

مطالعه تجربی سینتیک پلیمریزاسیون پلی بوتادین دارای انتهای هیدروکسیل (HTPB) با ایزوفرن دی ایزوسیانات (IPDI)

آرش کامران پیرزمان^۱، محمد کاظمینی^{۲*}

۱- دانشگاه صنعتی شریف - دانشکده مهندسی شیمی و نفت

(تاریخ وصول: ۸۸/۶/۴، تاریخ پذیرش: ۸۸/۱۱/۱۳)

چکیده

مطالعه سینتیکی واکنش پلی بوتادین دارای انتهای هیدروکسیل (HTPB) با ایزو فرن دی ایزو سیانات (IPDI) توسط تیتراسیون معکوس انجام شده است. در چهار دمای ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد میزان پیشرفت واکنش، ثابت سرعت واکنش و انرژی فعالیت بدست آمده است.

نشان داده شده است که واکنش، دارای سرعت درجه دوم ظاهری از غلظت های HTPB و IPDI می باشد. در نمودارهای درجه دوم، یک عدم تداوم ظاهر شده است که این رفتار بدلیل واکنش پذیری متفاوت گروههای ایزوسیانات در مولکول ایزوفرن دی ایزوسیانات می باشد. مقادیر انرژی فعالیت برای دو قسمت منحنی ۸/۳ و ۱۰/۱ کیلو کالری بر مول بدست آمده است. در ادامه کار، اثر پارامترهای نسبت پخت (نسبت اکی والان NCO/OH) و کاتالیست فربک استیل استونات Fe(AA)_۳ بر روی پلیمریزاسیون پلی بوتادین بررسی گردیده است نتایج این تحقیق نشان می دهد در نمودارهای درجه دوم این واکنش، یک عدم تداوم یا به عبارتی شکستگی وجود دارد. مولکول IPDI یک دی ایزوسیانات سیکلوالیفاتیکی می باشد که شامل یک گروه ایزوسیانات از نوع اول (CH₂-NCO) و یک گروه ایزوسیانات از نوع دوم (CH-NCO) میباشد. فعالیتهای متفاوت این گروهها باعث بوجود آمدن عدم تداوم در نمودارهای درجه دوم می شود.

در ادامه مطالعات، اثر دما، نوع ایزوسیانات و کاتالیست بر سیستم واکنش مطالعه شده است. نهایتاً مقایسه‌ای نیز بین سینتیک واکنش سه دی ایزوسیانات شامل تولوئن دی ایزوسیانات (TDI)، هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HMDI) و ایزو فرن دی ایزوسیانات (IPDI) انجام شده است و مشاهده گردید سهولت واکنش گری برای ایزوسیانات ها بترتیب بصورت آروماتیک، آلیفاتیک و سیکلو آلیفاتیک می باشد که با توجه به این نتیجه گیری می توان دی ایزوسیانات متناسب با واکنش مورد نظر را انتخاب نمود.

واژه‌های کلیدی: پلی بوتان، سینتیک، HTPB، IPDI.

۱. مقدمه

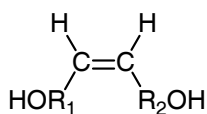
دیدگاه‌های خاصی (واکنش با وجود حلال، نسبت های پخت بالا و غیره) بررسی شده است [۳و۲] اما شرایط کار حاضر با کارهای قبلی متفاوت می باشد از قبیل نسبت پخت، عدم وجود حلال و غیره.

۲. روشهای تجربی

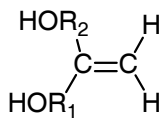
۲-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق به شرح زیر می باشد:

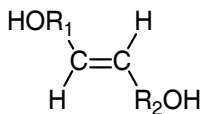
پلی بوتادین دارای انتهای هیدروکسیل (HTPB) گرید R-45M از (شرکت شیمیایی آرکو^۴)، $\eta_{inh} = 3.066$ = جرم مولکولی، $\eta_{sp}/c = 2/1$ = عاملیت^۵ OH value = 0.7 mmol/g و دارای فرمول شیمیایی زیر می باشد:



سیس

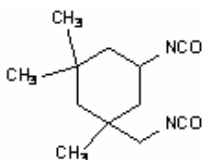


وینیل



ترانس

۳- ایزوسیاناتومتیل ۳ و ۵ و ۵- تری متیل سیکلو هگزیل ایزوسیانات (IPDI) از شرکت (اگ-وگا شیمی^۶) با نقطه جوش $115-117^{\circ}\text{C}$ که در فشار ۰/۱ تور^۷ تقطیر می شود و دارای ساختار شیمیایی زیر است:



پلی یورتانها به دلیل کاربردهای متنوعی که دارند نوع بسیار مهمی از پلیمر ها هستند که موارد استفاده فراوانی در ساخت الاستومرها، فیبرهای الاستومری، چسبها، فیلمها، پوشش های سطحی و غیره دارند[۱]. پلی یورتانها از واکنش یک ایزوسیانات و یک ترکیب هیدروکسیل دار که هر دو آنها دو یا چند عامله می باشند بدست می آیند.

گرچه سینتیک واکنش این پلیمر (HTPB) با ایزوسیاناتها کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است اما سینتیک واکنش ترکیبات یورتان از قبیل ایزوسیاناتها و الکلهای بسیار زیاد مطالعه شده است. با توجه به شرایط سنتز، پلی بوتادین های با انتهای هیدروکسیل دارای وزن مولکولی، عاملیت (تعداد گروههای شیمیایی به ازاء هر مولکول برای واکنش مورد نظر)، توزیع عاملیت و درصد ایزومرهای مختلف می باشند. این ویژگیها مستقیماً به واکنشگری گروه های هیدروکسیل مرتبط بوده و باعث اختلاف در فرآیند، عمر در دیگ^۱ (مدت زمان قابل ریخته گری بودن پلی یورتان)، رفتار پخت، خواص مکانیکی و ویژگیهای کهنگی^۲ می شود[۲].

