

УДК 541.64 : 543.573 : 544.42 : 547.49

## Неізотермічна кінетика термоокиснювальної деструкції поліізоціанату, блокованого $\epsilon$ -капролактамом

Н.В. Козак, К.С. Діденко, В.В. Давиденко, В.В. Клепко

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

*Для поліізоціанату, блокованого  $\epsilon$ -капролактамом (ПЦБ) за наявності комплексу « $\epsilon$ -капролактама–хелатна сполука нікелю», проведено оцінку кінетичних характеристик термоокиснювальної деструкції за неізотермічних умов за різних значень швидкості нагрівання. Розраховані значення кінетичних параметрів процесу деструкції із застосуванням при аналізі даних термогравіметрії кількох теоретичних моделей добре узгоджуються. Показано, що першу стадію втрати маси ПЦБ можна пов'язати з розкладом  $\epsilon$ -капролактаму, який утворюється в системі за температури термічної дисоціації ПЦБ.*

**Ключові слова:** блокований поліізоціанат, неізотермічна кінетика, енергія активації, порядок реакції.

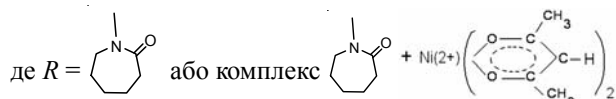
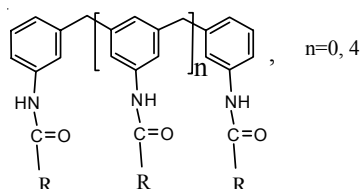
Хімічні сполуки, здатні за певних умов розщеплюватись з утворенням вільної NCO-групи, так звані “блоковані ізоціанати”, – високоефективні латентні модифікатори полімерних композицій, які використовуються для отримання широкого спектра функціональних матеріалів. Заміна ізоціанатовмісних сполук на їх блоковані аналоги дає змогу усунути токсичну дію ізоціанатів, подовжити терміни життєздатності і зберігання композиції, створювати нові матеріали з бажаним комплексом властивостей [1–3].

Відомості про фактори, що впливають на перебіг конкуруючих реакцій у полімерних композиціях, модифікованих блокованими ізоціанатами, являють інтерес для подальшого розвитку методів модифікації полімерних матеріалів.

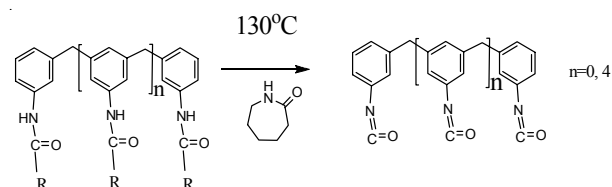
У цій роботі методом термогравіметричного аналізу проведена оцінка термічних властивостей та кінетичних характеристик термоокиснювальної деструкції за неізотермічних умов поліізоціанату, блокованого  $\epsilon$ -капролактамом.

### Експериментальна частина.

Блокований поліізоціанат (ПЦБ) загальної формули:



отриманий за методикою [3], містить за молекулярно-масовим розподілом таку суміш гомологів різної функціональності: до 60 % димерної сполуки, до 30 % тетрамеру; до 8 % гексамеру та 2 % пентамеру. ПЦБ характеризується інтервалом плавлення 80–95 °С і має температуру початку деблокування 130 °С, при досягненні якої вивільняються ізоціанатні групи за реакцією:



Термогравіметричні дослідження проводили за допомогою приладу Q50 TA Instrument. Швидкість нагрівання становила 5, 10 і 20 °С на хвилину в інтервалі 20–1000 °С.

### Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 1 наведено типові криві втрати маси (ТГ) і диференційні криві втрати маси (ДТГ) ПЦБ та криві ТГ ПЦБ, отримані за швидкостей нагрівання зразка ( $\beta$ ) 5, 10 і 20 °/хв. На рис. 2 наведено криві ДТГ ПЦБ, записані за різних швидкостей нагрівання.

