

مطالعه و بررسی سینتیک پلیمر شدن پلی یورتان با روش DSC

Kinetics of Polyurethane Polymerization Using Differential Scanning Calorimetry

مهدی پارکانی، احمد باباقلیندی، علی احمدی

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

واژه‌های کلیدی:

پلی یورتان، سینتیک واکنش، روش DSC، مدل آرنیوس

چکیده

در این بررسی پارامترهای سینتیک واکنش دی فنیل متان دی ایزوسیانات با پلی کاپرولاکتون دی ال به شیوه دینامیک و با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ محاسبه شده و توان مناسب غلظت تعیین گردیده است. روش DSC به شیوه دینامیک بر اساس مدل سینتیکی $F = K(1-P)^n$ استوار است. این مدل گرچه در بررسی سینتیک واکنشها کاربرد گسترده‌ای یافته است ولی به دلیل تغییرات زیاد توان غلظت با دما برای واکنشهای پلی یورتان مدل دقیقی نیست و این امر موجب می‌شود که اطلاعات حاصل از واکنش پلی یورتان به شیوه دینامیک و با روش DSC چندان دقیق نباشد.

دیفرانسیلی، DSC، نوع استانتون رد کرافت (Stanton redcraft) از انگلستان انجام شده است. توسط این دستگاه می‌توان گرمای انتقال مواد را اندازه گیری کرد. در این دستگاه در حالی که نمونه و مرجع با سرعت ثابتی گرم می‌شوند وضعیت دمایی آنها هر لحظه به وسیله یک مدار تصحیح اختلاف دما کنترل می‌شود تا در صورت بروز هر گونه اختلاف دمایی نمونه و مرجع، با گرم کردن یکی از آنها اختلاف دمایی ایجاد شده به سرعت برطرف گردد. منحنی به دست آمده توسط این دستگاه در واقع تغییرات سرعت جریان گرما (heat flow rate) نسبت به دما نشان می‌دهد و سطح زیر منحنی DSC مقدار دقیق گرمای گرفته یا آزاد شده توسط نمونه را تعیین می‌کند.

مقدمه

در بین روشهایی که تاکنون برای بررسی سینتیک پلیمر شدن مورد استفاده قرار گرفته اند روش گرماسنجی پویشی دیفرانسیلی، DSC (Differential Scanning Calorimetry)، روشی کوتاه و سریع است که می‌تواند پارامترهای سینتیکی پلیمر شدن را به راحتی محاسبه کند. [1]

این روش بر پایه تحلیل طیف DSC به دست آمده از مخلوط واکنش استوار است [2]. آزمایشهای DSC را می‌توان به دو شیوه دینامیک و هندما انجام داد ولی کاربرد هر یک از این روشها محدودیتهایی دارد. روابط ریاضی که برای تحلیل طیفهای DSC به کار می‌روند متفاوت اند. امروزه بیشتر از رابطه

$$\ln \left[\frac{H_p}{dt} \times \frac{1}{H_T} \right] = \ln A + \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{-T} + n \ln \left(\frac{H_p}{H_T} \right)$$

و به کارگیری روشهای ریاضی همچون رگرسیون (regression) حداقل مجذور و ضریب رگرسیون استفاده می‌شود [3].

در این پژوهش پارامترهای سینتیکی واکنش دی فنیل متان دی ایزوسیانات با پلی کاپرولاکتون دی ال به وسیله DSC و به شیوه دینامیک و با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ محاسبه شده است. مواد اولیه مورد استفاده در جدول ۱ مشخص شده‌اند.

جدول ۱ - مواد مصرفی در واکنش پلی یورتان

ایزوسیانات	MDI ^۲	۲۵۰	۲	۱۱/۱۱
پلی کاپرولاکتون	۲۰۰۰	۲	۸۸/۸۸	
کاتالیزور	قلع اکوات	-	-	$7/56 \times 10^{-2}$

(الف) f مخفف functionality به معنی عاملیت است.

(ب) MDI مخفف methylene diisocyanate است.