پلی بوتادین دارای انتهای هیدروکسیل (HTPB) در پیشرانه های مرکب به عنوان یک بایندر^۳ مشهور استفاده می شود. زنجیر پلی بوتادین، میزان انرژی چسبندگی بیشتر و خواص مکانیکی بهتری را در مقایسه با دیگر نگهدارندهها مانند پلی وینیل کلراید فراهم می کند. ویسکوزیته کم این پیش پلیمر جهت استفاده بار جامد بالا (سوخت و اکسید کننده) مطلوب است. در مرحله آخر آماده سازی پیشرانه، معمولاً عامل پخت دی ایزوسیانات به مخلوط ناهمگن پلیمر، سوخت، اکسید کننده و دیگر افزودنیها اضافه می شود[۳]. پیش پلیمر و دی ایزوسیانات با هم واکنش می دهند تا شبکه پلی یورتان را تشکیل دهند که سوخت و اکسید کننده در این شبکه قرار می گیرند و این واکنش باعث میشود تا خواص مکانیکی و بالستیکی مناسب برای پیشرانه راکت فراهم شود. سرعت و پیشرفت واکنش پلی یورتان روی خواص رئولوژیکی و مکانیکی پیشرانه تاثیر میگذارد. بنابراین، اطلاع از سینتیک تشکیل پلی یورتان به طراحی و آماده سازی خواص مکانیکی، دینامیکی و بالستیکی مناسب برای اهداف مخصوص کمک می کند.

در کار حاضر، سینتیک واکنش HTPB با IPDI مطالعه شده است. شایان ذکر است، تاکنون سینتیک واکنش ایزوسیاناتها توسط بعضی محققین و از

4- ARCO Chemical Co
5- Functionality
6- Vega Chemie - AG
7- torr

1- Pot life
2- Aging
3-Binder

۱:۱ از تولوئن و دی بوتیل آمین داخل هر ظرف نمونه اضافه می شود. در مرحله بعد درب ظروف بسته شده و مخلوط توسط همزن خوب همزده میشود. محلول در دمای اتاق برای چندین ساعت (حدود ۱۲ ساعت) نگه داشته می شود تا اطمینان حاصل شود که ایزوسیانات واکنش نداده با آمین وارد واکنش می شود. مقدار آمین اضافی واکنش نداده توسط تیتراسیون با اسید کلریدریک ۲۵٪ نرمال، مشخص می شود. قبل از تیتراسیون، ۵۰ میلی لیتر پروپانول و چند قطره از معرف برموزول و متیل رد ۱٪ با نسبت حجمی ۱ به ۳ در متانول به ظرف اضافه می شود. نقطه پایانی توسط تغییر رنگ محلول از سبز به زرد مشخص می گردد. وقتی پلیمریزاسیون به نقطه ژل نزدیک می شود، باید در تولوئن به راحتی حل نمی شود، در این موقع افزایش پروپانول را قطع کرده و ۵۰ میلی لیتر DMF (دی متیل فرمامید)، همراه تولوئن اضافه می گردد تا حلالیت افزایش یابد [۵۶].

۳-۲- تعیین نسبت پخت

OH value : مقدار OH در HTPB توسط آزمایشگاه ۰/۷ mmol/g گزارش شده است.

R value: نسبت پخت یا اکی والان NCO/OH

پس از انتخاب R و فرمولهای زیر، نسبت وزنی (بر حسب گرم) W_{IPDI} / W_{HTPB} محاسبه میشود:

(۲)

$NCO = IPDI \times 2000 / MW_{IPDI}$ و اکی والان NCO

$OH_{value} \times OH = HTPBI$ و اکی والان OH

$$R_{value} = \frac{W_{IPDI} \cdot 2000 / MW_{IPDI}}{W_{HTPB} \cdot OH_{value}}$$

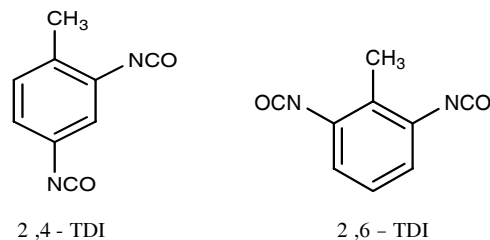
۳- بحث و تفسیر نتایج

۳-۱- تعیین پارامترهای سینتیکی

واکنش HTPB با IPDI در چهار دمای ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد مطالعه گردید. واکنش فوق از قانون سرعت درجه دوم ظاهری از غلظت های کل و ایزوسیانات طبق رابطه ۳ پیروی می کند [۳]. صحت رابطه ۳ با استفاده از داده های تجربی در این تحقیق نیز به اثبات رسید (اشکال ۱ و ۲).

$$Rate = k [C_A][C_B] \quad (۳)$$

تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) تهیه شده از شرکت (فلوکا سوئیس) که شامل ایزومرهای (۸۰٪) TDI - ۴ و ۲ و (۲۰٪) TDI ۶ و ۲ می باشد که در فشار تقلیل یافته تقطیر شده و استفاده می شود و دارای فرمول شیمیایی زیر است:



هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HMDI) تهیه شده از شرکت (فلوکا سوئیس) که دارای فرمول شیمیایی زیر می باشد:

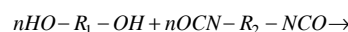


دی بوتیل آمین (DBA)، تولوئن و ۲- پروپانول و فریک استیل استونات $Fe(AA)_3$ از شرکت مرک تهیه شده است.

۲-۲- پلیمریزاسیون و اندازه گیریهای سینتیکی

برای تهیه نمونه مورد آزمایش ابتدا پیش پلیمر HTPB و IPDI با توجه به نسبت پخت مورد نظر (۸۵/۹۰ و ۹۵/۹۰)، توزین و سپس در ارلن های ۴۰۰ میلی لیتری توسط همزن با هم مخلوط می شوند تا واکنش آغاز گردد. شکل زیر نمایی از واکنش یک الکل دو عامله ($f=2$) و یک دی ایزوسیانات را در حالت استوکیومتری نشان می دهد:

(۱)



حدود ۵ گرم از نمونه تولید شده را ابتدا توزین نموده و در ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری می ریزیم و در حمام با دمای ثابت نگهداری می کنیم تا واکنش صورت گیرد. در هر لحظه سینتیکی یک یا دو نمونه، از حمام خارج و به مخلوط آب و یخ فرو برده می شود تا واکنش متوقف شود (۱۵ دقیقه). سپس قسمت بیرونی ظرف توسط استون شسته و توسط نیتروژن خشک می شود. ۵۰ میلی لیتر تولوئن به ظرف نمونه اضافه میشود و ظرف همزده می شود تا محلولی یکنواخت حاصل شود. آنگاه ۲ میلی لیتر به نسبت حجمی

دو شیب متفاوت مشاهده می شود ضمن تایید صحت معادلات ۳ و ۴ یک عدم تداوم در پیشرفت واکنش حدود ۵۰٪ مشاهده می گردد.

