

# مدلسازی آماری پلیمر شدن تولوئن دی ایزوسیانات و پلی پروپیلن گلیکول با استفاده از کاتالیزور فریک استیل استونات

Statistical Modeling for Toluene Diisocyanate and Polypropylene Glycol Polymerization with Ferric Acetylacetonate as Catalyst

محمدعلی سمسارزاده<sup>۱\*</sup>، حامد صالحی<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه پلیمر ۲- تهران، پژوهشکده مهندسی جهاد سازندگی، صندوق پستی ۱۳۴۴۵/۷۵۴

دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۱/۹/۲۹

## چکیده

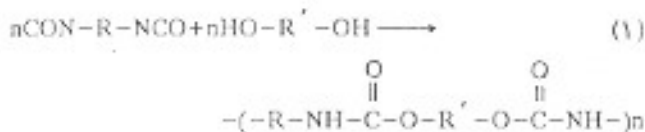
سازمان پلی یورتان در شرایط مختلف با استفاده از پلی پروپیلن گلیکول و تولوئن دی ایزوسیانات و در محاورت کاتالیزور فریک استیل استونات انجام گرفت و این پلیمر شدن با استفاده از معادلات سینتیکی حاصل از روش آماری مدلسازی شد. تغییرات درجه پلیمر شدن عددی و وزنی، وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی و شاخص پراکندگی با زمان یا درصد تبدیل، با نتایج آزمایشگاهی که از طریق دستگاه GPC بدست آمده است مقایسه شد. همچنین، اثر غلظت کاتالیزور و ترتیب افزودن مواد اولیه و کاتالیزور بر مفاد  $\bar{M}_n$  و  $\bar{M}_w$ ، PDI و نسبت  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی: مدلسازی آماری، پلی یورتان، دی ایزوسیانات، پلی پروپیلن گلیکول، وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی

Key Words: statistical modeling, polyurethane, diisocyanate, polypropylene glycol, weight and number average molecular weight

## مقدمه

طریق معادلات حاصل از روش آماری بررسی می‌شود. پلی یورتانها از واکنش غیر تعادلی و برگشت‌ناپذیر الکلها با ایزوسیاناتها بدست می‌آیند، که نمونه‌ای از واکنشهای رشد مرحله‌ای آنهاست. مثلا، از واکنش یک دی‌ال با یک دی ایزوسیانات خواهیم داشت:



این واکنش گرماده است و برای کاهش گرمادهی آن می‌توان از الکل چند عاملی یا پلی‌الی با وزن مولکولی نسبتا زیاد مثل پلی پروپیلن گلیکول

درجه پلیمر شدن، وزن مولکولی و توزیع آن از مهمترین پارامترها بشمار می‌رود که در فرایند پلیمر شدن مورد توجه قرار می‌گیرد. این پارامترها که به کمک روشهای مختلف فیزیکی قابل اندازه‌گیری است، امروزه به آسانی با استفاده از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) معین می‌شود. داده‌های حاصل از این روش تجربی برای مقایسه در مدلسازی سینتیک پلیمر شدن که با استفاده از روشهای مختلف ریاضی انجام شده است بکار برده می‌شود [۱، ۲].

در این مقاله، مدلسازی سینتیک واکنش برای بدست آوردن وزنه‌ای مولکولی متوسط عددی و وزنی ( $\bar{M}_w$ ،  $\bar{M}_n$ ) پلی یورتان، از

\*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: MA.samsar@el.modares.ac.ir

جدول ۱ - مشخصات مواد مصرفی در سنتز پلی یورتان [۷،۹]

ماده	مشخصات	مقدار
TDI	درصد خلوص	۹۹/۷۳
	اکتیوالان	۸۷/۳۵±۰/۰۵
PPG	وزن مولکولی (g/mol)	۱۷۴
	عدد هیدروکسیل	۵۴/۹
	عدد اسیدی	۰/۰۴۱
	مقدار پروکسید (ppm)	۱/۴
H(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH n=۳۳	میزان سیرشدگی (mg/g)	۰/۰۳۹۳
	عدد پدی	۱±۰/۰۱
	وزن مولکولی (g/mol)	۱۹۳۴

$$\text{PU} \left[ \text{NHCO} \left( \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_p \text{CNHAr} \right]_m$$

$$\begin{array}{c} \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$$

## تجربی

## مواد

مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ نشان داده شده است.

