

УДК 546.268.2 : 547-318 : 543.574

Термокинетические параметры пиролиза диизоцианатов, блокированных диметилглиоксимом

А.В. Губина, Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий, О.В. Комлякова

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

Методом пиролитической масс-спектрометрии были исследованы термические свойства толуилендиизоцианата и гексаметилендиизоцианата, блокированных диметилглиоксимом, и рассчитаны термокинетические параметры их термической деструкции. Пиролиз синтезированных блокированного гексаметилендиизоцианата (ГМДИБ) и блокированного толуилендиизоцианата (ТДИБ) проходит в одну стадию, которая соответствует термической деструкции уретановой группы с образованием в качестве основных продуктов диизоцианата и блокирующего агента, что подтверждается масс-спектрами продуктов пиролиза. Установлено, что ТДИБ и ГМДИБ характеризуются температурами деблокирования 125 и 145 °С соответственно. Процесс термического деблокирования является реакцией первого порядка, которая характеризуется (по расчету методом Котса-Редферна) для ТДИБ и ГМДИБ энергией активации ≈ 250 кДж/моль и предэкспоненциальным множителем $8,5 \text{ с}^{-1}$. Термокинетические параметры процесса деблокирования, рассчитанные по методу Котса-Редферна, подтверждаются расчетами по методу Бройдо.

Ключевые слова: блокированные изоцианаты, диметилглиоксим, термокинетические параметры, пиролитическая масс-спектрометрия.

Одной из важнейших характеристик блокированных изоцианатов (БИ) является температура деблокирования. Для БИ, полученных реакцией соответствующего диизоцианата и соединения с активным атомом водорода, это фактически означает термическую деструкцию образовавшейся химической связи с образованием исходных компонентов [1]. БИ часто используют в качестве компонентов термоотверждаемых композиций или резиновых смесей, поэтому установление таких параметров как порядок реакции, скорость реакции и энергия активации актуальны для последующего подбора условий реакций с участием БИ [2, 3].

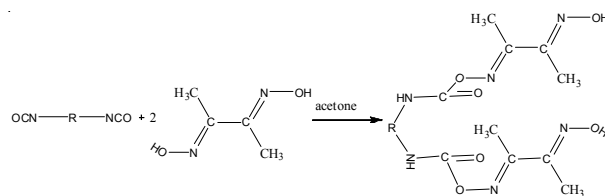
Как правило, для определения температуры деблокирования и термокинетических параметров термической деструкции БИ используют такие методы как термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия [4, 5]. Ранее нами было показано, что для ароматических диизоцианатов, в частности для ТДИ, метод пиролитической масс-спектрометрии является эффективным для определения температуры деблокирования [6]. Данная статья является развитием исследований особенностей пиролиза ароматических (ТДИ) и алифатических (ГМДИ) диизоцианатов, блокированных диметилглиоксимом (ДМГО), определению температуры деблокирования и термокинетических параметров термической деструкции

таких БИ.

Экспериментальная часть.

Материалы: 2,4/2,6-ТДИ (80/20) (Мерк, Германия), ГМДИ (Мерк, Германия), ДМГО (Мерк, Германия), ацетон (ч.д.а., ГОСТ 2603-79, Россия), триэтиламин (Мерк, Германия) использовали без дополнительной очистки.

Синтез БИ: мольное соотношение диизоцианата и блокирующего агента (ДМГО) составляло 1,0:2,1. Раствор ДМГО в ацетоне помещали в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. После нагревания до температуры 50 °С в реакционную смесь вводили диизоцианат и, сразу же, катализатор (триэтиламин). Реакция проходила по общей схеме:



В результате реакции образовался осадок белого (ТДИБ) и кремового (ГМДИБ) цвета. Полученный осадок отфильтровывали и промывали на фильтре ацетоном, после чего сушили до постоянной массы. Выход ТДИБ и ГМДИБ составил 94 и 95 % соответственно.