افزایش ویسکوزیته محیط با پیشرفت واکنش می تواند مسئول چنین پدیده ای باشد اما این عدم تداوم در واکنش HMDI (هگزامتیلن دی ایزوسیانات) مشاهده نشد که منجر به رد این فرضیه شد [۲]. از طرف دیگر، اثبات شد ۹۵٪ از گروه های هیدروکسیل دارای واکنش پذیری یکسان هستند [۲]. در این تحقیق نیز برای پایش کردن این مطلب، دی ایزوسیانات اضافی استفاده شد و خطوط راست و بدون شکست مشاهده گردید. بنابراین، نتیجه حاصل شد که این رفتار می تواند ناشی از اختلاف واکنش پذیری گروه های ایزوسیانات در مولکول IPDI باشد.

در مولکول IPDI دو نوع از گروه های ایزوسیانات موجود است. یکی از نوع اول (CH₂-NCO) و دیگری از نوع دوم (CH-NCO) بوده که فعالیت نوع اول از نوع دوم بیشتر است. البته مطالب فوق دلیل بر این نیست که ابتدا ایزوسیانات نوع اول کاملاً مصرف شود و سپس نوع دوم مورد استفاده قرار گیرد. بدیهی است که گروه ایزوسیانات دارای فعالیت کمتر نیز می تواند بطور همزمان با گروه ایزوسیانات فعالتر، واکنش دهد چرا که تمایزی حین واکنش بروی گروه های عامل صورت نمی گیرد.

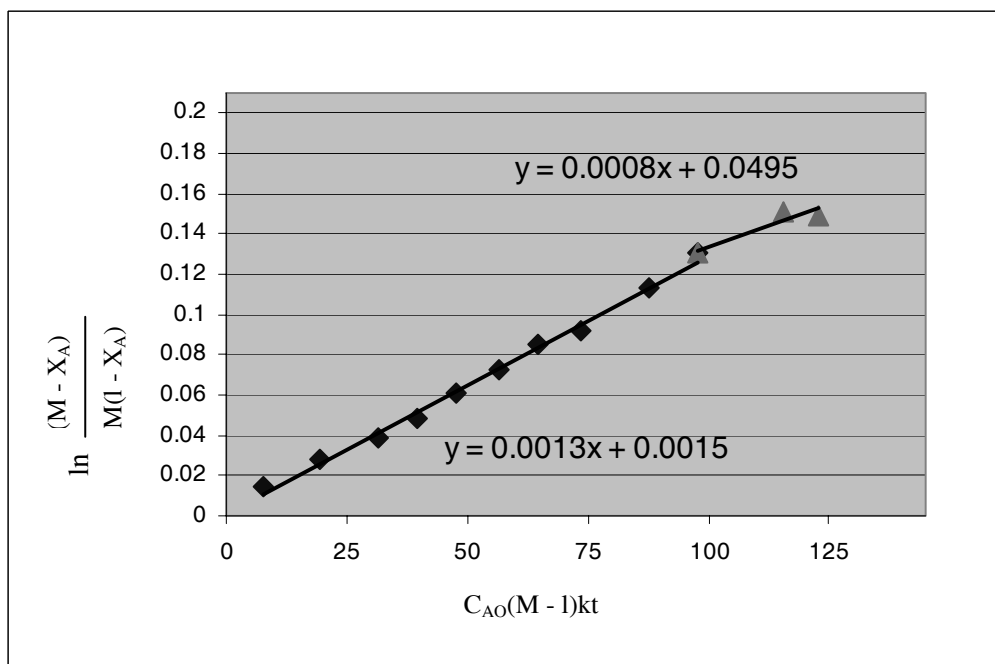
از آنجائیکه غلظت های اولیه گروه های هیدروکسیل و ایزوسیانات در این مطالعه یکسان نمی باشند معادله سرعت واکنش می تواند بصورت معادله ۴ که معمول واکنش های ترکیبی درجه دوم برای تغییرات درصد تبدیل بر حسب زمان می باشد بهبود یابد:

$$\ln \frac{(1 - \frac{C_{A0}}{C_{B0}})X_A}{(1 - X_A)} = (C_{B0} - C_{A0})kt \quad (4)$$

که در رابطه اخیر C_{A0} غلظت اولیه گروه های ایزوسیانات در IPDI (اکی والان درلیتر)، C_{B0} غلظت اولیه گروه های هیدروکسیل در HTPB، X_A درصد انجام واکنش، k ثابت سرعت واکنش (lit/eq.min) و t زمان واکنش (min) می باشد که با استفاده از M به جای C_{B0}/C_{A0} میتوان رابطه فوق را بصورت زیر نوشت:

$$\ln \frac{(M - X_A)}{M(1 - X_A)} = C_{A0}(M - 1)kt \quad (5)$$

شکل ۱ مؤید بوقوع پیوستن واکنش درجه دوم برای برهمکنش HTPB و IPDI در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و R=۰/۸۵ می باشد. دمای ۴۰ درجه سانتیگراد بعنوان نمونه انتخاب شده است اما R بین ۰/۸ و ۰/۹ در واکنش های پلیمریزاسیون سوخت جامد مرکب بسیار رایج است. در این تحقیق نیز میانگین آنها که متداولتر است، انتخاب شد. در این شکل، دو خط مستقیم با



