

# بررسی سینتیکی خود اکسایش پلی یورتان

## Kinetic Study of the Auto-oxidation of Polyurethane

محمد علی سمسارزاده<sup>۱</sup>، حامد صالحی<sup>۲</sup>

۱- تقاطع بزرگراههای چمران و جلال آل احمد، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه پلیمر؛ ۲- مرکز تحقیقات مهندسی جهاد سازندگی تهران، صندوق پستی ۱۳۴۴۵-۷۵۴

دریافت: ۷۸/۶/۱۵، پذیرش: ۷۸/۵/۳۰

### چکیده

سینتیک اکسایش پلی یورتان با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوایی بررسی شده و زمان القا و سرعت اکسایش در حالت ایستا در دماهای ۷۵، ۸۵ و ۹۳ C معین شده است. رابطه دما و متغیرهای زمان القا و سرعت اکسایش با استفاده از معادله آرنیوس مطالعه شده و انرژی فعالسازی بطور متوسط برابر ۱۱۸/۵ kJ/mol دست آمده است. برای بیان رفتار کلی اکسایش پلی یورتان یک معادله خمیده خطی معرفی شده است. با استفاده از طیف سنجیهای رزونانس مغناطیسی هسته و زیرقرمز تبدیل فوری تشکیل ترکیبات استات (CH<sub>3</sub>COO-)، فرمات (HCOO-) و الکل در محصولات اکسایش پلی یورتان تایید شده است. با افزایش جرم مولکولی پلی یورتان و افزایش نسبت NCO/OH سرعت تخریب اکسایشی کاهش می یابد. اثر کاتالیزور فریک استیل استونات بر سینتیک اکسایش پلی یورتان ارزیابی شده است. نتایج نشان می دهد که کاتالیزور موجب افزایش  $t_s$  و کاهش  $t_a$  می شود و انرژی فعالسازی را به میزان ۲۴ kJ/mol کاهش می دهد.

واژه های کلیدی: پلی یورتان، اکسایش، سینتیک، کروماتوگرافی ژل تراوایی، فریک استیل استونات

*Key Words: polyurethane, oxidation, kinetics, gel permeation chromatography, ferric acetylacetonate*

### مقدمه

شده است [۷]. در گستره دمایی ۱۷۵-۱۵۵ °C اثر برخی پایدار کننده ها بر اکسایش پلی یورتان بر پایه پلی (اکسی تترامیلن) گلیکول بحث شده است [۸]. برخی محصولات تخریب در دمای بالاتر از ۲۰۰ °C شامل CO و HCN گزارش شده است [۹]. مکانیسم تخریب اکسایشی PU را مانند مکانیسم تخریب رادیکالی عمومی پلیمرها شامل تشکیل هیدروپروکسیدها و در پی آن تخریب آنها به ترکیبات کربونیل دار بیان کرده اند [۸، ۱۰]. مکانیسم عمومی اکسایش پلیمرها به شرح زیر گزارش شده است [۱۲، ۱۳]:



پلی یورتانها (PUs) به عنوان متنوعترین پلیمرها در زمینه های بسیار زیادی کاربرد دارند [۱، ۲]. پایداری پلی یورتانها در برابر عوامل مختلف محیطی از اهمیت بسزایی برخوردار است و در دهه اخیر تحقیقات زیادی را بخود اختصاص داده است [۳-۶]. یکی از موارد مهم پایداری پلی یورتانها مقاومت آنها در برابر اکسایش است. در این زمینه پژوهشهای چشمگیری [۷-۱۱] انجام شده است. این پژوهشها عموماً در دماهای بالا (C > ۱۳۰) انجام گرفته و با روشهای TGA یا جذب اکسیژن پیگیری شده اند. اکسایش پلی استریورتان با پلی اتریورتان در دمای C ۱۳۰ با استفاده از تغییرات خواص مکانیکی بطور کیفی مقایسه

طیفهای  $^1\text{H NMR}$  به کمک طیف سنج JEOL-EX-90A در حلال  $\text{CDCl}_3$  ثبت شد.

### روشها

تهیه نمونه  
نمونه‌های پلی‌یورتان با استفاده از راکتور شیشه‌ای مجهز به همزن و درجو نیتروژن تهیه شد. ابتدا PPG به راکتور منتقل و در حمام  $40^\circ\text{C}$  قرار گرفت (در مواردی که نیاز به کاتالیزور FeAA بود، ابتدا کاتالیزور به مدت 20 دقیقه با PPG بهم زده شد) سپس، TDI به کمک یک قیف چکاننده بتدریج به راکتور اضافه و به وسیله همزن با دور  $140\text{rpm}$  بمدت 10 دقیقه بهم زده شد. نمونه به مدت 20 دقیقه تحت خلاء گاززدایی شد و برای کامل شدن واکنش پلیمر شدن در دمای  $50^\circ\text{C}$  قرار گرفت. پایان واکنش با محو پیک NCO در  $2265\text{cm}^{-1}$  در طیف FTIR پیگیری شد.

### پیرسازی نمونه‌ها

برای پیرسازی نمونه‌های پلی‌یورتان ابتدا این نمونه‌ها در حلال تولوئن حل شد و در بشقابهای شیشه‌ای به مدت یک ساعت در دمای معمولی و سپس یک ساعت در خلاء بطور کامل خشک شد و پلیمرهایی با ضخامت  $80-50\ \mu\text{m}$  بدست آمد. اکسایش نمونه‌ها با استفاده از یک آون مجهز به سیستم گردش هوا در گستره دمایی  $93-75^\circ\text{C}$  انجام گرفت.

