

بهینه‌سازی سنتز کاتالیست پخت دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات (DBTDL) و بررسی سینتیک واکنش تهیه پلی‌یورتان

جواد یوسفی، علی فخری، مصطفی نجفی*، محمدجواد تقی زاده
گروه شیمی، دانشکده و پژوهشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

چکیده: کاتالیست دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات به عنوان یکی از کاتالیست‌های مهم قلع طی سه دهه اخیر در صنعت تهیه پلی‌یورتان مورد استفاده قرار گرفته است. در این پژوهش سنتز دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات (DBTDL) با استفاده از دی‌بوتیل‌تین دی‌کلرید و دی‌بوتیل‌تین دی‌اکسید در شرایط دمایی و حلال‌های گوناگون انجام شد. در تمام روش‌ها لوریک اسید به عنوان ماده ضروری در فراهم آوردن لیگاند لورات مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد از بین این روش‌ها بهترین راندمان (۹۵٪) مربوط به استفاده از حلال تتراهیدروفوران در دمای محیط (ماده اولیه دی‌بوتیل‌تین دی‌کلرید) و حلال تولوئن در دمای رفلاکس (ماده اولیه دی‌بوتیل‌تین دی‌اکسید) است. تعیین مشخصات فرآورده واکنش با استفاده از روش‌های دستگاهی IR، ¹H-NMR، ¹³CNMR انجام شد. مطالعه سینتیکی واکنش پخت پلی‌یورتان در حضور DBTDL، با بررسی اثر دما بر سرعت واکنش فرایند پخت در حضور کاتالیست تجاری و کاتالیست سنتزی انجام شد. برای این منظور اندازه‌گیری تغییر شدت پیک جذب ایزوسیانات (IPDI) در فرکانس کششی ۲۲۶۶ cm⁻¹ توسط طیف بینی IR در دماهای گوناگون انجام شد. با استفاده از داده‌های به دست آمده از بررسی اثر دما، افزون بر ثابت سرعت، میزان پیشرفت واکنش و انرژی فعال‌سازی واکنش پخت پلی‌یورتان در حضور دو نوع کاتالیست تجاری و سنتزی محاسبه شد. مقادیر انرژی فعال‌سازی با استفاده از کاتالیست DBTDL تجاری و سنتزی به ترتیب ۶۵/۰۹ و ۵۴/۰۹ کیلوژول بر مول به دست آمد.

کلمات کلیدی: پلی‌یورتان، دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات، دی‌بوتیل‌تین دی‌کلرید، سینتیک، بهینه‌سازی

Keywords: Polyurethane, Dibutyltin dilaurate, Dibutyltin-dichloride, Kinetics, Optimization

مقدمه

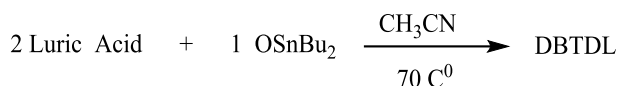
می‌توان به کاتالیست دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات (درج شده در شکل ۱) اشاره کرد. این ترکیب بیش از ۳۵ سال است که در صنعت تهیه پلی‌یورتان به کار می‌رود [۱]. دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات که با نام تجاری Fomrez SUL-4 نیز شناخته می‌شود در ساخت پلیمرهای یورتانی

کاتالیست‌های قلع به صورت گسترده‌ای در تهیه الاستومرهای پلی‌یورتانی به کار می‌روند. این ترکیب‌ها کاربردهای بسیار گسترده و فراوانی دارند که مهم‌ترین آن‌ها استفاده در صنایع کشاورزی، تهیه آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها و نگهداری چوب است. از جمله این کاتالیست‌ها

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mnajafi@ihu.ac.ir

(۱) Isophorone diisocyanate



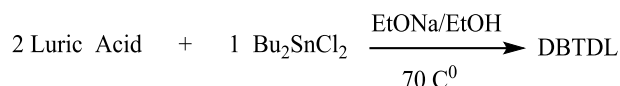
با وجود آن که روش‌های گوناگونی که برای سنتز کاتالیست DBTDL گزارش شده است جزئیات روش‌های سنتز و تأثیر پارامترهای گوناگون بر راندمان و ویژگی‌های کاتالیست تولید شده ارایه نشده است و با بهینه‌سازی شرایط راندمان خلوص بالاتری برای فراورده واکنش قابل دسترس هستند. اطلاع از پارامترهای سینتیکی ترکیب‌های پلیمری برای طراحی و فراورش پلیمر و تهیه کامپوزیت از آن ضروری است. در کاربردهای مرتبط با پیش‌رانه‌ها، اطلاع از سینتیک تشکیل پلی یورتان اطلاعات مهمی از ویژگی‌های مکانیکی، دینامیکی و بالستیکی در اختیار می‌گذارد که در طراحی و آماده‌سازی پیش‌رانه تأثیر زیادی دارد. در بررسی‌های سینتیکی نخست میزان تبدیل منومر به پلیمر در برابر زمان تعیین شده و سپس مدل مناسبی برای پیش‌بینی رفتار واکنش ارایه می‌شود. از نتیجه‌های این بررسی‌ها مقدار انرژی فعال‌سازی و در صورت گراماژ بودن مقدار گرمای آزاد شده واکنش تعیین می‌شوند. بررسی سینتیک پخت پلی‌یورتان‌ها با روش‌های متفاوتی مانند روش تیتراسیون [۹-۷]، روش آنالیز گرمایی [۱۰] و روش طیف‌سنجی فروسرخ [۱۳-۱۱] انجام شده است. در اکثر این بررسی‌ها سینتیک پخت پلی یورتان از قانون سرعت درجه دوم گزارش شده است. روش طیف بینی فروسرخ به دلیل سادگی و دقت بهتر برای بررسی سینتیک واکنش HTPB و IPDI با استفاده از کاتالیست دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات به عنوان یک روش مناسب مورد توجه قرار دارد.