شکل ۱- نمودار تغییرات غلظت IPDI بر حسب زمان برای واکنش HTPB-IPDI در دمای ۴۰°C و R=۰/۸۵

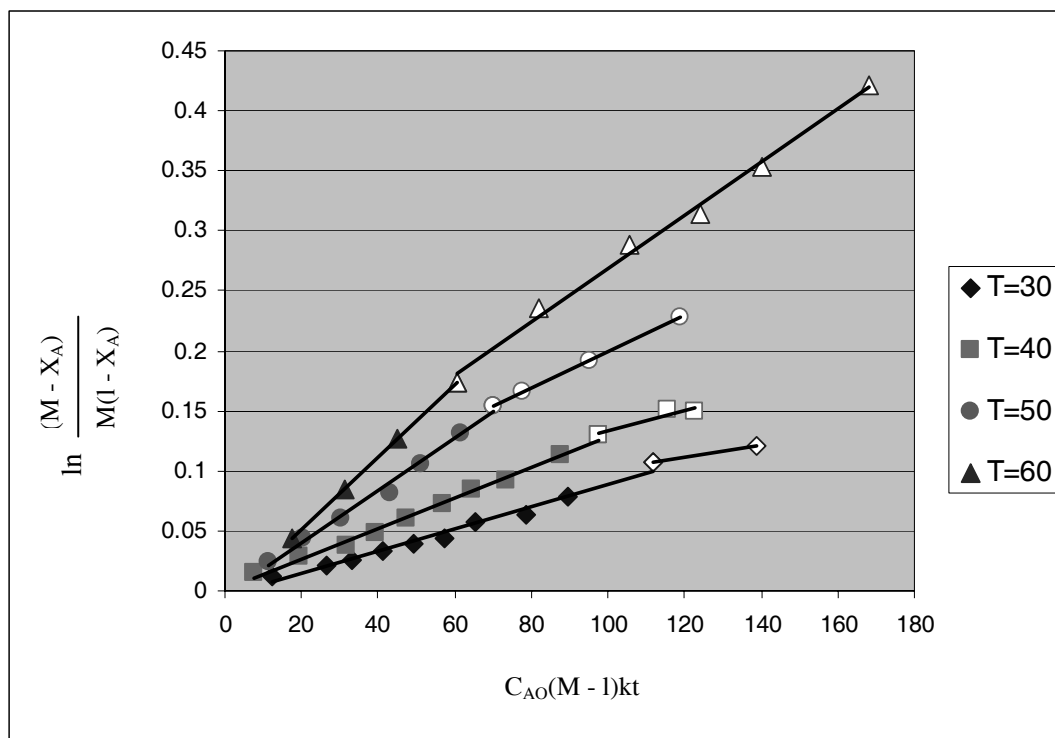
۳-۳- اثر دما بر روی سرعت واکنش:

های سرعت واکنش افزایش ولی نسبت k_1/k_2 کاهش می یابد. این انحراف نشان میدهد که دما، واکنش پذیری گروه ایزوسیانات نوع دوم با فعالیت کمتر را تقویت میکند. البته این موضوع در مورد IPDI که اختلاف فعالیت گروههای ایزوسیانات و سرعت واکنش کم می باشد به روشنی مشاهده نمی شود اما در مورد تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) این موضوع بدلیل اختلاف زیاد فعالیت گروههای ایزوسیانات به وضوح قابل تشخیص است [۷].

اثر دما روی گروه ایزوسیانات با واکنش پذیری کمتر بوسیله محاسبه نسبت های k_1/k_2 (نسبت ثوابت سرعت دو مرحله واکنش) برای دماهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. شایان ذکر است، k_1 و k_2 شیب قسمت های اول و دوم شکل ۲ می باشند. همانطور که در جدول ۱ و شکل های ۲ و ۳ مشاهده می شود با افزایش دمای واکنش با حضور یا غیاب کاتالیست ثابت

جدول ۱- ثوابت سرعت واکنش HTPB-IPDI در دماهای مختلف در این تحقیق.

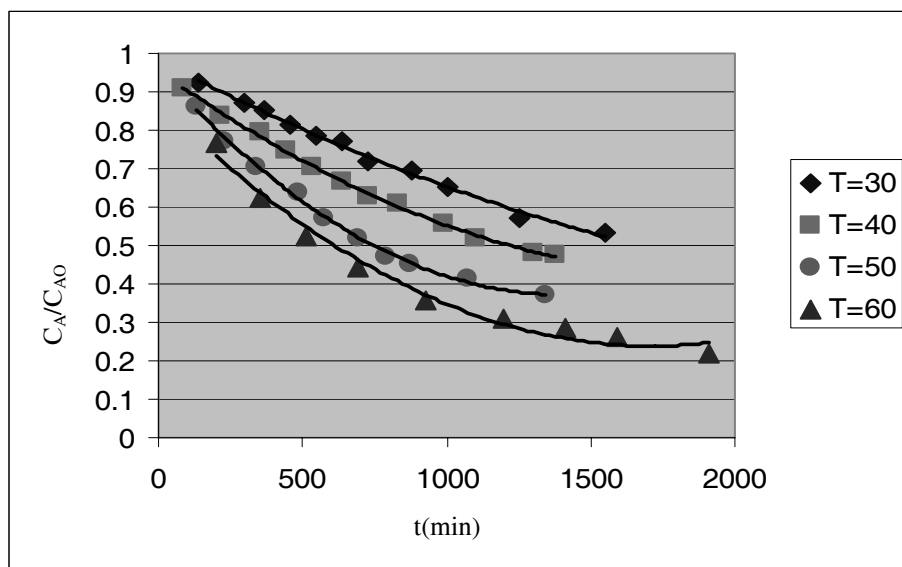
| T(°C) | k_1 (lit/eq.min) | k_2 (lit/eq.min) | k_1/k_2 | $\ln k_1$ | $\ln k_2$ | 1000/T (K ⁻¹) |
|-------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 30 | 0.0009 | 0.0005 | 1.8 | -7.013 | -7.60 | 3.3003 |
| 40 | 0.0013 | 0.0008 | 1.625 | -6.645 | -7.130 | 3.1948 |
| 50 | 0.0022 | 0.0015 | 1.466 | -6.119 | -6.502 | 3.0957 |
| 60 | 0.003 | 0.0022 | 1.363 | -5.809 | -6.119 | 3.0030 |

شکل ۲- نمودار واکنش درجه دو HTPB-IPDI در $R=0.85$ بصورت تغییرات غلظت برحسب زمان با پارامتر متغیر دما در $CA_0=0.5$ و $CB_0=0.59$ کی والان در لیتر.