## روشها

روش سنتز پلی یورتان قبلاً گزارش شده است [۶،۷]. در این پژوهش الاستومر پلی یورتان با استفاده از TDI و PPG در مجاورت کاتالیزور فریک استیل استونات در شرایط مختلف تهیه شده است. برای تهیه نمونه‌ها از راکتور شیشه‌ای مجهز به همزن با سرعت rpm ۱۴۰ استفاده شده است. دمای پلیمرشدن با حمام آب ۴۰°C تنظیم گردیده و از پوشش نیتروژن برای حذف اثر رطوبت در راکتور استفاده شده است.

وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی پلی یورتان تهیه شده و شاخص پراکندگی آن با استفاده از دستگاه GPC ساخت شیمائسو ژاپن، مدل LC-9A-Ch4A که دارای مشخصات زیر است، معین شده است:

- نوع ستون: ۱۰<sup>۳</sup> و ۱۰<sup>۴</sup>Å
- دمای ستون: ۴۰°C
- فاز محرک (حلال): تولوئن
- شدت جریان: ۱ mL/min
- غلظت نمونه‌ها: ۴۰۰۰ ppm
- حجم تریقی: ۲۰ μL
- آشکارسازی: ضربه شکست
- درجه بندی: استانداردهای پلی استیرن

## نتایج و بحث

تعیین تغییرات پارامترهای فیزیکی با میزان تبدیل و زمان در پلیمرشدن یورتان ابتدا PPG با کاتالیزور مخلوط و سپس TDI به گونه‌ای اضافه می‌شود که نسبت مولی ۰/۸۵،  $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} = 2$  حاصل شود. غلظت کاتالیزور در مخلوط واکنش معادل  $5.1 \times 10^{-2}$  mmol به ازای هر گرم محصول PU است. با نمونه‌گیری از واکنش در زمانهای مختلف به کمک دستگاه GPC درجه پلیمرشدن متوسط عددی ( $\overline{DP}_n$ )، وزن مولکولی متوسط عددی ( $\overline{M}_n$ ) و وزنی ( $\overline{M}_w$ ) و نیز شاخص پراکندگی (PDI) معین شده است. همچنین، میزان پیشرفت واکنش (p) در هر لحظه از طریق اندازه‌گیری شدت بیک NCO از طیف FTIR حاصل معین شده است که قبلاً همراه با مطالعات سپتیکی پلیمرشدن گزارش شده است [۶،۹].

(PPG) استفاده کرد [۳]. اگرچه واکنش بدون کاتالیزور نیز انجام پذیر است، ولی از آمینهای نوع سوم ۴،۱ دی آزوبیس بکتو [۲،۲،۲] اکتان (DABCO) یا نمکهای فتری مانند دی بوتیل قلع دی لورات یا فریک استیل استونات می‌توان استفاده کرد و سرعت واکنش را تا هزار برابر افزایش داد [۴]. انواع ایزوسیاناتهای خطی یا آروماتیک دو یا چند عاملی را می‌توان در واکنش تشکیل پلی یورتان مورد استفاده قرار داد که معمولترین آنها تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) است. دو عامل ایزوسیاناتی در این ترکیب در موقعتهای ارتو با بار نسبت به یکدیگر روی حلقه آروماتیک قرار می‌گیرند. نسبت موقعتهای ۴ و ۲ به ۶ و ۲ دی ایزوسیانات معادل ۸۰ به ۲۰ است. فعالیت گروههای ایزوسیانات در موقعتهای ۲ و ۴ از ۸ تا ۱۰ برابر به یک در دمای ۱۰۰°C است [۵]. از طرف دیگر، ترتیب افزودن کاتالیزور در واکنش پلی یورتان موثر است [۶] در حالت اول، ابتدا کاتالیزور در PPG حل شده و سپس TDI اضافه می‌شود، در حالی که در حالت دوم ابتدا TDI و PPG مخلوط و سپس کاتالیزور به آن اضافه می‌گردد و در حالت سوم TDI و کاتالیزور در ابتدا با هم مخلوط می‌شوند و بعد PPG اضافه می‌گردد.