### نتایج و بحث

دو نمونه پلی‌یورتان با نسبت NCO/OH برابر 0/9 با کاتالیزور و بدون آن تهیه شد و با استفاده از حلالهای تتراهیدروفوران و هگزان به روش حلال-غیرحلال [14] به صورت جزء به جزء جداسازی گردید. اجزای جداسازی شده با GPC مورد بررسی قرار گرفت. مشخصات نمونه‌های مختلف در جدول 1 درج شده است.

جدول 1 - مشخصات نمونه‌های مختلف.

نمونه	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	مقدار کاتالیزور (mol/g PU)
PU <sub>1</sub>	10190	12430	1/22	0
PU <sub>2</sub>	14210	17050	1/20	0
PU <sub>3</sub>	18130	22660	1/25	0
PU <sub>4</sub>	20190	24230	1/21	$6 \times 10^{-6}$



با وجود تحقیقات گزارش شده، اطلاعات کم و جامعی در خصوص سینتیک اکسایش PU، محصولات اکسایش و مکانیسم تخریب بویژه در دماهای پایین موجود نیست. در این پژوهش، سینتیک اکسایش PU و همچنین شناسایی برخی محصولات در گستره دمایی  $93-75^\circ\text{C}$  به کمک FTIR،  $^1\text{H NMR}$  بررسی شده است که می‌تواند گام مهمی برای بررسی متغیرهای سینتیک اکسایش PU و همچنین شناسایی کامل محصولات و بررسی دقیقتر مکانیسم تخریب پلی‌یورتان در آینده باشد. درضمن، اثر کاتالیزور فریک استیل استونات، که در سنتز پلی‌یورتان بکار می‌رود، بر تخریب اکسایشی آن هم بررسی شده که تاکنون این کار گزارش نشده است.

### تجربی

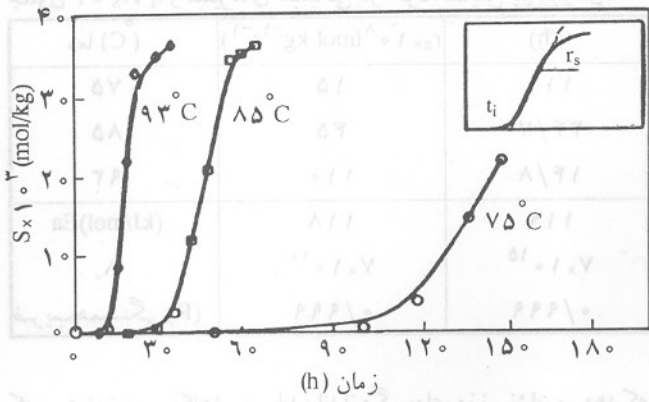
#### مواد

پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG) با جرم مولکولی 2025 از شرکت BDH، تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI)، فریک استیل استونات (FeAA) و تولوئن با درجه خلوص کروماتوگرافی از شرکت مرک خریداری شده است.

#### دستگاهها

برای بررسی جرم مولکولی از دستگاه GPC ساخت شیماتسو مدل LC 9A-CR4AX استفاده شد. از فاز متحرک تولوئن، آشکارساز ضریب شکست و استانداردهای پلی‌استیرن در آزمایشهای GPC استفاده گردید.

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه به وسیله دستگاه FTIR بروکر مدل IFS-88 و با استفاده از قرصهای KBr انجام شد. (1)

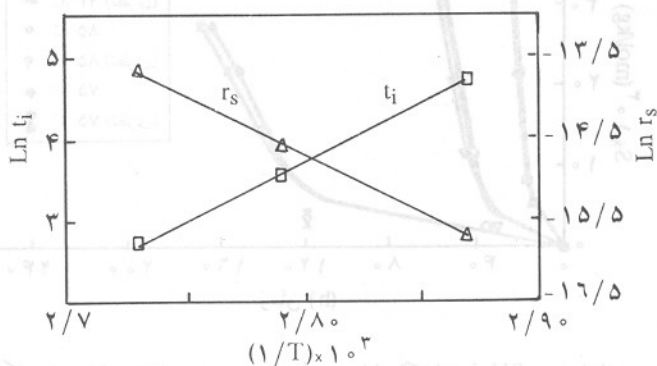


شکل ۳- منحنیهای سینتیکی مقدار پیوندهای شکسته شده (S) طی اکسایش PU در دماهای مختلف.

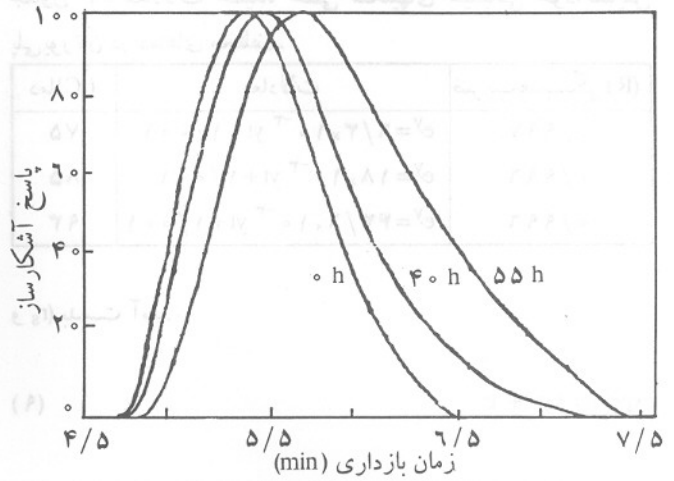
مقدار نشان دهنده تعداد مول پیوندهای شکسته شده در یک کیلوگرم پلیمر اولیه است. این اختلاف مطابق با معادله ۸ بدست می آید:

