

# تعیین سینتیک پلیمریزاسیون پلی یورتان و بررسی اثر نسبت اکی والان واکنشگرها و فیلر

محمدعلی موسویان

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

مرتضی احمدی لاشکی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۷۷/۱۰/۲، تاریخ تصویب ۷۹/۴/۲۷)

## چکیده

در این مقاله سینتیک واکنش پلی بوتادین دارای انتهای هیدروکسیل و تولوئن دی ایزوسیانات بررسی شده است. روش مورد استفاده برای تعیین میزان واکنش، روش تیتراسیون معکوس می باشد. چرا که در این روش افزودنیها مزاحمت چندانی ایجاد نمی نمایند. بدلیل تکرار ناپذیری روش برای نمونه های پس از ژل<sup>۱</sup>، صرفاً تا نقطه ژل واکنش مورد بررسی قرار گرفته است. میزان پیشرفت واکنش در چهار دمای مختلف برای پایه پلیمری نگهدارنده<sup>۲</sup>، بدون هیچ افزودنی، اندازه گیری شده و ثابت های سرعت معادله درجه دوم ظاهری بدست آمده است. در نمودارهای درجه دوم ظاهری، یک شکستگی ظاهر شده است که بدلیل موقعیتهای مختلف گروههای ایزوسیانات در تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) می باشد.

در ادامه کار، پارامتر نسبت پخت (R یا نسبت اکی والان NCO به OH) نیز تغییر داده شد، اما اثر تغییر این نسبت روی سرعت واکنش چندان محسوس نیست (R از ۰/۸۴ به ۰/۹۵ تغییر داده شده است). علاوه بر این اثر افزودنی پرکلرات آمونیوم (AP) نیز روی سیستم بررسی شده است. درصدهای پرکلرات آمونیوم و دانه بندی آن تغییر داده شده و چنین نتیجه گیری شده است که، هرچه میزان این افزودنی بیشتر باشد، میزان کاهش سرعت واکنش بیشتر خواهد بود و هرچه دانه بندی پرکلرات آمونیوم بزرگتر باشد، سرعت واکنش کمتر کاهش خواهد یافت.

**واژه های کلیدی:** پلی یورتان، تولوئن دی ایزوسیانات، نسبت پخت، پرکلرات آمونیوم، سینتیک پلیمریزاسیون

پلی یورتان

## مقدمه

بسیاری از محققین، واکنش بین ایزوسیاناتها را با الکلها (الکلهای استفاده شده بعنوان مدل در نظر گرفته شده اند) بررسی کرده و از نتایج کارشان چنین بر می آید که آلکیل الکلها مدل خوبی برای HTPB (پلی بوتادین های دارای انتهای هیدروکسیل) می باشند، نظر به اینکه گروههای انتهایی HTPB، الکلهای آلکیل نوع اول هستند [۷].

Adicoff, Yee [۸] سینتیک پلیمریزاسیون HTPB را با ایزوفورون دی ایزوسیانات (IPDI) بررسی کردند و واکنش مزبور را دارای سینتیک درجه دوم دریافتند.

Coutinho و همکارانش [۹-۱۲]، سینتیک واکنش

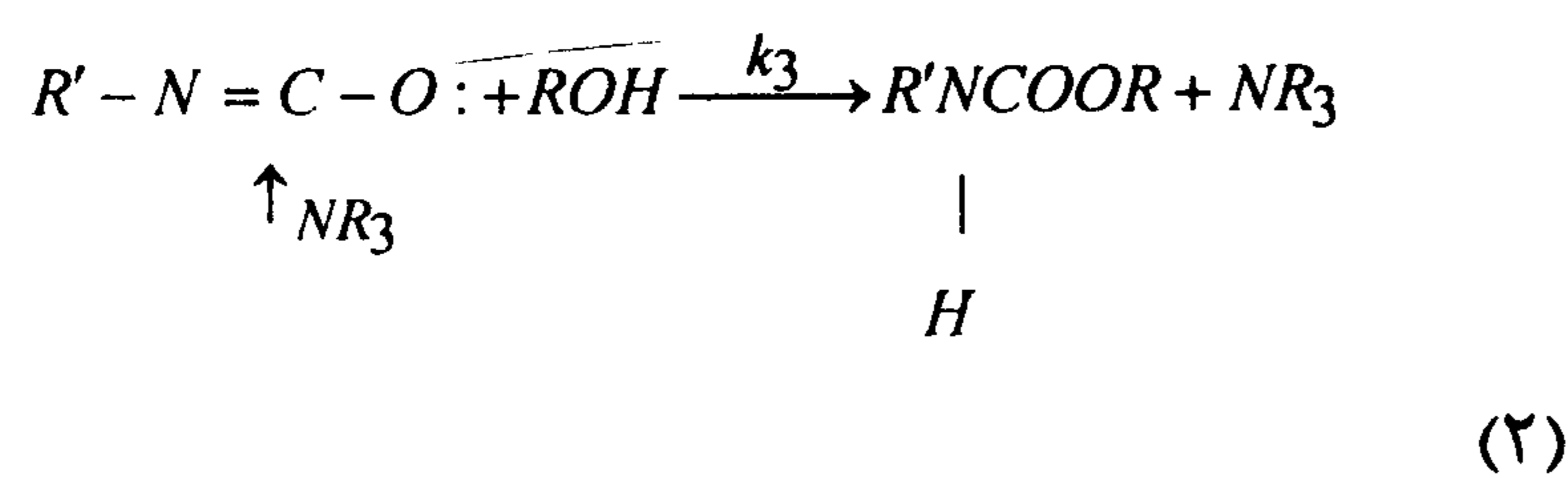
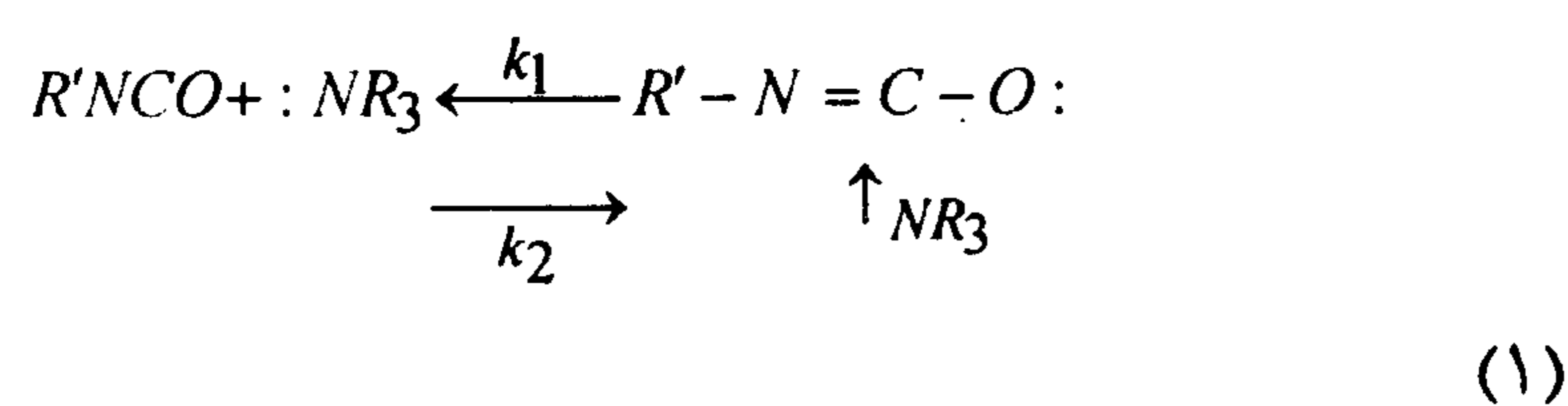
HTPB را با دی ایزوسیاناتهای مختلف و در حلالهای