در شکل ۵ سرعت واکنش در نسبت های پخت های زیر یک (۰/۹۵، ۰/۸۵ و ۰/۷۵) بررسی شده است. در حالت کلی می توان گفت تمایل افزایش مقادیر k با غلظت الکل، وقتی نسبت پخت (NCO/OH) بزرگتر از یک باشد کم و آن هنگام که این نسبت از یک کمتر باشد، نسبتاً بیشتر خواهد بود. پس با افزایش غلظت الکل چه نسبت ایزوسیانات به الکل کمتر و چه بیشتر از یک باشد، k افزایش می یابد اما نرخ افزایش آن متفاوت است [۷].

تاثیر نسبت R بر روی سرعت واکنش به مکانیسم واکنش ایزوسیاناتها با الکلها برمی گردد که توسط باکر^۱ در سال ۱۹۶۹ بیان شد. طبق مکانیسم ارائه شده در واکنش خودبخودی، الکل نقش کاتالیستی دارد و نهایتاً سرعت واکنش به غلظت الکل وابسته است [۸].

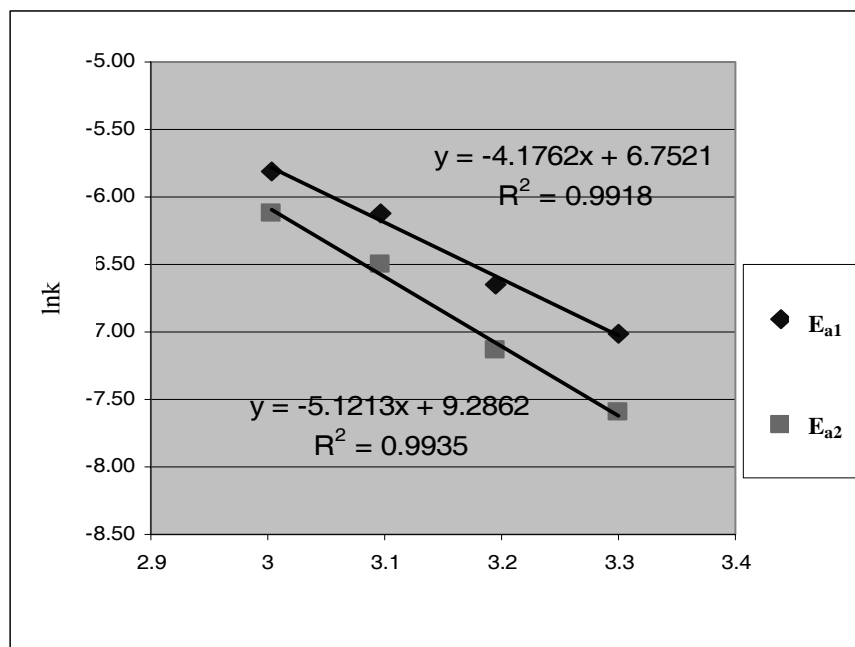
با توجه به معادله آرنیوس برای انرژی فعالیت، می توان از رسم نمودار $\ln k$ بر حسب $1/T$ ، این انرژی را برای دو قسمت واکنش محاسبه نمود (شکل ۴) که برای قسمت اول $8/3$ و برای قسمت دوم $10/1$ کیلو کالری بر مول بدست می آید که میانگین دو قسمت $9/2$ محاسبه گردید و در جدول شماره ۲ گزارش شده است. جدول شماره ۲ مقایسه کارهای انجام شده قبلی و این تحقیق را نشان می دهد اعداد اقتباس شده از مراجع میانگین انرژی فعالیت مربوط به دو قسمت منحنی است. شایان ذکر است، اختلاف مشاهده بین کارهای این تحقیق و منابع دیگر بدلیل انتخاب مقدار متفاوت R می باشد. با این حال انحراف میانگین مقادیر انرژی فعالیت محاسبه شده برای دو قسمت منحنی در این تحقیق با مقادیر موجود در مراجع 3.2 و 6.3 حداکثر $1/14$ ٪ می باشد که با توجه به R های متفاوت قابل قبول است.



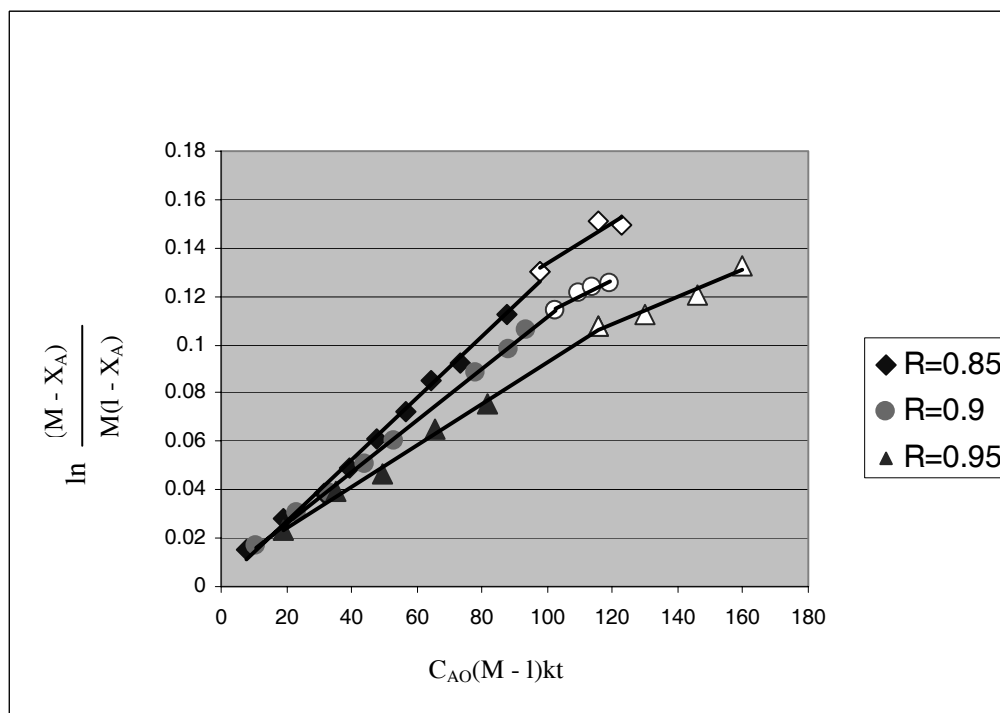
شکل ۳- نمودار تغییرات غلظت IPDI در $R=0.85$ بر حسب زمان با پارامتر متغیر دما و $CA_0=0.5$ و $CB_0=0.59$ کی والان در لیتر.

