

УДК 546.268.2 : 547-318 : 543.574

## Особенности термической диссоциации толуилендиизоцианата, блокированного $\epsilon$ -капролактамом

*А.В. Губина, Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина, zurako@ukr.net

*Исследованы особенности термической диссоциации толуилендиизоцианата, блокированного  $\epsilon$ -капролактамом (ТДИб), методом пиролитической масс-спектрометрии. Показано, что данный метод может успешно применяться для установления температуры деблокирования ТДИб ( $T_{\text{деблок}}$ ). Пиролиз ТДИб происходит в две стадии. Установлено, что наличие примесей и катализатора снижает температуру деблокирования (и расширяет интервал деблокирования) на 20 °С; наличие побочных продуктов – уретдионов, блокированных  $\epsilon$ -капролактамом, понижает температуру блокирования ТДИб до 130 °С по сравнению со 165 °С для ТДИб, который не содержит примесей. Наличие примесей и катализатора увеличивает степень диссоциации при температуре ниже 150 °С и таким образом  $\epsilon$ -капролактамы не подвергаются термической деструкции, а выделяются в реакционную смесь в качестве низкомолекулярного наполнителя.*

**Ключевые слова:** блокированные изоцианаты, толуилендиизоцианат,  $\epsilon$ -капролактамы, пиролитическая масс-спектрометрия, температура деблокирования.

Блокированные изоцианаты (БИ) или так называемые «скрытые изоцианаты» получили широкое распространение в производстве термоотверждаемых покрытий, лакокрасочных изделий, пропиточных смесей и клеев. БИ – это соединения, которые при нормальных условиях находятся в стабильной форме, а при повышении температуры способны образовывать свободные изоцианатные группы. Существенными преимуществами БИ, по сравнению с обычными изоцианатами, являются низкая токсичность и возможность хранения в течение значительного периода без изменения их состава и свойств [1–3].

Наиболее важными характеристиками БИ являются температура плавления и температура деблокирования (температура термической диссоциации) ( $T_{\text{деблок}}$ ) [3]. Как правило, данные параметры зависят, главным образом, от блокирующего агента и природы изоцианата. В качестве блокирующих агентов, как правило, используют оксиды, спирты, эфиры, фенолы и один из наиболее распространенных блокирующих агентов –  $\epsilon$ -капролактамы [4]. Обычно блокирующие агенты выше температуры деблокирования переходят в летучую форму и выделяются в атмосферу, что нежелательно с экологической точки зрения [5]. Ранее нами было показано, что  $\epsilon$ -капролактамы, оставаясь в реакционной смеси, способны полимеризоваться с образованием олигомерного капроамида, что и обусловило выбор  $\epsilon$ -капролактама в качестве блокирующего агента в данном исследовании.

Температура деблокирования, как правило, зависит

от природы изоцианата, блокирующего агента и наличия примесей [1–3]. Температуру деблокирования определяют методами ИК-спектроскопии, ДСК и ТГА [2], однако мы не встречали в литературе использования для определения данного параметра метода пиролитической масс-спектрометрии. Целью данной работы является исследование особенностей пиролитического разложения толуилендиизоцианата (ТДИ), блокированного  $\epsilon$ -капролактамом (ТДИб), а также определение его температуры деблокирования методом пиролитической масс-спектрометрии.

### Экспериментальная часть.

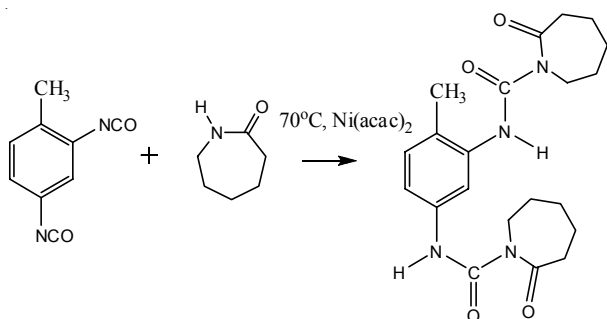
Реагенты и материалы: 2,4/2,6-ТДИ (80/20) (Мерк, Германия),  $\epsilon$ -капролактамы (Мерк, Германия), никеля (II) ацетилацетонат (Мерк, Германия) использовали без дополнительной очистки, ацетон (ч.д.а., ГОСТ 2603-79, Россия).

