

مطالعه سینتیک واکنش پلی یورتان با طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

Kinetics of Polyurethane Polymerization Using Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR)

مهدی باریکانی، احمد بابانعلبندی، علی احمدی

مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری - پژوهشگاه صنعت نفت

واژه‌های کلیدی:

پلی یورتان، سینتیک، FTIR، مدل آرنیوس، مدل هذلولی

چکیده

در این مقاله سینتیک واکنش پلی یورتانها با روش طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه، FTIR، مورد بررسی قرار گرفته است. مواد اولیه به کار رفته عبارت‌اند از: دی فنیل متان دی ایزوسیانات، پلی کاپرولاکتون دی ال و کاتالیزور اکوات قلع.

پیشرفت واکنش از راه کاهش میزان گروه‌های NCO که به طور مستقیم با توجه به کاهش ارتفاع پیک جذب زیر قرمز در ناحیه 2274cm^{-1} قابل اندازه گیری است دنبال شده و بررسیهای سینتیکی واکنشها در سه دمای 60°C ، 80°C و 90°C انجام گرفته است. این بررسیها نشان می‌دهند که مدل آرنیوس به دلیل تغییر توان غلظت آن با دما، مدل دقیقی نیست و مدل هذلولی به واسطه نبود توان غلظت و پیش بینی دقیقتر پیشرفت واکنش در برابر زمان، مدلی جامعتر برای بررسی سینتیک واکنشهای پلیمر شدن پلی یورتانهاست.

تبدیلات مورد نظر در طراحی زمان بسته بودن قالب اهمیت خاصی پیدا می‌کند.

بررسی سینتیک پلیمر شدن پلی یورتانها تاکنون با روشهای گوناگونی مانند تیتراسیون گروههای NCO آزاد انتهای زنجیر، افزایش دمای آدیاباتیک و نیز به تازگی با استفاده از DSC صورت گرفته است [4,5,6].

در این بررسی جهت مطالعه سینتیک واکنش پلی یورتان از روش طیف بینی زیر قرمز استفاده شده و کلیه آزمایشها با دستگاه FTIR صورت گرفته است. مواد اولیه‌ای که در این بررسی سینتیکی مورد استفاده قرار گرفته در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ - مواد اولیه مورد استفاده در سنتز پلی یورتان.

نام ماده اولیه	علامت اختصاری	وزن مولکولی
پلی کاپرولاکتون دی ال دی فنیل متان دی ایزوسیانات	CAPA۲۲۵	۲۰۰۰
قلع اکوات	MDI	۲۵۰
	-	-

تجربی

ابتدا مواد اولیه پلی ال و دی ایزوسیانات با نسبت استوکیومتری و بر طبق جدول ۲ در بشرهای جداگانه وزن شد و سپس یک قطره کاتالیزور به بشر دارای پلی ال اضافه گردید. آن گاه محتوی دو بشر با هم مخلوط و ۱۵ ثانیه با سرعت بالایی در حدود ۵۰۰ دور در دقیقه (rpm) هم زده شد.

مقدمه

برای تولید یک ماده پلیمری در مقیاس صنعتی، مطالعه دقیق سینتیک واکنشهای آن به منظور امکان پذیری و طراحی محصولات و همچنین بررسی چگونگی رفتار واکنش با زمان مورد نیاز است [1]. در بررسیهای سینتیکی ابتدا میزان تبدیل در برابر زمان مشخص می‌شود و سرانجام مدل مناسبی برای پیش بینی رفتار واکنش ارائه می‌گردد. در این بررسیها همچنین مقدار انرژی فعالساز و میزان گرمای آزاد شده (در صورت گرمایز بودن واکنش) تعیین می‌شود و بدین ترتیب اطلاعات مفیدی در زمینه کاربردهای صنعتی پلیمر به دست می‌آید.

در مورد پلی یورتانها، بررسی سینتیک واکنشها، علاوه بر موارد یاد شده از بعد دیگری نیز حائز اهمیت است و آن به کارگیری این پلیمرها در سیستمهای تزریقی - واکنشی (reaction injection moulding) است [2]. در این سیستمها به دلیل کوتاه بودن زمان تولید و انجام واکنش با میزان تبدیل حدود ۷۰ تا ۸۰ درصد، تعیین زمان دقیق

Key Words:

polyurethane, kinetics, FTIR, Arrhenius model, hyperbolic model

جدول ۲ - مقدار مصرفی مواد مورد استفاده در سنتز پلی یورتان.

شماره	مواد مصرفی	جرم مولکولی	f	درصد وزنی
۱	MDI مایع	۲۵۰	۲	۱۱/۱۱
۲	CAPA ۲۲۵	۲۰۰۰	۲	۸۸/۸۸
۳	قلع اکتوات	-	-	$7/569 \times 10^{-4}$

یک قطره از مخلوط به دست آمده را بین دو سل سدیم کلرید (NaCl) قرار داده و مجموعه در یک محفظه نگهدارنده نمونه (sample holder) جای داده شد. نگهدارنده یاد شده به یک منبع جریان برق متصل و دمای آن کنترل و آزمایش در شرایط همدمای انجام شد.

در حالی که مجموعه نگهدارنده وسل حاوی نمونه در مسیر پرتو زیر قرمز دستگاه FTIR، مدل IFSAA ساخت کارخانه بروکر آلمان، قرار داشت، براساس یک برنامه تنظیمی هریک دقیقه یک بار از نمونه طیف گرفته شد و اطلاعات به دست آمده در حافظه دستگاه ثبت گردید. آزمایش یاد شده در سه دمای ۶۰، ۸۰، و ۹۰°C با نسبت درصد جدول ۲ انجام شد و میزان تبدیل مونومر به پلیمر براساس فرمولهای زیر محاسبه گردید:

$$\alpha = 1 - \frac{\bar{A}_t}{\bar{A}_0} \quad (1)$$

$$\bar{A} = \frac{ANCO}{AC-H} \quad (2)$$

در این معادله α درجه تبدیل، ANCO میزان جذب گروه AC-H، میزان جذب گروه C-H، \bar{A} میزان جذب بهنجار شده گروه NCO و \bar{A}_0 و \bar{A} میزان جذب بهنجار شده در دماهای ۰ و ۱ است.

