



ХІМІЯ

УДК 547:491:547.891

DOI 10.35433/naturaljournal.1.2023.143-154

СИНТЕЗ ТА ТЕРМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДРОЗОЧИННОГО БЛОКОВАНОГО О-ТОЛІЛІЗОЦІАНАТУ

**Н. В. Козак¹, В. А. Третініченко², В. І. Бортницький³, О. М. Комлякова⁴,
В. О. Корягін⁵, З. А. Гаголкина⁶**

Одержання латентних реагентів, зокрема ізоціанатів, у водорозчинній формі є актуальним і мало розвиненим напрямком хімічних досліджень. Заміна ізоціанатних сполук на їх блоковані аналоги сприяє одночасному вирішенню кількох проблем: підвищення безпеки при використанні і зберіганні таких токсичних сполук, якими є ізоціанати, полегшення проведення багатостадійного синтезу в активних середовищах, підвищення селективності основної реакції, зниження токсичного впливу реагентів. Крім того, завдяки можливості проведення реакції блокування ізоціанатів у водному середовищі підвищується екологічна безпека процесу їх отримання та покращується вихід цільового продукту. З метою синтезу водорозчинного латентного моноізоціанату для модифікування полімерних систем, в тому числі і водорозчинних біополімерів, синтезовано водорозчинний натрій 6-(о-толількарбамойламіно)гексанат шляхом взаємодії орто-толїлізоціанату з водним розчином натрієвої солі 6-аміногексанової кислоти. Визначені оптимальні температурні умови синтезу водорозчинного блокованого орто-толїлізоціанату. Методами ГЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням та ЯМР ¹H спектроскопії доведено структуру одержаного продукту

¹ доктор хімічних наук,
провідний науковий співробітник
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)
e-mail: kozaksmalt@ukr.net
ORCID: 0000-0001-6200-4048

² кандидат хімічних наук,
старший викладач
(Національний університет Києво-Могилянська академія)
e-mail: tretinichenko@ukma.edu.ua
ORCID: 0000-0002-3731-0091

³ провідний інженер
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

⁴ провідний інженер
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

⁵ магістр
(Київський національний університет імені Тараса Шевченка)
e-mail: korqagln.slava1@gmail.com
ORCID: 0000-0002-8822-1996

⁶ кандидат хімічних наук,
науковий співробітник
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)
e-mail: zaaqolkina@gmail.com
ORCID: 0000-0002-7892-2684

реакції. Згідно даних термогравіметричного аналізу у динамічному режимі та піролітичної мас-спектрометрії температурний інтервал термічної дисоціації водорозчинного орто-толілізоціанату, блокованого натрієвою сіллю 6-аміногексанової кислоти, складає від 100 до 140°C і є ширшим, ніж температурний інтервал термічної дисоціації гідрофобної сполуки - орто-толілізоціанату, блокованого ϵ -капролактамом.

Ключові слова: ізоціанати, латентна форма, водорозчинні реагенти, функціональні матеріали

SYNTHESIS AND THERMAL CHARACTERISTICS OF WATER-SOLUBLE BLOCKED O-TOLYLISOCYANATE

**N. V. Kozak, V. A. Tretinichenko, V. I. Bortnytsky, O. M. Komliakova,
V. O. Koryagin, Z. A. Haholkina**

Synthesis of latent reagents, in particular isocyanates, in a water-soluble form is a promising direction of chemical research. The replacement of isocyanates with their blocked analogues allows solving several problems: increasing safety in the use and storage of such toxic compounds as isocyanates, facilitating multi-stage synthesis in active media, increasing the selectivity of the main reaction, reducing the toxicity of reagents. In addition, due to the possibility of carrying out the blocking reaction of isocyanates in an aqueous media, the environmental safety of the process of their production is increased and the yield of the product is improved. In order to synthesize a water-soluble latent monoisocyanate for the modification of polymer systems, including water-soluble biopolymers, water-soluble sodium 6-(o-tolylcarbamoylamino)hexanoate was synthesized by the interaction of ortho-tolyl isocyanate with an aqueous solution of sodium salt of 6-aminohexanoic acid. The optimal temperature conditions for the synthesis of water-soluble blocked ortho-tolyl isocyanate were determined. The structure of the reaction product was proved using methods of IR-spectroscopy with Fourier transform and NMR ^1H spectroscopy. According to the data of thermogravimetric analysis in dynamic mode and pyrolytic mass spectrometry the temperature range of the thermal dissociation of water-soluble ortho-tolyl isocyanate blocked by the sodium salt of 6-aminohexanoic acid ranges from 100 to 140°C and is wider than the temperature range of the thermal dissociation of the hydrophobic compound - ortho-tolyl isocyanate blocked by ϵ -caprolactam.

Keywords: isocyanates, latent form, water-soluble reagents, functional materials

Вступ

Ізоціанати та полімерні композиції на їх основі активно використовуються для одержання широкого переліку функціональних матеріалів, зокрема завдяки можливості реалізації альтернативних каналів реакції за участі ізоціанатів залежно від природи активуючих агентів та умов її проведення (Ulrich, 1997; Kozak & Nizelskii, 1994). Висока реакційна здатність і токсичність ізоціанатів висуває підвищені вимоги до умов проведення синтезу, стабільності реагентів та їх безпеки при зберіганні. Використання ізоціанатів в латентній формі, що за певних умов можуть вивільняти реакційноздатні NCO-групи, так званих «блокованих ізоціанатів», викликає великий інтерес для проведення багатостадійного синтезу у активному середовищі, підвищення селективності основної реакції, попередження побічних реакцій та

спрощення або удосконалення умов проведення синтезу (Delebecq et al., 2013; Lee et al., 2005; Shen et al., 2011; Gedan-Smolka et al., 2000).

Заміна ізоціанатних сполук на їх блоковані аналоги дозволяє усунути токсичну дію ізоціанатів, суттєво спрощує і здешевлює умови їх зберігання і транспортування, а також дозволяє отримати нові функціональні матеріали, зокрема, матеріали стійкі до високих температур. Блоковані ізоціанати отримують при їх взаємодії зі сполуками, що містять активний водень, наприклад феноли, аміни, капролактами та ін., з утворенням продукту реакції з обмеженою термічною стійкістю (Козак та ін., 2001; Козак та ін., 2002; Delebecq et al., 2013; Kozak et al., 2022).