$$S = (1/M_{nt} - 1/M_{n0}) \times 1000 \text{ (mol/kg)} \quad (8)$$

در این معادله  $M_{nt}$  نشان دهنده جرم مولکولی متوسط عددی در زمان  $t$  و  $M_{n0}$  جرم مولکولی متوسط عددی اولیه است. منحنیهای سینتیکی مقدار پیوندهای شکسته شده (S) طی اکسایش PU در دماهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل کلی تغییرات این منحنیها بسیار شبیه رفتار سینتیک تخریب اکسایشی پلی اترها و پلی اولفینهاست [۱۷-۱۲] و شامل سه مرحله است. مرحله اول که سرعت تخریب بسیار ناچیز است، اما بتدریج افزایش می یابد و تشدید می گردد. این مرحله به زمان القا ( $t_i$ ) مربوط می شود. مرحله دوم که سرعت تخریب به بالاترین مقدار خود می رسد و ثابت می ماند. سرعت در این مرحله به سرعت حالت ایستا ( $r_s$ , stationary state rate) معروف است. در مرحله سوم



شکل ۴- منحنیهای آرنیوس مربوط به  $t_i$  و  $r_s$  برای اکسایش پلی یورتان.

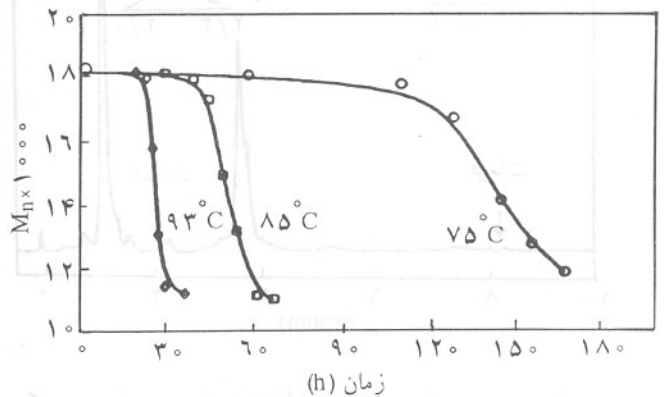


شکل ۱- رنگ نگارهای GPC در زمانهای مختلف پیرسازی اکسایشی PU.

### سینتیک خوداکسایش پلی یورتان

سینتیک خوداکسایش پلی یورتان (PU<sub>۳</sub>) با استفاده از GPC مطالعه شد و مراحل مختلف اکسایش برای محاسبه سرعت واکنش و انرژی فعالسازی در نظر گرفته شد.

نمونه PU در دماهای ۷۵، ۸۵ و ۹۳°C در شرایط پیرسازی اکسایشی قرار گرفت و در فواصل زمانی مختلف از آنها نمونه برداری گردید و تغییرات جرم مولکولی با GPC بررسی شد. در شکل ۱ نمونه ای از رنگ نگارهای GPC در زمانهای مختلف پیرسازی در دمای ۸۵°C نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود جابجایی رنگ نگارها با گذشت زمان بخوبی مبین کاهش جرم مولکولی و تفکیک زنجیرهای PU است. تغییرات جرم مولکولی ( $M_n$ ) طی اکسایش پلی یورتان در دماهای مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. میزان تخریب براساس مقدار گسستگی زنجیر پیگیری شد که این



شکل ۲- تغییرات جرم مولکولی پلی یورتان طی اکسایش در دماهای مختلف.

جدول ۲-  $r_s$ ،  $t_a$  و متغیرهای سینتیکی در خوداکسایش پلی یورتان.

دما (C)	$r_s \times 10^4 \text{ (mol kg}^{-1} \text{s}^{-1})$	$t_i \text{ (h)}$
۷۵	۱۵	۱۱۱
۸۵	۴۵	۳۴/۷
۹۳	۱۱۰	۱۴/۸
(kJ/mol)Ea	۱۱۸	۱۱۹
A <sub>۰</sub>	$7 \times 10^{15}$	$7 \times 10^{15}$
ضریب همبستگی (R)	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹

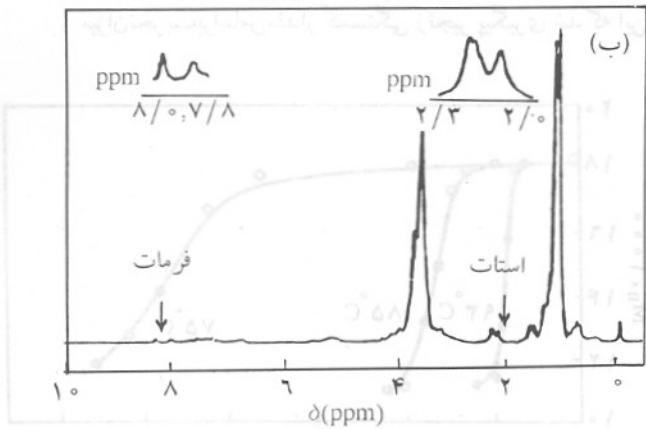
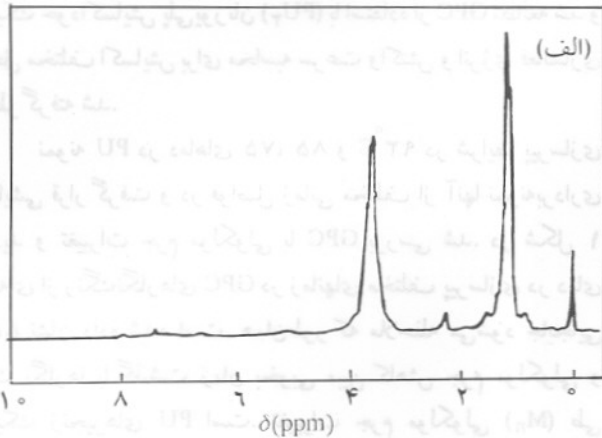
$r_s$  و بدست آمد:

جدول ۳- معادلات خمیده خطی منحنیهای سینتیکی خوداکسایش پلی یورتان در دماهای مختلف.