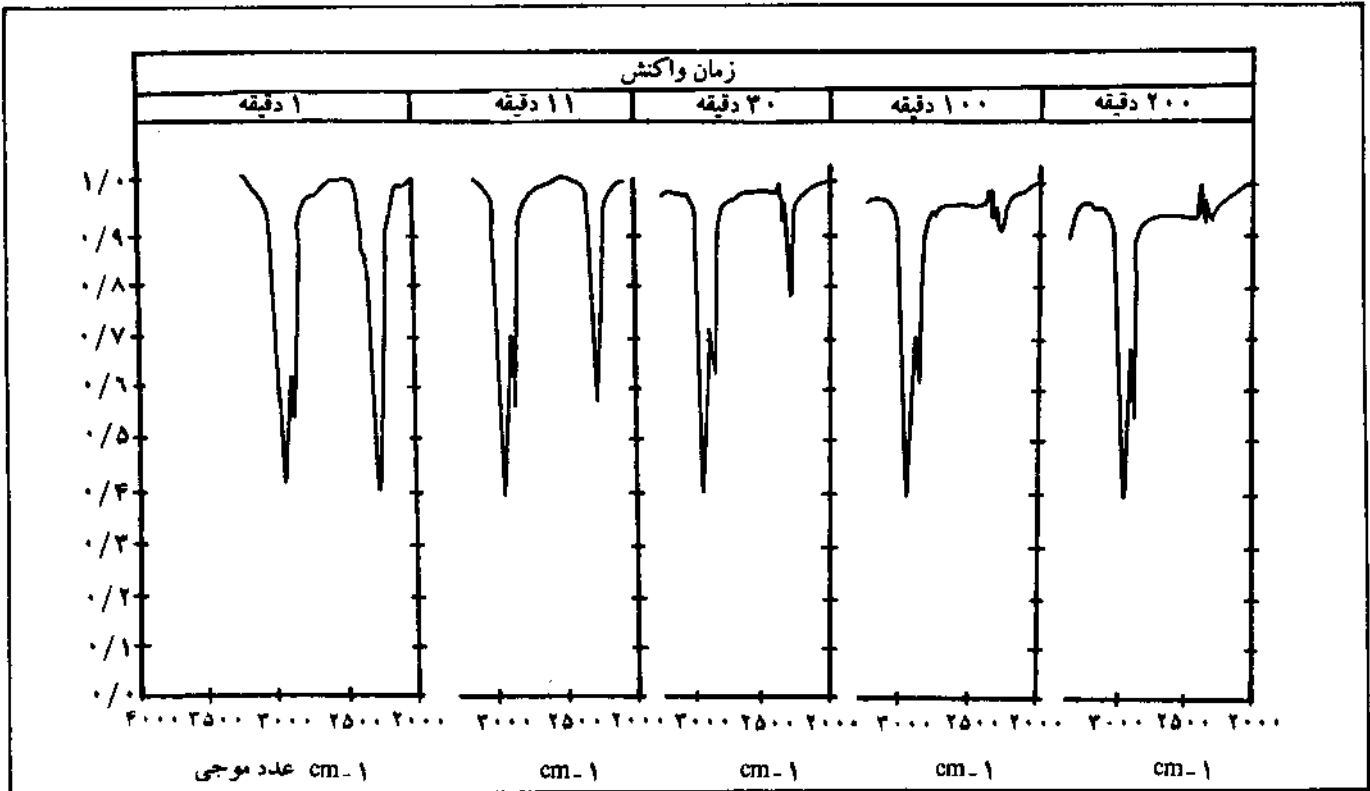
بحث

شکل ۱ طیفهای زیر قرمز مخلوط واکنش را در دمای ۶۰°C نشان می دهد. این طیفها به ترتیب در زمانهای ۱، ۱۱، ۳۰، ۱۰۰، و ۲۰۰ دقیقه پس از شروع واکنش توسط دستگاه FTIR گرفته شده اند. در طیفهای یاد شده کاهش غلظت گروه NCO، که نشان دهنده پیشرفت واکنش و تشکیل پلیمر است، با کوتاه شدن پیک ناحیه 2276 cm^{-1} به خوبی قابل ملاحظه است.

برحسب اطلاعات به دست آمده از FTIR و براساس محاسبه های انجام شده، درجه تبدیل مونومر به پلیمر در سه دمای ۶۰، ۸۰ و ۹۰°C مشخص و تغییرات درجه تبدیل در برابر زمان برای آنها در شکل ۲ نشان داده شده است.

پس از مشخص شدن درجه تبدیل در برابر زمان برای یافتن مدل مناسبی برای پیش بینی رفتار واکنش، دو مدل مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا مدل ساده مربوط به واکنشهای ابتدایی (elementary)، یعنی مدل آرنیوسی، بررسی شد که به صورت معادله زیر است:

$$\frac{dP}{dt} = K(1-P)^n \quad (3)$$

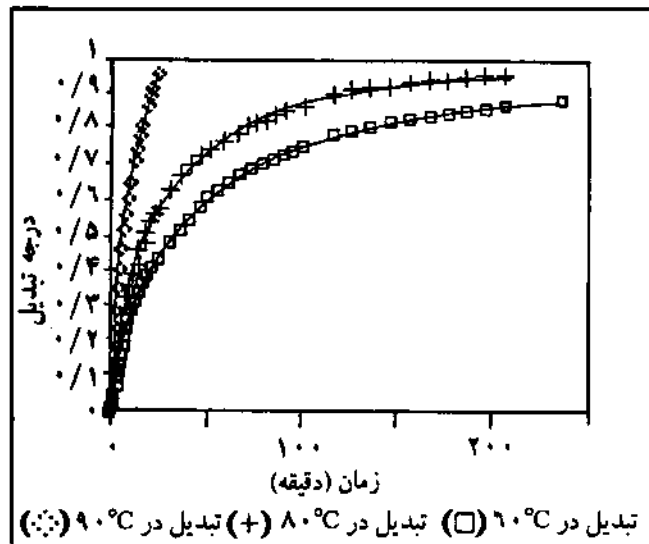


شکل ۱ - طیفهای به دست آمده در زمانهای مختلف واکنش از شروع تا پایان توسط FTIR.