جدول ۲- مقایسه انرژی اکتیواسیون محاسبه شده در این تحقیق با مراجع ذکر شده.

| منبع | R | Ea (kcal/mol) | روش محاسبه | درصد خطا بین انرژی فعالیت تحقیق حاضر و اطلاعات موجود در مراجع |
|------------|------|---------------|-----------------|---|
| تحقیق حاضر | 0.85 | 9.2 | تیتراسیون معکوس | بدلیل اینکه این کار با $R=0.85$ انجام شده مرجعی برای مقایسه پیدا نشد تا خطا محاسبه شود. |
| [2] | 1 | 9.8 | تیتراسیون معکوس | 6.5 |
| [3] | 1 | 10.5 | FTIR | 14.1 |
| [6] | 1 | 9.8 | تیتراسیون معکوس | 6.5 |



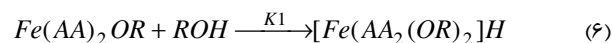
شکل ۴- نمودار آرنیوس سرعت درجه دو واکنش HTPB-IPDI برای دو قسمت منحنی (R=0.85) بصورت تغییرات ثابت سرعت واکنش برحسب معکوس دما.



شکل ۵- تغییرات درصد تبدیل برحسب زمان با نسبت پخت بعنوان پارامتر متغیر بر روی سرعت واکنش TPB-IPDI در دمای ۴۰ °C.

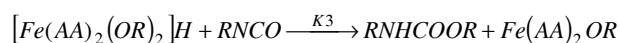
۳-۵- اثر کاتالیزور بر روی سرعت واکنش

با این استوکیومتری میتوان به این نکته رسید که افزودن HAA، غلظت HAA در طرف دوم واکنش را افزایش داده و تشکیل کمپلکس را متوقف می نماید. $Fe(AA)_2OR$ اشباع نشده بصورت کمپلکس به مولکول دیگر الکل اضافه میشود؛



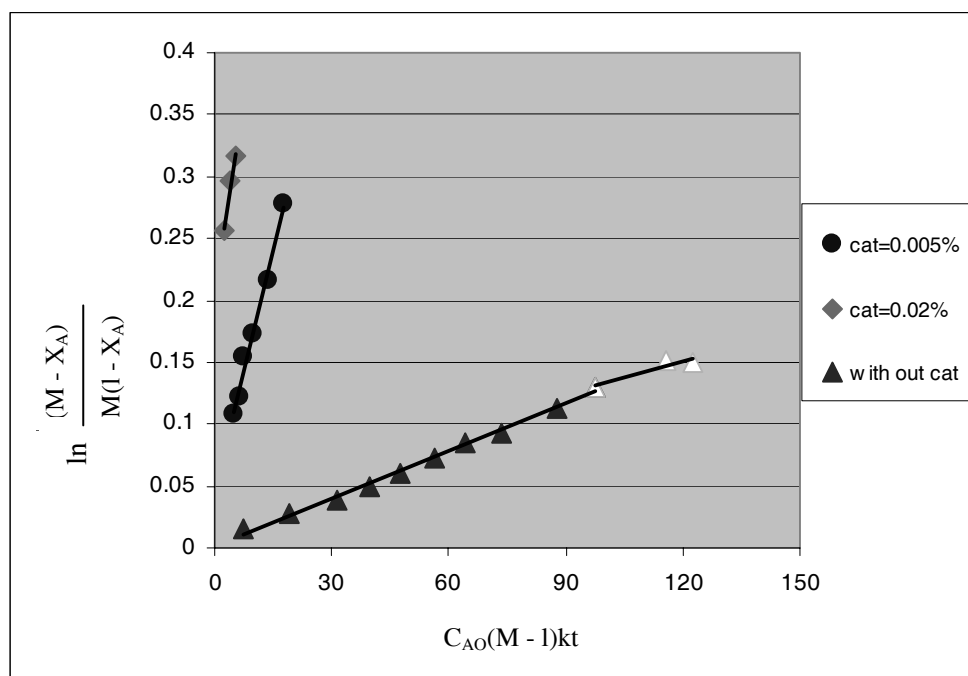
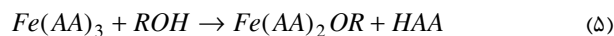
اسید کمپلکس شده، با ایزوسیانات ترکیب شده و مجدداً کاتالیزور را باز یافت می نماید؛

(۷)



همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است از بررسی نسبت k_1/k_2 نتیجه حاصل شد که با افزایش دما، نسبت k_1/k_2 کاهش می یابد یعنی اینکه دما واکنش پذیری گروه ایزوسیانات با فعالیت کمتر را بیشتر افزایش میدهد. همین روال برای کاتالیزورها نیز صادق است یعنی استفاده از کاتالیزورها برای گروههای با فعالیت کمتر موثرتر است و انرژی فعالیت آنها را کاهش می دهد چنانکه مقادیر k_1 و k_2 همچنین E_{a1} و E_{a2} به یکدیگر نزدیکتر می شوند.

