的催化剂, 前者主要有三乙胺 (TEA)、三乙烯二胺 (TD) 等, 后者主要有二月桂酸二丁基锡 (DBT)、辛酸亚锡 (SC) 等, 其催化机理十分复杂, 至今未有定论。在聚氨酯形成机理的研究中, Baker 等<sup>[1]</sup> 用红外光谱检测到甲醇与三乙胺催化剂之间的相互作用, 提出醇与胺络合物的形成机理; Entelis 等<sup>[2]</sup> 用紫外光谱 ( $\lambda$  为 218  $\mu\text{m}$ ) 证明醇-锡络合物的存在; Frisch 等<sup>[3]</sup> 通过核磁共振 (NMR) 研究羟基质子化学位移随催化剂含量的变化, 指出 DBT 与 1-甲氧基-2-丙醇之间存在 1:1 的络合物。

对 NCO/OH 体系的催化机理目前已有较多报道, 而对 NCO/S<sub>H</sub> 体系却鲜有报道。本工作分别研究了催化剂 TEA 和 DBT 对 NCO/S<sub>H</sub> 及 NCO/OH 体系不同的催化活性, 同时提出了 TEA 和 DBT 复合对 NCO/S<sub>H</sub> 体系的协同催化机理和对 NCO/OH 体系的络合机理, 对异氰酸酯与巯基、羟基催化反应的机理有更进一步的认识。

## 1 实验部分

将异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI, ACROS ORGANICS 公司) 和液态聚硫橡胶 (PSF, 数均分子量 1 000) 或聚乙二醇 (PEG, 数均分子量 1 000) 按物质的量比为 2:1 加入装有温度计、搅拌器、冷凝管的夹套釜中, 通 N<sub>2</sub> 保护, 恒定至某一温度, 待搅拌均匀后, 加入适量催化剂, 用二正丁胺法<sup>[4]</sup> 溶剂为丙酮测定 NCO 转化率。

采用 Waters 1525/2414 凝胶渗透色谱仪测定预聚体的分子量及分布, 测试温度 30  $^{\circ}\text{C}$ , 采用 Waters HR-1, HR-2, HR-3 三柱串联, 四氢呋喃为溶剂, 聚苯乙烯为标样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEA 和 DBT 单独催化性能

图 1 显示了 TEA, DBT 对 IPDI/PSF (NCO/S<sub>H</sub> 体系) 及 IPDI/PEG (NCO/OH 体系) 的催化反应结果。由图 1 可以看出, TEA 对 NCO/S<sub>H</sub> 体系催化活性极强, 对 NCO/OH 体系催化活性却很弱;

收稿日期: 2008-03-31; 修订日期: 2008-05-10

作者简介: 胡 建 (1984-), 男, 硕士研究生; 单国荣 (1968-), 男, 教授, 博士生导师, 通讯联系人。E-mail: shangr@zju.edu.cn