۱۶ نقطه از هریک از آزمایشهایی که برای محاسبه‌های ضریب رگرسیون به کار رفته، نشان می‌دهد. در جدول ۴ نیز ضرایب رگرسیون برای سه آزمایش انجام شده در دماهای ۶۰، ۸۰، و ۹۰°C ارائه شده است. با دقت در جدول ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش n ، ضریب رگرسیون برای آزمایش انجام شده در دمای ۶۰°C افزایش یافته و برای $n=1/8$ به بیشترین مقدار خود می‌رسد. به عبارت دیگر، توان مناسب

جدول ۳- درجه تبدیل در برابر زمان در دماهای ۸۰، ۶۰ و ۹۰°C.

نتایج درجه تبدیل در برابر زمان برای ۱۶ نقطه در دمای ۶۰°C		نتایج درجه تبدیل در برابر زمان برای ۱۶ نقطه در دمای ۸۰°C		نتایج درجه تبدیل در برابر زمان برای ۱۶ نقطه در دمای ۹۰°C	
t (min)	P	t (min)	P	t (min)	P
۵/۵	۰/۱۳۴۱	۵/۵	۰/۲۰۴۱	۱	۰/۰۹۰۱
۱۱	۰/۲۳۳۰	۱۱	۰/۳۳۲۱	۲	۰/۱۸۱۱
۱۶/۰۲۷	۰/۳۱۱۴	۱۶/۷۲	۰/۴۵۰۷	۳	۰/۲۶۵۵
۲۱/۸۷	۰/۳۷۳۴	۲۱/۱۷	۰/۵۲۰۳	۴	۰/۳۳۵۹
۳۳/۷۵	۰/۴۸۵۹	۲۲/۱۲	۰/۶۲۸۱	۵	۰/۴۱۱۲
۴۳/۹	۰/۵۵۱۴	۴۳	۰/۶۹۱۱	۶	۰/۴۸۶
۵۲	۰/۶۰۴۸	۵۶	۰/۷۴۸۱	۷	۰/۵۲۲۳
۶۴/۱۸	۰/۶۶۹۱	۶۶/۲۲	۰/۷۸۱۰	۸	۰/۵۶۳۷
۸۴/۴۷	۰/۷۰۷۰	۸۶/۴۸	۰/۸۲۰۲	۹	۰/۶۱۵۵
۱۰۴/۷۳	۰/۷۵۱۹	۱۰۶/۷۳	۰/۸۶۹۸	۱۰	۰/۶۶۹۴
۱۲۹/۹۷	۰/۷۹۶۷	۱۳۱/۸۷	۰/۹۱۰۴	۱۲	۰/۷۱۲۵
۱۵۰	۰/۸۱۸۷	۱۵۲	۰/۹۳۱۲	۱۴	۰/۷۷۱۹
۱۷۰/۲۳	۰/۸۳۷۹	۱۷۲/۱	۰/۹۴۴۵	۱۶	۰/۸۱۶۹
۱۹۰/۳۷	۰/۸۵۶۳	۱۹۲/۱۲	۰/۹۵۰۴	۱۸	۰/۸۵۴۰
۲۱۰/۵۲	۰/۸۶۹۸	۲۱۲/۳۵	۰/۹۶۰۹	۲۰	۰/۸۸۷۵
۲۴۰/۶	۰/۸۸۵۳			۲۶	۰/۹۵۶۵



شکل ۲- تغییرات درجه تبدیل در برابر زمان برای آزمایشهای انجام شده در دماهای ۸۰، ۶۰ و ۹۰°C.

در این معادله P درجه تبدیل، $\frac{dP}{dt}$ سرعت تغییرات تبدیل (سرعت واکنش)، K ثابت سرعت و n توان غلظت در معادله سرعت است.

اگر معادله ۳ را به شکل زیر بنویسیم و از آن انتگرال معین بگیریم خواهیم داشت:

$$\frac{dP}{(1-P)^n} = Kdt$$

$$\int_{p=0}^p \frac{dP}{(1-P)^n} = \int_0^t Kdt$$

اگر $n \neq 1$ باشد:

$$\frac{1}{1-n} [1 - (1-p)^{1-n}] = Kt \quad (4)$$

اگر $n=1$ باشد:

$$-\ln(1-P) = Kt \quad (5)$$

با قرار دادن مقدار تجربی درجه تبدیل محاسبه شده هر سه آزمایش در معادله‌های اخیر و برای نهای متفاوت از ۰/۱ تا ۲، مقادیر سمت چپ روابط یاد شده محاسبه می‌شود. با تعیین ضریب رگرسیون (regression coefficient) مقادیر محاسبه شده در نهای مختلف نسبت به زمانهای مربوط، جدولی حاصل می‌شود که اطلاعات مفیدی درباره رفتار سیستم به دست می‌دهد. برای سادگی محاسبه‌ها از یک برنامه کامپیوتری استفاده شد. در این برنامه با دادن اطلاعات مربوط به درجه تبدیل در چندین زمان، ضرایب رگرسیون برای نهای متفاوت از ۰/۱ تا ۲ محاسبه شد.

جدول ۳ اطلاعات مربوط به درجه تبدیل در برابر زمان را برای

در معادله سرعت برای واکنش در دمای ۶۰°C برابر با ۱/۸ می‌باشد. با همین استدلال توان مناسب برای واکنشهای انجام شده در دمای ۸۰°C برابر ۱/۴ و برای واکنشهای انجام شده در دمای ۹۰°C مساوی ۰/۸ محاسبه می‌شود. بدین ترتیب ملاحظه می‌شود که تنها با ۳۰ درجه افزایش دما توان غلظت معادله آرنیوس از ۱/۸ به ۰/۸ تغییر می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که مدل آرنیوسی مدل مناسبی برای بررسی سینتیک واکنشهای پلی یورتان نیست. برای محاسبه انرژی فعالسازی متوسط واکنش با استفاده از رابطه آرنیوس می‌توان لگاریتم ثابت سرعت واکنش ($\ln K$) را نسبت به $\frac{1}{T}$ رسم کرده و مقدار E_a/R را از شیب خط حاصل به دست آورد (جدول ۵)، در این جدول داریم:

$$E_a = 4571/8 \times 8/3192 = 38023/7 \text{ J/eqv.NCO}$$

$$R = 8/3192 \text{ J/mole } ^\circ\text{K}$$

$$K = A e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

توان	آزمایش در دمای ۶۰°C		آزمایش در دمای ۸۰°C		آزمایش در دمای ۹۰°C	
	r	$K \times 10^3$	r	$K \times 10^3$	r	$K \times 10^3$
۰/۱	۰/۹۰۸۵۰۶۱۰۶	۳/۱۶۷۸۴۲۹۴۷	۰/۸۸۶۸۸۲۳۸۴	۳/۲۲۹۴۹۶۶۱۷	۰/۹۵۶۶۱۵۹۰۱	۳۸/۴۱۵۷۵۵
۰/۲	۰/۹۱۵۹۸۴۰۵۹	۳/۴۷۱۳۸۱۲۳۴	۰/۹۰۱۹۸۵۴۱۳	۳/۹۳۶۰۷۱۲۸۸	۰/۹۷۹۹۴۱۱۶۹	۴۲/۳۱۳۵۲۸
۰/۳	۰/۹۲۵۳۸۱۷۰۹	۳/۸۵۱۰۸۸۴۸۹	۰/۹۱۶۵۷۱۹۹	۴/۵۳۸۴۳۴۱۹	۰/۹۷۶۶۲۶۰۳۷	۴۷/۵۵۷۸۷
۰/۴	۰/۹۳۴۴۰۰۰۳۶	۴/۲۸۲۰۸۸۴۲۹	۰/۹۲۰۴۵۸۵۷۱	۵/۲۵۷۹۳۲۳۱	۰/۹۸۲۶۷۶۶۷	۵۶/۵۳۲۵۵۵
۰/۵	۰/۹۴۲۹۸۱۷۹۷	۴/۷۷۲۲۹۳۳۱۹	۰/۹۳۴۴۵۹۲۶۵	۶/۱۲۱۲۲۹۳۹۷	۰/۹۸۸۸۹۲۸۸۳	۵۹/۸۸۴۲۶۱
۰/۶	۰/۹۵۱۰۹۲۳۶۷	۵/۳۳۰۹۴۴۳۵	۰/۹۵۵۳۹۳۹۹۷	۷/۱۶۱۷۳۵۷۱۵	۰/۹۹۴۰۷۴۶۲۸	۶۷/۵۵۷۷۶۱
۰/۷	۰/۹۵۸۶۷۰۶۲۱	۵/۹۶۸۸۴۳۵۷۷	۰/۹۶۶۰۹۷۲۰۹	۸/۲۲۱۴۴۰۱۸۹	۰/۹۹۷۶۳۴۶۱۸	۷۶/۶۳۶۰۸۸
۰/۸	۰/۹۶۵۶۸۰۱۴۶	۶/۶۹۸۶۴۵۹	۰/۹۷۵۴۲۶۱۸۸	۹/۹۵۳۲۸۵۰۲۲	۰/۹۹۹۳۳۱۹۲۱*	۸۷/۳۶۰۸۰۷
۰/۹	۰/۹۷۲۰۸۵۱۳۱	۷/۵۳۵۱۹۰۵۶۴	۰/۹۸۳۲۶۸۹۶۸	۱۱/۸۲۴۲۰۸	۰/۹۹۸۹۴۳۳۰۲	۱۰۰/۰۹۵۷۴۷
۱/۰	۰/۹۷۷۸۵۵۸۵۸	۸/۴۹۵۸۹۸۳۳۹	۰/۹۸۹۵۴۹۷۴۸	۱۴/۱۱۹۰۶۳	۰/۹۹۶۸۲۱۱۷	۱۱۵/۲۹۶۶۹۷
۱/۱	۰/۹۸۲۹۶۹۳۷۱	۹/۶۰۱۲۴۷۸۰۱	۰/۹۹۴۲۳۲۳۴۱	۱۶/۹۴۵۷۹۷	۰/۹۹۱۲۱۸۵۵	۱۳۳/۵۳۵۸۰۱
۱/۲	۰/۹۸۷۴۰۹۹۵۱	۱۰/۸۷۵۳۳۳	۰/۹۹۷۳۲۱۵۵۲	۲۰/۴۴۱۹۶۵	۰/۹۸۳۶۹۸۴۵۴	۱۵۵/۵۳۶۳۱۱
۱/۳	۰/۹۹۱۱۶۹۰۷۹	۱۲/۳۴۶۵۳۸	۰/۹۹۸۸۵۸۰۳۵	۲۴/۷۸۳۴۲۴	۰/۹۷۳۷۵۷۳۵۷	۱۸۲/۲۱۳۲۷
۱/۴	۰/۹۹۴۲۴۵۰۳۵	۱۴/۰۴۸۳۶	۰/۹۹۸۹۱۶۵۴۹*	۳۰/۱۹۵۵۱۹	۰/۹۶۱۵۲۶۹۷	۲۱۴/۷۲۹۵۱۹
۱/۵	۰/۹۹۶۶۴۳۵۰۸	۱۶/۰۲۰۳۱۲	۰/۹۹۷۵۹۷۶۶۹	۳۶/۹۶۷۶۲۲	۰/۹۴۷۲۳۱۹۰۲	۲۵۴/۵۶۷
۱/۶	۰/۹۹۸۳۷۶۱۷۶	۱۸/۳۰۹۱۱۸	۰/۹۹۵۰۲۲۳۲۹	۴۵/۴۷۲۳۱۳	۰/۹۳۱۱۷۶۱۶۱	۳۰۳/۶۳۴۱۱۲
۱/۷	۰/۹۹۹۶۶۰۵۶۴	۲۰/۹۷۰۰۶۵	۰/۹۹۱۳۲۱۴۲۲	۵۶/۱۹۰۲۶۴	۰/۹۱۳۷۲۲۱۹۵	۳۶۳/۳۳۱۰۱۵
۱/۸	۰/۹۹۹۹۱۹۲۸۸*	۲۴/۰۶۸۵۹۹	۰/۹۸۶۶۳۱۶۹	۶۹/۷۴۲۹۷۴	۰/۸۹۵۲۶۱۶۹	۴۳۹/۸۱۷۹۱
۱/۹	۰/۹۹۹۷۷۹۱۲	۲۷/۶۸۲۳۴۱	۰/۹۸۱۰۸۹۸۱۴	۸۶/۹۳۵۶۰۴	۰/۸۷۶۲۰۱۶۸۴	۵۳۴/۱۲۱۰۳۸
۲/۰	۰/۹۹۹۰۷۰۲۱۲	۳۱/۹۰۳۲۱۹	۰/۹۷۴۸۲۵۳۶۶	۱۰۸/۸۱۳۳۵۵	۰/۸۵۶۹۱۴۳۲۴	۶۵۲/۴۶۱۸۴

جدول ۵- محاسبه مقدار $\frac{Ea}{R}$ با استفاده از رابطه آرنیوس.