نظری

برای بررسی سینتیک پلیمر شدن به کمک دستگاه DSC، روابط و روشهای متفاوتی وجود دارد که همگی بر فرض صادق بودن مدل آرنیوس برای واکنش استوارند. یکی از این روشها که کاربرد گسترده تری دارد از معادله سرعت مدل آرنیوسی، به شرح زیر به دست می‌آید [3]:

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

$$K = Ae^{-Ea/RT} \quad (2)$$

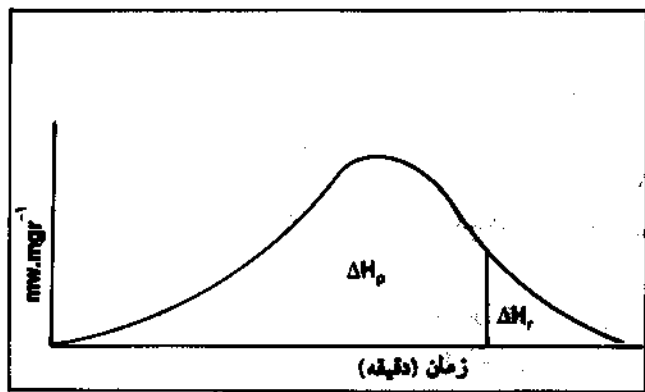
Key Words:

polyurethane, reaction kinetics, DSC method, Arrhenius model

تجربی

آزمایشهای این پژوهش به وسیله دستگاه گرماسنج پویشی

منحنی DSC یک واکنش شیمیایی که دمای آن به طور خطی افزایش می‌یابد، در شکل ۱ نشان داده شده است [2].



شکل ۱ - منحنی DSC یک واکنش شیمیایی در شرایط افزایش خطی دما

روش مشابهی برای تحلیل منحنی DSC در شیوه دینامیک وجود دارد که در محاسبات آن دیگر نیازی به روش رگرسیون (حدافل مجنون) نیست. در این روش ابتدا معادله سرعت مدل آرنیوس را به صورت زیر می‌نویسیم [3]:

$$\ln \left[\left(\frac{1}{T} \right) \cdot \left(\frac{dH}{dt} \right) \right] - n \ln \frac{H_r}{H_p} = \ln K = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (A)$$

سپس سمت چپ معادله ۸ را به ازای n های مختلف حساب می‌کنیم. حال اگر مقدار محاسبه شده را در مقابل $\frac{1}{T}$ رسم کنیم، آن n که بهترین معادله خط راست را بدهد یا بزرگترین ضریب رگرسیون را داشته باشد، توان مناسب معادله خواهد بود. در این صورت شیب چنین خط راستی مساوی $-\frac{Ea}{R}$ - و عرض آن از مبدأ برابر $\ln A$ می‌باشد. به این ترتیب ملاحظه می‌شود که با انجام حدافل یک آزمایش می‌توان پارامترهای مجهول در معادله سرعت مدل آرنیوس را محاسبه کرد.

روش آزمایش

پس از توزین و ذوب پلی آل جامد، مقدار ایزوسیانات محاسبه شده براساس جدول ۱ را به آن افزوده و پس از اضافه کردن کاتالیزور، مخلوط را به مدت ۱۵ ثانیه با همزنهای مکانیکی بهم می‌زنیم سپس یک قطره از مخلوط را به کمک سرنگ به ظرف نمونه برای آزمایش منتقل می‌کنیم. ظرف نمونه دارای مخلوط واکنش را در دستگاه DSC قرار می‌دهیم تا در شیوه دینامیک و با سرعت گرمادهی $10^\circ C/min$ مورد آزمایش قرار گیرد طیف به دست آمده از آزمایش در شکل ۲ نشان داده شده و نتایج به دست آمده از آزمایش مزبور در جدول ۲ آمده است.

با توجه به اینکه نقطه ۱ شروع واکنش و نقطه ۹ پایان آن است برای محاسبه $\left(\frac{dH}{dt} \right)_r$ نسبی هر نقطه، کافی است $\left(\frac{dH}{dt} \right)_p$ شروع واکنش (نقطه ۱) را از $\left(\frac{dH}{dt} \right)_r$ هر نقطه کسر کنیم.

$$\frac{dP}{dt} = Ae^{-Ea/RT} (1-P)^n \quad (3)$$

در این معادله P میزان تبدیل است.