При аналізі кривих термогравіметричного аналізу (ТГА) ПЦБ слід враховувати можливість перебігу в системі хімічних перетворень, не пов'язаних з втратою маси та/або окиснювальною деструкцією, зокрема, термічної дисоціації карбамідних зв'язків ПЦБ, вивільнення  $\epsilon$ -капролактаму та реакційноздатних NCO-груп, а також хімічних перетворень у системі без руйнування полімерної матриці.

При деблокуванні ПЦБ вивільнення NCO-груп

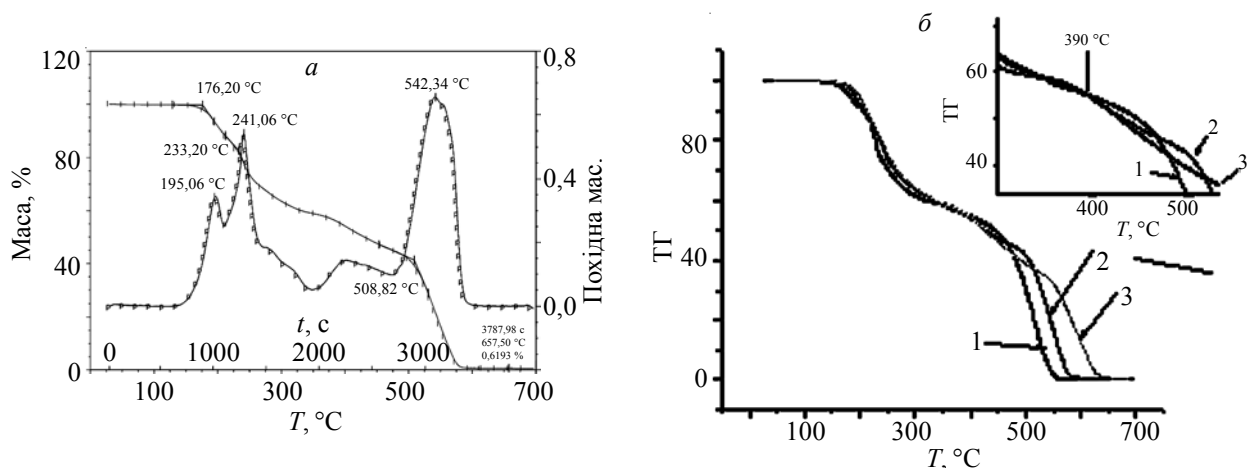


Рис. 1. Криві ТГА ПЦБ: а – криві ТГ (1) і ДТГ (2) ПЦБ за швидкості нагрівання 10 °/хв.; б – криві ТГ ПЦБ за швидкості нагрівання: 5(1), 10(2) і 20 °/хв. (3)

найчастіше супроводжується структуруванням системи: в інтервалі температур 100–200 °С переважає утворення ізоціануратних циклів, а в інтервалі температур 180–300 °С – лінійних і циклічних карбодіімідних структур [2–7].

Як видно з наведених на рис. 1б кривих ТГ, для блокованого поліізоціанату існує температура, за якої ступінь перетворення ( $\alpha$ ) співпадає для всіх швидкостей нагрівання ( $T_{130} = 390$  °С).

За температур, нижчих  $T_{130}$ , на всіх кривих ДТГ можна виділити дві достатньо розділені стадії втрати маси: за температури в інтервалі 170–230 та 210–260 °С.

Високотемпературну стадію втрати маси за широкого інтервалу температури 480–600 °С найчастіше пов'язують з вигоранням вуглецевого скелету, і в подальшому кінетику цього процесу ми не аналізуємо.

Як видно з наведених на рис. 2а кривих ДТГ, за збільшення швидкості нагрівання відбувається зсув температури максимальної швидкості розкладу на стадії у бік вищих температур і спостерігається перерозподіл інтенсивностей піків на кривих ДТГ. Швидкість втрати маси на I стадії зростає, а на II високотемпературній – зменшується.

Кінетичні параметри процесів, які відбуваються при нагріванні ПЦБ в області температур, нижчих 390 °С (I та II стадії втрати маси), визначали з використанням методу Озави [9] для кривих динамічного ТГА аналізу, записаних за значень  $\beta = 5, 10$  і 20 °/хв.