در این پژوهش دو روش سنتز DBTDL یکی با استفاده از SnBu_2Cl_2 و دیگری با استفاده از Bu_2SnO همراه با تغییر در نوع حلال و دمای واکنش برای دسترسی به فراورده خالص‌تر و راندمان بالاتر، مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی اثر حلال‌های گوناگون و تغییر دما در راندمان واکنش به عنوان دو پارامتر احتمالی مؤثر در سنتز DBTDL برای نخستین بار در این کار پژوهشی گزارش شده است. از بین این روش‌ها بهترین راندمان (۹۵ درصد) مربوط به استفاده از حلال تتراهیدروفوران در دمای محیط و حلال اتانول در دمای بازروانی بود. در ادامه برخی پارامترهای سینتیکی ثابت سرعت و انرژی فعال‌سازی واکنش پخت پلی اورتان در حضور کاتالیست سنتزی و کاتالیست تجاری محاسبه و با هم مقایسه شده‌اند. همچنین امکان‌پذیری تولید صنعتی این ماده در داخل کشور مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

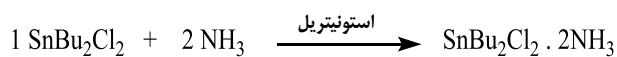
بر پایه پلی‌استر و پلی‌اتر با استفاده از فناوری پیش پلیمر به کار رفته و به منظور تسریع فرایند چسبندگی در فرمولاسیون چسب‌ها و در درزگیرها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کاتالیست می‌تواند به صورت تنها یا به صورت ترکیبی با کاتالیست‌های آمینی به کار رود چرا که ویژگی‌های هم‌فازی بالایی با آمین‌ها دارد. دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات به عنوان پایدارکننده و روان‌کننده در رزین‌های پلی‌وینیل کلرید، به کار می‌رود. کاربرد ترکیب دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات به عنوان پایدارکننده برای پلی‌وینیل کلرید اولین بار در سال ۱۹۳۰ میلادی توسعه یافت. دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات به عنوان محافظت‌کننده در برابر خوردگی و همچنین به منظور درمان برای بیماری کرم کدو مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب به عنوان یک عامل محافظ برای پلاستیک‌ها در برابر تابش طولانی مدت پرتو خورشید نیز به کار می‌رود [۳، ۲]. روش‌های بسیاری برای سنتز دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات (DBTDL) [۶-۴]. در منابع علمی گزارش شده‌اند. در یکی از این روش‌ها از نسبت ۱:۲ دی‌بوتیل‌تین‌دی‌کلرید و لوریک اسید در حلال اتانول و در حضور باز سدیم اتوکسید، در دمای ۷۰ درجه سلسیوس استفاده شده است. جداسازی و خالص‌سازی دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات سنتزی با استفاده از ستون کروماتوگرافی انجام گرفته است. این واکنش افزون بر راندمان پایین، دارای معایبی همچون استفاده از باز سدیم اتوکسید و ستون کروماتوگرافی برای خالص‌سازی بوده است [۴].



در روشی دیگر از دی‌بوتیل‌تین‌اکسید و لوریک اسید به عنوان واکنشگر استفاده شده است. پس از افزودن آن‌ها به ظرف واکنش، حلال استونیتریل و کاتالیست استیک انیدرید در یک مرحله به ظرف واکنش افزوده شده و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس بازروانی شده است. با استفاده از این روش راندمان ۶۵ درصد برای فراورده گزارش شده است. از جمله برتری‌های این روش نسبت به روش پیشین می‌توان به واکنش کامل لوریک اسید اولیه، کاهش میزان واکنش‌های جانبی، خلوص بالا و سرانجام کاهش نقطه انجماد فراورده به‌دست‌آمده اشاره کرد [۵]. با این وجود هنوز مقداری از مواد اولیه واکنش نداده یا به فراورد جانبی تبدیل شده‌اند.

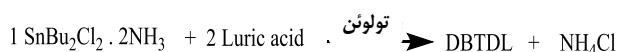
این روش سنتز DBTDL، شامل دو مرحله بوده است. نخست تهیه حد واسط $\text{SnBu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ و سپس واکنش حد واسط تهیه‌شده با لوریک اسید که در دمای محیط یا بازروانی صورت پذیرفت.

الف) تهیه حد واسط $\text{SnBu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$:



محلولی از ۱۰ گرم (۰/۰۳ مول) SnBu_2Cl_2 در ۲۵ میلی‌لیتر استونیتریل خشک تهیه شد و این محلول به محلولی از ۵/۱۵ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵ درصد (۰/۰۶ مول) در ۲۵ میلی‌لیتر استونیتریل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط افزوده و مخلوط ۱۰ دقیقه هم خورد. با افزودن تدریجی محلول SnBu_2Cl_2 به محلول آمونیاک، رسوب جامد سفید رنگی تشکیل شد.

ب) واکنش حد واسط تهیه‌شده با لوریک اسید:



در این مرحله ۸/۵ گرم (۰/۰۲۵ مول) از حد واسط تهیه‌شده که در آن به طور کامل خشک شده بود در ۱۵ میلی‌لیتر تولون حل شد. سپس در ظرف دیگری، ۱۰/۸ گرم (۰/۰۵ مول) لوریک اسید ۹۸ درصد در ۱۷ میلی‌لیتر تولون حل شد. در ادامه این محلول در مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط به محلول بالا (محلول حد واسط) افزوده شد و مخلوط به مدت ۲ ساعت توسط مگنت در دمای اتاق هم خورد (شرایط واکنش بالا در شرایط بازروانی نیز به صورت جداگانه انجام شد) ذره‌های آمونیوم کلرید جامد از همان آغاز اختلاط به شکل رسوب تشکیل شد. رسوب‌های تشکیل‌شده توسط کاغذ صافی جدا شد و محلول زیر صافی که دارای DBTDL بود توسط روتاری خلأ قرار گرفت تا حلال آن حذف شود. ۰/۰۲۴ مول (معادل ۱۵/۵ گرم) فراورده به دست آمد.