بر روی مکانیسم واکنش یورتان تشکیل شده از سیستم ایزوسیانات با الکل، مطالعات فراوانی انجام شده است. Baker و همکارانش [۳-۶] مطالعه سینتیکی مفصلی را روی واکنش بین ایزوسیانات ها و الکلهای مختلف انجام دادند. در واکنش بازکاتالیستی، چنین پیشنهاد کردند که ابتدا کاتالیزورهای بازی با ایزوسیانات تشکیل یک کمپلکس می دهد و سپس این کمپلکس با الکل، یورتان تولید می نماید. در واکنش اتوکاتالیستی (با الکل)، مکانیسم پیشنهادی بدین شکل است که ابتدا الکل و ایزوسیانات، تشکیل یک کمپلکس می دهند و با مولکول دوم از الکل، جهت تشکیل یک یورتان و یک مولکول آزاد واکنش می دهند.

استفاده کرد، مانند: روشهای اسپکتروسکوپی و حرارتی. بعضی دیگر مانند ویسکوزیته یا اندازه گیری مدولوس، تنها قبل و یا بعد از نقطه ژل شدن قابل استفاده هستند [۱۴]. مزیت روش تیتراسیون بر روشهای دیگر این است که اولاً: حضور افزودنیها کار را بر ما سخت نخواهد کرد و ثانیاً: مستقیماً به غلظت گروههای انتهایی دست خواهیم یافت. روش استفاده شده در کار حاضر، روش تیتراسیون Stagg [۱۵] می باشد که بعدها Adicoff و همکاران، Coutinho و همکاران با دادن تغییراتی شیوه آزمایش را بهبود بخشیدند. نقطه ژل یا موقعیت بحرانی واکنش هنگامی پدیدار می شود که شبکه سه بعدی تشکیل گردد. سپس اکثر گروههای عاملی واکنشگر به این شبکه سه بعدی می پیوندند. در این هنگام، گروههای عاملی واکنشگر بطور جدی محدود شده و واکنشهای پخت توسط نفوذ کنترل می شوند. این دلیلی بر ناتمام ماندن واکنش خواهد بود [۱۶].

### معادلات سینتیکی

جهت توصیف سینتیک واکنش یک ایزوسیانات با یک الکل، معادلات مختلفی پیشنهاد شده است. Baker و همکارانش [۳-۶] واکنش فنیل ایزوسیاناتها را با الکلها ساده چه در حضور و چه در غیاب کاتالیزور بررسی کردند. در واکنش بازکاتالیستی، چنین مکانیسمی را پیشنهاد نمودند:



$NR_3$ : در واکنش مزبور آمین نوع سوم (کاتالیزور بازی) می باشد. با فرض عدم تعادلی بودن واکنش (۱) و به کارگیری شرایط پایداری، خواهیم داشت:

$$\frac{d(R'NCO)}{dt} = \frac{k_1 k_2 (R'NCO)(ROH)(NR_3)}{[k_2 + k_3(ROH)]} \quad (3)$$

متفاوت بررسی کردند. آنها اظهار نمودند که روش مورد استفاده Yee و Adicoff تا نقطه ژل تکرار پذیر بوده و بعد از آن قابل تکرار نیست.

بررسی آنها نشان داد که تنها دلیل شکستگی این خط، اختلاف در فعالیتهای گروههای ایزوسیانات می باشد. چرا که در واکنش HTPB با DDI (گروههای ایزوسیاناتی که بوسیله هیدروکربنهای طویل جدا شده اند و دارای میل واکنشی مساوی می باشند)، هیچ عدم تداومی در نمودارهای درجه دوم مشاهده نمی گردد. آنها همچنین با انجام واکنش بین سه پلی بوتادین هیدروکسیل دار و فنیل ایزوسیانات، احتمال شکستگی بخاطر اختلاف در فعالیت گروههای هیدروکسیل در مولکول HTPB را با بدست آوردن یک خط مستقیم در نمودار درجه دوم سرعت واکنش، مردود دانستند. Kothandaraman و Sultan Nasar [۱۳] پلیمریزاسیون غیرکاتالیستی HTPB با TDI در محلول تولوئن را در چهار دمای مختلف مطالعه نموده و اثر حلال روی سیستم و واکنش گری را بررسی نمودند. در کار حاضر، HTPB بعنوان الکل و TDI بعنوان عامل پخت مورد استفاده قرار گرفت و سینتیک واکنش مزبور در چهار دمای مختلف تعیین شد.

مسئله اصلی مرتبط با HTPB، میل واکنشی بالای گروههای هیدروکسیل اولیه با تولوئن دی ایزوسیانات و بنابراین زحمت ناشی از عمر در دیگ (زمان اختلاط قابل دسترسی قبل از حالتی که ویسکوزیته مخلوط به مقداری برسد که قابل ریخته گری و قالب ریزی نباشد (Pot life)) پایین آن است.

روشهای زیادی جهت بیان سینتیک واکنشهای پلیمریزاسیون شبکه ای مورد استفاده می شوند. Kamal و Mussatti بررسی جامعی انجام دادند. آنها این روشها را به دو گروه تقسیم بندی کردند:

۱- روشهایی که مستقیماً غلظت گروههای انتهایی را نشان می دهند، مانند: تیتراسیون گروههای انتهایی، اسپکتروسکوپی IR و UV.