دما (C)	معادلات	ضریب همبستگی (R)
۷۵	$e^y = 6/3 \times 10^{-3} yt + 1/001$	۰/۹۹۷
۸۵	$e^y = 18 \times 10^{-3} yt + 1/001$	۰/۹۹۶
۹۳	$e^y = 43/6 \times 10^{-3} yt + 1/001$	۰/۹۹۶

$\exp(y) = kyt + c$  (۹)

در این معادله  $y$  همان  $S$  محاسبه شده از GPC و  $t$  هم زمان پیرسازی است.  $k$  و  $c$  ثابتهای معادله اند که از راه رگرسیون حداقل مربعات محاسبه می شوند. اطلاعات بدست آمده از مراحل اول و دوم واکنش اکسایش به طریق تجربی، تطابق بسیار خوبی با مقادیر محاسبه شده بطور



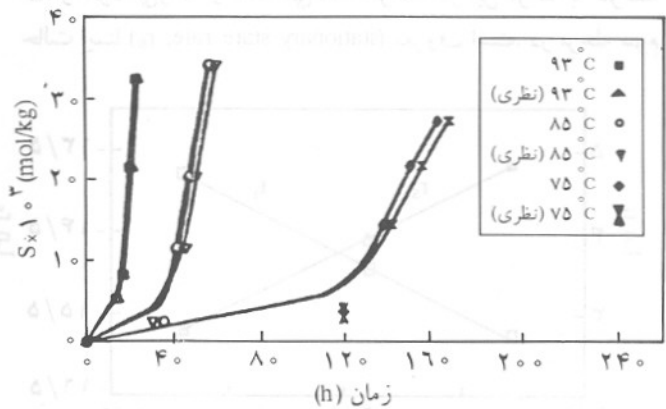
شکل ۶- طیفهای  $^1\text{H NMR}$  پلی یورتان: (الف) پیش از اکسایش و (ب) پس از آن در دمای  $93^\circ\text{C}$  به مدت ۲۷ ساعت.

که سرعت تخریب کاهش می یابد، اندازه گیریهای وزنی نشان می دهد که کاهش جرم عمدتاً در این مرحله رخ می دهد.