سنتز دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات (DBTDL) با استفاده از دی‌بوتیل‌تین‌اکسید (Bu_2SnO)
مقدار ۰/۸ گرم (۴ میلی‌مول) لوریک اسید را در بالن حجم‌سنجی ۱۵۰ میلی‌لیتری ریخته، بعد از انحلال کامل آن ۰/۴۸ گرم (۲ میلی‌مول) دی‌بوتیل‌تین‌اکسید به آن افزوده شد. این واکنش در حلال‌های گوناگون در شرایط بازروانی و دمای محیط انجام شد، سپس پس از حلال‌پرانی، توسط قیف جداکننده با استفاده از آب و بنزن با نسبت حجمی ۱:۲ دوفازی شد، محلول آلی جدا و توسط منیزیم سولفات خشک شد. سپس با استفاده از روتاری حلال خارج شد، پس از پراندن حلال، فراورده که به صورت مایع زرد رنگ است به دست آمد. درصد قلع، اسیدیته و راندمان در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

مواد شیمیایی مورد استفاده در بخش سنتز شامل دی‌بوتیل‌تین‌دی‌کلراید، دی‌بوتیل‌تین‌اکسید، لوریک اسید، حلال‌های تولون، بنزن، تتراهیدروفوران و اتانول بودند که از شرکت مرک خریداری شدند. در بخش بررسی سینتیک، پلی‌بوتادین دارای انتهای هیدروکسیل (HTPB) با جرم مولکولی ۳۰۹۰، عدد هیدروکسیل ۱ میلی‌مول بر گرم از شرکت مرک خریداری شد. همچنین ۳-ایزوسیاناتومتیل، ۵،۳-تری‌متیل‌سیکلوهگزایل‌ایزوسیانات (IPDI)، نرم‌کننده DOA و کاتالیست DBTDL از شرکت مرک تهیه شدند. افزونبر کاتالیست تجاری، کاتالیست DBTDL سنتز شده در این پژوهش نیز برای بررسی سینتیک پخت استفاده شد.

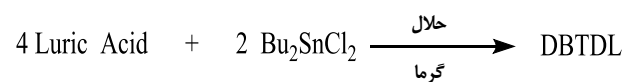
از دستگاه طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته (NMR, 250MHz) ساخت شرکت بروکر آلمان و دستگاه طیف‌سنج FT-IR، مدل Perkin Elmer-Spectrum 100 برای شناسایی ساختار ترکیب‌های سنتز شده استفاده شد. افزون بر این بررسی سینتیک پخت نیز توسط دستگاه طیف‌سنج FT-IR انجام گرفت.

روش‌های سنتز

برای سنتز دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات از سه روش گوناگون استفاده شد:

سنتز دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات (DBTDL) با استفاده از دی‌بوتیل‌تین‌دی‌کلراید (SnBu_2Cl_2) [۴-۶]

مقدار ۰/۶ گرم (۳ میلی‌مول) لوریک اسید (یا نمک آن) با ۰/۴۵ گرم (۱/۵ میلی‌مول) دی‌بوتیل‌تین‌دی‌کلراید در حلال‌های مختلف در شرایط بازروانی و دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت گوناگون داده شد، سپس توسط قیف جداکننده با استفاده از آب و بنزن با نسبت حجمی ۱:۲ دوفازی شد، محلول آلی جدا و توسط منیزیم سولفات خشک شد. سپس با استفاده از روتاری حلال خارج شد، پس از پراندن حلال، محصول که به صورت مایع زرد رنگ است به دست آمد. وزن فراورده‌های به‌دست‌آمده، درصد قلع، اسیدیته و راندمان در جدول ۱ ارائه شده‌اند.



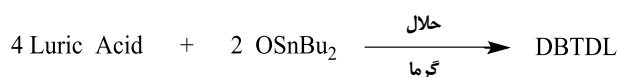
سنتز دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات (DBTDL) با استفاده از حد واسط $[\text{SnBu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3]$ [۴-۶]

محصول بالایی دارد مناسب است ولی به دلیل راندمان پایین آن از لحاظ اقتصادی صرفه کمتری دارد.

واکنش‌های گوناگونی با استفاده از حلال‌های قطبی و ناقطبی در شرایط دمایی گوناگون انجام پذیرفته است (ردیف‌های ۱-۹). زمانی که از ماده اولیه دی بوتیل تین دی کلرید استفاده شده است، بهترین راندمان‌ها مربوط به حلال‌های قطبی‌تر مانند اتانول و تتراهیدروفوران هست. به‌عنوان مثال در ردیف ۲ هنگامی که حلال قطبی تتراهیدروفوران (نسبت به تولوئن و بنزن) استفاده شده است، واکنش بازده ۹۵ درصد را نشان داده است، یا در ردیف ۷ وقتی حلال به‌کار رفته شده اتانول بوده است در دمای بازروانی باز هم راندمان ۹۵ درصد نشان داده است. در ادامه کار در مواردی که بهترین راندمان دیده شده است و از نظر طیف‌سنجی نیز سنتز کاتالیست اثبات شده است، آزمایش اسیدیته و درصد قلع نیز گرفته شده است. همان‌گونه که در جدول دیده می‌شود از بین این دو ردیف که بهترین راندمان را نشان داده‌اند، بهترین اسیدیته و درصد قلع مربوط به ردیف ۲ با اسیدیته ۱۶۴ و درصد قلع ۱۷/۹ است. همچنین طبق استانداردهای موجود [۱۴] برای این ترکیب اسیدیته باید در بازه ۱۳۰-۱۸۰ و درصد قلع در رنج ۱۷/۷-۱۹/۵ قرار داشته باشد. از جمله برتری‌های این روش سنتزی نسبت به روش‌های رایج شده در بخش مقدمه، میزان بازده بسیار بالایی (۹۵ درصد) و همچنین دارا بودن استانداردهای موردنیاز صنایع تولید پلی یورتان (اسیدیته، درصد قلع و ...) است.

روش‌های سنتز DBTDL با استفاده از OSnBu₂

واکنش‌های گسترده‌ای با استفاده از حلال‌های قطبی و ناقطبی در شرایط دمایی گوناگون انجام شده است (جدول ۲). زمانی که از ماده اولیه دی بوتیل تین اکسید استفاده شده است، بهترین راندمان‌ها مربوط به حلال‌های ناقطبی‌تر مانند تولوئن و کلروفرم بوده است. به‌عنوان نمونه در ردیف ۷ هنگامی که حلال ناقطبی تولوئن در شرایط بازروانی استفاده شده است، بازده واکنش ۸۷ درصد است. در ردیف ۱۱ وقتی حلال به‌کار رفته شده کلروفرم بوده است در دمای اتاق راندمان ۸۰ درصد نشان داده است. در ادامه کار در موردی که بهترین راندمان دیده شده است و از نظر طیف‌سنجی اثبات سنتز صورت گرفته است، اسیدیته و درصد قلع نیز گرفته شده است. همان‌گونه که در جدول دیده می‌شود از بین این دو ردیف (۷ و ۱۱) که بهترین راندمان را نشان داده‌اند بهترین اسیدیته و درصد قلع مربوط به ردیف ۷ با اسیدیته ۱۶۰ و درصد قلع ۱۷/۹ است.