هدف از کاربرد کاتالیزورها افزایش سرعت واکنش به میزانی معین و مناسب است چرا که واکنشگرهای مورد استفاده از لحاظ فعالیت شیمیایی به میزان زیادی با یکدیگر تفاوت دارند. کاتالیزورهایی که معمولاً در شیمی پلی یورتان مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از: کاتالیزورهای اسیدی، قلیایی و ترکیبات آلی فلزی. کاتالیزورهای اسیدی سرعت گسترش زنجیر را به میزان کمی افزوده و از پیوند عرضی جلوگیری میکنند. کاتالیزورهای قلیایی کلیه واکنشهای ایزوسیاناتها را تشدید می کنند و معمولاً اثر کاتالیزوری آنها با افزایش قدرت بازی افزایش می یابد. اگر چه تعداد زیادی از ترکیبات آلی فلزی بر روی واکنشهای گروه ایزوسیاناتها اثر کاتالیزوری دارند ولی ترکیبات آلی آهن، قلع و روی کاتالیزورهای فوق العاده موثری هستند [۹]. در این مقاله اثر کاتالیست فریک استیل استونات $Fe(AA)_3$ بر روی سرعت واکنش مطالعه شده است (شکل ۶). ابرث^۱ و برونر^۲ اثر کاتالیزور فریک استیل استونات بر واکنش بین الکل و ایزوسیانات را بررسی کردند. مکانیسم پیشنهادی آنها بصورت ذیل می باشد [۱۰]:



شکل ۶ - تغییرات درصد تبدیل بر حسب زمان برای واکنش HTPB-IPDI در دمای $40^\circ C$ و $R=0.85$ با غلظت کاتالیست فریک استیل استونات بعنوان پارامتر متغیر.

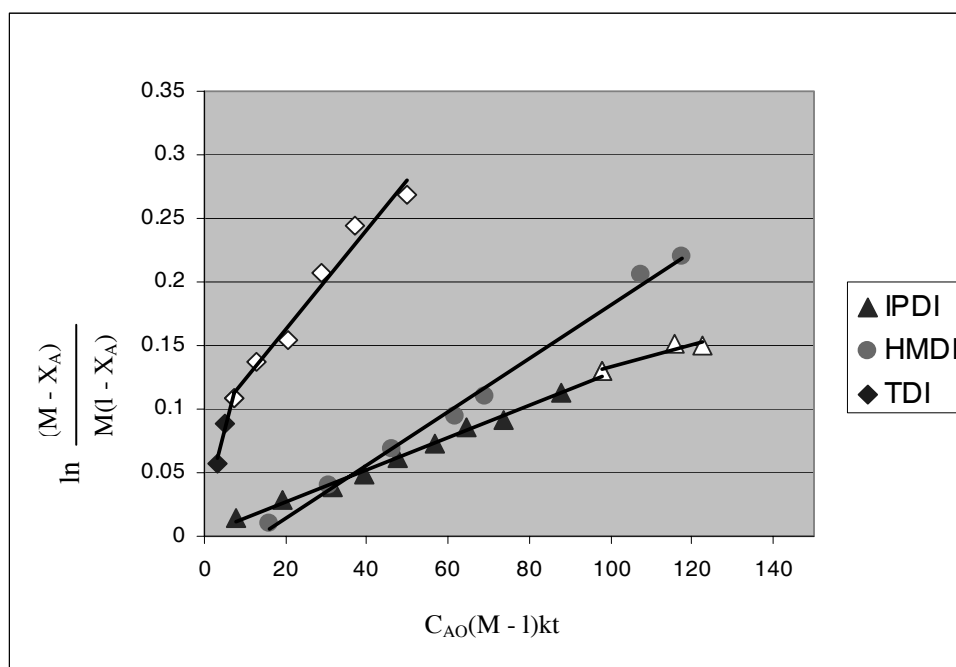
1- Oberth
2- Bruenner

۳-۶- اثر نوع دی ایزوسیانات بر روی سرعت واکنش

مطالعه سینتیکی مقایسه ای بین سه دی ایزوسیانات شامل ۳- ایزوسیاناتو متیل ۳ و ۵ و ۵- تری متیل سیکلو هگزیل (ایزوفرن دی ایزوسیانات) (IPDI)، هگزا متیلن دی ایزوسیانات (HMDI) و تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) با یک پلی بوتادین دارای انتهای هیدروکسیل (HTPB) انجام شده است (شکل ۷). همانطور که در مورد مولکول IPDI گفته شد این مولکول شامل دو نوع از گروههای ایزوسیانات می باشد. به همین دلیل در پیشرفت واکنش حدود ۵۰٪، یک عدم تداوم مشاهده می شود. مولکول TDI دارای شکل آروماتیک شاخه دار می باشد که از دو گروه NCO با فعالیت های متفاوت تشکیل شده است. به جهت ممانعت فضایی گروه متیل، واکنش پذیری گروه NCO در موقعیت پارا بیشتر از گروه NCO در موقعیت ارتو می باشد. بنابراین، گروه NCO در موقعیت ۲ دارای فعالیت کمتری از NCO در موقعیت ۴ می باشد و این اختلاف فعالیت گروههای ایزوسیانات در TDI بیشتر از اختلاف گروههای ایزوسیانات مولکول IPDI می باشد و عدم تداوم ایجاد شده نیز بیشتر است یعنی دارای نسبت k_1/k_2 بزرگتری است و این عدم تداوم در تبدیل حدود ۱۵٪ مشاهده شده است. بنابراین، ممکن است چنین گفته شود که گروه NCO در موقعیت ۲ می تواند بطور همزمان با گروه NCO در موقعیت ۴، بعد از گذشت مقداری از پیشرفت واکنش، اندرکنش دهد که در واقع چنین نیز می باشد.