Слід відзначити, що ізоціанати та більшість їх блокованих форм є гідрофобними речовинами. На даний момент мало дослідженим напрямком є одержання латентних ізоціанатів у

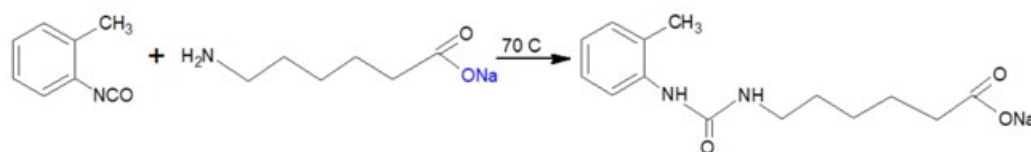
водорозчинній формі шляхом їх блокування у водному середовищі. Це дозволяє проводити модифікування гідрофільних полімерних систем у спільному розчиннику – воді. Синтез у водному середовищі сприяє також підвищенню екологічної безпеки при проведенні реакцій за участі блокованих ізоціанатів.

Дані про водорозчинні орто-заміщені моноізоціанати, блоковані натрієвою сіллю аміногексанової кислоти, у літературі відсутні.

Ця робота присвячена дослідженню взаємодії о-толілізоціаната з натрієвою сіллю аміногексанової кислоти у водному середовищі за різних температурних умов та вивченню термічних характеристик одержаного продукту реакції.

Матеріали і методи

Реагенти для синтезу латентних ізоціанатів: орто-толілізоціанат (о-ТІЦ, «SIGMA»), 2,4-толуїлендіізоціанат (ТДІ, «Aldrich»), ϵ -капролактамом (ПАО «Азот») сушили під вакуумом за температури 50°C протягом 6 годин; нікель (II)



Синтезований о-ТІЦ блокований натрієвою сіллю АКК має вигляд білого кристалічного порошку, легко розчинного у воді за н.у.

Для одержання продукту взаємодії о-ТІЦ з водою (1,3 - біс(о-толіл)карбамід) до 10 мл дистильованої води додавали поступово розраховану наважку о-ТІЦ і витримували за температури 70°C 15 хвилин при перемішуванні. Продукт реакції випадає в осад. Його промивали

ацетилацетонат (ч.д.а.) (Черкаський завод хімреактива); аміногексанову кислоту (АКК, «Acros Organics») та натрій гідроксид (NaOH, РЕАХІМ) використовували без додаткового очищення.

Синтез водорозчинного блокованого о-ТІЦ проводили у дві стадії. На першій - отримували натрієву сіль аміногексанової кислоти. Реакцію проводили за кімнатної температури шляхом додавання розрахованої наважки натрій гідроксиду до водного розчину аміногексанової кислоти при механічному перемішуванні протягом 20 хвилин. На другій стадії реакції до одержаного водного розчину натрієвої солі АКК поступово краплями додавали розраховану кількість о-ТІЦ при постійному перемішуванні, після цього реакційну суміш витримували протягом 2 годин за температур 20°C або 70°C. Співвідношення реагентів відповідає стехіометрії реакції.

Схема реакції синтезу о-ТІЦ, блокованого натрієвою сіллю АКК (натрій б-(о-толілкарбамоїламіно) гексанат):

водою і сушили до досягнення сталої ваги. Продукт має вигляд білого кристалічного порошку, нерозчинного у воді.

Блокований ϵ -капролактамом о-ТІЦ (о-ТІЦ-КЛ) синтезували згідно (Didenko et al., 2017). Блокований ϵ -капролактамом толуїлендіізоціанат (ТДІ-КЛ) одержували за способом, описаним у (Диденко та ін., 2014) (табл. 1).

Таблиця 1.

Характеристики одержаних продуктів на основі о-ТІЦ

Блокований ізоціанат	Вихід, %	Зовнішній вигляд	Розчинність у воді
о-ТІЦ-АКК	95	білий порошок	добре, за н.у.
о-ТІЦ-КЛ	85	кремовий порошок	нерозчинний
о-ТІЦ-карбамід	90	білий порошок	нерозчинний

Температуру плавлення одержаних продуктів визначали капілярним методом. Будову синтезованого водорозчинного о-ТІЦ-АКК доводили методами ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням та ЯМР ^1H спектроскопії. Вихід отриманого продукту визначали за даними ЯМР ^1H спектроскопії.

ІЧ-спектри для о-ТІЦ і о-ТІЦ-АКК, а також о-ТІЦ-карбамід та о-ТІЦ-КЛ реєстрували з використанням приладу TENSOR 37 «Bruker» в області хвильових чисел від 4000 до 400 cm^{-1} за кімнатної температури в таблетках KBr.

ЯМР ^1H спектри отримували на спектрометрі Bruker Avance II 400 MHz. Внутрішній стандарт ТМС. Як розчинник використовували ДМСО. Точність вимірювання хімічних зсувів становила $\pm 0,005$ м.д.

Термічні характеристики ізоціанатів досліджували методами термогравіметрії (ТГА) та піролітичної мас-спектрометрії (ПМС).

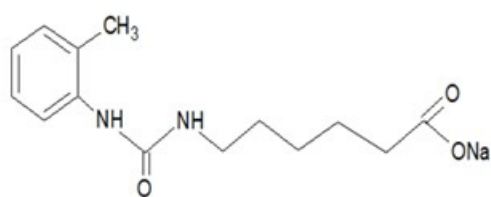
Термогравіметричний аналіз проводили з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D system F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, оснащеного системою аналого-цифрового перетворення даних

(InSoftus, Україна), в інтервалі температур від 20°C до 700°C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість піднімання температури складала 10 град/хв. маса зразків складала 50 мг.

