

УДК 546.268.2 : 547-318 : 543.574

Особенности термической диссоциации толуилендиизоцианата, блокированного ϵ -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 ϵ -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 ϵ -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 ϵ -капролактамы не подвергаются термической деструкции, а выделяются в реакционную смесь в качестве низкомолекулярного наполнителя.

Ключевые слова: блокированные изоцианаты, толуилендиизоцианат, ϵ -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 – ϵ -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 ϵ -капролактамы, оставаясь в реакционной смеси, способны полимеризоваться с образованием олигомерного капроамида, что и обусловило выбор ϵ -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 ϵ -капролактамом (ТДИб), а также определение его температуры деблокирования методом пиролитической масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть.

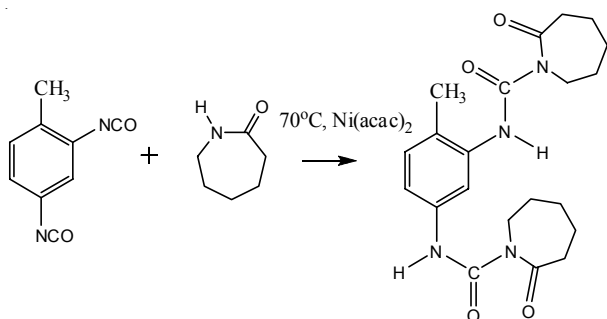
Реагенты и материалы: 2,4/2,6-ТДИ (80/20) (Мерк, Германия), ϵ -капролактамы (Мерк, Германия), никеля (II) ацетилацетонат (Мерк, Германия) использовали без дополнительной очистки, ацетон (ч.д.а., ГОСТ 2603-79, Россия).

Молярное соотношение ТДИ : ϵ -капролактамы составляло 1:2, масса ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) составляла 1 % массы ϵ -капролактама. Блокирование ТДИ ϵ -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 HCl ТДИб с дибутиламином было показано отсутствие свободных 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 ± 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].

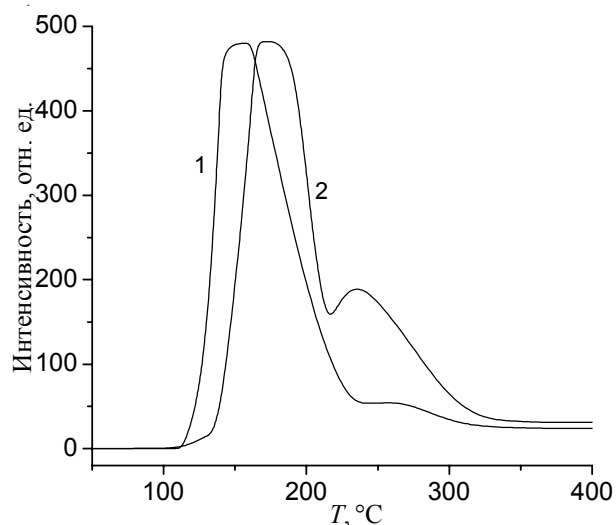


Рис. 1. Термограммы общего ионного тока продуктов пиролиза: ТДИБ (1) и ТДИБ(очищ.) (2)

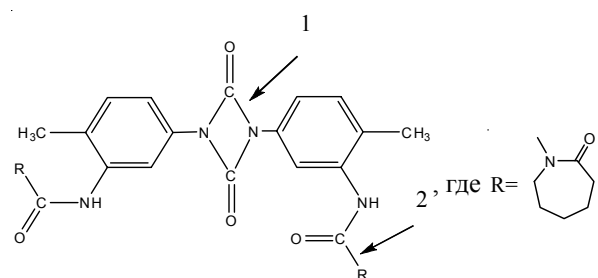
На рис. 1 приведены термограммы общего ионного тока для заблокированных продуктов до и после очистки.

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 ϵ -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 $T_{деблок.}$ 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 ϵ -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 ϵ -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 ϵ -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 ϵ -капролактамом по связям 1 и 2.