۲- اندازه گیری خواص فیزیکی که می تواند تابعی مرتبط با میزان واکنش بدهد، این خواص عبارتند از: ویسکوزیته، تورم<sup>۱</sup>، مدولوس، ضریب هدایت حرارتی dc روشهای حرارتی<sup>۲</sup> DTA و<sup>۳</sup> DSC

بعضی از این روشها را می توان قبل و بعد از نقطه ژل

زیب می شوند. هر چند وقتی غلظت الکل با یک ضریب ۱۰ افزایش یافت، معادله درجه سوم مقادیر بسیار غیردقیقی برای سرعت واکنش داد. در واقع سرعت های اولیه، در هنگامیکه ترم کاتالیستی یورتان صفر شد، به خوبی با یک معادله درجه دوم زیب شد. آنها پیشنهاد کردند که بجای استفاده از معادله Sato، از معادله تجربی ذیل استفاده شود:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) + k_2(a-x)(b-x)x \quad (۶)$$

معادلات Baker و همکارانش [۳-۶] می تواند شامل ترم کاتالیستی یورتان نیز باشد. معادله (۶) می تواند از معادلات Baker با تقریب های مفید و مقادیر متناسب  $k_1$ ،  $k_2$  و  $k_3$  مشتق شود.

Cunliffe و همکارانش [۷] ابتدائاً، سرعت واکنش تقریباً هم مولار ایزوسیانات و الکل و سپس سرعت واکنش الکل با غلظت  $8/4$  برابر غلظت ایزوسیانات را بررسی کردند. ناپدید شدن ایزوسیانات برای حالتی که ایزوپروپانول اضافی موجود بود، یک وابستگی درجه اول به غلظت ایزوسیانات را نشان می دهد. با در نظر گرفتن سرعت واکنش اولی هرگونه وابستگی به کاتالیزور یورتان حذف می شود. بنابراین سرعت واکنش اولی برای معادله (۶)، معادله Baker (۳) و همکارانش و معادله Sato (۵) بترتیب وابستگی درجه ۱، بین ۱ و ۲، و ۲ به غلظت های الکل را نشان می دهد. با در نظر گرفتن سرعت اولیه، آنها ثابت های سرعت را برای واکنش های هم مولار و حالت اضافی الکل بر مبنای معادلات (۵) و (۶) محاسبه کردند. از نتایج چنین به نظر می رسد که داده ها برای معادله درجه دوم (درجه اول نسبت به ایزوسیانات و درجه اول نسبت به الکل) خوب به نظر می رسد و پیشنهاد معادله (۶)، پیشنهاد خوبی برای این ایزوسیانات می باشد.

## آزمایشات

نگهدارنده مورد استفاده دارای نسبت پخت برابر با ۰/۸۴ می باشد. علاوه بر نگهدارنده مزبور نمونه ای با نسبت پخت برابر با ۰/۹۵ نیز تولید شد و در دمای  $40^{\circ}C$  میزان پیشرفت واکنش این سیستم با نسبت پخت ۰/۸۴ مقایسه شد. پرکلرات آمونیوم در نگهدارنده غیر قابل حل

در سال ۱۹۶۰، Sato [۱۷] برخلاف فرض Baker، در مکانیسمی چنین پیشنهاد کرد که قسمت اول واکنش، بخاطر یونی بودن آن، سریعاً به تعادل رسیده و ثابت سرعت برگشت بسیار بزرگتر از ثابت سرعت واکنش قسمت دوم می باشد ( $k_2 \gg k_3$ ). اگر واکنش انجام شده را به سه قسمت کاتالیستی با الکل (خودبخودی)، کاتالیستی با یورتان و کاتالیستی با کاتالیزور خارجی تقسیم کنیم، معادله ای به شکل زیر خواهیم داشت:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x)^2 + k_2(x)(a-x)(b-x) + k_3(cat.)(a-x)(b-x) \quad (۴)$$

که  $a$  و  $b$  غلظت های اولیه ایزوسیانات و الکل و  $x$  دلالت بر غلظت محصول دارد.  $k_1$ ،  $k_2$  و  $k_3$  نیز بترتیب بیانگر ضرائب سرعت برای واکنش خودبخودی، کاتالیستی با یورتان و باز کاتالیستی می باشند. واضح است که ترم دوم در معادله (۴) برای ایزوسیانات های آلیفاتیک نسبت به آروماتیک ها بسیار مهمتر می باشد.

مطابق یافته ها، از معادله Sato تنها در واکنش های هم مولار می توان استفاده کرد. هر چند به نظر می رسد که توصیف خوبی برای واکنش هایی که در آنها غلظت اولیه الکل تغییر می کند، نمی دهد. در غیاب کاتالیزور خارجی معادله Sato به شکل زیر خواهد بود:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x)(b-x)^2 + k_2(x)(a-x)(b-x) \\ &= (a-x)(b-x)\{k_1(b-x) + k_2x\} \\ &= (a-x)(b-x)\{k_1b + (k_2 - k_1)x\} \end{aligned} \quad (۵)$$

برای بیشتر داده های توصیف شده بوسیله معادله Sato،  $k_2 > k_1$  می باشد. واضح است که معادله (۵) همان شکل درجه دوم را دارد با این تفاوت که یک ترم اضافی برای کاتالیست یورتان، و نیز غلظت اولیه الکل در ثابت سرعت مشاهده می شود. طبیعت درجه سوم ترم کاتالیستی الکل تنها موقعی آشکار می شود که غلظت اولیه الکل تغییر نماید. معادله Sato اغلب در حالتیکه غلظت های الکل و ایزوسیانات ثابت و هم مولار باشند قابل کارکرد است. تحت این شرایط، یک ترم درجه سوم الکل با ثابت سرعت  $k_1$  از یک ترم درجه دوم با ثابت سرعت  $k_1b$ ، غیرقابل تشخیص می باشد. Cunliffe و همکارانش [۷] یافتند که داده های آنها برای واکنش های هم مولار با معادله (۵)

جدول ۱ : ثابتهای سرعت برای وابستگی درجه دوم و سوم برای سرعتهای اولیه [۷].