در واکنشهای گرمای می‌توان سرعت واکنش را با توجه به گرمای آزاد شده دنبال کرد. اگر H_p گرمای جزئی آزاد شده در واکنش و H_r گرمای کل واکنش باشد، میزان تبدیل P را می‌توان به صورت زیر نشان داد [1]:

$$P = \frac{H_p}{H_r} \quad (4)$$

اگر از طرفین معادله ۴ نسبت به t مشتق بگیریم خواهیم داشت:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{H_r} \left(\frac{dH_p}{dt} \right) \quad (5)$$

همچنین برای رابطه $1-P$ می‌توانیم بنویسیم:

$$1-P = 1 - \frac{H_p}{H_r} = \frac{H_r - H_p}{H_r} = \frac{H_r}{H_r} \quad (6)$$

که در آن H_r تفاوت گرمای هر لحظه واکنش (H_p) از گرمای کسل (H_r) می‌باشد.

با قرار دادن مقادیر $1-P$ و $\frac{dP}{dt}$ به دست آمده از معادله‌های ۵ و ۶ در معادله ۳ و گرفتن لگاریتم از طرفین معادله به دست آمده، خواهیم داشت:

$$\ln \left[\left(\frac{1}{H_r} \right) \cdot \left(\frac{dH}{dt} \right) \right] = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} + n \ln \frac{H_r}{H_p} \quad (7)$$

منحنی دستگاه DSC اطلاعات $\left(\frac{dH}{dt} \right)$ را در مقابل زمان یا دما ارائه می‌دهد و سطح زیر منحنی ناحیه گرمازا از شروع واکنش تا انتهای آن معادل H_r و از ابتدا تا لحظه t معادل H_p و تفاوت آنها برابر با H_r می‌باشد.

بررسی سینتیک واکنشها یا دستگاه DSC به دو روش کلی همدا و دینامیک امکان‌پذیر است با این تفاوت که روش همدا با صرف وقت بیشتری همراه است و نیاز به انجام چندین آزمایش دارد، درحالی که در روش دینامیک حتی با انجام یک آزمایش می‌توان کلیه پارامترهای مجهول در مدل آرنیوس را به دست آورد [4]. روش محاسبه این پارامترها با توجه به معادله ۷ و براساس روش رگرسیون (حدافل مجنون) می‌باشد. در این روش ابتدا جمله‌های معادله ۷ را با معادله $y = B_0 X_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3$ مطابقت داده و سپس ضرایب B_0 ، B_1 و B_2 به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$Y = \ln \left[\left(\frac{1}{H_r} \right) \cdot \left(\frac{dH}{dt} \right) \right]$$

$$X_0 = 1$$

$$B_0 = \ln A$$

$$X_1 = \frac{1}{-T}$$

$$B_1 = \frac{Ea}{R}$$

$$X_2 = \ln \frac{H_r}{H_p}$$

$$B_2 = \ln \frac{H_r}{H_p}$$

برای تحلیل سینتیکی طیف DSC، ابتدا از روش مبتنی بر معادله ۸ استفاده می‌کنیم. برای این کار، $\ln K$ را با قرار دادن n های مختلف در جمله‌های سمت چپ معادله ۸ محاسبه کرده، سپس آن n که بزرگترین ضریب رگرسیون را دارد مشخص می‌کنیم. روش محاسبه $\ln K$ یک نقطه مثلاً نقطه ۲ برای $n = 0.7$ به صورت زیر است:

$$\ln \left[\frac{1}{H_T} \cdot \left(\frac{dH}{dt} \right) \right] = n \ln \frac{H_T}{H_T} = \ln K$$