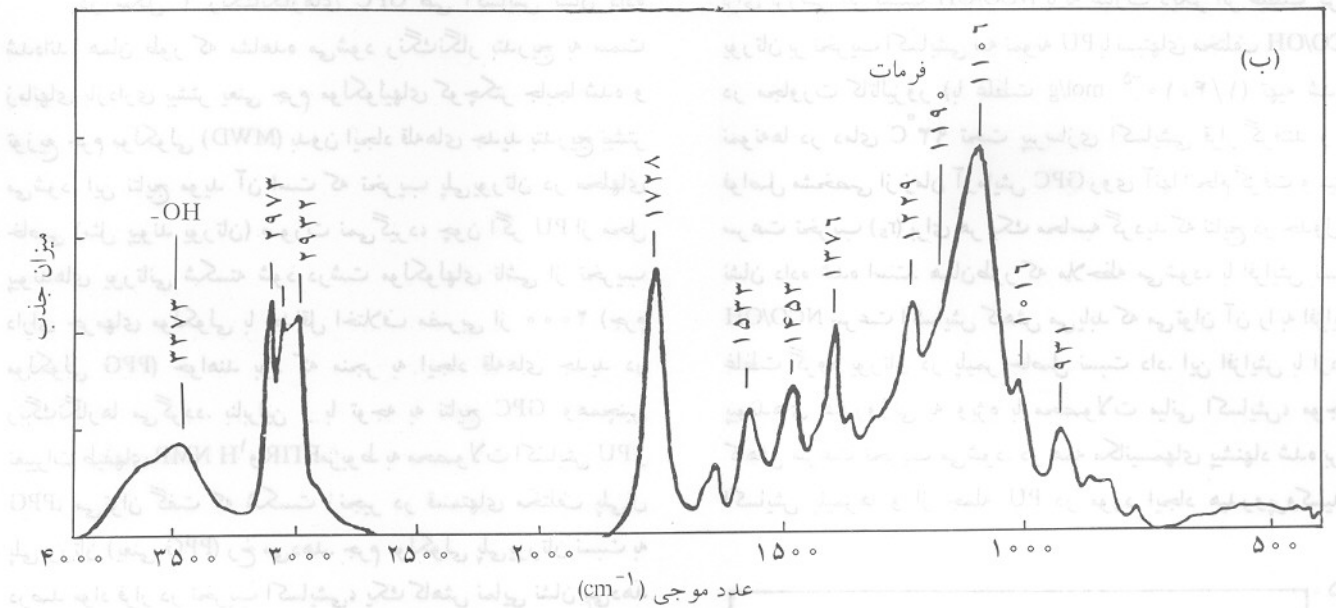
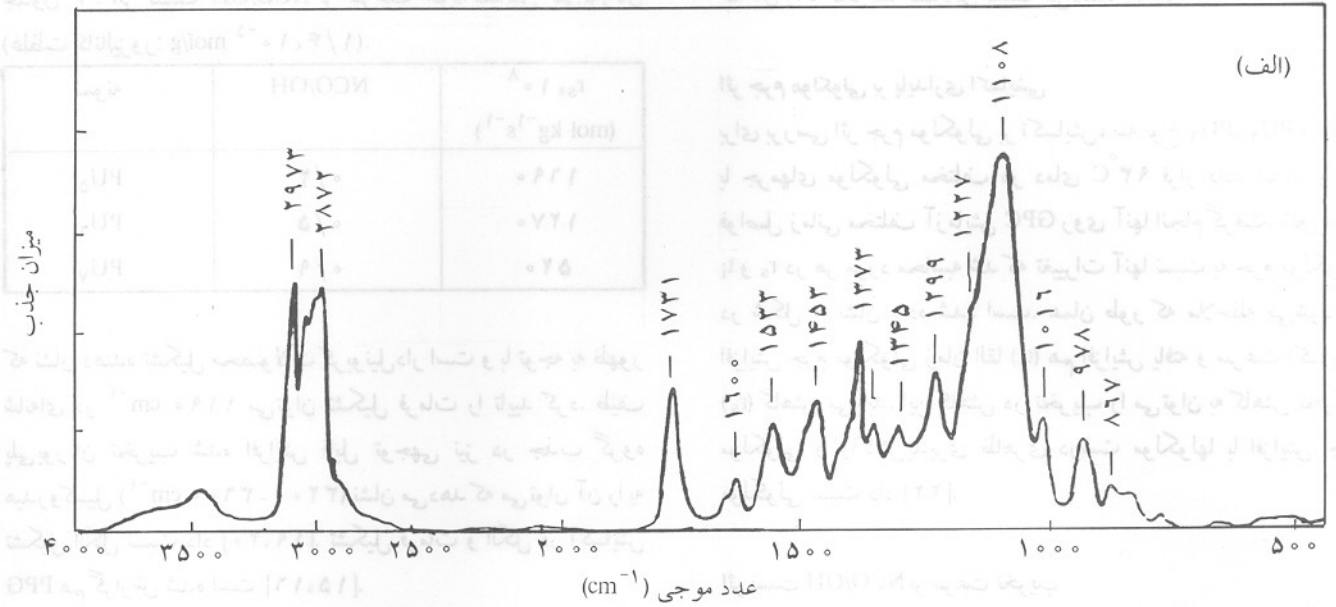
$t_a$  یعنی مدت زمانی که طول می کشد تا تخریب PU به وضوح شروع شود و  $r_s$  یعنی بیشترین سرعت تخریب، دو معیار مهم در بررسی پایداری و پیرسازی پلی یورتان است. بر این اساس بحث روی مراحل اول و دوم اکسایش متمرکز می شود. مقادیر  $t_a$  و  $r_s$  به صورت نمودار مطابق شکل ۳ معین شده اند و نتایج حاصل در جدول ۲ درج شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش دما  $t_a$  کاهش یافته و  $r_s$  افزایش می یابد.

رابطه دما و متغیرهای  $t_a$  و  $r_s$  با استفاده از معادله آرنیوس بررسی شده و منحنیهای آرنیوس برای هر دو متغیر در شکل ۴ نشان داده شده است. در هر دو مورد، رابطه خطی مطلوبی مشاهده می گردد که حاکی از صدق معادله آرنیوس در این نوع تخریب است و بر اساس آن انرژیهای فعالسازی محاسبه شد که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. انرژی فعالسازی برای PU بطور متوسط  $118/5 \text{ kJ/mol}$  بدست آمد.

معادله خمیده خطی (curvilinear) به طریق آماری برای بیان رفتار کلی منحنیهای اکسایشی پلی یورتان شامل مراحل اول و دوم ( $t_a$



شکل ۵- مقایسه نتایج تجربی و نظری رفتار اکسایشی PU در دماهای مختلف.



شکل ۷- طیفهای FTIR پلی یورتان: (الف) پیش از اکسایش و (ب) پس از آن در دمای ۹۳°C به مدت ۲۷ ساعت.

بعد از اکسایش در دمای ۹۳°C و به مدت ۲۷ ساعت در شکل ۶ نشان داده شده است. ظهور پیکهای جدید پس از اکسایش PU در ppm ۸/۰۹، ۲/۰۷ δ را می توان مربوط به تشکیل محصولات کربونیل دار دانست. این پیکها به ترتیب به تشکیل گروههای استات (CH<sub>3</sub>COO-) و فرمات (HCOO-) نسبت داده می شود که شباهت قابل توجهی به محصولات حاصل از اکسایش PPG دارد [۱۵، ۱۶، ۱۸].

طیفهای FTIR پلی یورتان پیش و پس از اکسایش در دمای ۹۳°C به مدت ۲۷ ساعت در شکل ۷ نشان داده شده است. افزایش قابل توجهی در جذب گروه کربونیل (۱۷۲۸ cm<sup>-1</sup>) مشاهده می شود

نظری (معادله ۹) دارد (شکل ۵). جزئیات معادلات خمیده خطی رفتار سینتیکی در دماهای مختلف در جدول ۳ درج شده است.

بررسی محصولات اکسایش پلی یورتان

نمونه های پلی یورتان طی اکسایش با دقت ۱۰<sup>-۴</sup>g توزین شدند و هیچ گونه تغییری در وزن آنها در مراحل اول و دوم واکنش اکسایش مشاهده نشد.