غلظت کلی ایزوسیانات ( $\text{mol.lit}^{-1}$ )	0.6308	0.4672
غلظت الکل ( $\text{mol.lit}^{-1}$ )	0.7081	3.93
ثابت سرعت $k_1$ برای معادله (۶) ( $\text{lit. mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-5}$
ثابت سرعت $k_1$ برای معادله (۵) ( $\text{lit.}^2 \text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	$3.11 \times 10^{-5}$	$5.6 \times 10^{-6}$

نمونه، مخلوط را بهم زدیم. جهت اطمینان از تکمیل واکنش ایزوسیانات و آمین، محلول را برای چند ساعت در دمای اتاق نگه داشتیم. مقدار آمین اضافی را بوسیله تیتراسیون با اسیدکلریدریک تیتر کردیم. قبل از تیتراسیون، ۵۰ میلی لیتر ایزوپروپانول و چند قطره معرف (معرف مخلوط ۱٪ از برم کرزول سبز و متیل قرمز به نسبت وزنی ۱ به ۳ در متانول) به سیستم اضافه نمودیم. نقطه انتهایی با تغییر رنگ از سبز به زرد ( $\text{pH} \approx 3.5$ ) نشان داده می شود. هنگامی که پلیمریزاسیون به نقطه ژل نزدیک می شود، حلالیت نگهدارنده در تولوئن کمتر می باشد. در این حالت، ایزوپروپانول الکل یا DMF برای یکفاز سازی سیستم جهت تیتراسیون اضافه می گردد. تیتراسیون های شاهد مربوط به نمونه و نیز ایزوسیانات خالص در ترکیبات مختلف حلالها نشان می دهد که مخلوط های حلال در نتایج تیتراسیون بی تاثیرند. اساس آزمایش فوق، روش Stagg [۱۵] می باشد که بعدها با انجام اصلاحاتی بدین شکل تبدیل شد.

### نتایج

واکنش پلی بوتادین هیدروکسیل دار (HTPB) با تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) بدون هیچگونه افزودنی در نسبت پخت برابر با ۰/۸۴ بررسی شد. اثر تغییر نسبت NCO به OH روی سرعت واکنش نیز مورد بررسی قرار گرفت. نهایتاً با افزودن پرکلرات آمونیوم، اثر این افزودنی نیز بررسی شد. این سه قسمت بطور جداگانه مورد بحث قرار می گیرد.

#### الف - تعیین پارامترهای سینتیکی نگهدارنده

سرعت پلیمریزاسیون نگهدارنده در چهار دمای مختلف مطالعه شده است. شکل (۱)، نمودار میزان تبدیل ایزوسیانات برحسب زمان را در چهار دمای مختلف و

است اما سطح آن توسط نگهدارنده پوشانیده می شود.

### مواد

مواد شیمیایی که در این کار استفاده شده اند عبارتند از :  
 - پلی بوتادین دارای انتهای هیدروکسیل ( $\text{OH}_{\text{no}}=0.73 \text{ meq/gr}$ )  
 - تولوئن دی ایزوسیانات (۲۰٪ - ۲ و ۶ تولوئن دی ایزوسیانات) با درصد خلوص ۹۷/۷٪ از شرکت مرک<sup>۱</sup>  
 - پرکلرات آمونیوم  
 الف - ۲۵ میکرون  
 ب - ۱۷۰ میکرون  
 N - دی بوتیل آمین، از شرکت مرک  
 N,N - دی متیل فرمامید (DMF)، از شرکت مرک  
 - تولوئن، از شرکت مرک، که ابتدا رفلاکس و سپس با کلسیم هیدرید تقطیر می شود.  
 - ایزوپروپیل الکل، از شرکت مرک

### روش آزمایش

در یک بشر ۸۰۰ میلی لیتری، HTPB و TDI (و در صورت لزوم افزودنی ها) را با استفاده از یک همزن، به مدت ۱۰ دقیقه بهم زدیم تا سیستم به صورت یکنواخت درآید. پس از تولید نمونه ۳ تا ۵ گرم از آن را با استفاده از سرنگ دقیقاً وزن کرده و در ارلن مایرهای ۲۰۰ میلی لیتر ریختیم. ارلن را در دمای ثابت حمام ایزوترم نگه داشتیم. در هر لحظه سینتیکی یک یا دو ارلن را از حمام برداشته و در مخلوط آب و یخ فرو نشاندیم. سپس طرف بیرون ظرف را با استن خشک نمودیم. فوراً بعد از فرونشاندن نمونه، یک همزن مغناطیسی کوچک، ۵۰ میلی لیتر تولوئن و دو میلی لیتر با نسبت حجمی ۱:۱ محلول تولوئن و دی بوتیل آمین در هر فلاسک وارد کردیم. درپوش ارلن را گذاشته و محکم بستیم. سپس جهت سهولت تجزیه

$$-(E/R)_1 = -5600 \Rightarrow E_1 = 11.127 \text{ K Cal}$$

$$-(E/R)_2 = -6355 \Rightarrow E_2 = 12.627 \text{ K Cal}$$

$$\ln\left(\frac{b-a}{2.303} \times k_0\right)_1 = 11.4 \Rightarrow k_{01} = 1.84 \times 10^9$$

$$\ln\left(\frac{b-a}{2.303} \times k_0\right)_2 = 11.84 \Rightarrow k_{02} = 2.85 \times 10^9$$

$$\ln(\text{Slope})_1 = 11.4 + 5600/T$$

$$\ln(\text{Slope})_2 = 11.84 + 6355/T$$

تقاطع دو خط در محور عمودی  
 $\log(a(b-x)/(b(a-x))) = 0.052$  می باشد.

$$\log\left(0.84\left(1 + \frac{0.19}{a-x/a}\right)\right) = 0.04 \approx 0.052$$

$$\frac{a-x}{a} = 0.56 \approx 0.62 \Rightarrow x/a = 0.38 \approx 0.44$$

نسبت پخت برابر ۰/۸۴ نشان می دهد. در شکل (۲)، سرعت واکنش شبه درجه دوم نمایش داده شده است. در شکل (۳) نیز نمودار آرینوس سرعتهای درجه دوم برای دو قسمت مختلف منحنیهای ترسیمی در شکل (۲) رسم شده است.

معادله سرعت واکنش بصورت ذیل می باشد:

$$\log(a(b-x)/(b(a-x))) = ((b-a)/2.303)kt$$

$a$  = غلظت اولیه گروههای ایزوسیانات (eq/gr)

$b$  = غلظت اولیه گروههای هیدروکسیل (eq/gr)

$k$  = ثابت سرعت واکنش (eq/gr.min)

$t$  = زمان (min)

$x$  = غلظت ایزوسیانات واکنش کرده (eq/gr)

