

-己内酰胺双封端异氰酸酯的合成及鉴定

汪琛 袁其朋*

(北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘要: 研究了 -己内酰胺双封端 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的合成反应。讨论了加料方式、加料时间、催化剂用量、反应温度、原料物质的量比及反应时间对反应过程的影响。用正交试验设计方法, 优选了反应条件: $n(-\text{己内酰胺})/n(\text{MDI}) = 2.2$ 、反应温度为 80 °C、反应时间为 5 h、催化剂用量为 MDI 质量的 1.0 %。双封端产物收率达到 87.42 %。用熔点和薄层层析 (TLC) 分析, 定性验证了产物的质量。用质谱 (ESI)、核磁和气质联机分析证实了产物的结构。用高效液相 (HPLC) 定量对比了处理前后产品的纯度。用热分析 (TG-DSC) 测定产品分解温度为 184.1 °C。

关键词: -己内酰胺; 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯; 封端反应

中图分类号: TQ584.31

引言

封闭型聚氨酯在室温下可以分解释放游离异氰酸酯基团, 发生交联反应, 生成热固性聚氨酯^[1]。早在 1949 年 Petersen 就对游离异氰酸酯基的封端化作了报道, Wicks 在 1975 年的评述论文中详细介绍了多种封闭剂及其使用方法等问题^[2]。最初, 异氰酸酯封闭研究主要是为了解决聚氨酯涂料中游离异氰酸酯基反应活性大、对潮湿非常敏感等问题, 经过多年的研究与应用, 使得封闭异氰酸酯得以快速发展, 应用于许多行业。特别是近 10 年来, 封闭异氰酸酯在织物、橡胶处理中的应用前景越来越广泛受到关注。目前, 有关封闭异氰酸酯研究仍然是该领域的一个热点, 但所采用的封端剂多为苯酚、酮肟、胺类等化合物^[3-8]。这些封闭剂不但毒性较大, 而且很多双封闭产品在使用过程中使用不便, 对环境危害大。而采用 -己内酰胺封端的 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯则具有颗粒细小、均匀、配制简便、对环境无害等优点。现在国外、国内橡胶加工行业对这个产品的需求量非常大, 而国内所使用产品基本上都是由瑞士和德国进口, 进口产品存在着价格昂贵, 供货时间长的不利因素。因此, 研制 -己内酰胺封端的 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯, 具有广阔的市场前景。

1 实验部分

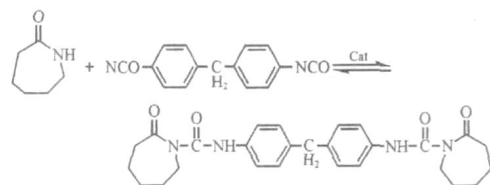
1.1 试剂与仪器

-己内酰胺、辛酸亚锡 (北京试剂公司); 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (山东烟台万华聚氨酯有限公司); 硅胶板 GF-254 (烟台化工研究所)。

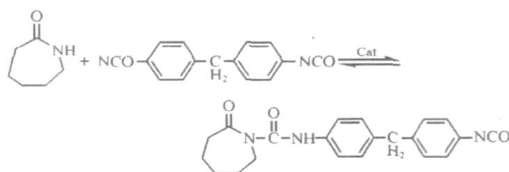
GC/MS-QP2010 (日本 Shimadzu 公司); HPLC (日本岛津公司); MS-Quattro Premier XE Micro-Mass (Waters 公司, ESI 离子源); NMR-600MHz (Bruker 公司); TG/DSC-STA49PC (德国 Netzsch 公司); 显微熔点测定仪 XT-5 (北京科仪电光仪器厂)。

1.2 反应式

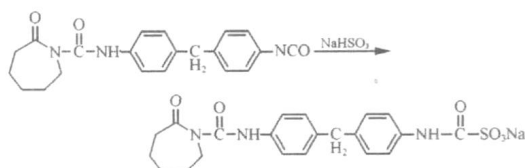
主反应 (双封闭产物)



副反应 (单封闭产物)



除杂质反应



收稿日期: 2007-03-05

第一作者: 男, 1975 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: yuanqp@mail.buct.edu.cn