Наведену на рис. 2б залежність  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  від  $10^3/T_{\max}$  для I стадії втрати маси ПЦБ можна апроксимувати лінійним рівнянням  $y = -9,42 + 9,11x$  ( $R=0,999$ ). Лінійність залежності, отриманої у припущеннях [9], вказує на перебіг розглянутого процесу за кінетичним законом, близьким до першого порядку. Розраховані значення енергії активації ( $E$ ) та передекспоненційного множника ( $A$ ) з рівнянь  $\lg \alpha = E/R$  та  $y(0) = \ln(AR/E)$  для I стадії розкладу ПЦБ наведені у табл. 1.

Залежність  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  від  $10^3/T_{\max}$  для II стадії втрати маси ПЦБ істотно відрізняється від лінійної.

Величини порядку реакції на цій стадії ( $n$ ), оцінені з аналізу асиметрії кривої ДТГ ( $S$ ) поблизу температури максимальної швидкості розкладу, згідно зі співвідношенням  $S = 0,63n^2$  [10], становлять 1,5; 1,2 та 1,8 для кривих ДТГ, отриманих за швидкості нагрівання 5, 10 і 20 °/хв. відповідно.

Оцінені аналогічним чином значення порядку

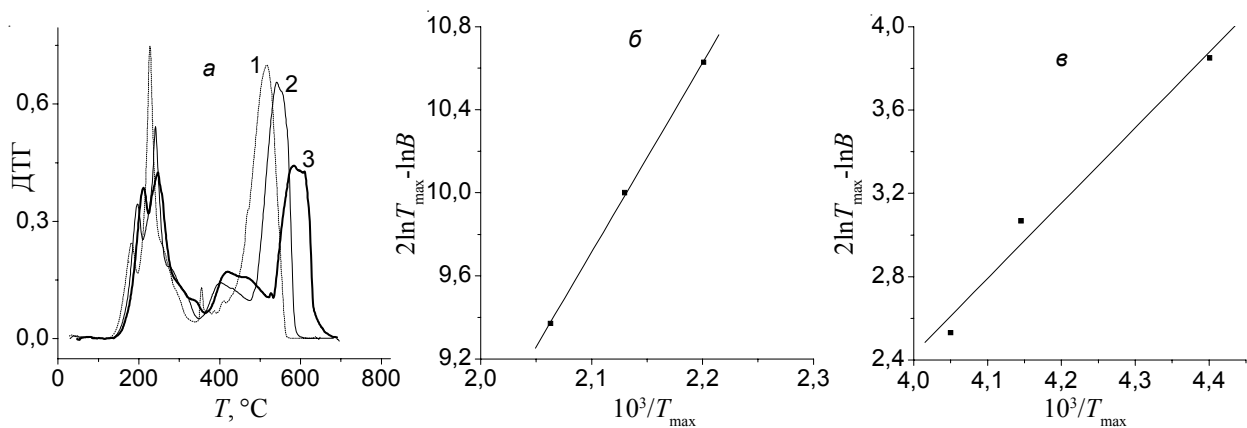


Рис. 2. Криві ДТГ блокованого ПЦ (а) за швидкостей нагрівання та залежності  $\ln(\beta/T_m^2)$  від  $10^3/T_m$  для першої (б) і другої (в) стадій термоокиснювальної деструкції ПЦБ

Таблиця 1. Енергії активації першої та другої стадій втрати маси ПЦБ

Стадії втрати маси	I	II
$E$ , кДж/моль	75,7	30,1
$A$ , хв <sup>-1</sup>	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$n^*$	1,0	1,5

\* – середнє арифметичне трьох значень, розрахованих з кривих ДТГ, отриманих за швидкості нагрівання 5, 10 та 20 °/хв.

реакції I стадії становлять 1,1; 1,2; 0,9 за швидкості нагрівання 5, 10 і 20 °/хв. відповідно, що узгоджується зі зробленим раніше висновком про перебіг процесу I стадії втрати маси ПЦБ за кінетичним законом першого порядку.