در این پژوهش، تغییرات حاصل در پارامترهای فیزیکی مهم مانند  $\overline{DP}_n$ ،  $\overline{DP}_w$ ،  $\overline{M}_n$ ،  $\overline{M}_w$  و PDI با زمان یا درصد تبدیل، که از طریق نظری مدلسازی و محاسبه می‌شود با نتایج آزمایشگاهی حاصل از دستگاه GPC در پلیمرشدن TDI با PPG مقایسه می‌شود. همچنین، اثر غلظت کاتالیزور روی پیشرفت واکنش و مقادیر پارامترهای فیزیکی معین می‌گردد، سپس ترتیب افزودن کاتالیزور و واکنش آن با مونومرهای اولیه بررسی و اثر آن روی وزنه‌های مولکولی متوسط عددی و وزنی ارائه می‌شود.

جدول ۲- اثر غلظت کاتالیزور بر پارامترهای فیزیکی.

نمونه	(غلظت کاتالیزور) mmol/gPU	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_n$
PU-۰	۰	۸۱۷۲	۱۷۷۰۸	۲۶۸۹۴	۲/۱۷	۳/۲۹
PU-۱	$۵ \times 10^{-۴}$	۱۷۶۸۷	۲۸۱۱۶	۴۱۶۳۹	۱/۵۹	۲/۳۵
PU-۲	$۵ \times 10^{-۳}$	۲۰۳۲۵	۳۴۰۷۱	۵۱۶۲۸	۱/۶۷	۲/۵۴
PU-۳	$۵ \times 10^{-۲}$	۲۱۸۳۴	۳۸۰۵۳	۵۹۸۸۱	۱/۷۴	۲/۷۴

## اثر غلظت کاتالیزور

با توجه به شرایط پلیمر شدن اثر غلظت کاتالیزور بر وزنهای مولکولی و نسبت آنها بررسی شده است. غلظت کاتالیزور بین صفر تا  $۵ \times 10^{-۲}$  mmol/gPU تغییر داده شده است. جدول ۲ نتایج حاصل از تغییرات غلظت کاتالیزور را نشان می‌دهد.

## اثر ترتیب افزودن مواد اولیه و کاتالیزور بر یکدیگر

برای بررسی اثر مسیر واکنش، دو آزمایش با ترتیب متفاوت افزایش مواد بر یکدیگر انجام گرفته است. در این حالتها غلظت کاتالیزور  $۶ \times 10^{-۳}$  mmol/g و نسبت مولی ۱/۰۲  $\frac{[NCO]}{[OH]}$  انتخاب شد.

الف- ابتدا PPG با مقدار لازم کاتالیزور به مدت ۱۰ دقیقه درون ظرف واکنش مخلوط شد. سپس، TDI لازم به کمک قیف به آرامی به مخلوط افزوده شد و همزدن به مدت ۱۰ دقیقه دیگر ادامه یافت. در مرحله بعد، مخلوط واکنش به مدت ۲۰ دقیقه تحت خلاء و دمای  $۵۰^{\circ}\text{C}$  گاززدایی گردید. سرانجام، محصول درون ظرف پلاستیکی ریخته شد و به مدت یک شب تحت خلاء و دمای  $۵۰^{\circ}\text{C}$  و سپس به مدت سه روز در همان دما پخت گردید (نمونه PU-۴).

ب- در حالت دوم، ابتدا PPG و TDI با نسبتهای مورد نظر مخلوط و سپس در همان شرایط کاتالیزور اضافه شد. ادامه واکنش مطابق حالت قبل بوده است (نمونه PU-۵).

جدول ۳ نتایج حاصل از GPC را برای دو محصول بدست آمده نشان می‌دهد.