دمای واکنش (°C)	توان غلظت مناسب، n	$\frac{1}{T} (^{\circ}K)^{-1}$	ثابت سرعت K_c	لگاریتم ثابت سرعت، $\ln K_c$	فاکتور رگرسیون، $\ln K_c$ به $\frac{1}{T}$	$\frac{Ea}{R}$
۶۰	۱/۸	$۳/۰۰۳ \times 10^{-3}$	۰/۰۲۴۰۶۸۵۹۹	-۳/۷۲۶۸۴۷۲۳		
۸۰	۱/۴	$۲/۸۳۳ \times 10^{-3}$	۰/۰۳۰۱۹۵۵۱۹	-۳/۵۰۰۰۶۱۷۴	۰/۸۴۲۴۰۰۷۸	۴۵۷۱/۸
۹۰	۰/۸	$۲/۷۵۵ \times 10^{-3}$	۰/۰۸۷۳۶۰۸۰۷	-۲/۳۳۷۷۰۸۵۲		

در معادله ۶، P درجه تبدیل، $\frac{dP}{dt}$ سرعت واکنش، K_c ، K_c ، K_c ، K_c مقادیر ثابت مدل، C_0 و C_0NCO به ترتیب غلظت کاتالیزور و غلظت ایزوسیانات اولیه و $\tau = \frac{C_0NCO}{C_0OH}$ و τ دمای مرجع می‌باشند.

اگر واکنش در شرایط همدم انجام شده باشد، می‌توان مدل را

$$\frac{dP}{dt} = \frac{G(1-P)(r-P)}{1+Q(1-P)}$$

به صورت زیر ساده کرد:

مدل سینتیکی دیگری که برای بررسی این واکنشها مورد توجه قرار گرفت، مدل هذلولی می‌باشد. این مدل که از مکانیسم پیشنهادی شخصی به نام لپاتوا (Lipatova) به دست آمده به شرح زیر است [3]:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{K_c \exp[-(E_c/R)(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r})] C_c C_0NCO (1-P)(r-P)}{1 + K_c C_0NCO (1-P)} \quad (۱)$$

انجام شده در دمای ۶۰°C، مدل مناسبتر را انتخاب کرد. بدیهی است مدلی مناسبتر است که به نمودار تجربی در دمای معین نزدیکتر باشد.

روش دوم بدین صورت است که درجه تبدیلهای تجربی در تعدادی از نقاط در هریک از دو مدل قرار گیرد و زمانهایی که مدلهای یاد شده برای رسیدن به تبدیلهای مورد نظر پیش بینی می کنند به دست آید. سپس با مقایسه زمانهای به دست آمده و زمانهای تجربی، مدلی که پیش بینی بهتری از رفتار واکنش به دست می دهد مشخص شود. با استفاده از روش دوم و به کارگیری اطلاعات به دست آمده از درجه های تبدیل ۱۶ نقطه از واکنش انجام شده در دمای ۶۰°C (جدول ۳)، محاسبه ها انجام شد. جدولهای ۶ و ۷، چگونگی محاسبه های یاد شده را نشان می دهند. در این جدولها ۱ و ۲ به ترتیب زمانهایی هستند که مدلهای آرنیوسی و هذلولی برای رسیدن به تبدیلهای مورد نظر پیش بینی می کنند. Δt_1 و Δt_2 به ترتیب اختلاف زمانهای t_1 و t_2 با مقدار t تجربی، $\Sigma(\Delta t)^2$ جمع مربعات Δt_1 ، Δt_2 و $(\bar{\Delta t})^2$ متوسط مربعات و $\sqrt{(\Delta t)^2}$ جذر آنها را نشان می دهد.

جدول ۶ - درجه تبدیل در برابر زمان در زمانهای مختلف برای دو مدل آرنیوسی و هذلولی در دمای ۶۰°C.

t (min)	P	(مدل آرنیوسی) t_1	(مدل هذلولی) t_2	$(\Delta t_1)^2$	$(\Delta t_2)^2$
۵/۵	۰/۱۳۳۱	۶/۲۴۰۴۷۸	۱/۱۹۳۱۱۲	۰/۷۰۱۶۰	۰/۱۲۹۱۰
۱۱	۰/۲۳۳۰	۱۲/۱۷۸۱۰۴	۱۲/۱۰۰۲۲۲	۱/۱۳۳۵۵	۱/۲۱۰۶۰
۱۶/۳۷	۰/۳۱۱۴	۱۸/۰۳۲۱۰۴	۱۷/۷۰۰۲۰۶	۲/۸۶۶۶۰	۱/۷۹۹۴۵
۲۱/۸۷	۰/۳۷۳۴	۲۳/۵۵۱۱۱۴	۲۲/۱۷۸۳۹۹	۲/۸۲۶۶۱	۲/۸۲۶۶۱
۳۳/۷۵	۰/۳۸۵۹	۳۶/۳۹۹۴۸۸	۳۵/۳۶۰۹۰۰	۷/۵۵۹۶۸	۲/۵۹۵۰۰
۴۳/۹	۰/۵۵۱۴	۴۶/۶۸۱۶۵۳	۵۳/۰۸۲۱۹۹	۷/۷۶۳۴۳	۱/۳۹۷۵۹
۵۳	۰/۶۰۴۸	۵۷/۷۱۰۵۶۱	۵۵/۱۳۶۱۴۲	۱۰/۳۰۷۷۳	۱/۲۹۰۸۲
۶۴/۱۸	۰/۶۳۶۱	۶۷/۴۲۱۵۸۱	۶۴/۹۲۴۱۵۹	۱۰/۵۰۷۸۵	۰/۵۵۳۷۷
۸۴/۴۷	۰/۷۰۷۰	۸۶/۷۲۹۵۵۲	۸۳/۵۶۳۲۷۰	۵/۱۰۵۵۷	۰/۸۲۰۳۵
۱۰۴/۷۳	۰/۷۵۱۹	۱۰۶/۶۶۶۰۶۶	۱۰۲/۸۳۴۱۱۳	۳/۰۱۳۹۲	۲/۵۵۶۵۷
۱۲۹/۹۷	۰/۷۹۶۷	۱۳۳/۸۲۳۸۹۹	۱۳۰/۰۰۰۲۶۷	۱۴/۸۵۳۳۱	۱/۱۶۰۹۱
۱۵۰	۰/۸۱۸۷	۱۵۱/۶۴۷۸۵۳	۱۴۷/۹۷۳۸۸۶	۲/۷۱۵۴۲	۴/۱۰۵۱۴
۱۷۰/۲۲	۰/۸۳۷۹	۱۷۰/۷۲۰۲۸۵	۱۶۷/۴۵۴۴۳۳	۰/۲۴۰۳۸	۷/۰۳۳۷۷
۱۹۰/۳۷	۰/۸۵۶۳	۱۹۳/۲۵۰۰۶۹	۱۹۰/۷۹۷۱۸۶	۸/۲۹۶۶۸	۰/۱۸۲۴۹
۲۱۰/۵۳	۰/۸۶۹۸	۲۱۳/۳۸۵۳۷۱	۲۱۱/۹۵۹۲۶۸	۸/۱۵۳۱۳	۲/۰۴۳۸۱
۲۳۰/۷	۰/۸۸۵۲	۲۴۱/۷۰۰۵۴۹	۲۳۲/۱۷۹۶۸۷	۱/۰۰۱۰۰	۲/۱۸۹۱۸