بررسی سینتیک پخت

برای بررسی سینتیک به روش طیف بینی فرورسرخ، نخست در یک ظرف شیشه‌ای ۲۰ میلی‌لیتری مقدار ۱/۵۲ گرم HTPB و ۱/۵۲ گرم DOA (نسبت وزنی HTPB/DOA ۱:۱) به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۶۵°C در زمان هم زدن مخلوط شد. در مرحله بعد مقدار ۰/۱۶۷ گرم IPDI (نسبت وزنی HTPB/IPDI ۱:۱) به مخلوط تهیه شده افزوده شد و مدت ۱۰ دقیقه با همان دمای ۶۵°C در زمان هم زدن مخلوط شد. سرانجام مقدار ۰/۰۲ گرم از کاتالیزور DBTDL افزوده شد و پس از ۱۰ دقیقه با بیرون آوردن همزن، نمونه درون آون با دما ۴۰°C برای تکمیل فرآیند قرار داده شد. همچنین آزمایش با همان شرایط بالا در دماهای ۵۰، ۶۰ و ۷۵ درجه سلسیوس نیز انجام شد. یک قطره از نمونه بین دو صفحه‌ی شیشه‌ای نازک قرار داده شد و کامل شدن فرآیند بین دو شیشه با روش طیف بینی فرورسرخ در زمان‌های گوناگون بررسی شد. به این ترتیب که در بازه‌های زمانی ۵ تا ۱۰ دقیقه نمونه از آون خارج شد و طیف فرورسرخ آن ثبت شد.

نتیجه‌ها و بحث

سنتز DBTDL با استفاده از Bu₂SnCl₂

در جدول ۱ مقایسه سنتز کاتالیست دی بوتیل تین دی لورات با استفاده از دی بوتیل تین دی کلراید و حد واسط Bu₂SnCl₂.2NH₃ در حلال‌ها و دماهای گوناگون نشان داده شده است. همان‌گونه که از واکنش دی بوتیل تین دی کلراید با لوریک اسید پیداست (ردیف‌های ۱ تا ۷)، فرآورده به دست آمده از واکنش جانشینی لیگاند لورات با اتم کلر، منجر به تشکیل اسید کلریدریک می‌شود که بدین ترتیب باعث اسیدی شدن محلول واکنش می‌شود. بنابراین برای جداسازی به مخلوط واکنش حلال‌های آب و بنزن افزوده شد تا پس از دوفازی شدن، هیدروکلریک اسید آزاد شده در آب حل شود و با توجه به انحلال ناپذیری دی بوتیل تین دی لورات در آب و انحلال‌پذیری بالایی آن در حلال‌های آلی مانند بنزن، پس از جداسازی دو فاز (آلی/آبی) بتوان به فرآورده با خلوص بالا دست یافت. در روش دوم سنتز دی بوتیل تین دی لورات (ردیف‌های ۸ و ۹)، نخست رسوب سفید رنگ Bu₂SnCl₂.2NH₃ تهیه شد. این ماده در واکنش جانشینی لوریک اسید فعال‌تر از Bu₂SnCl₂ است و واکنش تشکیل DBTDL را تسریع می‌کند. این روش نوین از این لحاظ که سرعت تشکیل

که هر دو در محدوده مقادیر مجاز (مطابق با استاندارد) [۱۴]

قرار دارند.

جدول ۱- مقایسه سنتز کاتالیست با استفاده از دی‌بوتیل‌تین دی‌کلرید و حد واسطه $(NH_3)_2SnBu_2Cl_2$ در حلال‌ها و دماهای گوناگون.

ردیف	ماده اولیه	اسید	حلال	دما °C	گرم محصول	راندمان %	درصد قلع	اسیدیته
۱	دی‌بوتیل‌تین- دی‌کلرید	لوریک اسید	تتراهیدروفوران	۶۶	۰/۷۴	۷۸	-	-
۲			تتراهیدروفوران	۲۵	۰/۹۰	۹۵	۱۶۴	۱۷/۹
۳			بنزن	۸۰	۰/۶۱	۶۴	-	-
۴			بنزن	۲۵	۰/۷۸	۸۳	۱۸۲	۱۶/۵
۵			تولوئن	۲۵	۰/۷۲	۷۶	-	-
۶			تولوئن	۱۱۰	۰/۸۱	۸۵	-	-
۷ [۴]			اتانول	۷۸	۰/۹۰	۹۵	۹۲	۱۵/۵
۸	دی‌بوتیل‌تین- دی‌آمینودی- کلرید	لوریک اسید	تولوئن	۱۱۰	۱۰/۲۲	۵۴	-	-
۹			تولوئن	۲۵	۴/۹۲	۲۶	-	-

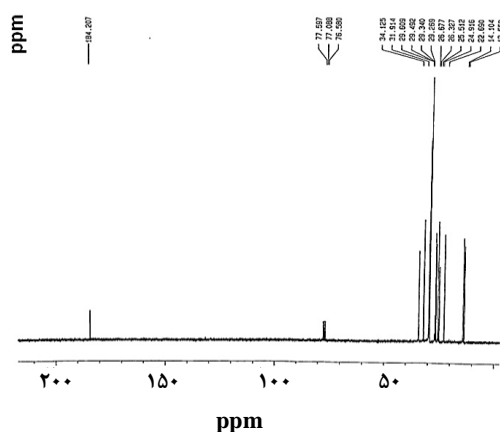
جدول ۲- نتیجه‌های به دست آمده از تهیهی DBTDL با استفاده از $OSnBu_2$ در حلال‌های گوناگون.