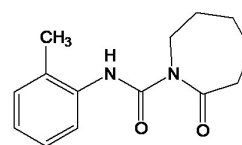
Дослідження зразків методом ПМС проводили за допомогою установки, яка складалася із мас-спектрометра MX-1321 (Росія), здатного фіксувати компоненти газових сумішей в діапазоні масових чисел 1–4000, і комірки для лінійно запрограмованого піролізу в області температур (25–400)°C. Зразок масою 0,5 мг вакуумували в комірці ($1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) 30 хвилин за температури 25°C. Такий тиск підтримували і під час експерименту. Швидкість нагрівання становила $(6 \pm 1)^\circ\text{C}/\text{хв}$. Енергія іонізації в камері мас-спектрометра 70 еВ. Питомий вміст кожного іонного фрагмента в мас-спектрі розраховували по площі під відповідним піком.

Результати та обговорення

Рис. 1 ілюструє будову латентних ізоціанатів: водорозчинного о-ТІЦ, блокованого натрієвою сіллю аміногексанової кислоти (а) та о-ТІЦ, блокованого капролактамом (б).



а



б

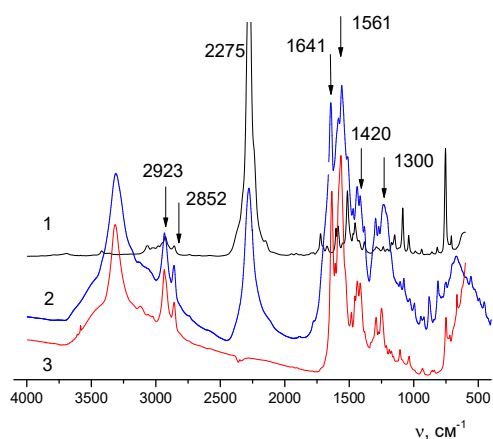
Рис. 1. Будова натрій 6-(о-толілкарбамоїламіно)гексаната (а) та N-(2-метилфенил)-2-оксоазепан-1-карбоксиамід (б).

На рис. 2 представлені ІЧ-спектри ізоціанатів (рис. 2а), а також порівняння ІЧ-спектру натрій 6-(о-толілкарбамоїламіно)гексанату зі спектрами аміногексанової кислоти та продукту взаємодії о-ТІЦ з водою (рис. 2б).

На ІЧ-спектрі блокованої за 70°C форми (рис 2а, крива 3) смуга

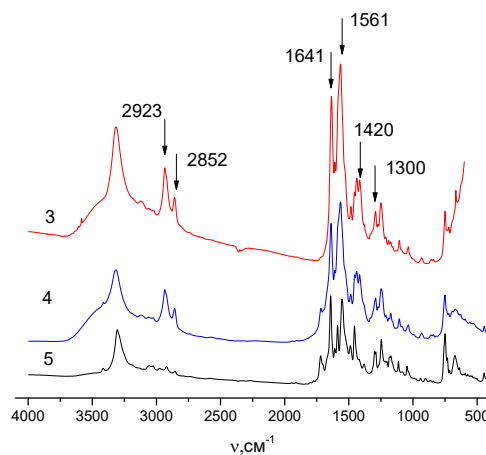
поглинання у діапазоні хвильових чисел 2260–2280 cm^{-1} відсутня, що свідчить про повне блокування $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ груп в о-ТІЦ. Спостерігається перерозподіл смуг валентних коливань NH-груп в діапазоні (3000–3500) cm^{-1} та наявні характеристичні смуги (1640, 1560 і 1300) cm^{-1} (амід I, II і III, відповідно), які відповідають новим

утвореним зв'язкам. На відміну від о-ТІЦ-АКК в спектрах продукту взаємодії о-ТІЦ з водою та вихідного ізоціанату в області хвильових чисел 3000-2700 cm^{-1}



а

та 1440-1420 cm^{-1} відсутні характеристичні смуги коливань груп б-аміногексанової кислоти.



б

Рис. 2. Вплив умов проведення реакції на взаємодію о-ТІЦ з натрієвою сіллю аміногексанової кислоти (а) та водою (б): 1 - о-ТІЦ; 2 - о-ТІЦ-АКК (20°C); 3 - о-ТІЦ-АКК (70°C); 4 - натрій б-гексанат; 5 - о-ТІЦ-карбамід (1,3-біс(о-толіл)карбамід).

Згідно даних ІЧ-спектроскопії при взаємодії о-ТІЦ з натрієвою сіллю б-аміногексанової кислоти реакція блокування до кінця відбувається лише за підвищеної температури реакційної суміші на відміну від описаних в літературі водорозчинних діізоціанатів, блокованих натрієвою сіллю АКК (Didenko et al., 2017). Такий результат узгоджується з відомим зниженням реакційної здатності ізоціанатів у присутності замісників в орто-положенні.

Будову синтезованого о-ТІЦ-АКК підтверджено також з використанням ЯМР ^1H .

На рис 3. представлений ЯМР-спектр синтезованого за 70°C о-ТІЦ-АКК. Для блокованого о-ТІЦ ЯМР-спектри мають триплет в області 7,19-7,2 м.ч., що відповідає протону групи –NH-CO-. Синглет в області 8,18 м.ч. відповідає ароматичним протонам, а в області 2,17 м.ч. – відповідає трьом протонам метильної групи. В областях 4,44, 1,39 та 1, 26 м.д. знаходяться сигнали протонів –CH₂- груп

аміногексанової кислоти. Вихід цільового продукту складає 95%.

Дані ІЧ- та ЯМР ^1H -спектроскопії підтверджують будову продукту взаємодії о-ТІЦ з натрієвою сіллю аміногексанової кислоти, представлену на рис. 1а.

Слід зауважити, що оптимальні умови проведення блокування синтезованих латентних водорозчинних ізоціанатів суттєво залежать від реакційної здатності вихідного ізоціаната. Реакція блокування найбільш реакційно здатного ароматичного толуїлендіізоціанату (ТДІ) є екзотермічною, супроводжується інтенсивним тепловиділенням і потребує охолодження реактора. Блокування менш реакційоздатного аліфатичного гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) можна проводити за нормальних умов. Для повного блокування орто-толілізоціанату (о-ТІЦ), який характеризується низькою реакційною здатністю необхідно проводити реакцію за підвищених температур.