Молярное соотношение ТДИ :  $\epsilon$ -капролактамы составляло 1:2, масса ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) составляла 1 % массы  $\epsilon$ -капролактама. Блокирование ТДИ  $\epsilon$ -капролактамом проводили в расплаве в течение 20 мин. при температуре 70 °С при интенсивном перемешивании. Полученный ТДИб представляет собой порошок кремового цвета. Методом титрования 0,1 н раствором  $\text{HCl}$  ТДИб с дибутиламином было показано отсутствие свободных  $\text{NCO}$ -групп. ТДИб растворяли в ацетоне, после чего переосаждали дистиллированной водой, фильтровали и сушили до постоянной массы. В результате получили порошок белого цвета – ТДИб (очищ.). Выход составил 64 %.

Исследование полимерных образцов методом пиролитической масс-спектрометрии осуществляли с помощью установки, состоящей из масс-спектрометра МХ-1321 (Россия), способного фиксировать компоненты газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1–4000, и ячейки для линейно запрограммированного пиролиза в области температур 25–400 °С. Образец вакуумировали в ячейке при давлении  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па в течение 30 мин. при  $T=25$  °С. Такое же давление поддерживали во время эксперимента. Скорость нагрева составляла  $6 \pm 1$  °С/мин. Энергия ионизации в камере масс-спектрометра 70 эВ. Значение интенсивности выделения для каждого летучего фрагмента рассчитывалось как площадь интегральной кривой под соответствующими пиками масс-спектров.

### Результаты исследования и их обсуждение.

Блокированный ТДИ получали по схеме:



Методом пиролитической масс-спектрометрии были исследованы образцы исходного ТДИ, а также полученные ТДИБ и ТДИБ(очищ.).

Для ТДИ пиролитическое разложение происходило при температуре 25 °С в одну стадию. Основным продуктом пиролиза является ионный фрагмент с массовым числом 174, который соответствует молекулярному иону ТДИ. [6].

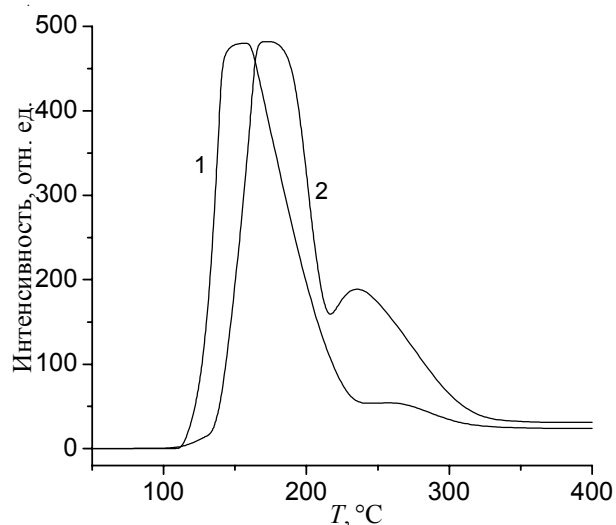


Рис. 1. Термограммы общего ионного тока продуктов пиролиза: ТДИБ (1) и ТДИБ(очищ.) (2)

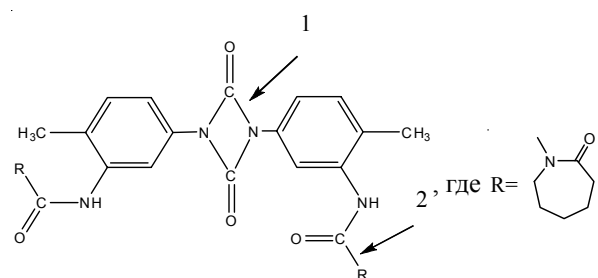
На рис. 1 приведены термограммы общего ионного тока для заблокированных продуктов до и после очистки.