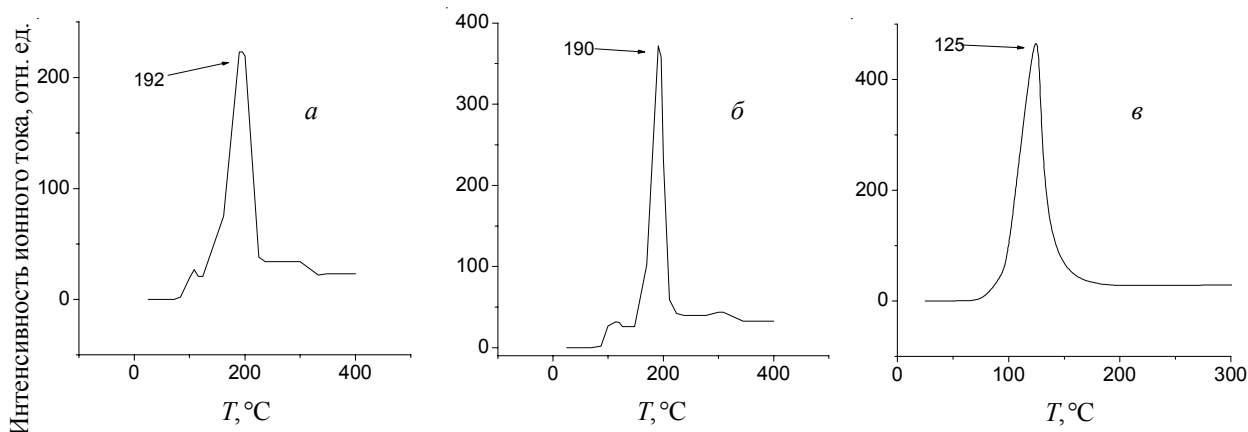


Рис. 1 Термограммы общего ионного тока продуктов пиролиза ТДИБ (а), ГМДИБ (б) и ДМГО (в)

Методы исследования.

ИК-спектроскопия: ИК-спектры записывали в таблечках КВг в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹ с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием “Tensor-37” Bruker.

Пиролитическая масс-спектрометрия: 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 линейной запрограммированного пиролиза в области температур 25–400 °С. Образец вакуумировали в ячейке при давлении $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па и температуре 25 °С в течение 30 мин. Такое же давление поддерживали во время эксперимента. Скорость нагрева составляла 6 ± 1 °С/мин. Энергия ионизации в камере масс-спектрометра 70 эВ. Значение интенсивности выделения для каждого летучего фрагмента рассчитывали как площадь интегральной кривой под соответствующими пиками масс-спектров.

Результаты исследования и их обсуждение.

Образование уретановых групп в результате

взаимодействия ДМГО и диизоцианатов было подтверждено методом ИК-спектроскопии. В спектре ТДИБ есть полосы 1763, 1530, 1223 и 3376 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям связи С=О, деформационным колебаниям N–H, асимметричным валентным колебаниям С–О–, валентным колебаниям N–H соответственно. Для ГМДИБ наблюдается исчезновение полосы при 2274 см⁻¹, что свидетельствует о полном превращении изоцианатной группы в ходе реакции. Об образовании уретановой группы свидетельствует появление в спектре ГМДИБ полос при 1722, 1231, 3362 и 1500 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям групп С=О, С–О–, N–H и деформационным колебаниям N–H соответственно [7].

Полученные БИ, а также блокирующий агент ДМГО были исследованы методом пиролитической масс-спектрометрии, полученные термограммы общего ионного тока продуктов пиролиза исследуемых образцов приведены на рис. 1.

Пиролиз ДМГО и БИ состоит из одной основной стадии. Максимум стадии для ДМГО находится при температуре 125 °С, а для БИ около 190 °С. При этом температуры деблокирования для ТДИБ и ГМДИБ

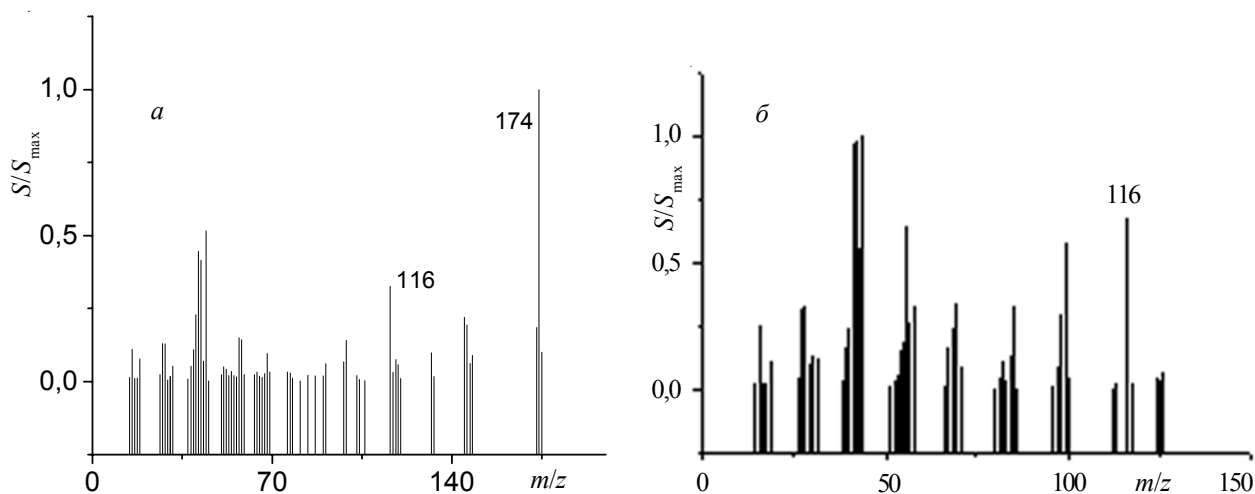


Рис. 2. Масс-спектры продуктов пиролиза ТДИБ (а) и ГМДИБ (б) при температуре 190 °С