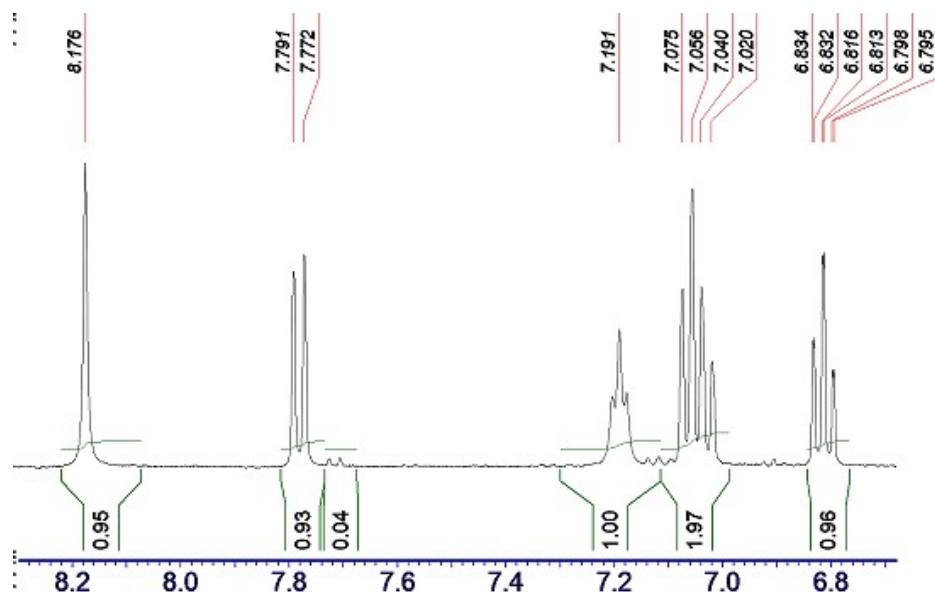


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H для о-ТІЦ, блокованого натрієвою сіллю 6-аміногексанової кислоти.

Важливою характеристикою блокованих ізоціанатів є термічні властивості. Для визначення температури їх деблокування використовують методи титрування, термогравіметричного аналізу (ТГА), диференційної сканувальної калориметрії (ДСК), піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), за температурою початку характеристичної реакції та ін. (Delebecq et al., 2013; Lee et al., 2005; Shen et al., 2011; Gedan-Smolka et al., 2000; Kozak et al., 2016; Губина та ін., 2014; Wendlandt, 1986).

Температура розпаду блокованих ізоціанатів залежить в першу чергу від міцності зв'язку ізоціанатів з блокуючим агентом, яка в свою чергу визначається реакційною здатністю та будовою вихідного ізоціанату і блокуючого агенту, в тому числі типом і позицією замісника в ядрі ароматичних кілець реагентів, використаних середовища (розчинника) і каталізатора (Delebecq et al., 2013; Wicks & Wicks, 1999; Wicks & Wicks, 2001).

З літературних даних відомо, що температура деблокування ароматичних блокованих ізоціанатів нижче, ніж у аліфатичних. Вплив положення заступника в ароматичному кільці на реакційну здатність таких сполук є неоднозначним. Наприклад, метильний замісник в орто-положенні уповільнює

реакції ізоціанатної групи (Saunders & Frisch, 1962). Однак, як зазначено в огляді (Wicks & Wicks, 1999) о-толілізоціанат, блокований фенолом реагує з 1,3-діамінопропаном швидше ніж фенілізоціанат, блокований фенолом. Також толуїлендіізоціанат, блокований диметилкетоксимом в орто-положенні, вступає в реакцію з н-бутиламіном і метанолом швидше ніж відповідний пара-ізомер. Дані про водорозчинні ортозаміщені моноізоціанати, блоковані натрієвою сіллю аміногексанової кислоти, у літературі відсутні.

ТГА є одним з найбільш поширених методів визначення температури термічної дисоціації блокованих ізоціанатів (Wendlandt, 1986). На рисунках 4 та 5 представлені криві термогравіметричного аналізу (ТГ, ДТГ і ДТА) для о-ТІЦ-АКК та о-ТІЦ-КЛ, відповідно.

Згідно даних термогравіметрії характер термоокиснювальної деструкції одержаних продуктів в інтервалі температур 110 – 335°C залежить від будови блокувального агенту. Стадію втрати ваги (до 10% для о-ТІЦ-АКК) в області температур від 30°C до 100°C найчастіше пов'язують з видаленням із зразка вологи і летких речовин. В області температур від 100°C до 120°C відбувається незначне (2%)

повільне падіння ваги, якому на кривій ДТА відповідає ендотермічний пік. На цій стадії відбувається термічна дисоціація блокуваного ізоціанату, виділення блокувального агента і хімічні перетворення ізоціанату. Термоокиснювальна деструкція, при якій втрата ваги супроводжується

інтенсивним тепловиділенням і появою екзотермічного піку на кривій ДТА, для обох блокуваних ізоціанатів відбувається у одну стадію з максимальною швидкістю розкладу за температури 240°C для водорозчинної сполуки і 210°C для оТІЦ-КЛ.