Отсутствие ионного тока при температуре 25 °С указывает на то, что в исследуемом продукте не содержится свободный ТДИ. Следует отметить отсутствие ионного тока также в температурном интервале до 100 °С, что указывает на незначительное содержание свободного  $\epsilon$ -капролактама в смеси [7]. Для обоих образцов пиролиз происходит в две стадии. Первая стадия находится в температурном диапазоне 115–240 и 135–220 °С у ТДИБ и ТДИБ(очищ.) соответственно. Понижение температуры начала пиролиза для неочищенного образца и более широкий температурный интервал этой стадии объясняется наличием примесей (набора продуктов реакции блокирования), а также наличием катализатора  $(Ni(acac)_2)$ , который может понижать температуру термической деструкции. Второй стадии соответствует температурный интервал 240–320 и 220–320 °С для ТДИБ и ТДИБ(очищ.) соответственно. Интенсивность ионного тока на второй стадии для ТДИБ(очищ.) значительно выше, чем для ТДИБ, а максимум сдвинут в сторону более высоких температур.

Для определения  $T_{\text{деблок}}$  анализировали состав продуктов пиролиза всех исследуемых образцов (рис. 2).

При температуре 130 °С для ТДИБ (рис. 2а) основными компонентами ионного тока являются фрагменты с массовыми числами 174 и 113 – молекулярные ионы ТДИ и  $\epsilon$ -капролактама соответственно. В случае деблокирования обеих изоцианатных групп ТДИ соотношение должно быть 1:2, однако в данном случае оно составляет 1,00:0,75. Недостаток молекулярного иона  $\epsilon$ -капролактама можно объяснить либо де-блокированием ТДИБ преимущественно по одной группе, либо распадом побочных продуктов реакции – заблокированных уретдионов.  $(Ni(acac)_2)$  катализирует образование уретдионов, в которых ТДИ и  $\epsilon$ -капролактама находятся в соотношении 1:1, и которые при данной температуре распадаются на исходные изоцианаты [8].)

Оба предположения подтверждаются появлением в продуктах пиролиза фрагмента с массовым числом 287 – ТДИ, заблокированного по одной NCO-группе. Однако, низкая интенсивность ионного тока при данной температуре для очищенного образца указывает на то, что преимущественно происходит термическая диссоциация уретдионов, заблокированных  $\epsilon$ -капролактамом по связям 1 и 2.