جدول ۷ - زمانهای محاسبه شده در دو مدل برای رسیدن به درجه تبدیل پیش بینی شده در دمای ۶۰°C.

نام مدل	$\Sigma(\Delta t)^2$	$(\bar{\Delta t})^2$	$\sqrt{(\Delta t)^2}$
مدل هذلولی	۳۱/۲۷۷۶	۱/۹۵۴۸	۱/۳۹۸۱
مدل آرنیوسی	۸۷/۵۵۰۱۹	۵/۴۷۱	۲/۳۳۹۲

$$G = Kc_1 \text{Exp} \left[-(E_c/R) \left(1/T - \frac{1}{T_r} \right) \right] C_c \cdot C_0 \text{NCO}$$

$$Q = Kc_2 C_0 \text{NCO} \quad (۷)$$

اگر واکنش همدمای مقادیر استوکیومتری انجام گیرد یعنی $r=1$ باشد، معادله ۷ به صورت زیر در می آید:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{G(1-P)^r}{1+Q(1-P)} \quad (۸)$$

با انتگرال گیری از طرفین رابطه اخیر خواهیم داشت:

$$\int_0^t dt = \int_0^P \frac{1+Q(1-P)}{G \cdot (1-P)^r} dP$$

$$t = \frac{1}{G} \left(\frac{P}{1-P} \right) - \frac{Q}{G} \text{Ln}(1-P) \quad (۹)$$

اگر جمله های معادله ۹ را با معادله $y = \beta_0 x_0 + \beta_1 x_1$ مقایسه کنیم خواهیم داشت:

$$x_0 = \frac{P}{1-P}, \quad x_1 = -\text{Ln}(1-P), \quad \beta_0 = \frac{1}{G}, \quad \beta_1 = \frac{Q}{G}$$

اکنون می توان ضریب β_0 و β_1 را از روش رگرسیون محاسبه کرد. برای این کار لازم است دو معادله دو مجهولی زیر را حل کرد:

$$\beta_0 \Sigma x_{0i}^2 + \beta_1 \Sigma x_{0i} x_{1i} = \Sigma y_i x_{0i}$$

$$\beta_0 \Sigma x_{0i} x_{1i} + \beta_1 \Sigma x_{1i}^2 = \Sigma y_i x_{1i}$$

معادله های بالا را می توان از روش محاسبه های معمولی یا به وسیله کامپیوتر حل کرد. این معادله ها برای واکنش انجام شده در دمای ۶۰°C حل شده و ضرایب β_0 و β_1 آن محاسبه شده اند.

$$\beta_0 = ۲۷/۳۷۶$$

$$\beta_1 = ۱۴/۲۶۱$$

با قرار دادن مقادیر β_0 و β_1 در معادله ۹ مدل هذلولی برای واکنش همدمای در دمای ۶۰°C به صورت زیر در می آید:

$$t = ۲۷/۳۷۶ \left(\frac{P}{1-P} \right) - ۱۴/۲۶۱ \text{Ln}(1-P) \quad (۱۰)$$

همچنین با مراجعه به جدول ۳ و با به کارگیری معادله ۴، مدل آرنیوسی را برای واکنش همدمای در دمای ۶۰°C می توان به صورت زیر نوشت:

$$-\frac{1}{0.8} [1 - (1-P)^{0.8}] = ۰/۰۲۴۰۶۸۵۹۹۲ \quad (۱۱)$$

حال می توان با مقایسه دو مدل، مدلی را که پیش بینی دقیقتری از رفتار واکنش، ارائه می دهد مشخص کرد. برای این مقایسه می توان از دو روش بهره جست. یکی اینکه با رسم تغییرات تبدیلهای نظری دو مدل در برابر زمان و مقایسه آنها با نمودار تجربی درجه تبدیل واکنش

جدول ۹- زمانهای محاسبه شده در دو مدل برای رسیدن به میزان تبدیل پیش بینی شده در دمای ۸۰°C.

نام مدل	$\Sigma(\Delta t)^2$	$(\Delta t)^2$	$\sqrt{(\Delta t)^2}$
مدل هذلولی (۲)	۴۵۷/۹۷۵	۳۰/۵۳۲	۵/۵۲
مدل آرنیوس (۱)	۴۰۶/۱۴۲	۲۷/۰۷۶	۵/۲۰

ولی باید توجه داشت که این امر به دلیل آگاهی ما از توان غلظت مناسب مدل آرنیوس در دمای ۸۰°C ($n=1/4$) و استفاده از آن در مدل بوده است، در صورتی که یک مدل مناسب مدلی است که پارامترهایش با دما تغییرات زیادی نداشته باشد. بنابراین، مدل آرنیوسی مدل مناسبی برای پیش بینی زمان واکنش پلی یورتانها نیست. ولی مدل هذلولی به دلیل آنکه پیش بینی دقیقتری برای زمان واکنش در مقایسه با مدل آرنیوسی به دست می‌دهد و نیز پارامتری ندارد که با دما تغییر کند، مدل مناسبتری تشخیص داده می‌شود.

نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه سینتیک پلیمر شدن پلی یورتانها با استفاده از روشهای گوناگونی مانند تیتراسیون گروههای NCO آزاد انتهای زنجیر، افزایش دمای آدیاباتیک و تحلیل طیف DSC مخلوط واکنش بررسی شده است، به نظر می‌رسد که اطلاعات سینتیکی به دست آمده از آنها در مقایسه با داده‌های FTIR از دقت و صحت کمتری برخوردار باشد. به عنوان مثال، در روش تیتراسیون که نقطه پایان آزمایش با تغییر رنگ محلول مشخص می‌شود خطاهای زیر وجود دارد:

(الف) خطای ناشی از شخص آزمایش کننده در تشخیص تغییر رنگ در نقطه پایان تیتراسیون،

(ب) خطای مربوط به معرف مصرف شده به دلیل تغییر رنگ آن در pHهای خاص. اگر محلول دارای ناخالصیهایی باشد که بر pH اثر گذارد، نقطه تغییر رنگ محلول نقطه واقعی پایان آزمایش نخواهد بود. همچنین در روش آدیاباتیک نیز خطاهایی به شرح زیر موجود است:

(الف) انتقال مقداری از گرمای واکنش به محیط اطراف به دلیل عدم امکان مجزا کردن کامل ظرف واکنش،

(ب) عدم امکان ثبت اطلاعات دما در مرحله میانی واکنش به دلیل بالا رفتن سریع دما پس از مرحله اولیه.

بدین ترتیب به نظر می‌رسد که اطلاعات سینتیکی به دست آمده از روش یاد شده برای واکنشهای یورتانی که رفتار سینتیکی آنها با دما تغییر می‌کند چندان دقیق نباشد.

با دقت در داده‌های جدول ۷ مشاهده می‌شود که مدل هذلولی پیش بینی دقیقتری برای زمانهای واکنش انجام شده در دمای ۶۰°C نسبت به مدل آرنیوسی ارائه می‌دهد. جهت اطمینان بیشتر از نتایج به دست آمده در دمای ۶۰°C، مقایسه بین این دو مدل برای واکنش انجام شده در دمای ۸۰°C نیز صورت گرفت. با قرار دادن مقادیر β_0 و β_1 محاسبه شده در معادله‌های ۹ و ۴ مدلهای یاد شده به صورت زیر در می‌آیند:

مدل هذلولی در دمای ۸۰°C:

$$t = 4/565 \left(\frac{P}{1-P} \right) - 22/151 \ln(1-P) \quad (12)$$

مدل آرنیوسی در دمای ۸۰°C:

$$- \frac{1}{0.74} [1 - (1-P)^{-0.74}] = 0.30195519t \quad (13)$$

مشابه حالت قبل می‌توان با استفاده از اطلاعات ۱۶ نقطه از واکنش انجام شده در دمای ۸۰°C (جدول ۳) در معادله‌های هذلولی و آرنیوسی (معادله‌های ۱۲ و ۱۳)، زمانهایی را که این مدلها پیش بینی می‌کنند محاسبه کرد. جدولهای ۸ و ۹، چگونگی این محاسبات را نشان می‌دهند.

با دقت در داده‌های جدول ۹ مشاهده می‌شود که مدل هذلولی پیش بینی نسبتاً مشابهی ($\sqrt{(\Delta t)^2} = 5/52$) با پیش بینی مدل آرنیوسی ($\sqrt{(\Delta t)^2} = 5/20$) به دست می‌دهد.

جدول ۸- درجه تبدیل در زمانهای مختلف برای دو مدل آرنیوسی و هذلولی در دمای ۸۰°C.

t	P	مدل آرنیوس t_p	مدل هذلولی t_p	$(\Delta t_1)^2$	$(\Delta t_2)^2$
۵/۵	۰/۲۰۴۱	۷/۹۱۶	۸/۷۳۹	۵/۸۳۷	۱۰/۴۹۰
۱۱	۰/۳۴۲۱	۱۵/۰۹۵	۱۶/۲۵۴	۱۶/۷۷۰	۲۷/۱۰۶
۱۶/۷۲	۰/۴۵۰۷	۲۲/۴۲۰	۲۳/۱۰۶	۳۲/۴۹۳	۴۷/۴۲۲
۲۲/۱۷	۰/۵۲۰۳	۲۸/۲۷۹	۲۹/۳۰۴	۳۷/۳۲۶	۵۰/۸۹۳
۳۳/۱۲	۰/۶۲۸۱	۳۰/۱۸۴	۴۰/۴۹۹	۴۹/۹۰۲	۵۴/۴۵۷
۴۳	۰/۶۹۱۱	۴۹/۶۶۲	۴۹/۱۵۶	۴۴/۳۸۰	۳۷/۸۹۳
۵۶	۰/۷۴۸۱	۶۰/۹۲۳	۵۹/۲۶۲	۲۴/۲۳۲	۱۰/۶۴۳
۶۶/۲۲	۰/۷۸۱۰	۶۹/۱۹۸	۶۶/۶۲۶	۸/۸۶۸	۰/۱۶۵
۸۶/۴۸	۰/۸۳۰۲	۸۵/۴۸۲	۸۱/۰۹۹	۰/۹۹۵	۲۸/۹۴۸
۱۰۶/۷۳	۰/۸۶۹۸	۱۰۴/۳۴۰	۹۸/۰۸۱	۵/۷۱۰	۷۴/۷۹۸
۱۳۱/۸۷	۰/۹۱۰۴	۱۳۴/۵۱۳	۱۲۶/۳۵۷	۶/۹۸۸	۳۰/۳۹۲
۱۵۲	۰/۹۳۱۲	۱۵۸/۷۳۱	۱۵۰/۵۱۹	۴۵/۳۱۰	۲/۱۹۴
۱۷۲/۱	۰/۹۴۴۵	۱۸۰/۴۰۳	۱۷۳/۵۴۰	۶۸/۹۳۸	۲/۰۷۳
۱۹۲/۲۲	۰/۹۵۰۴	۱۹۲/۵۰۵	۱۸۷/۰۵۰	۰/۰۸۱	۲۶/۷۲۶
۲۱۲/۳۵	۰/۹۶۰۹	۲۱۹/۹۸۶	۲۱۹/۶۴۹	۵۸/۳۰۸	۵۳/۲۷۵

کارل ادموند بارنز در ۱۶ فوریه ۱۹۰۸، در لوئیتن، ME به دنیا آمد. پس از فارغ التحصیلی از دبیرستان لوئیتن، وارد کالج بیتس در شهر زادگاهش شد. وی در ۱۹۳۰ درجه لیسانس ماکنا کام لود را به دست آورد. سپس در دوره‌های بالاتر از لیسانس دانشگاه هاروارد ثبت نام کرد که بعد در ۱۹۳۵ از آنجا دکترای گرفت.