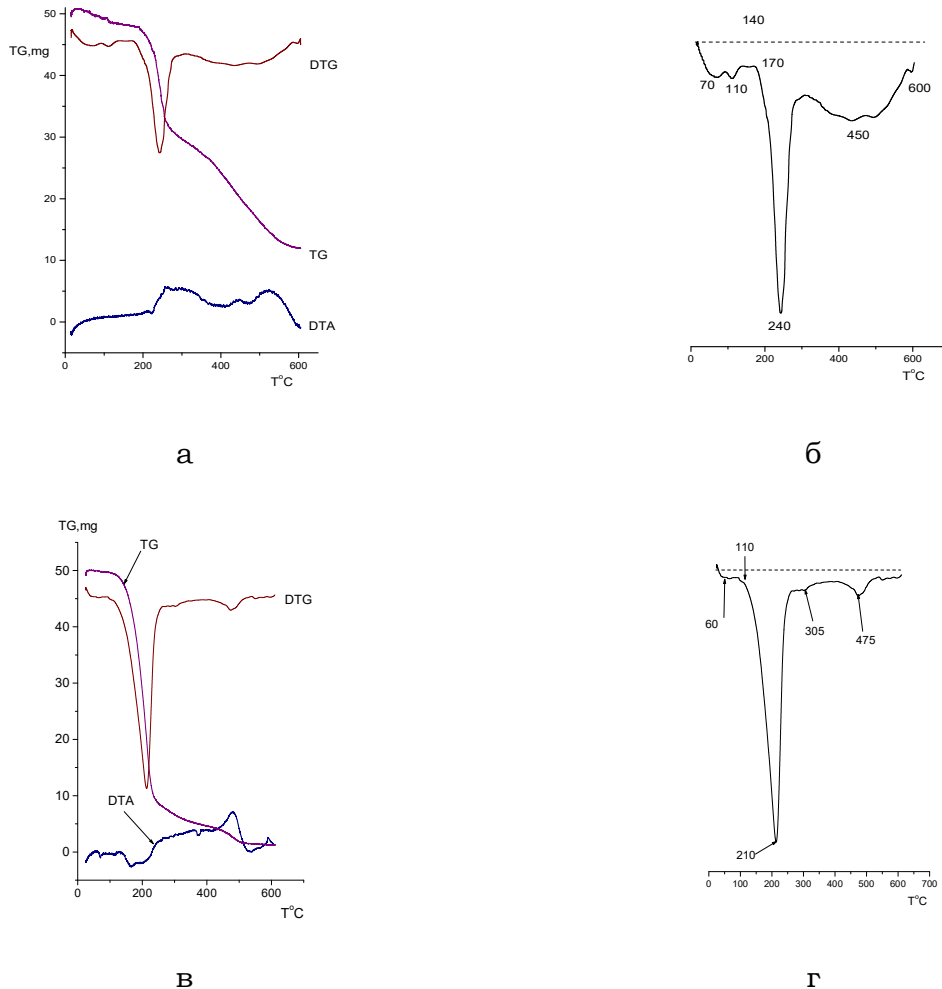


Рис. 4. Криві ТГА термоокисної деструкції блокуваних ізоціанатів: о-ТІЦ-АКК (а, б); о-ТІЦ-КЛ (в, г).

На кривій ДТА о-ТІЦ-АКК наявні два ендотермічних піки. Перший при 70°C відповідає процесам плавлення блокуваної сполуки та видаленню вологи. Другий ендотермічний пік в інтервалі 110°C - 140°C може відповідати термічній дисоціації блокуваного о-ТІЦ і видаленню блокуючого агента – натрієвої солі АКК або продуктів її розкладу. Також слід враховувати, що в температурній області 100°C - 140°C після термічного

деблокування реакційноздатної NCO-групи можливе протікання реакцій не пов'язаних із втратою маси. Наприклад, утворення вільних ізоціанатних груп часто супроводжується структуруванням системи: утворенням термостійких ізоціануратних циклів і лінійних або циклічних карбамідів (Kozak & Nizelskii, 1994; Kozak та ін., 2001; Kozak et al., 2016; Kozak та ін., 2014) (табл. 2).

Таблиця 2.

Температурні інтервали термічної дисоціації блокованих ізоціанатів

Блокований ізоціанат	о-ТІЦ-АКК	о-ТІЦ-КЛ
Температурний інтервал деблокування, °C	100-140	110-120

У роботі (Губина та ін., 2014) було запропоновано метод ПМС для визначення характеристик термічної дисоціації ТДІ, блокованого ε -капролактамом, та детально досліджено продукти його піролітичного розкладу. В даній роботі, використовуючи цей метод, було досліджено термічні характеристики синтезованого вперше водорозчинного о-ТІЦ-АКК та, зважаючи на особливості формування молекулярних йонів аліфатичними сполуками при використанні мас-спектрометрії (Wendlandt, 1978; Хмельницький та ін., 1980; Діденко та ін., 2016), було додатково проведено порівняння

результатів ПМС піролітичного розкладу о-ТІЦ-КЛ та ТДІ-КЛ.

Температурна залежність йонного струму іонізованих продуктів піролізу блокованих ізоціанатів наведена на рисунку 5. Рис. 6. ілюструє мас-спектри легких продуктів піролізу для ізоціанатів. Криві температурної залежності йонного струму при лінійному піролізі характеризують неперервні зміни в системі зі зміною температури, а мас-спектри характеризують склад продуктів або фрагментів піролізу за певних температур і є дискретними характеристиками системи.

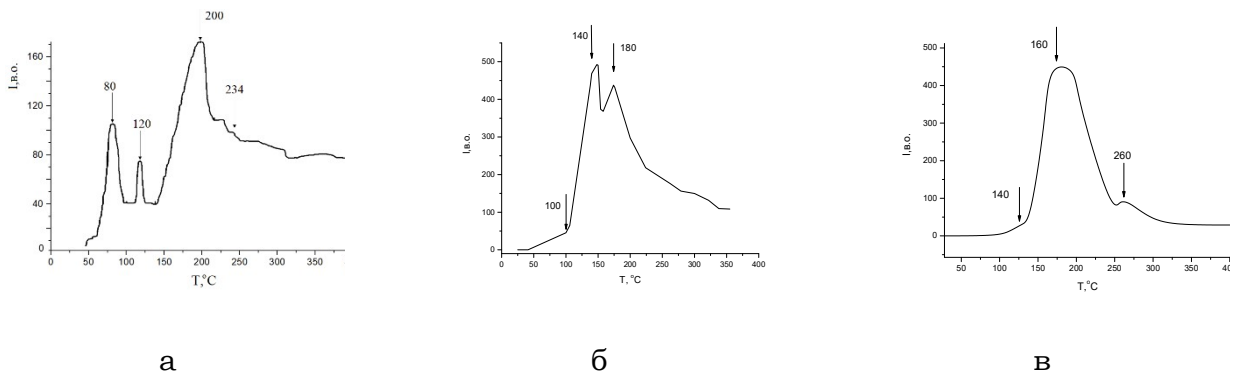


Рис. 5. Температурна залежність йонного струму піролітичного розкладу блокованих ізоціанатів: а – о-ТІЦ-АКК; б – о-ТІЦ-КЛ; в - ТДІ-КЛ

Як видно з рис. 5 піроліз блокованих ізоціанатів відбувається у декілька стадій. Температурний інтервал першої стадії може відповідати процесу термічної дисоціації блокованих ізоціанатів. Для о-ТІЦ-АКК перша стадія знаходиться у температурному інтервалі 70-110°C, друга – 120-140°C, третя – 160-230°C (рис. 5а). Для о-ТІЦ-КЛ перша стадія знаходиться у температурному інтервалі 100-155°C, друга – 155-210°C (рис. 5б). Для ТДІ-КЛ температурні інтервали розкладу складають 135-250°C і 250-320°C (рис. 5в).