ردیف	ماده اولیه	اسید	حلال	دما °C	راندمان %	اسیدیته %	درصد قلع	
۱	DBTDL	لوریک اسید	THF	۶۶	۴۷	-	-	
۲			THF	دمای اتاق	۶۵	۶۵	-	-
۳			اتانول	۷۸	۶۳	-	-	
۴			اتانول	دمای اتاق	۲۷	۲۷	-	-
۵			تولوئن	دمای اتاق	۷۷	۷۷	۱۵۱	۱۸/۵
۶			تولوئن	۱۱۰	۸۷	۸۷	۱۶۰	۱۷/۹
۷			بنزن	۸۰	۶۳	۶۳	-	-
۸			بنزن	دمای اتاق	۷۶	۷۶	۱۶۲	۱۷/۷
۹			کلروفرم	۳۹	۵۸	۵۸	-	-
۱۰			کلروفرم	دمای اتاق	۸۰	۸۰	۱۵۷	۱۴/۵
۱۱			استونیتریل	۸۹	۶۶	۶۶	-	-
۱۲			استونیتریل	دمای اتاق	۵۶	۵۶	-	-
۱۳			-	۷۰	۶۵	۶۵	-	-

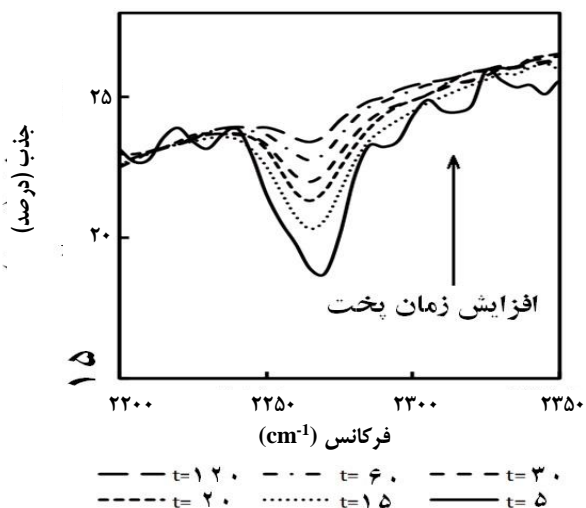
درصد قلع و ... و از همه مهم‌تر صرفه اقتصادی بالاتر آن در مقایسه با روش دی‌بوتیل‌تین‌دی‌کلرید است، زیرا قیمت ماده اولیه دی‌بوتیل‌تین اکسید در حدود یک‌سوم قیمت دی‌بوتیل‌تین‌دی‌کلرید است.

از جمله برتری‌های این روش سنتزی نسبت به روش پیشین، میزان بازده بسیار بالای فرایند (۹۵ درصد)، تولید نشدن مواد دورریز و پسماند خطرناک (فراورده جانبی آب است) و همچنین دارا بودن استانداردهای مورد نیاز صنایع تولید پلی‌یورتان (اسیدیته،

اثرهای القایی^۱ و آنیزوتروپی^۲ پیوند دوگانه کربونیل قرار گرفته و در میدان ضعیف ظاهر می‌شوند. حضور دو پیک شاخص با شدت یکسان در ناحیه ۱۳/۵ و ۱۴/۱ ppm در طیف ¹³C-NMR مؤید حضور دو نوع کربن مربوط به CH₃ انتهایی در ترکیب است.



شکل ۲- طیف ¹³C NMR دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL) در حلال کلروفرم

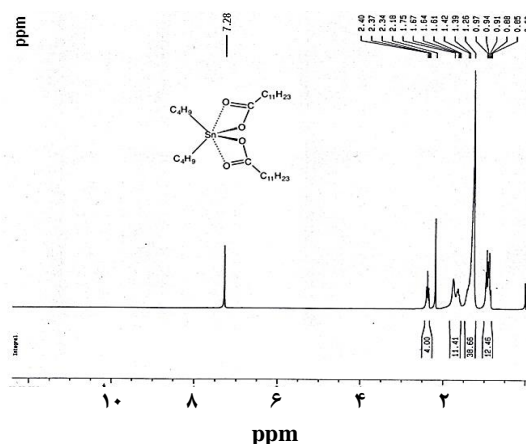


شکل ۳- روند کاهش پیک NCO نسبت به گذشت زمان.

اثر دما بر سرعت واکنش

روش طیف بینی فروسرخ برای بررسی سینتیک فرایند پخت HTPB با IPDI در چهار دمای ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۵ درجه سلسیوس انجام شد. شکل (۳) نمونه‌ای از طیف‌های فروسرخ گرفته شده در طی زمان را در ناحیه $2200-2330 \text{ cm}^{-1}$ برای یک نمونه در حال پخت نشان می‌دهد. پیک شاخصی که نشان‌دهنده تکمیل شدن فرایند

سنتر کاتالیست دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات در شرایط گوناگون دمایی و حلال‌های گوناگون انجام شد و درستی نتیجه‌های سنتر کاتالیست با طیف‌های ¹H-NMR و ¹³C-NMR در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱- طیف ¹H NMR دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL) در حلال کلروفرم

بر اساس ساختار مولکولی دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات CH₂ متصل به کربونیل لورات ناپوشیده‌ترین پروتون‌ها را به دلیل کشندگی گروه عاملی کربونیل دارا است. از همین رو در ناحیه ۲/۳۷ ppm، یک پیک سه‌تایی به دلیل شکافتگی با پروتون‌های متیلن کربن بتا معادل با چهار پروتون ایجاد می‌شود (پروتون‌های a). پس از آن ناپوشیده‌ترین پروتون‌ها مربوط به پروتون‌های CH₂ متصل به فلز قلع است (پروتون‌های b). به دلیل آن که فلز قلع تا حدی الکترون کشنده است، رزونانس پروتون‌های متیلن در ناحیه ۱/۶۱ - ۱/۷۵ ppm اتفاق می‌افتد. سپس پروتون‌های گروه متیلن (پروتون‌های c) در ناحیه ۱/۲۶ - ۱/۴۲ ppm ظاهر می‌شوند که دارای انتگرال ۳۸ نیز می‌باشند. چهار گروه متیل باقیمانده (پروتون‌های d) نیز در ناحیه ۰/۹۱ ppm پیک چندتایی با انتگرالی معادل با ۱۲ پروتون نشان می‌دهند.