$$H_T = 58250 \text{ mJ/mg}$$

$$H_p = 2188 \text{ mJ/mg}$$

$$H_s = 58250 - 2188 = 56062 \text{ mJ/mg}$$

$$\frac{dH}{dt} = -0.6 \frac{\text{mW}}{\text{mg}}$$

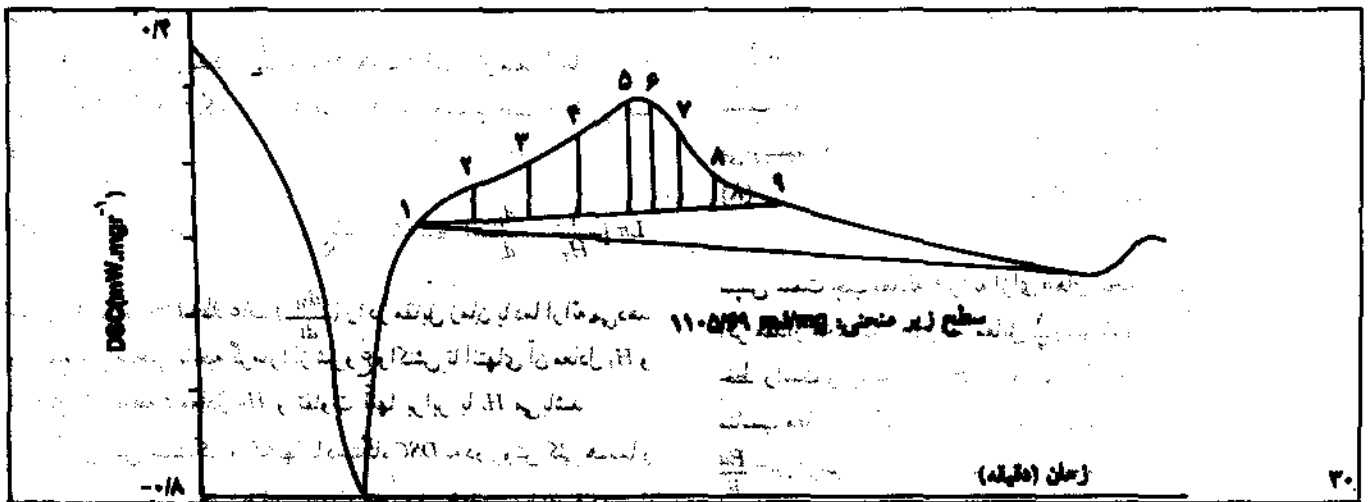
$$\left(\frac{dH}{dt} \right)_T = \left(\frac{dH}{dt} \right)_1 - \left(\frac{dH}{dt} \right)_0$$

برای تعیین زمان طی شده از شروع واکنش نیز کافی است t_0 شروع واکنش را از t مربوط به هر لحظه کسر کنیم:

$$t_0 = t - t_1$$

در ضمن گرمای جزئی (H_p) مربوط به نقطه ۹ در واقع همان گرمای کل (H_T) است.

نتایج حاصل از داده‌های طیف DSC (جدول ۲) پس از اعمال شرایط فوق، یعنی صفر منظور کردن زمان شروع واکنش، به صورت جدول ۳ درمی‌آید. تغییرات اعمال شده به علت جامد بودن پلی‌آل به کار رفته است و در صورتی که پلی‌آل مایع باشد نیازی به اعمال این تغییرات نیست.



شکل ۲ - ترموگرام DSC واکنش پلی پورتان

جدول ۲ - نتایج حاصل از داده‌های طیف DSC

۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	نقطه واحد	کمیت
۲۶۷/۱۹	۲۲۵/۷	۲۲۲/۵	۲۲۶/۵۵	۲۱۹/۷۷	۲۰۲/۱۵	۲۵۸/۸	۲۶۷/۱۸	۲۲۸/۶	K	T
-۰/۲۷	-۰/۲۲	-۰/۱۵	-۰/۱۱	-۰/۱	-۰/۱۵	-۰/۲	-۰/۲۵	-۰/۳۱	$\frac{\text{mW}}{\text{mg}}$	$\frac{dH}{dt}$
۵۸۲۵	۵۵۲۵	۵۰/۲۲	۲۱/۲۶	۲۲/۶۵	۲۰/۲۲	۹/۷۹	۲۱۸۸	.	$\frac{\text{mJ}}{\text{mJ}}$	H_p
۱۰۸۲/۴	۹۶۲/۱۵	۸۹۸/۲	۸۲۲/۷	۸۰۵/۱۵	۷۱۲/۵۶	۶۱۶/۱۵	۵۱۷/۲	۲۱۸/۲	دقیقه	t

$$\ln \left[\frac{1}{0.830} \times 0.16 \right] - 0.17 \times \ln \frac{0.0017}{0.830} = -618222$$

با مشاهده نتایج ضریب رگرسیون می توان نتیجه گرفت که توان غلظت برابر 0/8 به علت دارا بودن بزرگترین ضریب رگرسیون، توان غلظت مناسب معادله آرنیوس بوده و انرژی فعالساز (Ea) در این معادله

نتایج محاسباتی lnK برای n های مختلف در جدول ۲ آمده است.