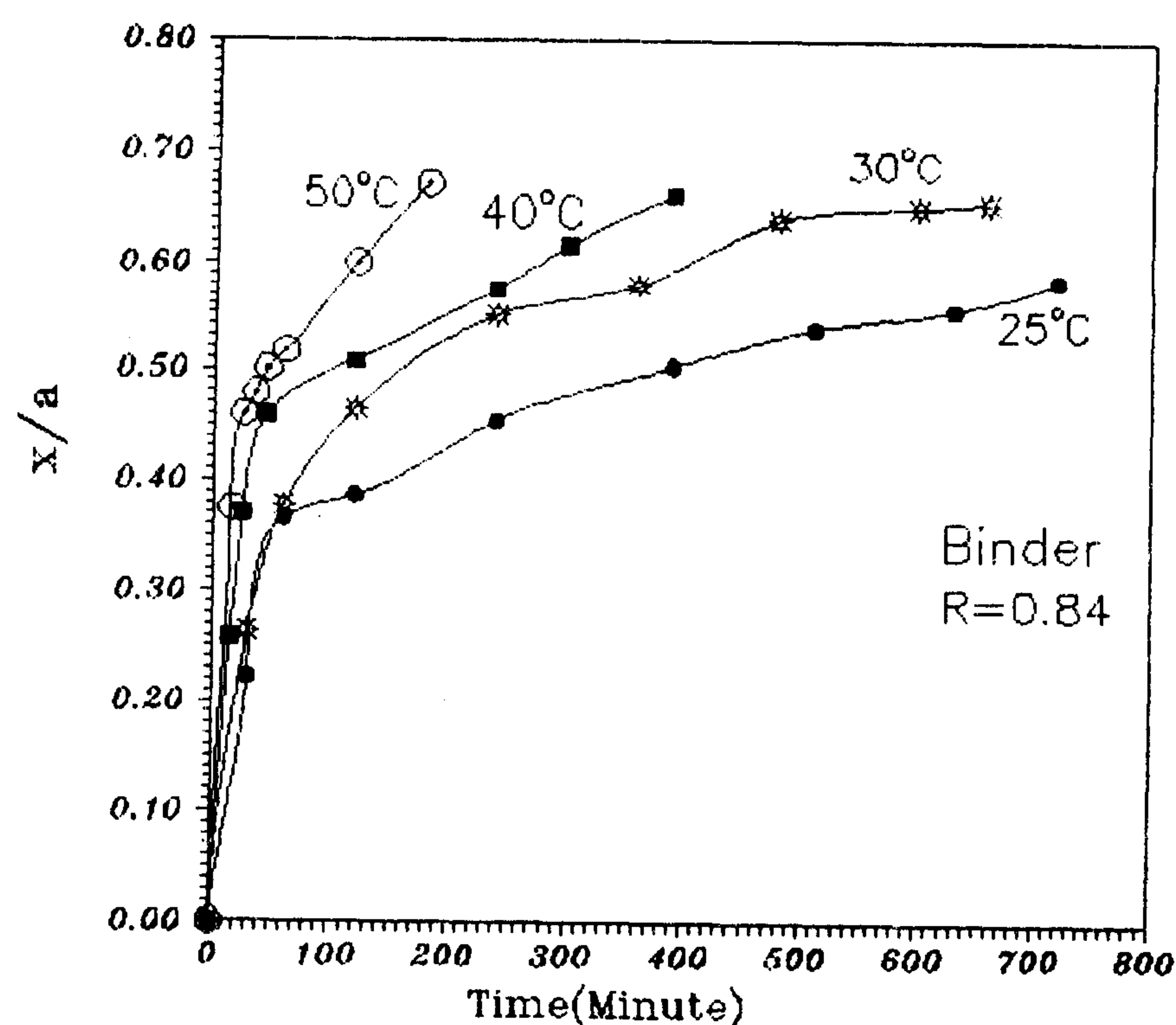
برای  $R = 0.84$

TDI : (درصد خلوص = ۹۷/۷)

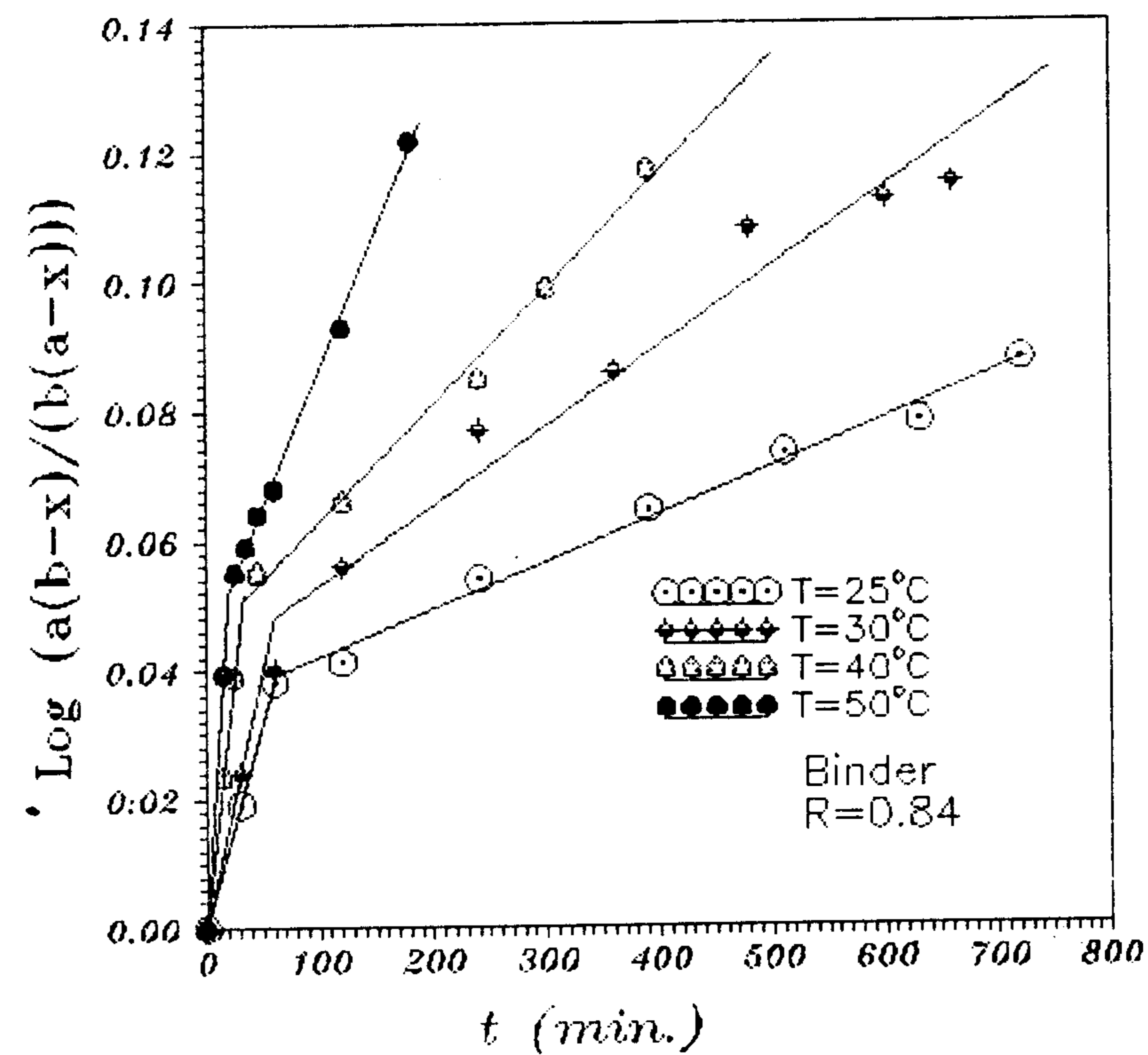
$a = 1.15 \times 10^{-2}$  eq/gr, TDI =  $5.8 \times 10^{-4}$  eq/gr, Sample