پیک‌هایی که به ازای هر اتم کربن به صورت جداگانه دیده شده است (در برخی موارد پیک‌ها به‌اندازه‌ای به یکدیگر نزدیک هستند که به‌سادگی قابل تفکیک نیستند) در ناحیه ۱۳ ppm تا ۳۵ ppm دیده می‌شوند. پس از این پیک‌ها، اتم‌های کربن گروه کربونیل که بیش‌ترین ناپوشیدگی را دارند، قرار دارند که در ناحیه ۱۶۸/۵ ظاهر شده است، در ادامه برخی اتم‌های میانی زنجیره کربوکسیلیک اسید نیز در همین بازه قرار می‌گیرند که این ناپوشیدگی به علت اثرهای ویژه فضایی زنجیره بوده که سرانجام به دلیل نزدیکی فضایی با گروه کربونیل تحت

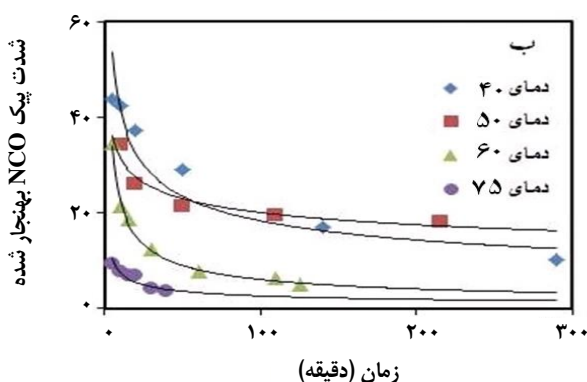
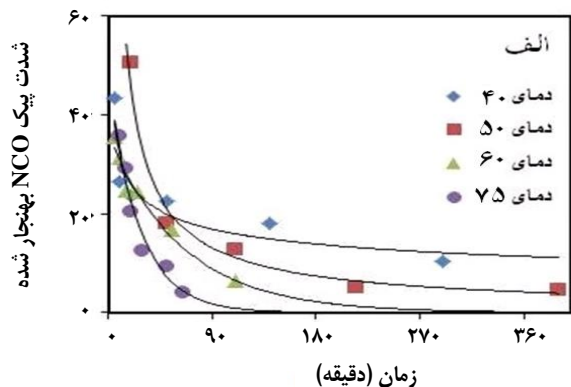
Anisotropy

3Inductive effect

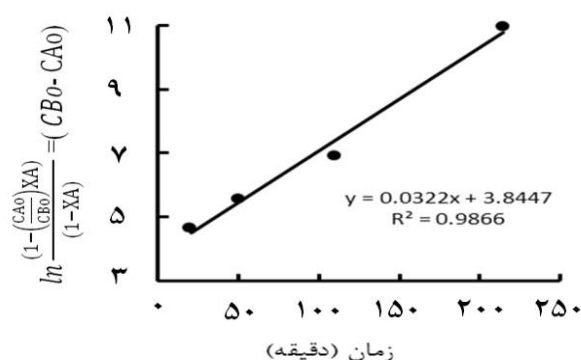
علمی - پژوهشی

۱۳۲

از آنجایی که غلظت‌های اولیه گروه هیدروکسیل و ایزوسیانات در این مطالعه یکسان نیست، معادله سرعت واکنش می‌تواند به صورت معادله رابطه (۲) که معمول واکنش‌های ترکیبی درجه دوم برای تغییرهای درصد تبدیل بر حسب زمان است بهبود یابد [۷]:



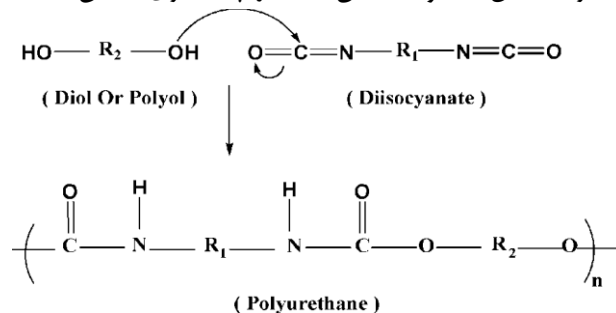
شکل ۵- نمودار اثر تغییرات دما روی شدت پیک پهناجر شده NCO در واکنش پخت پلی‌یورتان (الف) در حضور کاتالیست تجاری (ب) در حضور کاتالیست سنتزی



شکل ۶ - نمودار واکنش درجه دوم HTPB و IPDI پلی‌یورتان در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در حضور کاتالیست DBTDL

(۲): معادله سینتیکی مرتبه دوم

پخت پلی‌یورتان است پیک NCO (2266 cm^{-1}) است که با گذشت زمان مطابق با واکنش ارایه شده در شکل ۴ و تبدیل گروه ایزوسیانات به کربامات از شدت آن کاسته می‌شود تا زمانی که پخت پلیمر به تقریب کامل شده و شدت آن به مقدار چشمگیری کاهش یابد.



شکل ۴- شمای کلی واکنش پلیمریزاسیون پلی‌یورتان

اثر دما بر سرعت واکنش فرایند پخت در حضور کاتالیست تجاری و کاتالیست سنتزی در مقدارهای گوناگون مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها به صورت تغییر شدت پیک NCO در دماهای گوناگون در شکل ۵ - الف و ۵ - ب نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که در شکل‌های ۵ - الف و ۵ - ب دیده می‌شود سرعت تبدیل NCO به دلیل غلظت بالا بسیار تند است و تبدیل NCO با افزایش دما افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل سرعت حرکت مولکول‌ها و افزایش احتمال برخورد بین آن‌ها است. پس از تبدیل حدود هشتاد درصد NCO، حرکت مولکول‌ها با رشد زنجیره پلیمری کند شده و سرعت تبدیل کاهش می‌یابد [۱۵]. همچنین همان‌گونه که دیده می‌شود واکنش پخت در حضور کاتالیست سنتزی نسبت به کاتالیست تجاری در زمان‌های کم‌تری کامل می‌شود. این رفتار شاید به دلیل درصد خلوص بهتر کاتالیست سنتزی در مقایسه با کاتالیست تجاری است.

تعیین پارامترهای سینتیکی

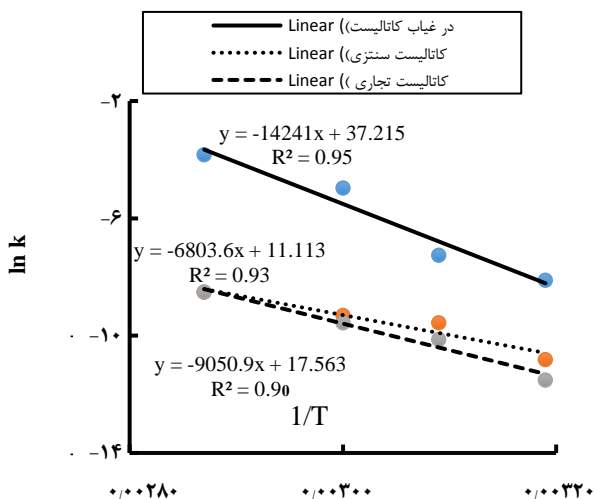
واکنش HTPB با IPDI در چهار دمای ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۵ درجه سلسیوس انجام شد. واکنش یاد شده از قانون سینتیک مرتبه دوم نسبت به غلظت‌های الکل و ایزوسیانات طبق معادله (۱) پیروی می‌کند [۹].

$$\text{Rate} = k[\text{OH}][\text{NCO}] \quad (1)$$

که در این معادله $[\text{OH}]$ و $[\text{NCO}]$ به ترتیب غلظت گروه‌های هیدروکسیل در HTPB و گروه‌های ایزوسیانات در IPDI و k ثابت سرعت است. صحت معادله (۱) با بررسی داده‌های آزمایشی (شکل ۶) اثبات می‌شود.