1.3 -己内酰胺双封端 MDI 的反应

将一定量浓度为 2.5 mol/L 的 -己内酰胺-甲苯溶液和辛酸亚锡加入装有回流冷凝管、搅拌器、滴液漏斗并带有氮气保护的 250 mL 四口烧瓶中,升温至反应温度。将一定量浓度为 1.5 mol/L 的 MDI-甲苯溶液在一定的时间内滴加到四口烧瓶中,定时取样,用二正丁胺法^[9]分析游离异氰酸酯基的含量,以跟踪反应进程。反应结束后,趁热将反应液转移至烧杯中。冷却后,加入适量石油醚,搅拌片刻,析出大量白色固体,抽滤,并用少量冷冻石油醚漂洗滤饼,所得滤饼放入真空干燥箱中,60 ℃ 恒温干燥,得白色粉末状固体粗产品,称量,计算粗产率。

1.4 粗产物的提纯

将 40 g 粗产品和 80 g 亚硫酸氢钠固体粉末加入含有 600 mL 异丙醇的 1 L 四口烧瓶中,在室温下搅拌 5 h,然后抽滤,所得滤液转移至烧杯中,冷冻片刻,加入 600 mL 蒸馏水,将混合溶液充分洗涤并抽滤,滤饼用一定量蒸馏水反复洗涤。所得滤饼置于真空干燥箱中,60 ℃ 恒温干燥,得乳白色粉末状固体,称量,计算双封端产物收率。

1.5 -己内酰胺封端 MDI 产物的结构鉴定、纯度及热重分析

1.5.1 纯度分析与结构鉴定 通过熔点测定、薄层色谱分析、质谱及核磁分析对纯化产物的纯度进行了定性分析,同时确定了产物的结构。

1.5.2 高效液相分析 C₁₈柱,70 %乙腈-水为流动相,波长 254 nm,流速 1 mL/min,样品浓度 0.2 mg/mL,进样量 2.5 μL。

1.5.3 气质联机分析 采用 DB-5MS 色谱柱(长 30 m,内径 0.25 mm),进样口温度 250 ℃,载气为氦气,恒流 0.73 mL/min,EI 离子源温度 200 ℃,电离能量 70 eV,连口温度 250 ℃,溶剂为二氯甲烷。

1.5.4 热分析 用热重分析仪对纯化后产品进行热重分析。测定时以 -Al₂O₃ 作为参比,固体样品质量为 2.499 mg,氩气流量 24 mL/min,温度 20 ~ 800 ℃。升温速率为 10 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 -己内酰胺对 MDI 封端反应条件的选择

2.1.1 滴加时间对反应的影响 根据有机锡化合物催化酰胺与异氰酸酯反应的体系中,有机锡化合物与酰胺先形成络合物这一理论,考虑到本实验是合成双封闭产物,故选择了 MDI-甲苯溶液滴加到己

内酰胺-有机锡络合物的甲苯溶液中。考察不同滴加时间对反应的影响,实验结果见表 1。

由表 1 可知,滴加时间对反应具有一定影响。滴加时间 < 2 h 时,异氰酸酯的含量较高;滴加时间超过 3 h 之后,异氰酸酯的含量较低,说明 -己内酰胺在过量的条件下滴加 3 ~ 4 h 有利于产物的生成,滴加效果较为明显。

表 1 滴加时间对反应的影响

Table 1 The effect of addition time on the reaction

滴加时间/h	w(NCO)*/%
1	2.982
2	1.960
3	0.882
4	0.910
5	0.966
6	0.980

* 反应结束时所测值

2.1.2 催化剂用量对反应的影响 本文采用辛酸亚锡作催化剂,固定其他条件不变,只改变催化剂的用量,实验结果见表 2。

表 2 催化剂的用量对反应的影响

Table 2 The effect of the dosage of catalyst on the reaction

催化剂用量*/%	w(NCO)/%
0	2.898
0.5	1.988
1.0	0.878
1.5	0.896
2.0	0.880

* 催化剂占 MDI 的质量分数

从表 2 中可以看出,催化剂用量对反应有较大影响。当用量达到 1 % 以后,影响显著减小。但在分离后处理的过程中发现产品泛黄、发黏(尤其是加入石油醚以后)、分离困难。因此,催化剂用量控制在 1 %。