جدول ۳ - نتایج حاصل از داده های طیف DSC پس از تصحیح

کمیته	نقاط واحد	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
T	K	۳۳۸۶	۳۶۷۸	۳۸۵۹	۴۰۳۵	۴۱۹۸۷	۴۲۶۵	۴۳۲۶۵	۴۴۵۷	۴۶۷۱۹
$\frac{dH}{dt}$	$\frac{mw}{mg}$.	0/06	0/11	0/16	0/21	0/27	0/36	0/09	0/04
Hp	$\frac{mJ}{mg}$.	۲۱۸۸	۹۸۹	۲۰۸۳	۳۲۶۵	۴۱۲۶	۵۰۲۳	۵۵۳۵	۵۸۳۵
t	داتیبه	.	۹۹/۱	۱۹۸/۳	۲۹۷/۳	۳۸۷/۳	۴۳۲/۳	۴۸۰/۳	۵۲۵/۳	۶۶۶/۱

جدول ۲ - نتایج محاسباتی lnK برای n های مختلف

نقاط روی طیف	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
n	-2.718×10^{-3}	-2.599×10^{-3}	-2.378×10^{-3}	-2.382×10^{-3}	-2.222×10^{-3}	-2.2×10^{-3}	-2.222×10^{-3}
0/6	-618295	-611625	-61325	-51855	-21220	-217008	-21927
0/7	-618222	-611252	-61581	-21962	-21881	-21511	-21969
0/8	-618292	-611268	-615226	-21962	-21821	-21312	-21101
0/9	-618222	-611082	-61992	-21812	-21561	-21117	-21822
۱	-618292	-61091	-61528	-21761	-21222	-2120	-21565
۱/۱	-618222	-61077	-61102	-21260	-21122	-217022	-21298
۱/2	-618191	-61022	-61559	-21559	-21882	-21526	-21120
۱/3	-618121	-61020	-61215	-21558	-21622	-21228	-21162

برابر با (۹ × ۵۹۱۲/۵۴) می باشد. پارامترهای مدل سینتیکی آرنیوس که به این ترتیب محاسبه شده اند در جدول ۶ آمده اند.

اکنون اگر ضریب رگرسیون lnK در مقابل $\frac{1}{T}$ را محاسبه کنیم، خواهیم دید که در توان غلظت n = 0/8 بزرگترین ضریب رگرسیون وجود دارد و شیب این ارتباط $(\frac{Ea}{R})$ برابر با ۵۹۱۲/۵۴ است. نتایج محاسبه ضریب رگرسیون در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۶ - پارامترهای سینتیکی محاسبه شده براساس مدل آرنیوس

جدول ۵ - نتایج محاسبه ضریب رگرسیون

توان غلظت متناسب n	شیب ارتباط Ea/R	Ea (KJ/mole, NOO)	عرض از مبدأ lnA	فرکانس برخورد A(Sec)
0/8	۵۹۱۲/۵۴	۴۹۱۸۸	۹/۱۹۳۵	۹۸۳

توان غلظت n	0/6	0/7	0/8	0/9	۱	۱/۱	۱/۲	۱/۳
ضریب رگرسیون	-0.0002718	-0.0002599	-0.0002378	-0.0002382	-0.0002222	-0.00022	-0.0002222	-0.0002222
شیب ارتباط	-618295	-611625	-61325	-51855	-21220	-217008	-21927	-21969

$$R = 8.314 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$$

جدول ۸ - مقدار محاسبه شده ΣX ، ΣY و

ΣY	ΣX	ΣX^2	ΣX^3	ΣX^4	ΣX^5	ΣYX	ΣYX^2
۳۳۳۳	17.058×10^{-3}	291.7398×10^{-6}	4970.17×10^{-9}	84854.1×10^{-12}	1447010×10^{-15}	۱۵۲۷۸۷۹	257879×10^{-3}

اکنون دستگاه سه معادله سه مجهول یاد شده را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\begin{aligned}
 Y B_0 + (-17.058 \times 10^{-3} B_1) + (-7/78417 B_2) &= -22/729 \\
 -17.058 \times 10^{-3} B_0 + 291/7398 \times 10^{-6} B_1 + 18.0205 \times 10^{-3} B_2 &= 10.238798 \times 10^{-3} \\
 -7/78417 B_0 + 18.0205 \times 10^{-3} B_1 + 15/37879 B_2 &= 27/2232
 \end{aligned}$$