شکل ۸ نمودار ایرینگ^۲ را برای واکنش پخت پلی یورتان با IPDI در حضور کاتالیست پخت تجاری و سنتزی نشان می‌دهد. با استفاده از این شکل و معادله ایرینگ آنتالپی و آنتروپی فعال سازی قابل محاسبه هستند.

$$\ln(k/T) = -\Delta H/RT + \Delta S/R + \ln(kN/h) \quad (۵)$$



شکل ۷- نمودار آرنیوس واکنش HTPB و IPDI با کاتالیست DBTDL تجاری و سنتزی و در نبود کاتالیست

جدول ۳- مقایسه انرژی فعال سازی محاسبه شده در این پژوهش با مراجع ذکر شده.

منبع	انرژی فعال سازی (کیلوژول بر مول)	روش محاسبه
[۶]	۳۸/۵۵	تیتراسیون وارون
[۷]	۴۰/۹۶	تیتراسیون وارون
[۸]	۴۳/۸۹	طیف بینی فروسرخ
[۱۱]	۴۰/۹۶	تیتراسیون وارون
[۱۲]	۴۱/۰۶	طیف بینی فروسرخ
[۱۳]	۷۳/۹	طیف بینی فروسرخ
پژوهش حاضر با کاتالیست تجاری	۶۵/۰۹	طیف بینی فروسرخ
پژوهش حاضر با کاتالیست سنتزی	۵۴/۹۳	طیف بینی فروسرخ
پژوهش حاضر در غیاب کاتالیست	۱۱۸/۳۹	طیف بینی فروسرخ

$$Kt = (C_{B0} - CA0) \ln \frac{(1 - \frac{CA0}{C_{B0}}) X_A}{(1 - X_A)}$$

$$X_A = 1 - At/A_0$$

$$A = ANCO/AC = C$$

در رابطه اخیر C_{A0} غلظت اولیه گروه‌های ایزوسیانات در IPDI، C_{B0} غلظت اولیه گروه‌های هیدروکسیل در HTPB، X_A درصد انجام واکنش، K ثابت سرعت واکنش و T زمان واکنش، همچنین A_{NCO} میزان جذب گروه NCO، $A_C = C$ میزان جذب گروه $C=C$ و A_t و A_0 میزان جذب به‌هنگار شده در زمان t و صفر هستند. پس از محاسبه K از معادله (۲) برای محاسبه انرژی فعال سازی واکنش بین HTPB-IPDI می‌توان از معادله آرنیوس معادله (۳) استفاده نمود:

$$K = Ae^{-Ea/RT} \quad \text{معادله آرنیوس} \quad (۳)$$

در این رابطه، K ثابت سرعت، Ea انرژی فعال سازی (کیلوژول بر مول) و T دمای مطلق در واحد کلوین است.

A به عنوان عامل پیش نمایی شناخته شده و R ثابت گاز است. شکل لگاریتمی معادله آرنیوس معادله (۴) به صورت زیر است:

$$\ln(k) = \ln A - Ea/RT \quad \text{شکل لگاریتمی معادله آرنیوس} \quad (۴)$$

با استفاده از معادله (۴) اگر نمودار $\ln(k)$ بر حسب $\frac{1}{T}$ رسم شود (شکل ۶) می‌توان از روی شیب نمودار به دست آمده، انرژی فعال سازی را به دست آورد، همچنین از روی عرض از مبدأ نمودار، مقدار A محاسبه می‌شود.

بر این اساس انرژی فعال سازی برای کاتالیست تجاری و سنتزی و در غیاب کاتالیست به ترتیب $۶۵/۰۹$ ، $۵۴/۹۳$ و $۱۱۸/۳۹$ کیلوژول بر مول به دست آمد. جدول ۳ مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از کارهای انجام شده پیشین و این پژوهش را نشان می‌دهد. اختلاف دیده شده بین مقدارهای انرژی فعال سازی به دست آمده در این پژوهش و مقدارهای گزارش شده در منابع علمی شاید به دلیل مقدار متفاوت R در HTPB مورد استفاده است. تأثیر مقدار R بر روی سرعت واکنش، به مکانیسم واکنش ایزوسیانات‌ها با الکل‌ها برمی‌گردد که توسط بارکر^۱ در سال ۱۹۶۹ میلادی بیان شد. طبق مکانیسم ارائه شده در واکنش خودبه‌خودی، الکل نقش کاتالیستی دارد و سرانجام سرعت واکنش به غلظت الکل وابسته است [۱۳].

² Eyring plot

¹. baker

داده‌های مرتبط با آنتالپی و آنتروپی به فهم بهتر مکانیسم واکنش کمک می‌کنند. مقادیر منفی آنتروپی فعال‌سازی نشانه وجود حالت گذار در مکانیسم واکنش است [۱۶].