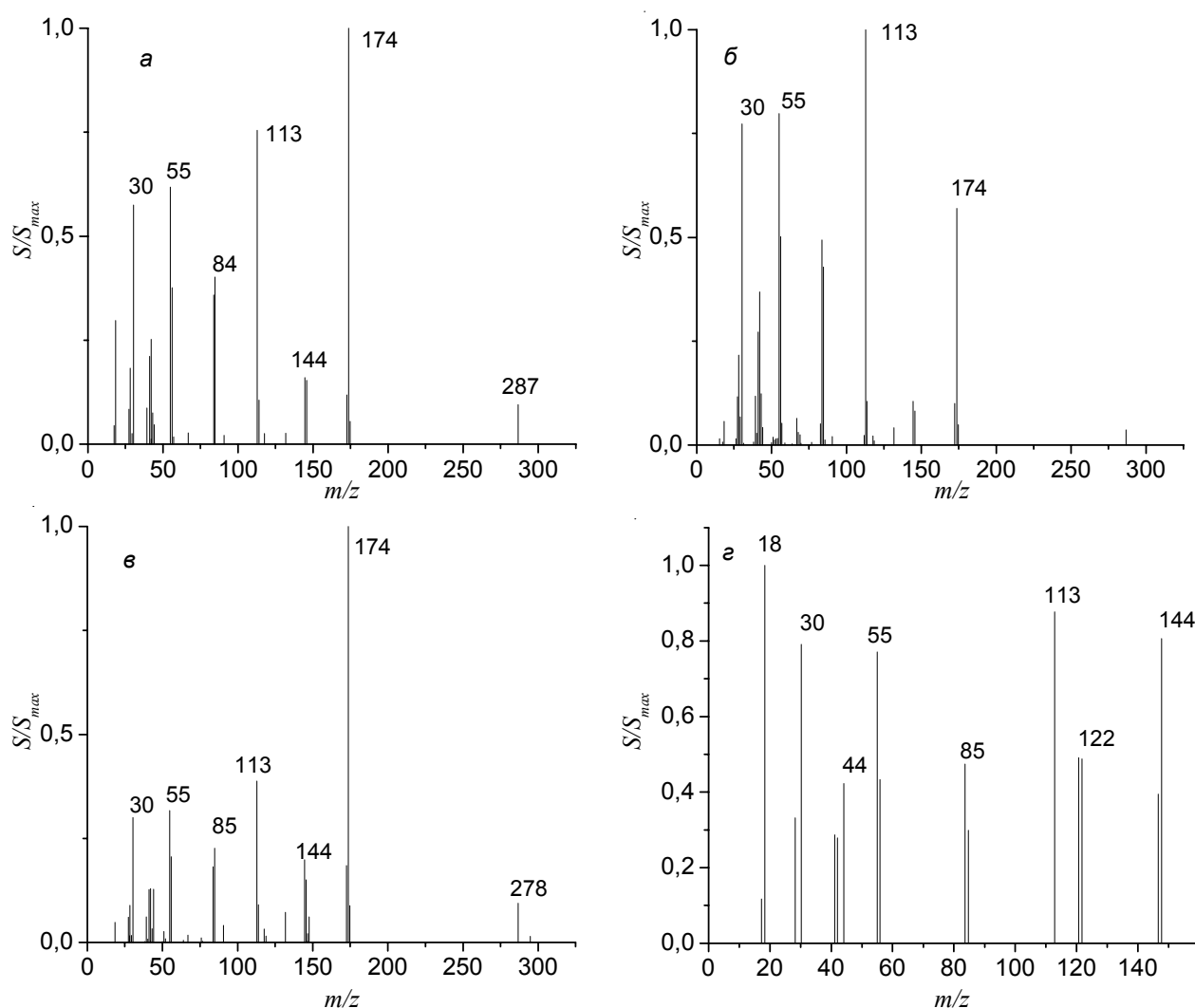


Рис. 2. Масс-спектры продуктов пиролиза ТДИБ при $T = 130$ °C (а); ТДИБ (очищ.) при температуре 170 (б), 230 (в) и 300 °C (г)

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: ϵ -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 ϵ -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 ϵ -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 ϵ -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 пиролитической 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 ϵ -капролактамом, которые также способны распадаться с образованием свободных изоцианатных групп и блокирующего агента, а также термостойкие производные изоцианатов, которые деструктируют 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, ϵ -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 β -дикетонатов металлов. – К.: Наук. думка, 1983. - 127 с.

Поступила в редакцию 3 февраля 2014 г.

Особливості термічної дисоціації толуїлендіізоціанату, блокованого ϵ -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 ϵ -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 ϵ -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, ϵ -капролактамом не піддається термічній деструкції, а виділяється в реакційну суміш як низькомолекулярний наповнювач.

Ключові слова: блоковані ізоціанати, толуїлендіізоціанат, ϵ -капролактамом, піролітична мас-спектрометрія, температура деблокування.

Peculiarities of thermal dissociation of ϵ -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 ϵ -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_{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 ϵ -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 ϵ -caprolactam delivery into the reaction mixture as a low-molecular filler under the temperatures lower than <150 °C.

Keywords: blocked isocyanates, tolylenediisocyanate, ϵ -caprolactam, pyrolytic mass-spectrometry, deblocking temperature.