HTPB:

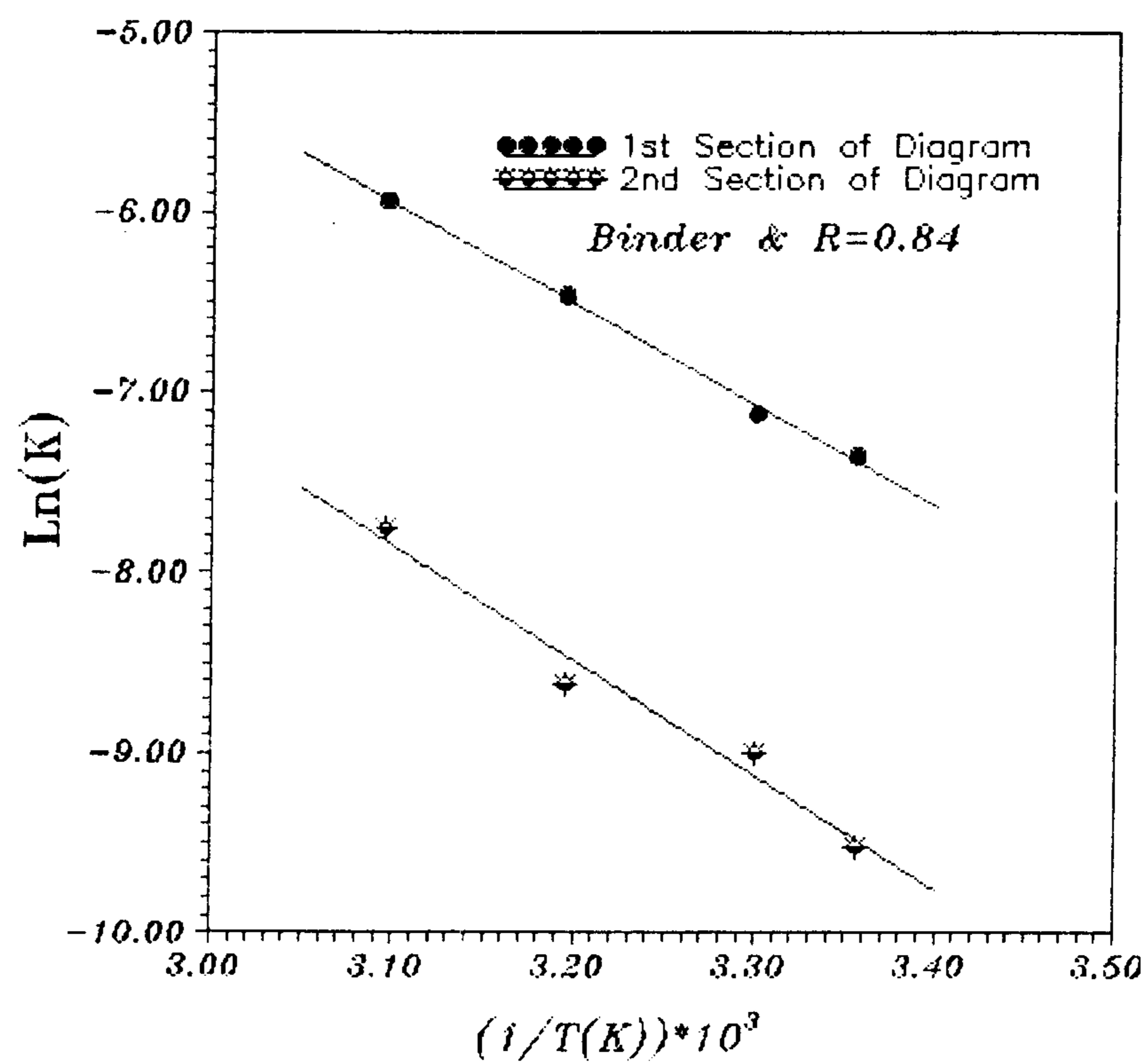
$b = 73 \times 10^{-5}$  eq/gr, HTPB =  $6.92 \times 10^{-4}$  eq/gr, Sample