## مدلسازی

پارامترهای فیزیکی درجه پلیمر شدن و وزنهای مولکولی متوسط عددی

جدول ۳- نتایج حاصل از GPC برای محصولات PU تهیه شده به روشهای مختلف.

نمونه	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_n$
PU-۴	۵۷۰۰۱	۹۲۶۴۷	۱/۶۲۵	۲/۴۵۱۵
PU-۵	۵۸۹۸۱	۱۰۴۶۰۷	۱/۷۷۳	۲/۹۶۲۳۱

وزنی و نیز شاخص پراکندگی با استفاده از نسبت مولی مونومرهای اولیه (۴) و میزان پیشرفت واکنش (p) از طریق مدلسازی آماری محاسبه می‌شود [۱،۲،۵،۱۰۰]. از آنجا که پلیمر شدن در مونومر یورتان (A-A) و پلی آل (B-B) با نسبت مولی ۱ یا  $r < ۱$  یا  $r > ۱$  است، این مدلسازی آماری به صورت زیر نوشته می‌شود:

نسبت مولی اولیه مونومرها یا r مساوی است با:

$$r = \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad [A]_0 < [B]_0 \quad (۲)$$

معادله معان این واکنش یا Q معادل است با:

$$Q_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n^1 |P_n| \quad (۳)$$

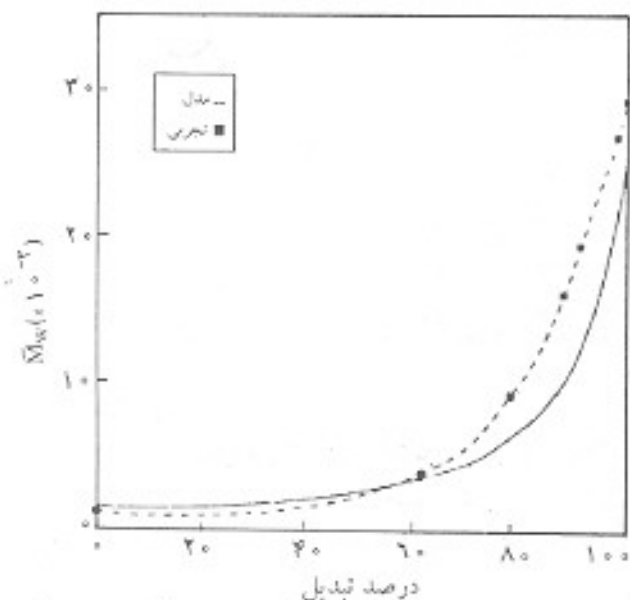
که  $P_n$  غلظت زنجیر پلیمری و n درجه پلیمر شدن است. معان صفر این واکنش مساوی است با:

$$Q_0 = \sum_{n=1}^{\infty} |P_n| \quad (۴)$$

جزء مولی گروههای از نوع A در زمان  $t=۰$  را می‌توان به این صورت نوشت:

$$\frac{[A]_t}{[A]_0 + [B]_0} = \frac{r}{1+r} \quad (۵)$$

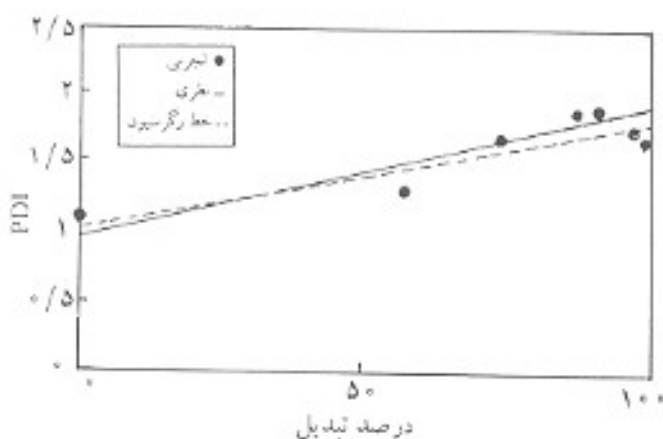
در حالی که نسبت مولی گروههای A در زمان t با در نظر گرفتن میزان پیشرفت واکنش (p) چنین نوشته می‌شود:



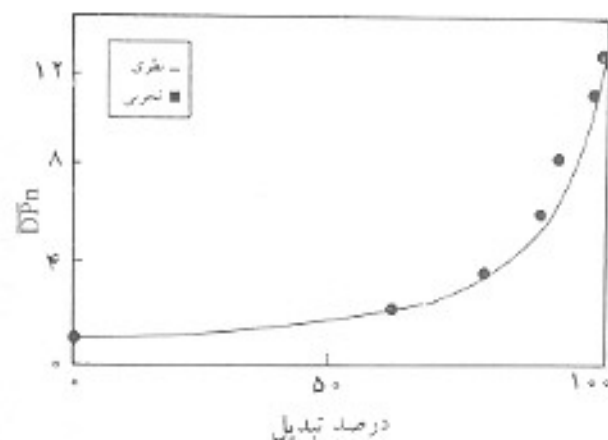
شکل ۲- تغییرات وزن مولکولی متوسط وزنی نسبت به درصد تبدیل.

با  $r = \frac{[NCO]}{[OH]} = 0.85$ ,  $M_A = 174 \text{ g/mol}$ ,  $M_B = 1934 \text{ g/mol}$   
 غلظت کاتلیزور برابر  $5 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$  برای بدست آوردن نتایج استفاده شود.

تغییرات درجه پلیمر شدن  $\overline{DP}$  برحسب درصد تبدیل در شکل ۱ آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که در درصدهای تبدیل زیاد درجه پلیمر شدن حدود ۱۳ است و نتایج حاصل از مدلسازی آماری (نظری) و تجربی (حاصل از GPC) از همخوانی مناسبی برخوردار است. از معادله ۱۱ استفاده شده است و تغییرات وزن مولکولی متوسط وزنی  $\overline{M}_w$  نسبت به درصد تبدیل محاسبه شده و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه گردیده است (شکل ۲). شاخص پراکندگی پلی‌پورتان نیز با استفاده از معادله ۱۲ محاسبه شده و این نتایج همراه با نتایج آزمایشگاهی در شکل ۳ نشان داده شده است. نمودار رگرسیون این نتایج به صورت



شکل ۳- مقایسه تغییرات PDI با درصد تبدیل.



شکل ۴- تغییرات درجه پلیمر شدن متوسط عددی با درصد تبدیل.

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \quad (6)$$

حال نسبت مولی گروه‌های A به صورت کلی زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{[A]}{[A] + [B]} = \frac{(1-p)r}{(1-p)r + (1-rp)} \quad (7)$$

از این معادلات درجه پلیمر شدن و اکشن ( $\overline{DP}_n$ ) به صورت زیر دست می‌آید:

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1+r-2pr} \quad (8)$$

و از روابط ممان استفاده می‌شود تا  $\overline{DP}_w$  به دست آید [۱۱]

$$\overline{DP}_w = \frac{(1+rp^2)(1+r) + 4rp}{(1-rp^2)(1+r)} \quad (9)$$

از این دو معادله استفاده شده و روابط مشابهی به منظور محاسبه  $\overline{M}_n$  و  $\overline{M}_w$  و PDI به صورت معادلات زیر نوشته می‌شود.

$$\overline{M}_n = \frac{1 + M_A/M_B}{1 + r - 2pr} = \frac{M_B + rM_A}{1 + r - 2pr} \quad (10)$$

$$\overline{M}_w = \frac{(rM_A^2 / M_B^2)(1+rp^2) + 4rpM_A M_B}{(rM_A + M_B)(1-rp^2)} \quad (11)$$

و معادله شاخص پراکندگی نیز طبق تعریف به صورت زیر بیان می‌شود:

$$PDI = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n} = \frac{[(1+r)(1+rp^2) + 4rp](1+r-2rp)}{(1+r)^2(1-rp^2)} \quad (12)$$