2.1.3 -己内酰胺与 MDI 物质的量比对反应的影响 固定其他条件不变,只改变 -己内酰胺与 MDI 物质的量比,考察其对反应的影响,实验结果见表 3。

从表 3 可以看出,对比对封端反应有较大的影响。当 $n(-\text{己内酰胺})/n(\text{MDI}) < 2.0$ 时,收率较低,有较多单封端产物并产生较多交联物。当比值大于 2.0 时,影响显著减小,为了保证产品为双封端,并提高收率, $n(-\text{己内酰胺})/n(\text{MDI}) \geq 2.0$ 。

表 3 ϵ -己内酰胺与 MDI 物质的量比对反应的影响Table 3 The effect of the mol ratio of ϵ -caprolactam to diphenylmethane-4,4'-diisocyanate on the reaction

$n(\epsilon\text{-己内酰胺})/n(\text{MDI})$	双封端产物收率/ %
1.5	55.57
1.8	58.10
2.0	83.43
2.2	86.70
2.4	85.21
2.6	86.11
2.8	84.40
3.0	86.50

2.1.4 反应温度的选择 固定其他条件不变,只改变温度,考察温度对反应的影响,实验结果见表 4。

表 4 反应温度对封端反应的影响

Table 4 The effect of temperature on the reaction

$T/^\circ\text{C}$	$w(\text{NCO})/\%$
50	1.946
60	1.540
70	1.008
80	0.896
90	0.910

温度是封端反应的极重要的控制因素,随着温度升高,异氰酸酯基封闭程度增加,但 70 ~ 80 $^\circ\text{C}$, 80 ~ 90 $^\circ\text{C}$, 增加幅度远远小于 50 ~ 70 $^\circ\text{C}$, 且当温度高于 90 $^\circ\text{C}$ 时,产品会出现一些不溶于甲苯的油状交联物,并且用石油醚进行沉淀时,会出现黏稠、结块现象,产物泛黄,这可能是由于异氰酸酯基团发生交联等副反应所致,所以,选择适宜反应温度至关重要,反应温度为 80 $^\circ\text{C}$ 左右。

2.1.5 反应时间对反应的影响 固定其他条件不变,只改变反应时间,考察反应时间对封端反应的影响,实验结果见表 5。

表 5 反应时间对封端反应的影响

Table 5 The effect of time on the reaction

t/h	$w(\text{NCO})/\%$
2	1.830
4	0.942
6	0.889
8	0.901
10	0.880
12	1.010
14	0.970

反应 10 h 后, $w(\text{NCO})$ 的含量略有增加。这是因为封端反应是一个热力学控制的反应,而且是可逆的。反应在 5 ~ 10 h 范围内已达到平衡,如若延长反应时间会同时产生解封端反应,不利于双封端产物的形成。

2.1.6 正交试验 由以上实验可知,反应原料物质的量配比、反应温度和反应时间对封端反应都有较大的影响。为了进一步优化封端反应的工艺条件,为后续的工业化生产作准备,采用 3 因素 3 水平正交试验设计表安排试验,正交试验结果如表 6 所示。

表 6 正交试验方案和结果

Table 6 Format and results of orthogonal experiment

序号	A	B	C	$w(\text{NCO})/\%$	双封端产品收率/ %
1	2	85	7	0.881	83.12
2	2	80	6	0.892	82.33
3	2	75	5	1.102	73.34
4	2.2	85	6	0.843	84.92
5	2.2	80	5	0.854	87.42
6	2.2	75	7	1.077	79.27
7	2.4	85	5	0.874	82.46
8	2.4	80	7	0.899	85.92
9	2.4	75	6	1.010	78.92

A 为 $n(\epsilon\text{-乙内酰胺})/n(\text{MDI})$; B 为温度, $^\circ\text{C}$; C 为时间, h

从表 6 中可以看出:对 $w(\text{NCO})/\%$ 的影响最显著的是 B 因素,其次是 C 因素,最不显著的是 A 因素;对双封端产品收率的影响最显著的是 B 因素,其次是 A 因素,最不显著的因素是 C。在本试验的考虑因素中,温度(B)对于反应的影响均大于原料配比(A)与反应时间(C),在因素中居于首要地位。从而可以得出比较适宜的双封端产物合成条件是: $n(\epsilon\text{-己内酰胺})/n(\text{MDI}) = 2.2$;反应温度为 80 $^\circ\text{C}$;反应时间为 5 h。