За температури 25°C основними фрагментами піролітичного розкладу о-ТІЦ-АКК є фрагменти з масовим числом 18, які відповідають молекулярному йону води, що узгоджується з результатами термогравиметрії щодо значного вмісту вологи у о-ТІЦ-АКК за н.у. За температур 100°C та 140°C з'являються йонні фрагменти з масовими числами 171 та 181. За вищих температур мас-спектри фіксують серії йонів з масовими числами 41, 53, 73, 90, 171, які відносять до гомологічних серій йонів аліфатичних аміних сполук

($C_nH_{2n+2}N+$) (Лебедев та ін., 2003; NIST). При цьому слід зауважити, що аліфатичні сполуки у більшості випадків не схильні до створення

молекулярних йонів і проявляються у мас-спектрах у вигляді фрагментів (Wendlandt, 1986; Лебедев та ін., 2003).

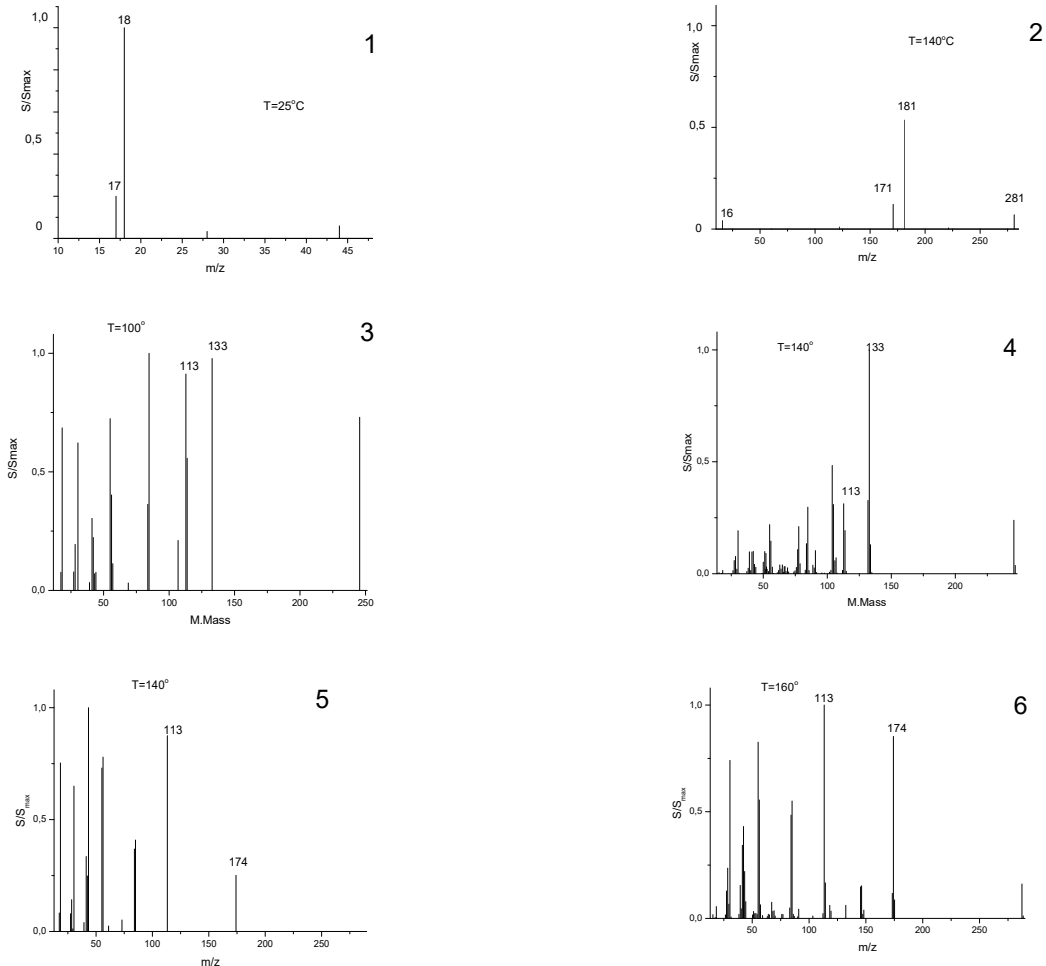


Рис. 6. Мас-спектри летких продуктів піролізу о-ТІЦ-АКА (1, 2); о-ТІЦ-КЛ (3, 4) та ТДІ-КЛ (5, 6)

На відміну від водорозчинної сполуки основними фрагментами піролітичного розкладу о-ТІЦ-КЛ за температури 100°C є фрагменти з масовими числами 113 та 133 у співвідношенні 1:1, які відповідають молекулярним масам КЛ та о-ТІЦ, відповідно, а також фрагмент з масовим числом 246, який відповідає молекулярному йону о-ТІЦ-КЛ і який відсутній у мас-спектрах високотемпературних стадій. За температури 140°C у мас-спектрі ТДІ-КЛ з'являються при співвідношенні приблизно 2:1 йонні фрагменти з масовими числами 113 і 174, які

відповідають молекулярним масам КЛ і ТДІ. При 160°C у мас-спектрі присутні фрагменти, які відповідають КЛ і ТДІ у співвідношенні приблизно 1:1 та спостерігається поява фрагменту з масовим числом 287, яке відповідає молекулярній масі ТДІ блокованого за однією ізоціанатною групою. Одержані дані аналізу складу продуктів піролізу о-ТІЦ-КЛ та ТДІ-КЛ узгоджуються з результатами попередніх досліджень, описаними у (Губина та ін., 2014; Діденко та ін., 2016). Як видно з наведених даних, у летких продуктах піролізу о-ТІЦ-КЛ та ТДІ-КЛ за температур термічної дисоціації можна

спостерігати одночасну появу фрагментів з масовими числами, які відповідають молекулярному йону ϵ -капролактама (масове число 113) та ізоціанату з масовими числами 133 та 174 для о-ТІЦ та ТДІ, відповідно.