راه حل این دستگاه توسط دترمینان به قرار زیر است:

$$\Delta = \begin{vmatrix}
 Y & -17.058 \times 10^{-3} & -7/78417 \\
 -17.058 \times 10^{-3} & 291/7398 \times 10^{-6} & 18.0205 \times 10^{-3} \\
 -7/78417 & 18.0205 \times 10^{-3} & 15/37879
 \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta &= Y \times [291/7398 \times 15/37879 - (18.0205)^2] \times 10^{-6} + \\
 &17.058 \times [-17.058 \times 15/37879 + 18.0205 \times 7/78417] \times 10^{-3} \\
 &- 7/78417 \times [-17.058 \times 18.0205 + 291/7398 \times 7/78417] \times 10^{-3} \\
 \Delta &= 1/7925.28 \times 10^{-3}
 \end{aligned}$$

برای اطمینان یافتن از صحت پارامترهای محاسبه شده براساس معادله ۸، روش مبتنی بر معادله ۷ نیز به شرح زیر انجام شد:

$$\ln \left[\frac{1}{H_T} \cdot \frac{d_H}{d_t} \right] = \ln A + \left(\frac{Ea}{R} \right) \cdot \frac{1}{-T} + n \ln \left(\frac{H_T}{H_T} \right) \quad (Y)$$

اگر معادله ۷ را با معادله زیر مطابقت دهیم خواهیم داشت:

$$Y = B_0 X + B_1 X_1 + B_2 X_2$$

$$Y = \ln \left[\frac{1}{H_T} \cdot \frac{d_H}{d_t} \right]$$

$$X_0 = 1$$

$$B_0 = \ln A$$

$$X_1 = \frac{1}{-T}$$

$$B_1 = \frac{Ea}{R}$$

$$X_2 = \ln \frac{H_T}{H_T}$$

$$B_2 = n$$

اکنون می‌توانیم ضرایب B_0 و B_1 و B_2 را به کمک دستگاه سه معادله سه مجهولی زیر، که از روش رگرسیون (محدافل مجذور) به دست آمده‌اند، به وسیله راه‌های دترمینان محاسبه کنیم.

$$B_0 n + B_1 \Sigma X_1 + B_2 \Sigma X_2 = \Sigma Y$$

$$B_0 \Sigma X_1 + B_1 \Sigma X_1^2 + B_2 \Sigma X_1 X_2 = \Sigma Y X_1$$

$$B_0 \Sigma X_2 + B_1 \Sigma X_2 X_1 + B_2 \Sigma X_2^2 = \Sigma Y X_2$$

ابتدا لازم است جمله‌های Y ، X_1 و X_2 را برای هر نقطه از طیف محاسبه کنیم تا به وسیله آنها بتوانیم جمله‌هایی چون: ΣX_1 ، ΣX_2 ، ... و غیره را تعیین کنیم. جدولهای ۷ و ۸ نتایج این محاسبات را نشان می‌دهند.

جدول ۷ - نتایج محاسبه‌های نقاط مختلف طیف DSC براساس معادله ۷

YX	YX^2	YX^3	$X_1 = \ln \frac{H_T}{H_T}$	$X_2 = \frac{1}{-T}$	$Y = \ln \left[\frac{1}{H_T} \cdot \frac{d_H}{d_t} \right]$	نقاط روی طیف
۰.۳۳۳۳	$18/99907 \times 10^{-3}$	$0/377585 \times 10^{-3}$	-۰.۰۵۰۶۲	$2/718 \times 10^{-3}$	-9/18799	۲
۱/۱۵۲۳۳	$18/25016 \times 10^{-3}$	$0/375887 \times 10^{-3}$	-۰.۱۸۳۶۶	$2/1091 \times 10^{-3}$	9/2727	۳
2/52.92	$17/51992 \times 10^{-3}$	$1/1.001 \times 10^{-3}$	-۰.۳۳۳۵	$2/778 \times 10^{-3}$	5/189.0	۴
5.099.0	$17/70516 \times 10^{-3}$	$2/127122 \times 10^{-3}$	-۰.۵۰۰۹۸	$2/382 \times 10^{-3}$	5/677	۵
7.۰۳۶۶	$17/70516 \times 10^{-3}$	$2/127122 \times 10^{-3}$	-۰.۶۶۷۳۶	$2/322 \times 10^{-3}$	5/6759	۶
۱۱/۸۰۰۷	$17/70516 \times 10^{-3}$	$2/127122 \times 10^{-3}$	-۰.۸۳۳۷۴	$2/272 \times 10^{-3}$	5/189.0	۷
۱۶/۱۵۰۵	$17/70516 \times 10^{-3}$	$2/127122 \times 10^{-3}$	-۰.۹۹۹۱۵	$2/222 \times 10^{-3}$	5/1777	۸