در مولکول هگزا متیلن دی ایزوسیانات HMDI (NCO-(CH₂)₆-NCO) ، هیچ عدم تبدیل، بدلیل عدم تفاوت در فعالیت گروههای NCO، هیچ عدم تداومی در منحنی رفتار غلظت مشاهده نمی شود. گروههای NCO در این مولکول بوسیله زنجیره هیدروکربنی طویل جدا شده اند. بعلاوه خطوط مستقیم حاصل در نمودارهای درجه دوم این مولکول (شکل ۶) نشان میدهد که عدم تداوم های مشاهده شده در واکنشهای TDI و IPDI بخاطر افزایش ویسکوزیته محیط بدلیل پیشرفت واکنش نمی باشد. به بیان دیگر نفوذ عامل کنترل کننده واکنش نیست این مطلب توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است [۱۱].

در ایزوسیاناتهای تحت بررسی، مولکول TDI بدلیل اینکه یک ترکیب آروماتیک است و فعالیت گروههای ایزوسیانات بدلیل اثر رزونانسی افزایش می یابد، فعالترین ترکیب است. HMDI که یک ترکیب آلیفاتیک شامل زنجیره هیدروکربن است بدلیل اینکه دارای انعطاف پذیری بیشتری است و ممانعت کمتری را جهت واکنش گروههای ایزوسیانات ایجاد می کند از مولکول IPDI که دارای حلقه سیکلو هگزیل می باشد فعالتر است. نهایتاً، سهولت واکنش پذیری برای ایزوسیانات ها بترتیب بصورت آروماتیک، آلیفاتیک و سیکلو آلیفاتیک می باشد که با توجه به این نتیجه گیری می توان دی ایزوسیانات متناسب با واکنش مورد نظر را انتخاب نمود.



شکل ۷- نمودار واکنش انواع دی ایزوسیانات با HTPB در دمای ۴۰°C و $R=0.1/85$ بصورت تغییرات درصد تبدیل بر حسب زمان.

- [2]. F. M. B. Coutinho, L.C. Rezende, R. Quijada, "Kinetic Study of the Reaction Between Hydroxylated Poly butadiene and Isocyanates, 2: Reaction with 3-Isocyanate methyl, 3,3,5- Tri methyl cyclohexyl Isocyanate (IPDI) And Dimer Diacid Diisocyanate (DDI)" J. Polymer Science. 3021-3032, 1986.
- [3]. D. Kincal, S.Ozkar " Kinetic Study of the Reaction Between Hydroxyl-Terminated Polybutadiene and Isophorone Diisocyanate in Bulk by Quantitative FTIR Spectroscopy" J. Applied Polymer Science ,Vol.66,1979-1988,1997.
- [4]. V. Sekkar, S. Venkatachalan, K .N. Ninan , " Rheokinetic Studies on the Formation of Urethane Network based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene " European Polymer Journal ,38.169-178,2002.
- [5]. J. H. Saunders, K. C. Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology", New York,1962.
- [6]. R.Y. Yee, A. Adicoff , " Polymerization Kinetics in Propellant of the Hydroxyl Terminated Polybutadiene - Isophorone Diisocyanate System", J. Applied Polymer Science, Vol.20, 1117-1124,1976.
- [7]. H. Kothandraman , A. Sultan Nasar, " The Kinetics of the Polymerization Reaction of Toluene Diisocyanate with HTPB Prepolymer" ,J. Applied Polymer Science, Vol.50,1611-1617,1993.
- [8]. J.W. Baker, J.B. Holdworth, " Mechanism of Aromatic Side-Chain Reaction ,etc", J. Chemical Society 713-726,1947.
- [9]. K. J.Saunders, "Organic Polymer Chemistry", Chapman and Hall, London, 1973.
- [10]. A.E. Oberth, R.S. Bruenner " On the Mechanism of Metal Catalysis in the Reaction Between Alcohols and Isocyanate", J. Organic Chemistry, Vol.31, 887-891,1966.
- [11]. F.M.B Coutinho, M.C.G. Rocha, " Kinetic Study of the Reactions Between Hydroxylated Polybutadiene and Isocyanates in Chlorobenzene, 4:Reaction with Toluene Diisocyanates, 3-Isocyanateo methyl,3,3,5- Trimethyl Cyclohexyl Isocyanate and Hexamethylen Diisocyanate", Polymer J, Vol.27, NO.2, PP.213-216,1991.

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق مطالعه سینتیکی واکنش پلی بوتادین دارای انتهای هیدروکسیل (HTPB) با ایزو فرن دی ایزوسیانات (IPDI) توسط تیتراسیون معکوس انجام شده است. در چهار دمای ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد، میزان پیشرفت واکنش، ثابت سرعت واکنش و انرژی فعالیت بدست آمده است.

با توجه به نتایج سینتیک واکنش، مخصوصاً سرعت واکنش و با توجه به زمان طول عمر پلیمر، می توان دی ایزوسیانات مورد نظر را انتخاب کرد. در مورد سینتیک واکنش پلی بوتادی ان دارای انتهای هیدروکسیل (HTPB) و ایزوفرن دی ایزوسیانات (IPDI) می توان گفت که واکنش دارای ثابت سرعت درجه دوم ظاهری نسبت به غلظت های HTPB و IPDI میباشد. و این نمودارهای درجه دوم، در پیشرفت واکنش حدود ۵۰٪ دارای یک شکست می باشند که این شکست به دلیل عدم فعالیت یکسان گروههای ایزوسیانات است. واکنش دارای انرژی های فعالیت ۸/۳ و ۱۰/۱ کیلو کالری بر مول برای دو قسمت منحنی می باشد.

با افزایش نسبت پخت بدلیل کم شدن غلظت هیدروکسیل که نقش کاتالیزوری دارد سرعت واکنش کاهش می یابد.

در مورد مقایسه دی ایزوسیاناتها، تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) فعالترین، ایزوفرون دی ایزوسیانات (IPDI) دارای کمترین فعالیت و هگزامتیلن ایزوسیانات (HMDI) دارای فعالیتی بین این دو دی ایزوسیانات قبلی می باشد. از طرفی، هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HMDI) بدلیل داشتن گروههای ایزوسیانات با فعالیت یکسان، دارای نمودارهای درجه دوم بدون مشاهده شکست در رفتار تغییرات غلظت با زمان میباشد.

۵. مراجع

- [1]. C. Hepburn , " Polyurethane Elastomers " 2nd Ed .,Elsevier Science, London,1992.