Нажаль, склад сумішей летких продуктів піролізу, визначений за температур відповідних максимумам на температурній залежності йонного струму о-ТІЦ-АКК, не дозволив одержати однозначну інформацію щодо появи блокувального агента. Тому можливість використання мас-спектрометрії для визначення температури деблокування ізоціанатів за участі натрієвої солі аміногексанової

кислоти потребує додаткового дослідження.

Висновки

Синтезовано водорозчинний латентний блокований о-толілізоціанат. Вперше для блокування орто-толілізоціанату використано новий блокувальний агент - натрієву сіль аміногексанової кислоти. Методами ІЧ-та ЯМР ^1H -спектроскопії доведено будову одержаного водорозчинного продукту реакції блокування. З використанням методу термогравіметрії визначено температурний інтервал деблокування натрій 6-(о-толілкарбамоїламіно)гексаната.

Список використаних джерел

- Губина А.В., Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И. Особенности термической диссоциации толуилендиизоцианата, блокированного ϵ -капролактамом. *Полимерный журнал*. Т. 36. №3. 2014. С. 257-261. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2014_36_3_7
- Диденко К.С., Козак Н.В., Клепко В.В. Пути блокирования о-толилизотианата капролактамом. *Вопросы химии и химической технологии*. 2014. №4. С. 53-56.
- Діденко К.С., Козак Н.В., Бортницький В.І., Комлякова О.М., Клепко В.В. Вплив будови і функціональності ізоціанатів блокованих ϵ -капролактамом, на їх термічні властивості. *Український хімічний журнал*. 2016. Т. 82. № 8. С. 110-116.
- Козак Н.В., Шекера О.В., Нестеренко Г.М., Низельский Ю.М. Теплофізичні властивості термостійких полімерів функціонального призначення на основі. *Композиционные полимерные материалы*. 2001. Т. 23, №2. С. 96-102.
- Козак Н.В., Низельский Ю.Н., Нестеренко Г.М. Модифікування полімерних композицій блокованими поліізоціанатами. *ВХХТ*. 2002. №3. С. 196-198.
- Козак Н.В., Діденко К.С., Давиденко В.В., Клепко В.В. Неізотермічна кінетика термоокиснювальної деструкції поліізоціанату, блокованого ϵ -капролактамом. *Полимерный журнал*. 2014. Т. 36. №1. С. 33-38. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2014_36_1_6
- Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М. Химия. 1980. 280 с.
- Delebecq E., Pascault J., Boutevin B., Ganachaud F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 80-118.
- Didenko K., Kozak N., Klepko V. Preparation and characterization of phenol sorbents based on konjac glucomannan and water-soluble blocked isocyanates. *Chem. Technol.* 2017. Chemistry Vol. 11. №3. P. 270-276. <https://doi.org/10.23939/chcht11.03.270>
- Gedan-Smolka M., Haubler L., Fischer D. Thermal deblocking of masked low molecular isocyanates I. Aliphatic isocyanates. *Thermochimica Acta*. 2000. Vol. 351. P. 95-105. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00408-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00408-1)
- Kozak N.V., Nizelskii Yu.M. Alternative reactivity of isocyanates. Ways of activation in polymerization processes. *Ukr. Polym. Journ.* 1994. Vol. 3. № 1-4. P. 20-38.
- Kozak, N.V., Didenko, K.S., Davidenko, V.V., Klepko, V.V. Non-isothermal kinetics of ϵ -caprolactam blocked polyisocyanate thermal dissociation. *Polym. J.* 2016. T. 38. №4. P. 297-301. <https://doi.org/10.15407/polymerj.38.04.297>

Kozak, N., Negin, S., Tretinichenko, V. Advanced green materials based on water soluble polysaccharide modified with latent isocyanates. *Book of 5th Virtual Congress on Materials Science & Engineering*. September 26-29. 2022. Outlining the Importance of Materials Science for a Better Future. P. 78.

Lee J.M., Subramani S., Lee Y.S., Kim J.H. Thermal Decomposition Behavior of Blocked Diisocyanates Derived from Mixture of Blocking Agents. *Macromolecular Research*. 2005. Vol. 13. №5. P. 427-434. <https://doi.org/10.1007/BF03218476>

NIST Mass Spectrometry Data Center, NIST MS number 127545.

Saunders J.H., Frisch K.C. Polyurethanes. Chemistry and Technology. V.1. Chemistry. Wiley. New York. 1962. 368 pp. <https://doi.org/10.1126/science.140.3571.1083-a>

Shen T., Zhou D., Liang L. et al. Synthesis and Characterization of Reactive Blocked-Isocyanate Coupling Agents from Methyl Ethyl Ketoxime, Ethyl Cellosolve/ ϵ -Caprolactam Blocked Aromatic and Aliphatic Diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 122. P. 748-757. <https://doi.org/10.1002/app.33862>

Ulrich Henri. Chemistry and Technology of Isocyanates. Wiley. 1997. 504 p.

Wendlandt W. Wm. Thermal analysis Wiley. 1986. 814 p.

Wicks D.A., Wicks Z.W. Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry. *Progress in Organic Coatings*. 1999. Vol. 36. №3. P. 148-172.

Wicks D.A., Wicks Z.W.Jr. Multistep chemistry in thin films; the challenges of blocked isocyanates. *Progress in Organic Coatings*. 2001. Vol. 43. №1. P. 131-140.