$R = 8.314 \text{ J/(mole} \cdot \text{K)}$

$R = 8.314 \text{ J/(mole} \cdot \text{K)}$

$$B_1 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} V & -17.058 \times 10^{-2} & -22.729 \\ -17.058 \times 10^{-2} & 21.7398 \times 10^{-2} & 1.238798 \times 10^{-2} \\ -7.78217 & 18.0205 \times 10^{-2} & 27.2232 \end{vmatrix}$$

$$B_1 = \frac{1}{1.7925 \cdot 28 \times 10^{-2}} [V \times (21.7398 \times 27.2232 - 1.238798 \times 18.0205) \times 10^{-2} + 17.058 \times (-17.058 \times 27.2232 + 1.238798 \times 7.78217) \times 10^{-2} - 22.729 \times (-17.058 \times 18.0205 + 21.7398 \times 7.78217) \times 10^{-2}]$$

$$= \frac{1.39772862 \times 10^{-2}}{1.7925 \cdot 28 \times 10^{-2}} = 0.78$$

جدول ۹ نتایج محاسباتی بالا را که بر پایه معادله ۷ انجام شده است، نشان می‌دهد.

جدول ۹ - نتایج محاسباتی بر اساس معادله ۷

نوع پلیمر	E_a	B_1	$L_{11}A$	تاریخ دریافت محاسبه
PMMA	5835/36	0.78	7965/15	1397/28

حال با توجه به نتایج تحلیلهای طیف DSC که در جدولهای ۶ و ۹ آورده شده‌اند، درمی‌یابیم که این نتایج اندکی با هم متفاوت‌اند. علت آن است که نتایج جدول ۶ بر اساس معادله ۸ به‌دست آمده است که در آن با تغییر "طی فواصل $\Delta n = 0.1$ بهترین شرایط n انتخاب شده است، در حالی که نتایج جدول ۹ بر اساس معادله ۷ به‌دست آمده است که در محاسباتی آن، " محدود به مقدار خاصی نمی‌شود. به عبارت دیگر، می‌توان گفت که نتایج جدول ۹ از نتایج جدول ۶ به‌واقعیت نزدیکتر است. اگر فواصل افزایش n را کوچک کنیم، یعنی به‌جای $\Delta n = 0.1$ با $\Delta n = 0.01$

$$B_1 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} -22.729 & -17.058 \times 10^{-2} & -7.78217 \\ 1.238798 \times 10^{-2} & 21.7398 \times 10^{-2} & 18.0205 \times 10^{-2} \\ 27.2232 & 18.0205 \times 10^{-2} & 15.237879 \end{vmatrix}$$

$$B_1 = \frac{1}{1.7925 \cdot 28 \times 10^{-2}} [-22.729 \times (21.7398 \times 15.237879 - 18.0205 \times 27.2232) \times 10^{-2} + 17.058 \times (1.238798 \times 15.237879 - 18.0205 \times 27.2232) \times 10^{-2} - 7.78217 \times (1.238798 \times 18.0205 - 21.7398 \times 27.2232) \times 10^{-2}]$$

$$B_1 = \frac{1.6/1.1925 \times 10^{-2}}{1.7925 \cdot 28 \times 10^{-2}} = 8.982918762$$

$L_{11}A = B_1$ $A = 7965/15 \text{ (Sec)}^{-1}$

و به‌همین ترتیب برای مقدار B_1 خواهیم داشت:

$$B_1 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} V & -22.729 & -7.78217 \\ -17.058 \times 10^{-2} & 1.238798 \times 10^{-2} & 18.0205 \times 10^{-2} \\ -7.78217 & 27.2232 & 15.237879 \end{vmatrix}$$

$$B_1 = \frac{1}{1.7925 \cdot 28 \times 10^{-2}} [V \times (1.238798 \times 15.237879 - 18.0205 \times 27.2232) \times 10^{-2} + 22.729 \times (-17.058 \times 15.237879 + 18.0205 \times 7.78217) \times 10^{-2} - 7.78217 \times (-17.058 \times 27.2232 + 1.238798 \times 7.78217) \times 10^{-2}]$$

$$B_1 = \frac{E_a}{R} = \frac{1.04599196 \times 10^{-2}}{1.7925 \cdot 28 \times 10^{-2}} = 5835/36$$

$E_a = 5835/36 \times 8.314 = 7865/5 \text{ J/eq. NCO} \cdot \text{K} =$

مقدار n را در معادله ۸ افزایش دهیم، نتایج دو روش به هم نزدیکتر خواهد شد.