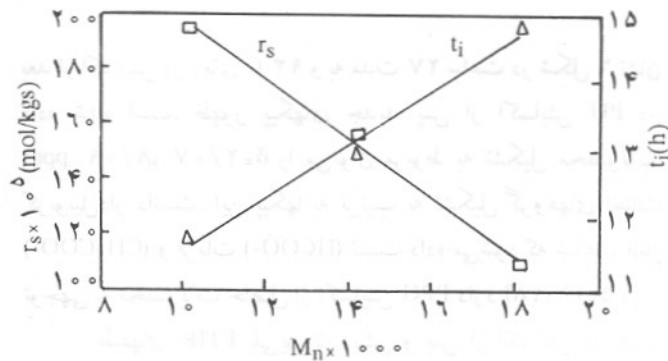
محصولات تخریب پلی یورتان با طیف سنجی <sup>1</sup>H NMR و FTIR مورد مطالعه قرار گرفت. طیفهای <sup>1</sup>H NMR پلی یورتان قبل و

جدول ۴- اثر نسبت NCO/OH بر سرعت خوداکسایش پلی یورتان (غلظت کاتالیزور:  $1/4 \times 10^{-5}$  mol/g).

نمونه	NCO/OH	$r_s \times 10^4$ (mol kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
PU <sub>5</sub>	۰/۳	۱۶۹۰
PU <sub>۶</sub>	۰/۵	۱۲۷۰
PU <sub>۷</sub>	۰/۹	۵۲۰

که نشان دهنده تشکیل محصولات کربونیل دار است و با توجه به ظهور شانه‌ای در  $1190 \text{ cm}^{-1}$  می‌توان تشکیل فرمات را تایید کرد. طیف پلی یورتان تخریب شده افزایش قابل توجهی نیز در جذب گروه هیدروکسیل ( $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) نشان می‌دهد که می‌توان آن را به تشکیل الکل نسبت داد [۱۹،۲۰]. تشکیل فرمات و الکل در اکسایش PPG هم گزارش شده است [۱۵،۱۶].

در شکل ۱ رنگ‌نگارهای GPC طی اکسایش نشان داده شده‌اند. همان طور که مشاهده می‌شود رنگ‌نگار بتدریج به سمت زمانهای بازداري بیشتر یعنی جرم مولکولهای کوچکتر جابجا شده و توزیع جرم مولکولی (MWD) بدون ایجاد قله‌های جدید بتدریج بیشتر می‌شود. این نتایج موید آن است که تخریب پلی یورتان در محلهای خاصی (مثل پیوند یورتان) صورت نمی‌گیرد، چون اگر PU از محل پیوندهای یورتانی شکسته شود درشت مولکولهای ناشی از تخریب دارای جرمهای مولکولی با حداقل اختلاف مضرری از ۲۰۰۰ (جرم مولکولی PPG) خواهند بود که منجر به ایجاد قله‌های جدید در رنگ‌نگارها می‌گردد. بنابراین و با توجه به نتایج GPC و همچنین تغییرات طیفهای <sup>1</sup>H NMR و FTIR مربوط به محصولات اکسایش PU و PPG، می‌توان گفت که شکست زنجیر در قسمتهای مختلف پلی‌ال پلی یورتان (یعنی PPG) رخ می‌دهد. جرم مولکولی پلی یورتان نسبت به درصد مواد فرار در تخریب اکسایشی، یک کاهش نمایی نشان می‌دهد



شکل ۸- اثر جرم مولکولی بر  $t_i$  و  $r_s$  در خوداکسایش پلی یورتان.

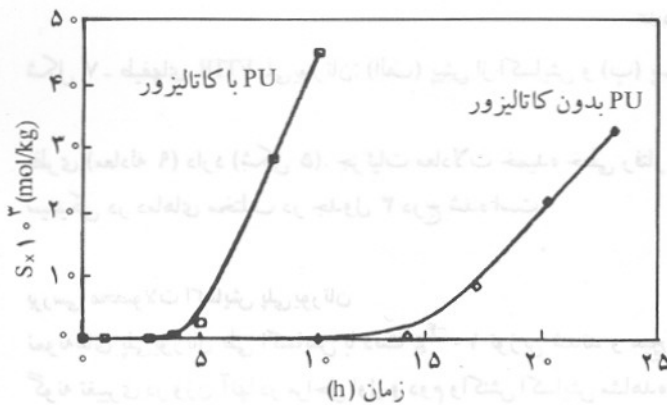
که آن را به تخریب تصادفی نسبت می‌دهند [۲۱،۲۲].

### اثر جرم مولکولی بر پایداری اکسایشی

برای بررسی اثر جرم مولکولی بر اکسایش، سه نوع PU<sub>۱</sub>، PU<sub>۲</sub> و PU<sub>۳</sub> با جرمهای مولکولی مختلف در دمای  $93^\circ\text{C}$  قرار داده شدند و در فواصل زمانی مختلف آزمایش GPC روی آنها انجام گرفت. متغیرهای  $t_i$  و  $r_s$  در هر مورد محاسبه شد که تغییرات آنها نسبت به جرم مولکولی در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش جرم مولکولی زمان القا ( $t_i$ ) هم افزایش یافته و سرعت اکسایش ( $r_s$ ) کاهش می‌یابد. این کاهش در تخریب را می‌توان به کاهش تحرک مولکولی و واکنش‌پذیری ظاهری درشت مولکولها با افزایش جرم مولکولی نسبت داد [۲۲].