بارنز از ۱۹۳۵ تا ۱۹۵۳ با شرکتهای پلاوید، جنرال آیلین و فیلم و آرنولد، هافمن و کمپانی، با عنوانهای شیمیدان پژوهشگر و رئیس گروه پژوهشی پلیمر همکاری داشت، و در ۱۹۵۳ به عنوان دستیار معاون پژوهشی به ۳M پوست و سپس به معاونت پژوهشی شرکت ارتقا یافت و در ۱۹۶۱ مقام معاونت پژوهشی شرکت FMC را پذیرفت.

وی در ۱۹۶۷ برای تولید تجاری نایلون -۴ شرکت آلراک را تشکیل داد. نایلون -۱، نایلون -۲ (پلی آمید سبک) و نایلون -۳ در آزمایشگاه تهیه شده‌اند ولی این پلی آمیدهای خام آبدوست تاکنون به طور تجاری تولید نشده‌اند. کارل ادموند بارنز، بنیادگذار مؤسسه شیمیدانان امریکا، نایلون -۴ را به وسیله پلیمر کردن ۲- پیرولیدون فعال شده با اسیل کاتالیزور شده قلیایی تولید کرد. وی همچنین موادی مانند پلی وینیل کاربازول، پایدارکننده‌های نور ماورای بنفش، پلی وینیل پیرولیدون، یک پوشش محافظ برای نقره آلات و یک دفع کننده آب برای منسوجات (چسب پوششی) را تولید کرده است. وی سپس از کربن دیوکسید به عنوان فعال کننده در تولید نایلون -۴ پایدارتر استفاده کرد. دکتر بارنز در مؤسسه پژوهشی جنوب در بیرمنگام، AL با رسیدن مقادیر کمی از این رشته‌ها پارچه‌هایی با کیفیت مطلوب تولید کرد. دکتر بارنز، علی‌رغم ناموفق بودن در به دست آوردن سرمایه کافی، به همراه پسرش آرتور، بررسی در مورد نایلون -۴ را در آزمایشگاه خانه خود ادامه می‌دهد. کشف آنها در مورد شتاب دهنده پلیمر شدن، زمان پلیمر شدن را به چند ساعت کاهش می‌دهد و پلیمری شدن پیوسته را آسانتر می‌سازد. کارل و آرتور اکنون شرکت جدیدی با نام شرکت بارسون تشکیل داده‌اند و همچنان برای تولید تجاری نایلون -۴ در تلاش‌اند.

دکتر بارنز عضو مؤسسه شیمیدانان امریکایی، انجمن شیمی امریکا، فرهنگستان علوم و چند انجمن و مؤسسه پژوهشی دیگر است. وی عضو آکادمی ملی علوم / انجمن تحقیقاتی ملی نیز می‌باشد. دکتر بارنز در ۱۹۶۶ توسط مؤسسه شیمیدانان امریکا، شیمیدان پیشگام نامیده شد. وی امتیاز ۷۵ اختراع در اداره ثبت اختراعات امریکا را دارد. وی در ۱۹۳۸ ازدواج کرد و ۴ فرزند دارد.

Polymer News, 1988

Vol.13, No.12

سرعت انجام آزمایشها در روش DSC بالا بوده ولی دقت آزمایشها در مقایسه با FTIR کمتر است. در روش FTIR میزان گروههای NCO مربوط به ایزوسیانات باقیمانده در واکنش به طور مستقیم با توجه به شدت پیک جذب پیرو زیر قرمز در ناحیه 2274cm^{-1} اندازه گیری می‌شود.

با توجه به اینکه در انجام این امر شخص آزمایش کننده دخالتی ندارد انتظار می‌رود که خطاهای متداول در روشهای آزمایشی دیگر در مورد FTIR حداقل باشد.

روش طیف بینی زیر قرمز روش با ارزشی در مطالعه پلیمرهای پلی یورتان بوده و در روش پیشرفته FTIR سرعت واکنشهای شیمیایی و تغییرات مورفولوژی به کمک کامپیوتری که به IR متصل است قابل تعقیب می‌باشد.

بررسیهای سینتیکی واکنشهای پلی یورتان که به وسیله FTIR و در سه دمای ۶۰، ۸۰ و ۹۰°C انجام گرفته است نشان می‌دهند که مدل آرنیوس به دلیل تغییر توان غلظت آن با دما، مدل دقیقی نیست و در مقایسه با آن، مدل هذلولی که از مکانیسم واکنش به دست می‌آید، به واسطه نبود پارامتر توان غلظت در آن و پیش بینی دقیقتر پیشرفت واکنش در برابر زمان، مدل جامعتری برای بررسی سینتیکی واکنشهای پلی یورتان می‌باشد.

REFERENCES

- [1] Chong - Shyan Chern, J. of Appl. Polym. Sci. Vol.40, 2189-2205 (1990).
- [2] Edmund C. Steinle et al, J. of Applied Polym. Sci. Vol.25, 2317-2329 (1980).
- [3] Lipatova, T.E., in Advances in Urethane Science & Technology, Vol.4, K.C. Frisch & S.C. Reigan, Eds. Technomic, Westport, Ct, (1976).
- [4] Kamal, M.R. Polym. Eng. Sci. 14, 231 (1974).
- [5] Mussatti, F.G., Ph.D Thesis, University of Minnesota (1975).
- [6] Barikani, M. et al, J. of Polym. Sci. & Tech. Persian ed. Vol.4, No.3 (1991).