محاسبه ΔH واکنش بر حسب $KJ/eq. NCO$

با مراجعه به جدول ۳ مقدار گرمای مخلوط واکنش H_T برابر با $58/35$ J/gr است. اگر محاسبه‌ها را بر مبنای ۴۵ گرم مخلوط واکنش قرار دهیم مقدار ۵ گرم از ۴۵ گرم مخلوط، ایزوسیانات خواهد بود و اکی والان آن مساوی $\frac{5}{125}$ ، یعنی ۰/۰۴ خواهد شد.

$$eq. NCO = \frac{5}{125} = 0.04$$

و نسبت وزنی آن در مخلوط واکنش مساوی با:

$$eq. NCO/gr = \frac{0.04}{45} = 8888 \times 10^{-2}$$

خواهد شد و به این ترتیب برای H_T خواهیم داشت:

$$H_T = 58/35 \times \frac{1}{8888 \times 10^{-2}} = 65644/75 J/eq. NCO =$$

$$65/64 KJ/eq. NCO$$

در اینجا یادآوری می‌شود که در بررسی سینتیک واکنشها با روشهای DSC اگر پارامترهای سینتیکی واکنش نظیر توان غلظت (n) یا دما تغییر نکنند، روشهای DSC به‌شیوه دینامیک روشهایی سریع و ساده خواهند بود. اما اگر تغییرات توان غلظت یا دما محسوس باشد، باید از روش DSC به‌شیوه همدم استفاده کرد. به این ترتیب که آزمایش را در دمای ثابتی انجام داد و میزان تبدیل در مقابل زمان را از رابطه زیر به دست آورد [1]:

$$a = \frac{H_p}{H_T}$$

پس از محاسبه میزان تبدیل می‌توان با استفاده از سایر روشهای ریاضی پارامترهای مدل سینتیکی مورد نظر را به دست آورد.

نتیجه‌گیری

بررسی سینتیک واکنشها به‌وسیله روش DSC امروزه به قدری گسترده شده که برنامه‌های کامپیوتری خاصی جهت انجام محاسبه‌ها تدوین گردیده است. ولی، به دلیل اینکه این روش صرفاً با مدل سینتیکی آرنیوس کار می‌کند محدودیت کاربرد دارد.

برای حالتهایی که توان غلظت معادله با دما تغییر می‌کند (مانند واکنشهای پلی یورتان)، نتایج به دست آمده به‌وسیله DSC و به کارگیری مدل سینتیک آرنیوس خیلی دقیق نخواهد بود.

روش DSC به‌شیوه دینامیک بر اساس مدل آرنیوس استوار است. بنابراین با توجه به اینکه مدل آرنیوس مدل دقیقی برای بررسی سینتیک واکنش پلی‌یورتان نیست، نتایج این روش هم از صحت بالایی برخوردار نخواهد بود.

روش DSC به‌شیوه همدم را نیز می‌توان بر مبنای مدل آرنیوس به کار برد و سرانجام هم پارامترهای این مدل را معین کرد و هم تغییرات میزان تبدیل در مقابل زمان را به‌وسیله آن پی گرفت. پیگیری میزان تبدیل با زمان برای بررسی سینتیک واکنشهای پلی یورتان با صحت بیشتری در مقایسه با سایر روشهای DSC همراه است.



REFERENCES

- [1] Zoran S. Petrovic & Zoltan Z. Zavargo, Journal of Applied Polymer Science, Vol 32, 4353 - 4367 (1986).
- [2] Barrett, K.E.J, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 11, 1617 - 1526 (1967).
- [3] Peyser, P. & Bascom, W.D., Journal of Applied Polymer Science, Vol 21, 2359 - 2373 (1977).
- [4] Yang, Y.S. & James Lee, L. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 36, 1325 - 1342 (1988).