### اثر نسبت NCO/OH بر سرعت تخریب

برای بررسی اثر نسبت NCO/OH یا به عبارت دیگر اثر غلظت گروه یورتان بر تخریب اکسایشی سه نمونه PU با نسبتهای مختلف NCO/OH در مجاورت کاتالیزور (با غلظت  $1/4 \times 10^{-5}$  mol/g) تهیه شدند. نمونه‌ها در دمای  $93^\circ\text{C}$  تحت پیرسازی اکسایشی قرار گرفتند و در فواصل مشخصی از زمان آزمایش GPC روی آنها انجام گرفت و میزان سرعت تخریب ( $r_s$ ) برای هر یک محاسبه گردید که نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش نسبت NCO/OH سرعت اکسایش کاهش می‌یابد که می‌توان آن را به افزایش غلظت گروه یورتان در پلیمر حاصل نسبت داد. این افزایش با ازدیاد پیوندهای هیدروژنی به ویژه با محصولات میانی اکسایش، موجب کاهش سرعت تخریب می‌شود. در همه مکانیسمهای پیشنهاد شده برای اکسایش پلیمرها و از جمله PU در مورد ایجاد هیدروپروکسیدها



شکل ۹- اثر کاتالیزور FeAA بر تخریب اکسایشی پلی یورتان در دمای  $93^\circ\text{C}$ .

جدول ۵- اثر نسبت NCO/OH بر سرعت خوداکسایش پلی یورتان (غلظت کاتالیزور:  $10^{-5} \text{ mol/g}$ ).

$t_i$ (h)	$r_s \times 10^4 (\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1})$	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )
۲۴/۳	۱۵	۷۵
۹/۳	۱۱۸	۸۵
۴/۷	۲۳۷	۹۳
۹۷	۹۱	(kJ/mol)Ea
$1/7 \times 10^{13}$	$2/4 \times 10^7$	A <sub>0</sub>
۰/۹۹۷	۰/۹۹۹	R (ضریب همبستگی)

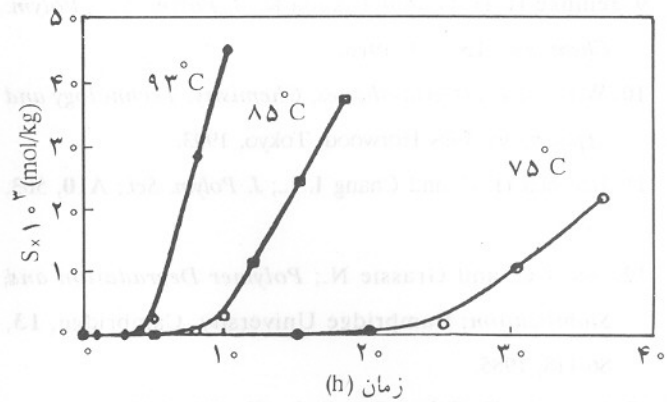
FTIR مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که طیفهای مربوط دقیقاً مشابه نمونه پلی یورتان بدون کاتالیزور است.

برای تعیین متغیرهای سینتیکی، نمونه PU<sub>۴</sub> در دماهای ۷۵، ۸۵ و ۹۳ $^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد و در فواصل زمانی مشخص آزمایش GPC روی آنها انجام شد و تغییرات S نسبت به زمان در شکل ۱۰ رسم گردید. مشاهده می شود که با افزایش دما  $r_s$  افزایش یافته و  $t_i$  کاهش می یابد. مقادیر  $r_s$  و  $t_i$  در دماهای مختلف محاسبه و منحنی آرنیوس برای آنها رسم شد (شکل ۱۱). در هر دو مورد رابطه خطی مطلوبی مشاهده می شود که با استفاده از آنها متغیرهای سینتیکی محاسبه گردید. مقادیر  $r_s$  و  $t_i$  و متغیرهای سینتیکی بدست آمده در جدول ۵ درج شده است. انرژی فعالسازی برای سیستم کاتالیز شده بطور متوسط ۹۴ kJ/mol بدست آمد که در مقایسه با سیستم بدون کاتالیزور (۱۱۸ kJ/mol) حدود ۲۴ kJ/mol کاهش نشان می دهد.

### نتیجه گیری

سینتیک اکسایش پلی یورتان با استفاده از روش GPC مطالعه شد و زمان القا ( $t_i$ ) و سرعت اکسایش ( $r_s$ ) در دماهای ۷۵، ۸۵ و ۹۳ $^{\circ}\text{C}$  معین شد. رابطه دما و متغیرهای  $t_i$  و  $r_s$  با استفاده از معادله آرنیوس مورد بررسی قرار گرفت و انرژی فعالسازی بطور متوسط برابر ۱۱۸/۵ kJ/mol بدست آمد. یک معادله خمیده خطی برای بیان رفتار کلی اکسایش پلی یورتان معرفی گردید (معادله ۹). با استفاده از روشهای طیف سنجی  $^1\text{H NMR}$  و FTIR، تشکیل ترکیبات استات ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )، فرمات ( $\text{HCOO}^-$ ) و الکل در محصولات اکسایش PU تایید شد.

مشاهده شد که با افزایش جرم مولکولی پلی یورتان سرعت تخریب اکسایشی کاهش می یابد و با افزایش نسبت NCO/OH یا افزایش غلظت گروه یورتان سرعت اکسایش کاهش می یابد. کاتالیزور فریک استیل استونات که در سنتز PU بکار می رود بشدت بر

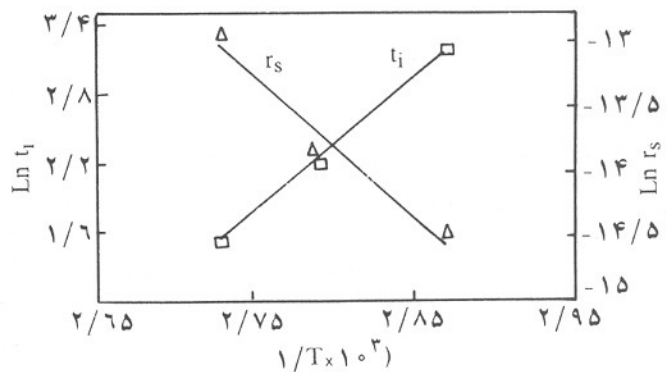


شکل ۱۰- منحنیهای سینتیکی مقدار پیوندهای شکسته شده (S) طی اکسایش نمونه پلی یورتان دارای کاتالیزور.