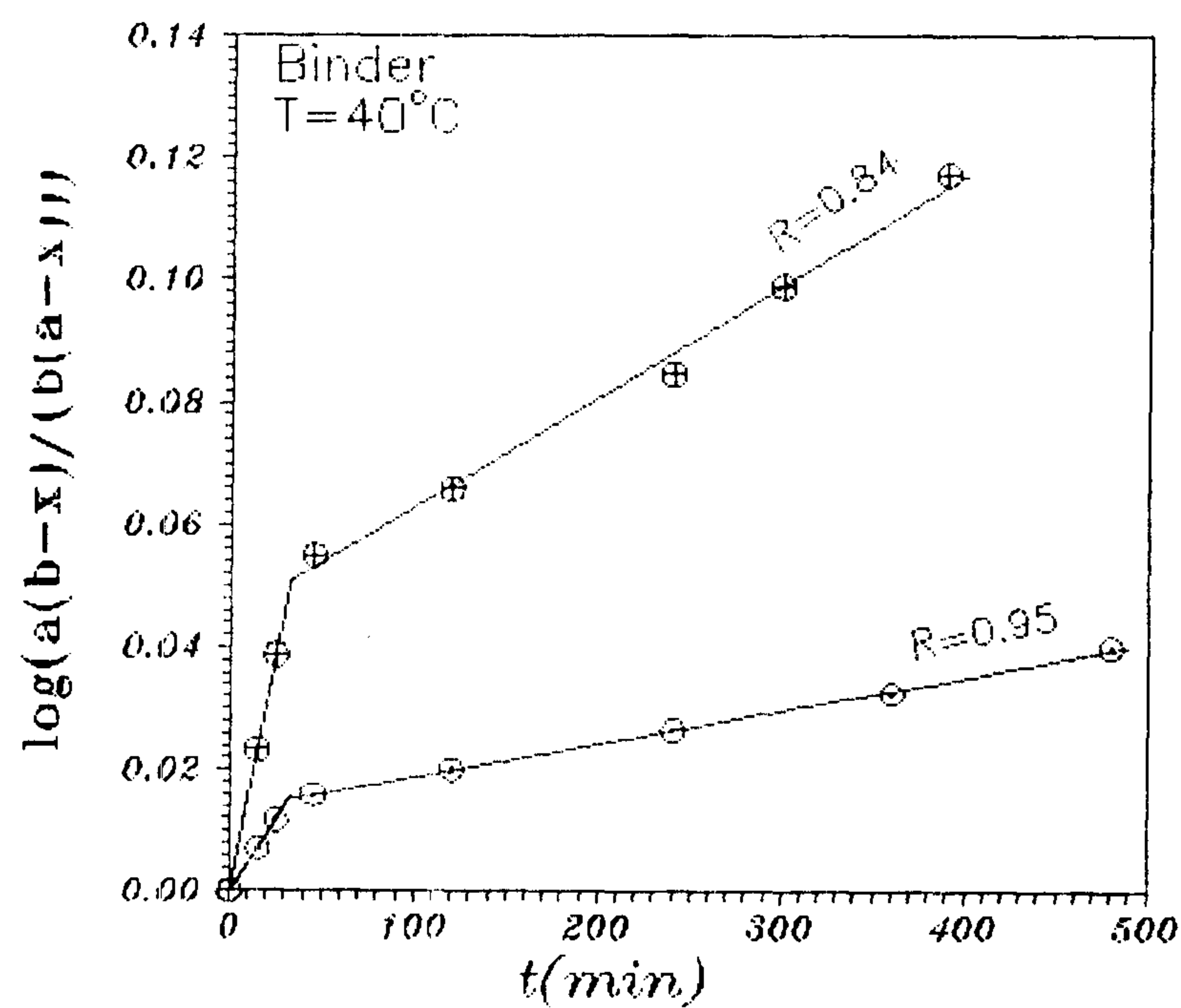
شکل ۱: نمودار میزان تبدیل ایزوسیانات بر حسب زمان در چهار دمای ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ °C برای نگهدارنده بدون هیچگونه افزودنی در  $R = 0.84$ .



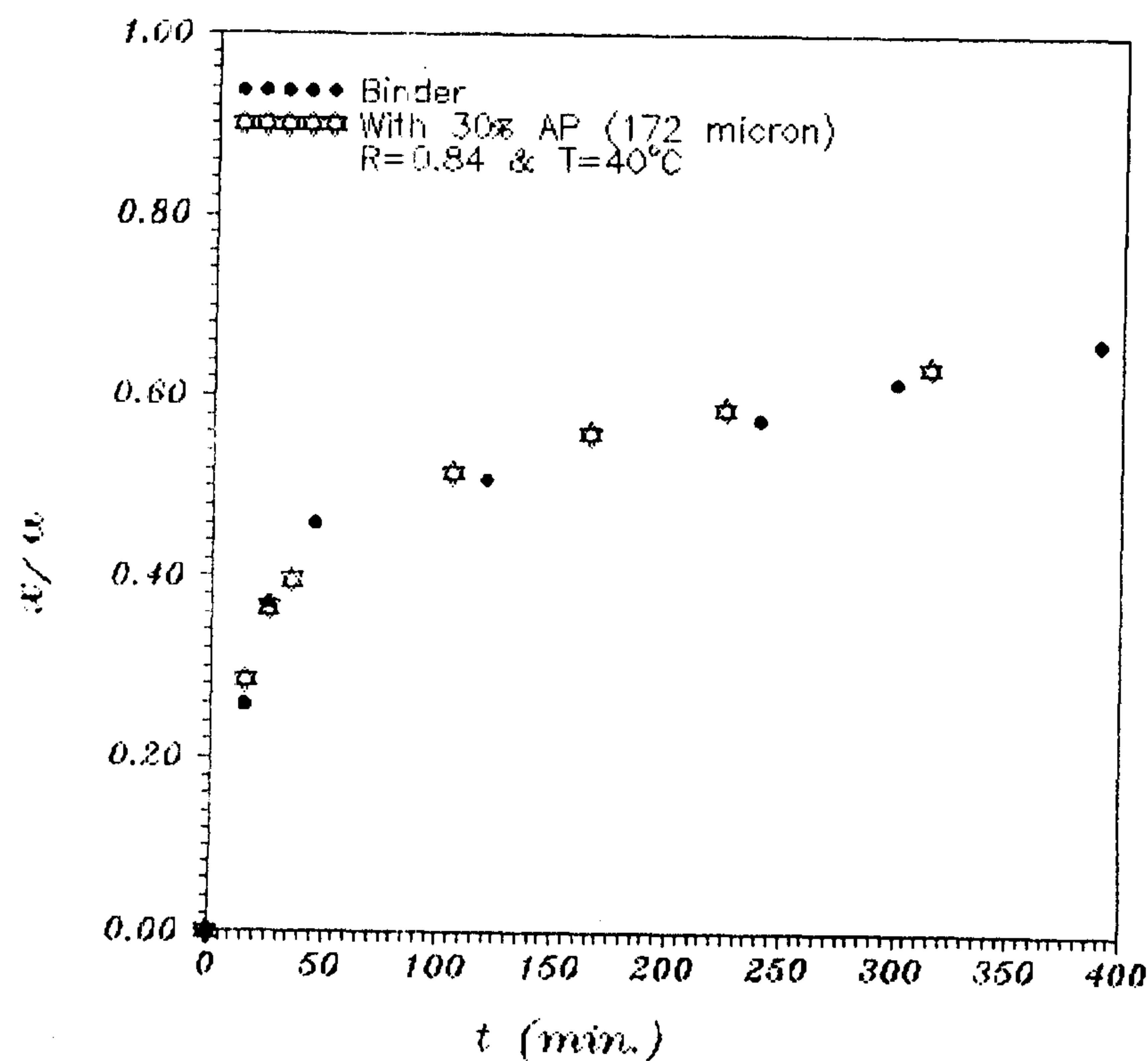
شکل ۲: نمودار سرعت واکنش درجه دوم برای واکنش پلی بوتادین هیدروکسیل دار با تولوئن دی ایزوسیانات (نگهدارنده) بدون هیچگونه افزودنی در چهار دمای ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰°C و  $R = 0.84$ .



شکل ۳: نمودار آرنیوس سرعتهای درجه دوم برای دو قسمت (موقعیتهای ۲ و ۴ - NCO) منحنیهای ترسیمی در شکل ۲، برای نگهدارنده بدون هیچگونه افزودنی و  $R = 0.84$ .