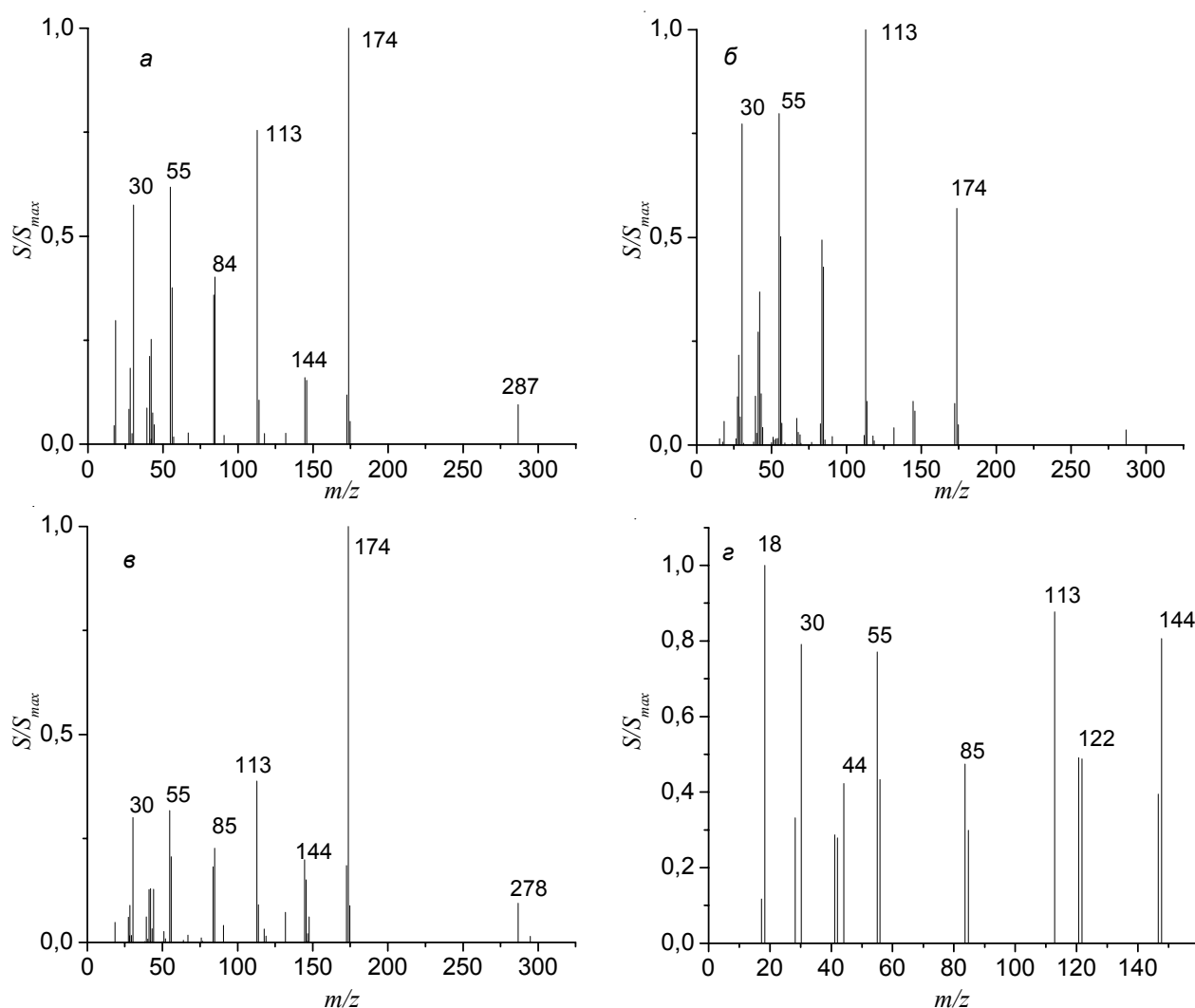


Рис. 2. Масс-спектры продуктов пиролиза ТДИБ при  $T = 130$  °C (а); ТДИБ (очищ.) при температуре 170 (б), 230 (в) и 300 °C (г)

Фрагменты с массовыми числами 174 и 113 являются также и основными компонентами продуктов пиролиза ТДИБ (очищ.) при температуре 165–170 °C (рис. 2в), однако в соотношении ТДИ:  $\epsilon$ -капролактам, равном 1:2, что соответствует ТДИБ, заблокированному по обеим изоцианатным группам.

Температуру термической диссоциации определяли как температуру, при которой в ионном токе продуктов пиролиза впервые одновременно присутствовали молекулярные ионы  $\epsilon$ -капролактама и ТДИ. Таким образом, для ТДИБ и ТДИБ (очищ.)  $T_{\text{деблок.}}$  равна 130 и 165 °C соответственно.

Анализ ионных фрагментов продуктов пиролиза ТДИБ (очищ.) на второй стадии (рис. 2в и г) показывает, что при температуре 230 °C в ионном токе присутствуют фрагменты  $\epsilon$ -капролактама и ТДИ в соотношении 0,45:1,00, что указывает на термическую диссоциацию заблокированных фрагментов, одна из NCO-групп, которых уже была разблокирована при

более низких температурах. При температуре 300 °C в ионном токе присутствуют фрагменты с массовыми числами 113, 144 и 122, которые соответствуют молекулярным ионам  $\epsilon$ -капролактама, ТДИ с отщепленным фрагментом CO, а также ТДИ, в котором обе изоцианатные группы замещены на аминогруппы соответственно. Таким образом, при данной температуре в отсутствие катализатора происходят как термическая диссоциация связи NCO–NH, так и термическая деструкция без образования свободных NCO-групп. Для ТДИБ при температуре 300 °C в ионном токе отсутствует молекулярный ион ТДИ, к тому же вторая стадия разложения малоинтенсивна и сдвинута в область более высоких температур в сравнении с ТДИБ (очищ.). Это можно объяснить наличием в продуктах реакции термостойких изоциануратных циклов, образование которых катализируют ацетилацетонаты переходных металлов [8].

Таким образом, показано, что температурой

термической диссоциации ароматических блокированных изоцианатов (в частности ТДИБ) при исследовании методом пиролизической масс-спектрометрии следует считать температуру одновременного образования молекулярных ионов блокирующего агента и исходного изоцианата.