واکنش (۳) و تجزیه آنها در مراحل بعدی (واکنش ۴) اتفاق نظر وجود دارد [۸، ۱۰، ۱۳، ۱۹، ۲۲]. بر این اساس پیوند هیدروژنی گروه یورتان با هیدروپروکسیدها می تواند اثر بازدارندگی بر تجزیه آنها داشته باشد [۸] و موجب کندی تولید رادیکال (واکنشهای ۵ و ۶) می شود که در نتیجه آن سرعت اکسایش کاهش می یابد.

### اثر کاتالیزور FeAA بر تخریب اکسایشی

برای بررسی اثر کاتالیزور فریک استیل استونات بر تخریب، نمونه PU<sub>۴</sub> (دارای کاتالیزور) در دمای ۹۳ $^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد و در فواصل زمانی معین آزمایش GPC روی آنها انجام گرفت. تغییرات S نسبت به زمان، در یک مقیاس همراه با نمونه بدون کاتالیزور (PU<sub>۳</sub>) در شکل ۹ رسم شده است. همان طور که مشاهده می شود، کاتالیزور FeAA بطور قابل توجهی بر سینتیک تخریب اثر می گذارد و موجب افزایش  $r_s$  و کاهش  $t_i$  می شود. نمونه PU<sub>۴</sub> پس از اکسایش با روشهای  $^1\text{H NMR}$  و



شکل ۱۱- منحنیهای آرنیوس برای  $t_i$  و  $r_s$  در اکسایش نمونه پلی یورتان دارای کاتالیزور.

9. Jellinke H. H. G. and Takada K.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **13**, 253, 1976.
10. Wirpsza Z.; *Polyurethanes, Chemistry, Technology and Applications*; Ellis Horwood, Tokyo, 1993.
11. Beachell H. C. and Chang I. L.; *J. Polym. Sci.*; **A10**, 503, 1972.
12. Scott C. and Grassie N.; *Polymer Degradation and Stabilization*; Cambridge University, Cambridge, **13**, 86-118, 1985.
13. Gugumus F.; *Polym. Deg. Stab.*; **62**, 235, 1998.
14. Rabek J. F.; *Experimental Methods in Polymer Chemistry*; Wiley-Interscience, New York, 63, 1980.
15. Semsarzadeh M. A. and Salehi H.; *Eur. Polym. J.*; In Press, 1999.
16. Griffith P. G. F., Hughes J. G. and Park G. S.; *Eur. Polym. J.*; **29**, 243, 437, 1993.
17. Achimsky L., Audouin L. and Verdu J.; *Polym. Deg. Stab.*; **57**, 231, 1997.
18. Abraham R. J., Fischer J. and Loftus P.; *Introduction to NMR Spectroscopy*; New York, **16**, 234, 1990.
19. Costa L. et al.; *Polym. Deg. Stab.*; **53**, 301, 1996.
20. Bellamy L. J.; *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*; John Wiley and Sons, New York, 179, 189, 1962.
21. Allen N. S. and Edge M.; *Fundamentals of Polym. Deg. Stab.*; Elsevier, London, 5, 1992.
22. Kelen T.; *Polymer Degradation*; VNR, New York, 114, 1983.

تخریب اکسایشی آن تاثیر می‌گذارد و موجب افزایش  $r_s$  و کاهش  $t_a$  می‌گردد. مقادیر  $t_a$  و  $r_s$  در دماهای مختلف معین شد و با استفاده از معادله آرنیوس انرژی فعالسازی اکسایشی  $94 \text{ kJ/mol}$  محاسبه شد که  $24 \text{ kJ/mol}$  نسبت به سیستم بدون کاتالیزور کاهش نشان می‌دهد.

قدردانی  
بدین‌وسیله از حمایت مالی مرکز تحقیقات مهندسی جهاد سازندگی برای اجرای این طرح تحقیقاتی قدردانی می‌شود. همچنین، از مساعدتهای جناب آقای دکتر مهدی باریکانی و همکاران در پژوهشگاه پلیمر در انجام طرح سپاسگزاری می‌شود.

#### مراجع

1. Oertel G.; *Polyurethane Handbook*; 2nd ed., Hanser Verlag, Munchen, 1994.
2. Hepburn C.; *Polyurethane Elastomers*; Elsevier Applied Science; London, 19-26, 1992.
3. Bajsic E. G., Rek V., Sendijarevic A. and Frisch K. C.; *Polym. Deg. Stab.*; **52**, 223, 1996.
4. Flandrin F. R., Widmaier J. M. and Flat J. J.; *Polym. Deg. Stab.*; **57**, 59, 1997.
5. Petrovic Z. S., Zavarogo Z., Flynn J. H. and McKnight W. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **51**, 1087, 1994.
6. Rek V., Govorcin E., Sendijarevic E. and Frisch K. C.; *J. Elast. Plast.*; **26**, 143, 1994.
7. Fabris H. J.; *Advances in Urethane Science and Technology*; **6**, Technomic, Westport, 173-196, 1978.
8. Mathur G. and Kresta J. E., *Ibid*, 103-172.