Величину  $S$  визначали як:

$$S = \frac{\left(\frac{\partial^2 x}{\partial T^2}\right)_{c.z.}}{\left(\frac{\partial^2 W}{\partial T^2}\right)_{e.z.}}$$

де:  $\left(\frac{\partial^2 x}{\partial T^2}\right)_{c.z.}$  – спадаюча гілка ДТГ;  $\left(\frac{\partial^2 W}{\partial T^2}\right)_{e.z.}$  – висхідна гілка ДТГ.

Розраховані активаційні характеристики процесу втрати маси ПЦБ на цій стадії наведено у табл. 1, з даних якої видно, що енергія активації I стадії деструкції ПЦБ майже вдвічі вища, ніж енергія активації II стадії.

Слід зауважити, що починаючи з температури термічної дисоціації ПЦБ (130 °C) в системі можуть відбуватись хімічні перетворення, не пов'язані з втратою ваги, зокрема, вивільнення блокуючого агента ( $\epsilon$ -капролактаму) та ПЦ. Відомо, що термоокиснювальна деструкція  $\epsilon$ -капролактаму відбувається одностадійно за температури в інтервалі 150–250 °C з максимальною швидкістю розкладу за температури 200 °C [11].

Втрата маси ПЦ, здатного утворювати термостійкі структури (ізоціануратні карбодіімідні та ін.) [2–8], за

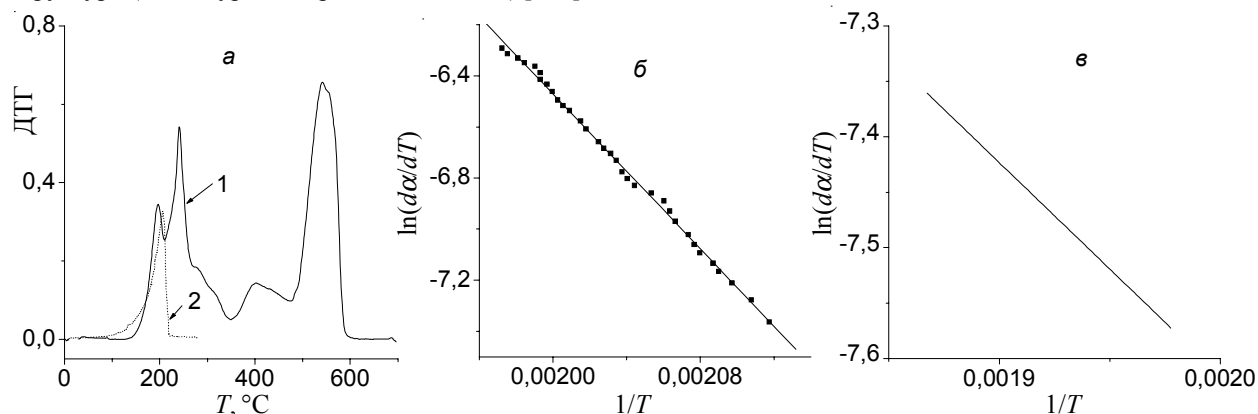


Рис. 3. Криві ДТГ (а) для ПЦБ (1) і  $\epsilon$ -капролактаму (2); температурна залежність  $\ln(d\alpha/dT)$  від  $1/T$  для  $\epsilon$ -капролактаму (б) і ПЦБ (в)

 Таблиця 2. Кінетичні параметри і характеристики термоокиснювальної деструкції ПЦБ (на першій стадії втрати маси) та  $\epsilon$ -капролактаму

Система	$E$ , кДж/моль	$\Delta T$ , °C	$T_{\text{макс}}$ , °C	$\Delta m$ , %
ПЦБ	76,9	154–240	200	14,6
$\epsilon$ -капролактаму	68,0	170–250	210	12,5

таких температур незначна. Тому, I стадію втрати маси ПЦБ можна пов'язати з процесом термоокиснювальної деструкції  $\epsilon$ -капролактаму.