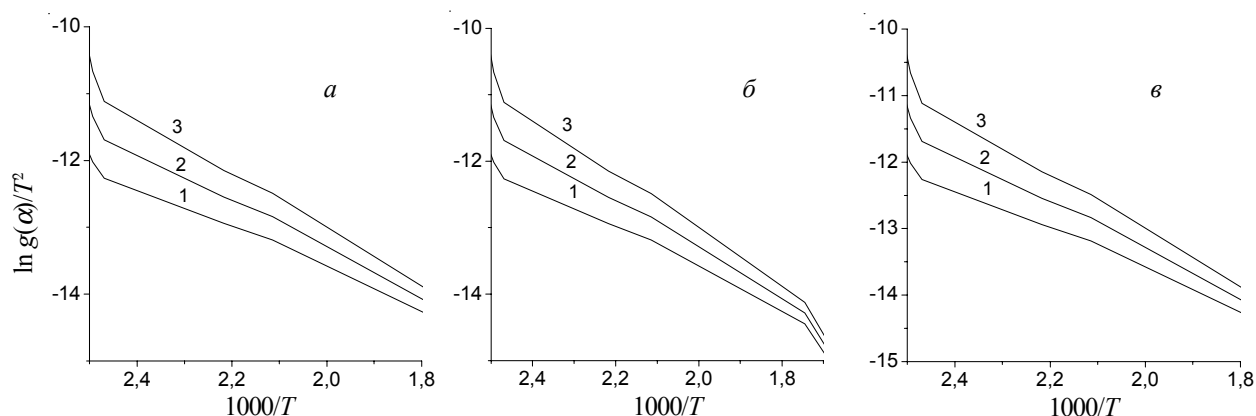


Рис. 3. Приближение термокинетических кривых по Котсу-Редферну для первого (1), второго (2) и третьего порядка реакции (3) для ТДИб (а), ГМДИб (б) и ДМГО (в)

Таблица. Термокинетические параметры термической деструкции ДМГО, ТДИб и ГМДИб

Образец	$T_{\text{деблок}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	n	$E_a, \text{кДж/моль}$ (по Котсу-Редферну)	$Z, \text{с}^{-1}$ (по Котсу-Редферну)	$E_a, \text{Дж/моль}$ (по Бройдо)	$Z, \text{с}^{-1}$ (по Бройдо)
ДМГО	-	-	1	397	14,4	320	15,3
ТДИб	120	192	1	251	8,5	253	14,4
ГМДИб	145	190	1	249	8,4	244	13,4

составляют около 120 и 145 °С соответственно. Такие значения согласуются с литературными данными о более высокой температуре деблокирования для алифатических БИ [8]. При этом при температуре 190 °С в ионном токе продуктов пиролиза ТДИб присутствуют фрагменты с массовыми числами 116 и 174, которые соответствуют молекулярным ионам ДМГО и ТДИ, что подтверждает отнесение этой стадии к процессу деблокирования с образованием исходных компонентов (рис. 2). Для алифатических изоцианатов нехарактерно выделение молекулярного иона [9], поэтому для подтверждения процесса деблокирования ГМДИ были проведены термокинетические расчеты, которые подтвердили бы одинаковый характер процесса, который происходит с ТДИб и ГМДИб в температурном интервале 130–200 °С.

Термокинетические параметры пиролиза ДМГО, ТДИб и ГМДИб определяли интегральным методом Котса-Редферна [10]. На рис. 3 приведены анаморфозы для реакций первого (кривые 1), второго (кривые 2) и третьего (кривые 3) порядка в координатах $\ln g(\alpha)/T^2 \sim 1000/T$.

Во всех случаях наилучшая линеаризация достигается для кривой 1, рис. 3, что указывает на первый порядок реакции термического разложения ДМГО, ТДИб и ГМДИб. Полученные графики линеаризовали в температурном интервале 120–220 для ТДИб и ГМДИб и 90–190 °С для ДМГО, после чего из полученных графиков рассчитывали предэкспоненциальный множитель и

энергию активации (таблица).

Из данных таблицы видно, что близкие значения энергии активации для ТДИб и ГМДИб относятся к одному процессу – деструкции уретановой группы, в то время как термическая деструкция ДМГО характеризуется существенно большей энергией активации.