Пиролиз ТДИБ происходит в две стадии, причем на первой стадии для очищенного образца происходит деблокирование, а на второй (выше 230 °С) – термическая деструкция без образования свободных изоцианатных групп. Установлено, что наличие примесей и катализатора снижает температуру (и расширяет интервал) деблокирования на 20 °С. Побочными

продуктами реакции блокирования являются уретдионы, блокированные  $\epsilon$ -капролактамом, которые также способны распадаться с образованием свободных изоцианатных групп и блокирующего агента, а также термостойкие производные изоцианатов, которые деструктурируют при температуре 300 °С без образования изоцианатных групп. Следует отметить, что наличие примесей и катализатора увеличивает степень диссоциации при температурах ниже 150 °С и, таким образом,  $\epsilon$ -капролактамы не подвергаются термической деструкции, а выделяются в реакционную смесь в качестве низкомолекулярного наполнителя.

### Литература

1. Douglas A. Wicks, Zeno W. Wicks Jr. // Mechanisms and Chemistry. Progress in Organic Coatings. – 1999. – 36, Iss. 3. – P. 148–172.
2. Douglas A. Wicks, Zeno W. Wicks Jr. // Progress in Organic Coatings. - 2001. - Vol. 43. - P. 131–140.
3. Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F. // Chem. Reviews. – 2013. – V. 113. – P. 80–118.
4. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. – М.: Химия, 1968. - 471 с.
5. Тигер Р.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А и Б. - 2004. - 46, № 5. - С. 931–942.
6. Губина А.В., Козак Н.В., Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И., Дударенко Г.В. // Полимер. журн. - 2013. – 35, №4. – С. 55–61.
7. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 313 с.
8. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства  $\beta$ -дикетонатов металлов. – К.: Наук. думка, 1983. - 127 с.

Поступила в редакцию 3 февраля 2014 г.

## Особливості термічної дисоціації толуїлендіізоціанату, блокованого $\epsilon$ -капролактамом

А.В. Губіна, Т.В. Дмитрієва, В.І. Бортницький

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Досліджено особливості термічної дисоціації толуїлендіізоціанату, блокованого  $\epsilon$ -капролактамом (ТДІб), методом піролітичної мас-спектрометрії. Показано, що цей метод прийнятний для встановлення температури деблокування ТДІб ( $T_{\text{деблок}}$ ). Піроліз ТДІб відбувається в дві стадії. Встановлено, що наявність домішок і каталізатора знижує  $T_{\text{деблок}}$  (і розширює інтервал деблокування) на 20 °С; наявність побічних продуктів – уретдіонів, блокованих  $\epsilon$ -капролактамом, знижує  $T_{\text{деблок}}$  ТДІб до 130 °С у порівнянні зі 165 °С для ТДІб, який не містить домішок. Наявність домішок і каталізатора збільшує ступінь дисоціації за температури нижче 150 °С і, таким чином,  $\epsilon$ -капролактамом не піддається термічній деструкції, а виділяється в реакційну суміш як низькомолекулярний наповнювач.*

**Ключові слова:** блоковані ізоціанати, толуїлендіізоціанат,  $\epsilon$ -капролактамом, піролітична мас-спектрометрія, температура деблокування.

## Peculiarities of thermal dissociation of $\epsilon$ -caprolactam-blocked tolylenediisocyanate

A.V. Hubina, T.V. Dmitrieva, V.I. Bortnitsky

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*This paper concerns the research of thermal dissociation peculiarities of  $\epsilon$ -caprolactam-blocked tolylenediisocyanate (TDIb) via the method of pyrolytic mass-spectrometry. It was revealed that this method is effective for determination of TDIb deblocking temperature ( $T_{\text{deblock}}$ ). Pyrolysis of TDIb consists of two stages. It was shown that side products and catalyst presence decrease deblocking temperature for 20 °C and the range of deblocking process as well. The side products such as  $\epsilon$ -caprolactam-blocked urethdiones decrease deblocking temperature of the composition to 130 °C in comparison to 165 °C of pure TDIb. Thus, side products and catalyst decrease dissociation value at its early stage and lead to  $\epsilon$ -caprolactam delivery into the reaction mixture as a low-molecular filler under the temperatures lower than <150 °C.*

**Keywords:** blocked isocyanates, tolylenediisocyanate,  $\epsilon$ -caprolactam, pyrolytic mass-spectrometry, deblocking temperature.