Для перевірки зробленого припущення було оцінено такі параметри термоокиснювальної деструкції  $\epsilon$ -капролактаму та I стадії втрати маси ПЦБ: температурний інтервал і кінетичні характеристики досліджуваних процесів, а також відповідний масовий баланс стадії, виходячи з масової частки  $\epsilon$ -капролактаму, який генерується у зразку під час термічної дисоціації ПЦБ.

Аналіз проводили на основі кривих ТГА, отриманих при нагріванні  $\epsilon$ -капролактаму та ПЦБ зі швидкістю 10 °/хв.

На рис. 3 наведено криві ТГ, ДТГ і ДТА  $\epsilon$ -капролактаму та криві ДТГ для  $\epsilon$ -капролактаму і ПЦБ.

Для розрахунку кінетичних параметрів термоокиснювальної деструкції  $\epsilon$ -капролактаму та блокованого ПЦ за температури в інтервалі 150–275 °C використовували залежності  $\ln(d\alpha/dT)$  від  $1/T$  (метод Фрідмана) [12], наведені на рис. 3, з яких визначали величину  $-E/R$  з тангенса кута нахилу лінійної апроксимації відповідних залежностей.

Розраховані кінетичні параметри і характеристики термоокиснювальної деструкції ПЦБ (на I стадії втрати маси) та  $\epsilon$ -капролактаму наведені в табл. 2. З даних цієї таблиці видно, що розраховані значення  $E$  процесів термоокиснювальної деструкції  $\epsilon$ -капролактаму та I стадії втрати маси ПЦБ майже однакові. Межі температурних інтервалів, а також початок і кінець деструкції  $\epsilon$ -капролактаму та I стадії втрати маси ПЦБ (рис. 3) є близькими величинами. Крім того, і втрата маси  $\epsilon$ -капролактаму за температури максимальної швидкості розкладу мало відрізняється від

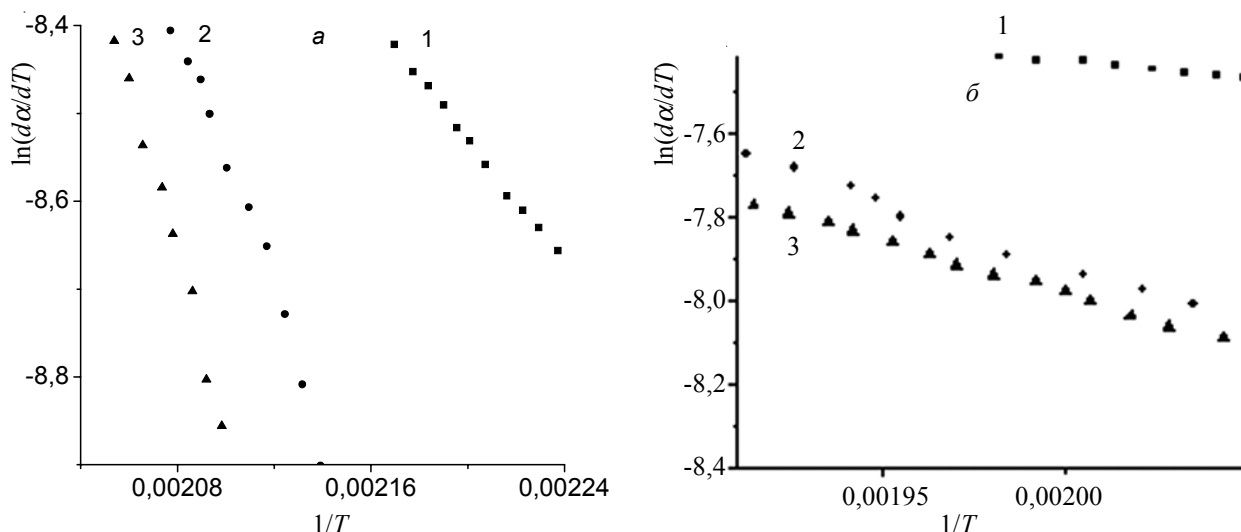


Рис. 4. Температурна залежність  $\ln(d\alpha/dT)$  від  $1/T$  для I (а) та II (б) стадій втрати маси ПЩБ за швидкості нагрівання: 5(1); 10(2) та 20 °/хв. (3)

втрати маси ПЩБ за температури максимальної швидкості розкладу на I стадії (табл. 2).