مقایسه نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی آماری

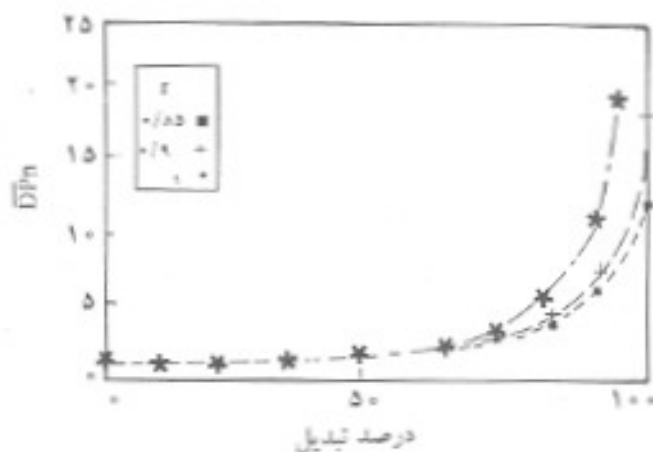
از معادلات آماری ۸ تا ۱۲ استفاده شده است تا از آنها با در نظر گرفتن:

مدلسازی آماری پلیمر شدن تولوئن دی‌ایزوسیانات و پلی‌پروپیلن ...

گلیکول با استفاده از کاتالیزور فریک استیل استونات مدلسازی آماری شده است و نتایج حاصل نشان می‌دهد که خواص فیزیکی مربوط به وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی و توزیع از مدل آماری پیروی می‌کند و با نتایج محاسباتی همخوانی مناسبی دارد.

## مراجع

1. McGreavy C.; *Polymer Reactor Engineering*; 1st ed., 87-122, Chapman & Hall, 1994.
2. Lowry G. G.; *Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science*; 258-316, Marcel Dekker, New York, 1970.
3. Driver W. E.; *Plastics Chemistry and Technology*; 1979.
4. Remp. P. and Merrill E. W.; *Polymer Synthesis*; CIP, 1996.
5. Dotson V. A., *Polymerisation Process Modeling*, VCH, 1996.
6. Wirpsa Z., *Polyurethanes, Chemistry, Technology and Applications*, Ellis Horwood PTR, Prentice Hall, 1993.
7. Semsarzadeh M. A. and Saichi H.; *European Polymer J.*; **36**, 1001, 2000.
8. سمسارزاده محمدعلی، اولین سمینار انجمن پلیمر، خبرنامه انجمن پلیمر ایران، بهار ۱۳۷۸.
9. سمسارزاده محمدعلی، صالحی حامد، بررسی سینتیکی خود اکسایش پلی‌پورتان، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال دوازدهم، شماره دوم، مجله چهل و چهارم، تابستان ۱۳۷۸.
10. H-Tobita and Y. Ohnani; *Polymer*; **4**, 810, 1992.



شکل ۴- اثر میزان  $z$  بر تغییرات  $DP_n$  با درصد تبدیل.

شکل ۴- اثر میزان  $z$  بر تغییرات  $DP_n$  با درصد تبدیل.  $PDI = 0.824p + 1.025$  است که ضریب رگرسیون آن  $R = 0.998$  محاسبه شده که در این شکل نشان داده شده است. شکل ۴ اثر پارامتر  $z$  با نسبت مولی مونومر را در پلیمر شدن نشان می‌دهد، هنگامی که  $z = 1$  است،  $DP_n = \frac{1}{1-p}$  و در درصد تبدیل زیاد، درجه پلیمر شدن بسیار زیاد می‌شود.

با توجه به معادلات ۸ تا ۱۲ مشاهده می‌شود که در این حالت پارامترهای فیزیکی فقط تابع  $z$  و  $p$  اند. با وجود این، نتایج جدول ۳ حاکی از آن است که ترتیب افزودن مواد اولیه و کاتالیزور بر پارامترهای فیزیکی بی‌تاثیر نیست. در تولید نمونه PU-۵ که کاتالیزور به مخلوط PPG و TDI اضافه می‌شود، نسبت مولی اولیه کاهش پیدا نمی‌کند و در نتیجه باعث بدست آمدن وزنهای مولکولی بیشتر و شاخص پراکندگی بزرگتر می‌شود.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پلیمر شدن تولوئن دی‌ایزوسیانات و پلی‌پروپیلن