نتیجه‌گیری

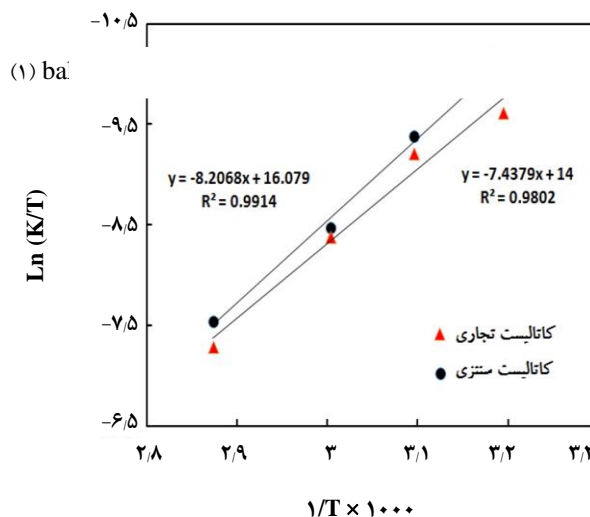
در این پژوهش سنتز دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات (DBTDL) با استفاده از دی‌بوتیل‌تین‌دی‌کلرید و دی‌بوتیل‌تین‌اکسید در دو دمای محیط و دمای جوش حلال انجام گرفت. نتیجه‌ها نشان داد بهترین راندمان (۹۵ درصد) مربوط به حلال تتراهیدروفوران در دمای محیط (با استفاده از ماده اولیه دی‌بوتیل‌تین‌دی‌کلرید) و در حلال تولوئن در دمای بازروانی (با استفاده از ماده اولیه دی‌بوتیل‌تین‌اکسید) بوده است. روش استفاده از دی‌بوتیل‌تین‌اکسید برای سنتز، به دلیل تک مرحله‌ای بودن، راندمان بالا و صرفه اقتصادی بیش‌تر برتری دارد. مقایسه سینتیک پخت پلی‌یورتان با IPDI با روش طیف بینی فروسرخ در حضور کاتالیست سنتز شده انجام شد مشخص شد کاتالیست سنتز شده از کارایی بهتری برخوردار است. با توجه به بررسی همه پارامترهای مؤثر بر سنتز کاتالیست DBTDL و کارهای انجام‌شده در این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت تولید این کاتالیست در مقیاس صنعتی و با هزینه پایین در کشور امکان‌پذیر است.

قدردانی

از حمایت و پشتیبانی دانشگاه جامع امام حسین(ع) برای انجام این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۱۱

در این رابطه ΔH آنتالپی فعال‌سازی، ΔS آنتروپی فعال‌سازی، R ، K_N و h به ترتیب ثابت جهانی گازها، ثابت بولتزمن و ثابت پلانک هستند. با رسم نمودار $\ln(k/T)$ بر حسب $1/T$ و با توجه به عرض از مبدأ و شیب خط در نمودار ایرینگ و با استفاده از معادله (۵) مقادیر آنتالپی فعال‌سازی برای کاتالیست تجاری $61/84 \text{ kJ/mol}$ و برای



شکل ۸ - نمودار ایرینگ برای تشکیل پلی‌یورتان با IPDI در حضور کاتالیست DBTDL

کاتالیست سنتزی $68/23 \text{ kJ/mol}$ به دست آمد. همچنین مقدار آنتروپی فعال‌سازی در حضور کاتالیست تجاری $-81/1 \text{ J/mol.K}$ و در حضور کاتالیست سنتزی $-63/8 \text{ J/mol.K}$ محاسبه شدند.

مراجع

- [1] Bossert C., "Introduction to Organotin Chemistry and Application", Wayne, Pennsylvania, (2004).
- [2] Poller R.C., "The Chemistry of Organotin Compound", Academic Press (1970).
- [3] Wen, Z.; Hu, W.; Chi, X.; Wang, X.; Tian, D.; Wang, M.; Liu, J.; Ma, X.; Pang, A. DFT Study of the Catalytic Mechanism for Urethane Formation in the Presence of Basic Catalyst 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, *Commun. Comput. Chem.*, **2**: 22-25 (2014).
- [4] Yongjun L., Yi L., Synthesis Method of Dibutyltin Dilaurate, *CN Pat.102838631 A* (2012).
- [5] Chong W., Method for Preparing Dibutyltin Dilaurate Catalyst, *CN Pat.102516544 A* (2012).
- [6] Massaki S., Nobuhisa M., Process for Production of Dialkyltin dialkoxide, *EP 07829108A* (2007).

[۷] پیر زمان، آرش؛ کامران، کاظمینی، محمد؛ مطالعه تجربی پلیمریزاسیون پلی‌بوتادی‌ان دارای انتهای هیدروکسیل (HTPB)

با ایزوفرن دی‌ایزوسیانات (IPDI)، مواد پیرانژی سال چهارم، ۲(۸): ۲۹ تا ۳۸ (۱۳۸۸).

- [8] Coutinho F.M.B., Rezende L.C., Rezende Q.R., *Kinetic Study of the Reaction Between Hydroxylated Poly butadiene and Isocyanates, Reaction with 3-Isocyanatomethyl,3,3,5-Tri methyl cyclohexyl Isocyanate (IPDI) and Dimer Diacid Diisocyanate (DDI)*, *J. Polym. Sci.*, **2**: 3021-3032 (1986).
- [9] Yee R.Y., Adicoff A., *Polymerization Kinetics in Propellant of the Hydroxyl Terminated Polybutadiene–Isophorone Diisocyanate System*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**: 1117- 1124 (1976).
- [۱۰] باریکانی، مهدی؛ بابانعلیندی، احمد؛ احمدی، علی؛ مطالعه و بررسی سینتیک پلیمر شدن پلی یورتان با روش (DSC)، *علوم و تکنولوژی پلیمر*، **۴(۳)**: ۱۸۶ تا ۱۹۲ (۱۳۷۰).
- [11] Kincal D., Ozkar S., *Kinetic Study of the Reaction Between Hydroxyl-Terminated Polybutadiene and Isophorone Diisocyanate in Bulk by Quantitative FTIR Spectroscopy*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**: 1979-1988 (1997).
- [12] Tanver A., Huang M.H., Hei Z., *Chemical Kinetic Studies on Polyurethane Formation of GAP and HTPB with IPDI by Using In Situ FT-IR Spectroscopy*, *Adv. Mat. Res.*, **1061**: 337-341 (2015).
- [13] Yang P.F., Yu Y.H., Wang S.P., Li T.D., *Kinetic Studies of Isophorone Diisocyanate–Polyether Polymerization with in situ FT-IR*, *Int. J. Polym. Anal.*, **16**: 584–590 (2011).
- [14]. NOFC, Dibutyltin Dilaurate Military Specifications, DOD-D-82727 (1983)
- [15]. Wen Qing Zhen.; Zou Chao.; Zhu Jinhua, *FT-IR Study of Polyurethane Curing Behavior Polymer, Materials Science and Engineering*, **19**(1): 108-111 (2003).
- [16]. Connors K. A., “Chemical Kinetics-The Study of Reaction Rates in Solution”, VCH Publishers, New York (1990).