Отримані результати підтверджують зроблене припущення про те, що на I стадії термоокиснювальної деструкції ПЩБ втрата маси пов'язана з видаленням блокуючого агента  $\epsilon$ -капролактаму.

Розрахованим активаційним характеристикам втрати маси ПЩБ за температури в інтервалі 150–270 °C не протирічають дані оцінювання цих величин за методом Фрідмана за різних швидкостей нагрівання зразка без використання характеристичних температур.

На рис. 4 наведено температурні залежності  $\ln(d\alpha/dT)$  від  $1/T$  для I та II стадій термоокиснювальної деструкції ПЩБ за різних швидкостей нагрівання. В табл. 3 наведено величини  $E$  I та II стадій втрати маси ПЩБ за різних швидкостей нагрівання, визначених з тангенса кута нахилу лінійної апроксимації відповідних залежностей.

З отриманих даних (табл. 3 та рис. 4) видно, що  $E$  I стадії термоокиснювальної деструкції ПЩБ майже в два рази вища, ніж така II стадії.

Значення  $E$  I стадії деструкції ПЩБ, отримані за методами Фрідмана та Озави, відповідають таким значенням, розрахованим за методом Бройдо.

Крім того, слід відзначити, що незалежно від розглянутої стадії розкладу ПЩБ зі зростанням швидкості нагрівання від 5 до 10 °C/хв. нахил кривих на рис. 4 та розраховані значення  $E$  (табл. 3) істотно зростають. За подальшого зростання швидкості нагрівання від 10 до 20 °C/хв. ці величини змінюються мало.

Такі результати узгоджуються з кінетичними дослідженнями [13, 14] термічної деструкції систем іншої хімічної природи, які відмічають швидке зростання енергії активації за збільшення швидкості нагрівання від 5 до 20 °C/хв. та тенденцію до стабілізації значення енергії активації за більш високих швидкостей

нагрівання.

**Висновки.**

Отже, для отриманого за методикою [3] поліізоціанату, блокованого капролактамом, дослідження неізотермічної кінетики термоокиснювальної деструкції за температури від 150 до 400 °C показало, що в багатоступеневому процесі деструкції ПЩБ першу стадію інтенсивної втрати маси можна пов'язати з розкладом  $\epsilon$ -капролактаму, який утворюється в системі за температури термічної дисоціації ПЩБ.

Значення кінетичних параметрів процесу, отримані із застосуванням декількох теоретичних моделей до аналізу даних термогравиметрії, добре узгоджуються між собою і можна відмітити, що енергія активації першої стадії деструкції ПЩБ майже вдвічі вища, ніж енергія активації другої стадії деструкції ПЩБ, а також відбувається перебіг розглянутого процесу за кінетичним законом, близьким до першого порядку.

Неціле значення порядку термоокиснювальної деструкції ПЩБ на другій стадії інтенсивного розкладу за температури в інтервалі 200–270 °C є наслідком паралельного перебігу кількох процесів у цій області температур. Зростання швидкості нагрівання від 5 до 20 °C/хв. супроводжується збільшенням значення енергії активації, зсувом температур максимальної

Таблиця 3. Значення енергії активації процесу втрати маси ПЩБ за різних швидкостей нагрівання

Стадія	I			II		
	5	10	20	5	10	20
Швидкість нагрівання, °C/хв.	5	10	20	5	10	20
$E$ , кДж/моль (Фрідман)	33,4	76,9	68,14	17,3	40,3	38,3
$E$ , кДж/моль (Бройдо)	58	77	74	46	45	60

швидкості розкладу на стадії у бік вищих температур і перерозподілом інтенсивностей втрати маси, які можна пов'язати зі зростанням внеску більш «високотем-

пературних» процесів. Причому, ступінь конверсії ПЦБ при досягненні температури 390 °С не залежить від швидкості нагрівання зразка.