2.2 纯化后产物的熔点测定、薄层色谱分析、质谱及核磁分析

用显微熔点测定仪测得纯化后的产物熔点 180 ~ 182 $^\circ\text{C}$, 这一结果说明产品纯度较高。

分别选用甲醇与二氯甲烷、乙酸乙酯与石油醚、丙酮与二氯甲烷为流动相,每种流动相均以体积比 1:4、1:1、4:1 进行薄层色谱分析,均只出现一个点,进一步说明产物提纯后成分单一,具有较高纯度。

通过质谱进一步进行结构确认,产物的分子离子峰为 515。产物的实际分子量是 476,由于反应体系中存在钾离子,分子量离子峰为 515,出现这种

情况也是质谱 ESI 离子源质谱特点。

由 $^1\text{H-NMR}$ 进一步确定产物结构的正确性。各个氢的化学位移及数量情况如下, (CDCl_3): 1.080 ~ 1.751 (s 6H $-\text{CH}_2-$) 2.760 (t 2H $-\text{COCH}_2-$) 3.893 (s 1H $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$) 4.034 (s 2H $-(\text{CO})_2\text{N}-\text{CH}_2-$) 7.099 ~ 7.420 (q 4H $-\text{C}_6\text{H}_4-$) 11.454 (s 1H $-\text{NH}-$)。

2.3 HPLC 分析

粗产品提纯前的和经亚硫酸氢钠处理后的分析结果见图 1。

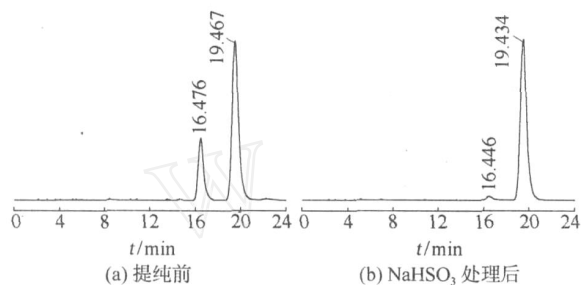


图 1 粗产品高效液相图和经亚硫酸氢钠处理后高效液相图

Fig. 1 HPLC traces of the untreated product and the product after treatment with sodium bisulfite

由图 1 可知,经 NaHSO_3 处理后,单封端产品(保留时间为 16.4 min)的峰面积大大减小,双封端产品(保留时间为 19.4 min)峰面积大大增加(含量由 71 % 增加至于 97 %),证明了提纯过程有效除去了单封端组分,符合预先实验设计。

2.4 气质联机分析

用气质联机系统对纯化后的产物进行结构鉴定,结果如图 2 所示。

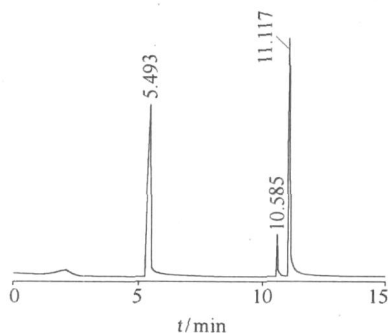


图 2 粗产品经亚硫酸氢钠处理后 GC-MS 气相色谱图
Fig. 2 GC trace of the treated product after treatment with sodium bisulfite

测定时,气相色谱温度(200 ~ 250)高于该双

封端化合物分解温度,故在气相色谱条件下,双封端产物产生了分解,分解后主要色谱峰保留时间分别为 5.493 和 11.117 min。图 3(a)与标准谱图对照相似度为 95,证实气相色谱中保留时间为 5.493 min,色谱峰物质结构为 -己内酰胺。图 3(b)与标准谱图对照相似度为 94,证实了该色谱峰结构为 MDI,说明双封端化合物分解后生成了反应的另一原料 MDI。综上所述,证明纯化后的产物是本试验所设计 -己内酰胺双封端 MDI 产物。

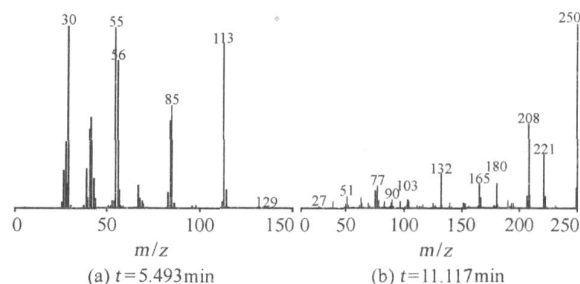


图 3 粗产品经亚硫酸氢钠处理后 GC-MS 质谱图
Fig. 3 Mass spectra of the product after treatment with sodium bisulfite