Для подтверждения полученных результатов термокинетические параметры были рассчитаны также по методу Бройдо в координатах $\ln \ln w_0/w_t \sim 1000/T$. Полученные данные представлены в таблице и согласуются с результатами, полученными по методу Котса-Редферна. Высокая точность линеаризации по методу Бройдо указывает на правильность предположения о первом порядке реакции деблокирования БИ [10, 11].

Таким образом, синтезированные ТДИб и ГМДИб характеризуются температурами деблокирования 125 и 145 °С соответственно. Масс-спектры продуктов пиролиза в температурном диапазоне, соответствующем процессу деблокирования, подтверждают, что одним из продуктов деблокирования является блокирующий агент ДМГО. Процесс термического деблокирования является реакцией первого порядка, которая характеризуется (в приближении Котса-Редферна) для ТДИб и ГМДИб энергией активации ≈ 250 кДж/моль и скоростью реакции 8,5 с⁻¹. Термокинетические параметры процесса деблокирования, рассчитанные по методу Котса-Редферна, согласуются с расчетами по методу Бройдо.

Литература

1. *Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F.* // *Chemical Reviews*. – 2013. – V. 113. – P. 80–118.
2. Пат. №5998539 США, МПК С 08 J 3/00. / Water-dispersible blocked isocyanate composition and water-base paint composition and water-base adhesive composition using same/ Morishima; Takeshi, Itoh; Shogo Konishi; Shin -Опубл. 07.12.1999.
3. Гончарова Л.Г., Шварц А.Г., Андреева В.С., Сафронова Л.В. // *Каучук и резина*. - 1982. - №6. - С. 8-9.
4. *Douglas A. Wicks, Zeno W. Wicks Jr.* Blocked isocyanates III: Part A: Mechanisms and Chemistry. *Progress in Organic Coatings*. – 1999. – 36, Iss. 3. – P. 148–172.
5. *Douglas A. Wicks, Zeno W. Wicks Jr.* // *Progress in Organic Coatings*. - 2001. - Vol. 43. - P. 131–140.
6. Губина А.В., Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И. // *Полимер. журн.* – 2014. – 36, № 3. – С. 257-261.
7. *Ватулев В.Н., Лаптий С.В.* Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. - Киев: Наук. думка, 1987. – 187 с.
8. *Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш.* Химия полиуретанов. - М.: Химия, 1968. - 471 с.
9. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. - М.: Химия, 1986. – 313 с.
10. *Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.* Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 280 с.
11. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 264 с.

Поступила в редакцию 22 апреля 2014 г.

Термокінетичні параметри піролізу діізоціанатів, блокованих діметилгліоксімом

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

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

Методом піролітичної мас-спектрометрії досліджено термічні властивості толуїлендіізоціанату та гексаметилендіізоціанату, блокованих діметилгліоксімом, і розраховано термокінетичні параметри їх термічної деструкції. Піроліз синтезованих блокованих гексаметилендіізоціанату (ГМДІб) і толуїлендіізоціанату (ТДІб) відбувається в одну стадію, яка відповідає термічній деструкції уретанової групи з утворенням як основних продуктів діізоціанату та блокувального агента, що підтверджується мас-спектрами продуктів піролізу. Встановлено, що ТДІб і ГМДІб характеризуються температурою деблокування 125 і 145 °С відповідно. Процес термічного деблокування – це реакція першого порядку, яка характеризується (в розрахунку за методом Котса-Редферна) для ТДІб і ГМДІб енергією активації ≈ 250 кДж/моль і передекспоненційним множником $8,5$ с⁻¹. Термокінетичні параметри процесу деблокування, розраховані за методом Котса-Редферна, підтверджуються розрахунками за методом Бройдо.

Ключові слова: блоковані ізоціанати, діметилгліоксिम, термокінетичні параметри, піролітична мас-спектрометрія.

Thermal kinetic parameters of the pyrolysis of diisocyanates blocked with dimethylglyoxime

A. V. Hubina, T. V. Dmytrieva, V. I. Bortnitsky, O. V. Komlyakova

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

Via the method of pyrolytic mass-spectrometry the thermal properties of dimethylglyoxime blocked diisocyanates were investigated and thermal kinetic parameters of their thermal destruction were calculated. Pyrolysis of HMDIb and TDIb is a one-stage process of urethane group thermal decomposition, which results in formation of both the diisocyanate and the blocking agent. The last is confirmed by the mass-spectra of the pyrolysis products. These TDIb and HMDIb are characterized with deblocking temperature of 125 u 145 °C, respectively. The thermal deblocking process is the first order reaction both for TDIb and HMDIb, which is characterized (calculated via Coats-Redfern method) with activation energy ≈ 250 кДж/моль and preexponential factor $8,5$ с⁻¹. Thermal kinetic data calculated according to Coats-Redfern are confirmed by ones obtained by Broido method.

Keywords: blocked isocyanates, dimethylglyoxime, thermal kinetics, pyrolytic mass-spectrometry.