## Література

1. Douglas A. Wicks, Zeno W. Wicks Jr. // Progress in Organic Coatings. – 2001. – **41**, Iss. 1 – 3. – P. 1 – 83.
2. Козак Н.В., Нізельський Ю.Н., Нестеренко Г.М. // ВХиХТ. – 2002. – №3. – С. 196-198.
3. Пат. № 59873 Україна, МПК<sup>7</sup> C0G 18/06 Блоковані поліізоціанати для тепло- та термостійких матеріалів / Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Нізельський Ю.М. та ін. – 2002.
4. Нізельський Ю.Н., Козак Н.В., Нестеренко Г.М., Насвит Я.О. // ВХиХТ. – 2002. – №3. – С. 215-218.
5. Курганова М.Н., Житинкіна А.К., Шибанова Н.А., Преображенская А.А., Ерин А.Ф., Тараканов О.Г. // Пласт. массы. - 1987. - №2. - С. 17-20.
6. Виноградова С.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Ларина Л.Ф., Комарова Л.П., Коршак В.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. - 1984. – **23**, № 6. - С. 1238-1243.
7. Панкратов В.А. Поликарбодиимиды // Успехи химии. - 1993. – **62**, № 12. - С. 1185-1204.
8. Козак Н.В., Шекера О.В., Нестеренко Г.М., Нізельський Ю.М. // Композиц. полімер. матеріали. – 2001. – **23**, № 2. – С. 96-102.
9. Ozawa T. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. –1965. – Vol. 38. – P. 1881-1886.
10. Запунная К.В. // Новые методы получения и исследования полимеров. – К. : Наук. думка, 1978. – С. 184-203.
11. Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Козак Н.В., Лебедев Є.В. // ВХиХТ. – 2011. – №1. – С. 38-42.
12. Friedman H.L. // J. of Polymer Sci. Polymer Symposium. –1964. – 6(1). – P. 183-195.
13. Sencadas V., Costa C. M., Botelho G., Caparros C. // J. of Macromolecular Sci. Part B. – Physics. – 2013. – P. 411 – 424.
14. Sestak Jaroslav. // Solid State Ionics. – 1993. – № 63-65. – P. 245-254.

Надійшла до редакції 16 вересня 2013 р.

## Неизотермическая кинетика термоокислительной деструкции полиизоцианата, блокированного $\epsilon$ -капролактамом

Н.В. Козак, К.С. Діденко, В.В. Давиденко, В.В. Клепко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Для полиизоцианата, блокированного  $\epsilon$ -капролактамом (ПИЦб) в присутствии комплекса « $\epsilon$ -капролактамы-хелатное соединение никеля», проведено оценку кинетических характеристик термоокислительной деструкции в неизотермических условиях при разных значениях скоростей нагревания. Рассчитанные значения кинетических параметров процесса деструкции с использованием при анализе данных термогравиметрии нескольких теоретических моделей хорошо согласовываются. Показано, что первую стадию потери массы ПИЦб можно связать с разложением  $\epsilon$ -капролактама, который образуется в системе при температуре термической диссоциации ПИЦб.*

**Ключевые слова:** блокированный полиизоцианат, неизотермическая кинетика, энергия активации, порядок реакции.

## Non-isothermal kinetics of $\epsilon$ -caprolactame bloked polyisocyanate thermooxydative destruction

N.V. Kozak, K.S. Didenko, V.V. Davidenko, V.V. Klepko

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

*Analysis of thermooxydative destruction kinetic characteristics under non-isothermal conditions with different heating rate was made for  $\epsilon$ -caprolactame bloked polyisocyanate in presence of “ $\epsilon$ -caprolactame – nickel chelate” complex. The calculated kinetic parameters of destruction, got from analysis of thermogravimetry data by several different theoretical models, were in good intercoordination. It was shown that the first stage of PICb weight loss can be related to the decomposition of  $\epsilon$ -caprolactame forming in the system at PICb thermal dissociation temperature.*

**Key words:** bloked polyisocyanate, non-isothermal kinetic, activation energy, reaction order.