References (translated & transliterated)

Hubina, A.V., Dmitrieva, T.V., Bortnytskyi, V.I. (2014). Osobennosty termicheskoj dyssocycy toluylendyyzocyanata, blokyrovannogho ϵ -kaprolaktamom [Peculiarities of thermal dissociation of toluenediisocyanate blocked by ϵ -caprolactame]. *Polymernyy zhurnal* [Polym. J.], T. 36. № 4. P. 257-261. [in Russian].

Didenko, K.S., Kozak, N.V., Klepko, V.V. (2014) Puty blokyrovanyja o-tolylyzocyanata kaprolaktamom [The ways of blocking of o-tolyl isocyanate by ϵ -caprolactam]. *Voprosy khymyy y khymicheskoy tekhnologhy* [Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii]. №4. P. 53-56. [in Russian].

Didenko, K.S., Kozak, N.V., Bortnytskyi, V.I., Komliakova, O.M., Klepko, V.V., Rukhailo, M.V. (2016). Vplyv budovy i funkcionalnosti izocyanativ blokovanykh ϵ -kaprolaktamom, na jikh termichni vlastyvoli [The influence of structure and functionality of ϵ -caprolactam blocked isocyanates on their thermal properties]. *Ukrainskyj khimichnyj zhurnal* [Ukr. Chim. J.]. T. 82, № 8. P. 110-116. [in Ukrainian].

Kozak, N.V., Shekera, O.V., Nesterenko, H.M., Nizelskii, Yu.M. (2001). Teplofizychni vlastyvoli termostykykh polimeriv funkcionalnogho pryznachennja na osnovi [Thermophysical properties of thermostable isocyanate containing polymers]. *Kompozycyonny polymerny materyaly* [Compos. Polym. Mater.]. T. 23, №2. P. 96-102. [in Ukrainian].

Kozak, N.V., Nizelskii, Yu.M., Nesterenko, H.M. (2002). Modyfikuvannja polimernykh kompozycij blokovanykh poliizocyanatamy [Modification of polymer compositions with blocked poliisocyanates]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. №3, P. 196-198. [in Ukrainian].

Kozak, N., Didenko, K., B. Davidenko, B., Klepko B. (2014) Neizotermichna kinytyka termookysnjuvalnoji destruciji poliizocyanatu, blokovannogho ϵ -kaprolaktamom [Non-isothermal kinetics of ϵ -caprolactame bloked polyisocyanate thermooxydative destruction]. *Polymernyy zhurnal* [Polym. J.]. T. 36. № 1. P. 33-38. [in Ukrainian].

Khmelnitskyi, R.A., Lukashenko, Y.M., Brodskyi, E.S. (1980). Pyrolytycheskaia mass-spektrometriya vysokomolekuliarnykh soedynenyi [Pyrolytic mass spectrometry of high-molecular compounds]. *Chemistry*. 280 p. [in Russian].

Delebecq, E., Pascault, J., Boutevin, B., Ganachaud, F. (2013). On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate

Polyurethane. *Chem. Rev.* Vol. 113. P. 80–118. [in Russian].

Didenko, K., Kozak, N., Klepko, V. (2017). Preparation and characterization of phenol sorbents based on konjac glucomannan and water-soluble blocked isocyanates. *Chem. Technol. Chemistry* Vol. 11. №3. P. 270–276. <https://doi.org/10.23939/chcht11.03.270>. [in Russian].

Gedan-Smolka, M., Haubler, L., Fischer, D. (2000). Thermal deblocking of masked low molecular isocyanates I. Aliphatic isocyanates. *Thermochimica Acta*. Vol. 351. P. 95–105. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00408-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00408-1). [in English]

Kozak, N.V., Nizelskii, Yu.M. (1994). Alternative reactivity of isocyanates. Ways of activation in polymerization processes. *Ukr. Polym. Journ.* Vol. 3. № 1-4. P. 20-38. [in English]

Kozak, N.V., Didenko, K.S., Davidenko, V.V., Klepko, V.V. (2016). Non-isothermal kinetics of ϵ -caprolactam blocked polyisocyanate thermal dissociation. *Polym. J.* T. 38. №4. P. 297-301. <https://doi.org/10.15407/polymerj.38.04.297>. [in English]

Kozak, N., Nesin, S., Tretinichenko, V. (2022). Advanced green materials based on water soluble polysaccharide modified with latent isocyanates. *Book of 5th Virtual Congress on Materials Science & Engineering*. September 26-29. Outlining the Importance of Materials Science for a Better Future. P. 78. [in English]

Lee, J.M., Subramani, S., Lee, Y.S., Kim, J.H. (2005). Thermal Decomposition Behavior of Blocked Diisocyanates Derived from Mixture of Blocking Agents. *Macromolecular Research*. 2005. Vol. 13. №5. P. 427-434. <https://doi.org/10.1007/BF03218476>. [in English]

NIST Mass Spectrometry Data Center, NIST MS number 127545. [in English]

Saunders, J.H., Frisch, K.C. Polyurethanes. (1962). Chemistry and Technology. V.1. *Chemistry*. Wiley. New York. 368 pp. <https://doi.org/10.1126/science.140.3571.1083-a>. [in English]

Shen, T., Zhou, D., Liang, L. et al. (2011). Synthesis and Characterization of Reactive Blocked-Isocyanate Coupling Agents from Methyl Ethyl Ketoxime, Ethyl Cellosolve/ ϵ -Caprolactam Blocked Aromatic and Aliphatic Diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 122. P. 748–757. <https://doi.org/10.1002/app.33862> [in English]

Ulrich, Henri. (1997). Chemistry and Technology of Isocyanates. Wiley. 504 p. [in English]

Wendlandt, W. Wm. (1986). Thermal analysis Wiley. 814 p. [in English]

Wicks, D.A., Wicks, Z.W. (1999). Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 36. №3. P. 148-172. [in English]

Wicks, D.A., Wicks, Z.W.Jr. (2001). Multistep chemistry in thin films; the challenges of blocked isocyanates. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 43. №1. P. 131–140. [in English]

Отримано: 7 червня 2022
Прийнято: 26 вересня 2022