2.5 热重分析

双封端产品 TGDSC 分析结果见图 4。双封端产物在 184.1 时开始解封闭,324.0 时解封闭 50 %,800 残留双封端产物产 13.82 %。在橡胶加工制造行业中一般处理温度均控制在 250 ,通常在极性溶剂中分解温度还会有所降低。因此,该双封端产物可以作为胶粘剂,具有商业应用价值。

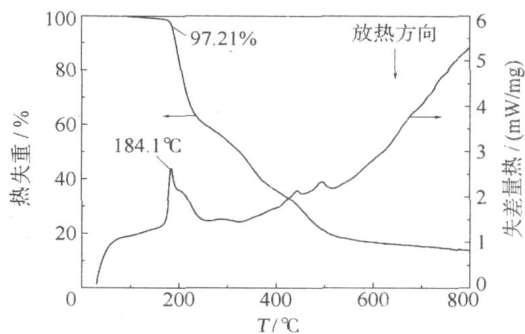


图 4 双封端产品 TGDSC 图

Fig. 4 TGDSC curve of the diblocked product

3 结论

通过试验得到反应条件为 n (-己内酰胺) n (MDI) = 2.2、反应温度为 80 、反应时间为 5 h,合成 -己内酰胺双封端产物,收率为 87.42 %,其熔点为 180 ~ 182 。用亚硫酸氢钠处理粗产品,通过薄

层色谱及高效液相,证实了产物纯度较高,为 97%。进一步由质谱、核磁、气-质联机证实了产物结构的正确性。产物的起始热分解温度为 184.1。

参考文献:

- [1] 张学同,包运军,谭惠民,等. 封端异氰酸酯几种反应的动力学化学进展[J]. 化学进展, 2002, 14(5): 339 - 346.
- [2] WICKS Z W. Blocked Isocyanates[J]. Progress in Organic Coatings, 1975, 3: 73 - 75.
- [3] 于洁,范和平,王琛,等. 封闭型聚氨酯的制备及性能[J]. 聚氨酯工业, 1998, 13(1): 20 - 23.
- [4] GNANARAJAN T P, L YER N P, NASAR A S, et al. Synthesis and dissociation of amine-blocked diisocyanates and polyurethane prepolymers [J]. Polymer, International, 2002, 51: 195 - 202.
- [5] MURAMATSU I, TANIMOTO Y, KASE M, et al. Correlation between thermal dissociation and chemical structure of blocked isocyanates[J]. Progress in Organic Coatings, 1993, 22: 279 - 286.
- [6] SHARMA B, UBAGHS L, KEUL H, et al. Synthesis and characterization of alternating poly (amide urethane)s from ϵ -caprolactam, amino alcohols, and diphenyl carbonate[J]. Polymer, 2004, 45: 5427 - 5440.
- [7] SUBRAMANI S, CHEONG I W, KIM J H. Chain extension studies of water-borne polyurethanes from methyl ethyl ketoxime/ ϵ -caprolactam-blocked aromatic isocyanates[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51: 329 - 338.
- [8] van BENTHEM R A T M V, HOFLAND A, PEERLINGS H W I, et al. Ideally selective diisocyanate building blocks New perspectives for dendrimers and coating binders[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 48: 164 - 176.
- [9] 李绍雄,刘益军. 聚氨酯胶粘剂[M]. 北京:化学工业出版社,1998:401 - 402.

Synthesis and identification of the product of isocyanate diblocked by ϵ -caprolactam

WANG Chen YUAN QiPeng

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The diblocking reaction between ϵ -caprolactam and diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) has been studied. The effects of varying the sequence of addition of reactants, dosage of catalyst, temperature, reactant ratio and reaction time were investigated. The choice of reaction conditions was based on an orthogonal experiment design. The optimum conditions for the blocking reaction were found to be as follows: a molar ratio of ϵ -caprolactam to MDI of 2.2 at 80 for 5 hours, with mass of catalyst being 0.01 times of the mass of MDI. The yield of the diblocked product under these conditions was 87.42%. The purity and structure of the purified product were analyzed and identified by melting point, TLC, MS(ESI), NMR, GC-MS and HPLC. The thermal decomposition temperature of the purified was 184.1, as measured by TG-DSC.

Key words: ϵ -caprolactam; diphenylmethane-4,4'-diisocyanate; blocking reaction