شکل ۴ : مقایسه سرعت واکنش نگهدارنده های با نسبت های مختلف NCO به OH در دمای ۴۰ °C .



شکل ۵ : مقایسه سرعت واکنش بین نگهدارنده بدون افزودنی و نگهدارنده به همراه 30% AP(170micron) در دمای ۴۰ °C و  $R = 0.84$  .

#### ب - بررسی اثر نسبت پخت روی سرعت واکنش

همانطور که پیشتر گفته شد، الکل در سیستم واکنش تولید یورتان نقش کاتالیزوری دارد. بنابراین هرچه نسبت پخت کمتر باشد، سرعت واکنش باید بیشتر شود. در سیستم حاضر، اثر  $R$ ، چندان محسوس نیست. شکل (۴) سرعت واکنش نگهدارنده های با  $R$  های مختلف، در دمای ۴۰ °C را باهم مقایسه نموده است.

برای  $R = 0.84$ ، داریم:

$$k_1 = 31/87 \text{ و } k_2 = 3/7$$

برای  $R = 0.95$ ، داریم:

$$k_1 = 30/94 \text{ و } k_2 = 3/67$$

همانطور که Cunliffe و همکارانش [۵]، گفته بودند، معادله سرعت بصورت زیر ساده می شود:

در شکل (۵)، سرعت واکنش بین نگهدارنده بدون افزودنی و نیز به همراه ۳۰ درصد وزنی AP (۱۷۰ میکرون) مقایسه شده اند، که تاثیری بر سرعت واکنش ندارد. در شکل (۶)، بین نگهدارنده بدون افزودنی و نگهدارنده به همراه ۳۰ درصد وزنی AP (۳۵ میکرون) و نیز به همراه ۵۰ درصد وزنی AP (۳۵ میکرون) و ۵۰ درصد وزنی AP (۱۷۰ میکرون) در دمای ۴۰ °C و  $R = ۰/۸۴$  مقایسه ای صورت گرفته است که به ترتیب ذیل سرعت واکنش کاهش می یابد:

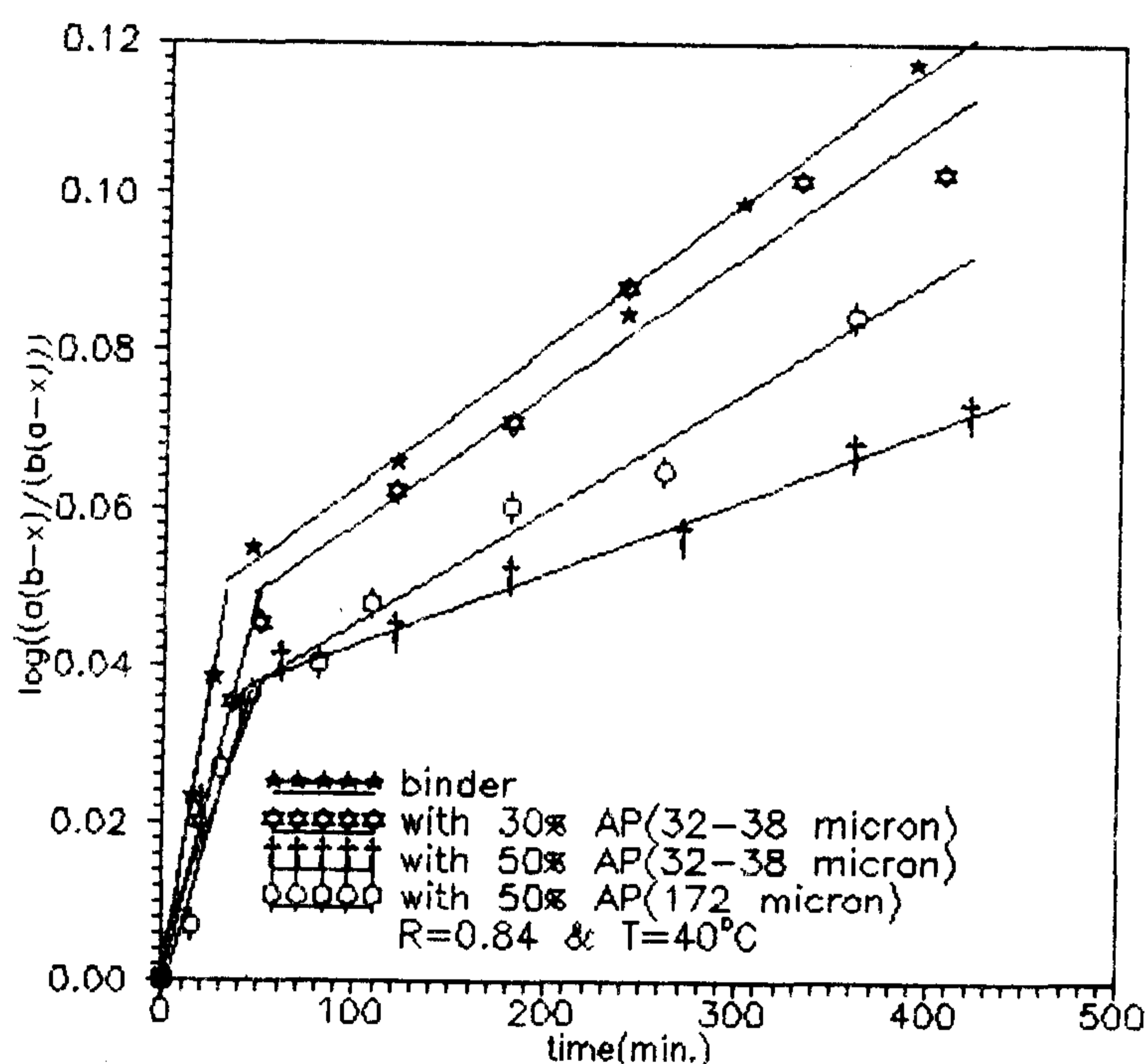
(Binder=30% AP (170 micron) > 30% AP(35 micron) > 50% AP (170 micron) > 50% AP(35 micron).

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x)$$

و باتوجه به آزمایشات آنها بر روی سیستم ایزوپروپانول و IPDI، تغییر نسبت الکل به ایزوسیانات تاثیری روی ثابت سرعت ندارد.

### ج - اثر پرکلرات آمونیوم بر سرعت واکنش

پرکلرات آمونیوم در مکانیسم واکنش هیچگونه دخالتی نمی نماید. اما حضور آن می تواند باعث کندشدن نفوذ و طبیعتاً کند شدن سرعت واکنش شود. هرچه دانه های پرکلرات آمونیوم کوچکتر باشند، سرعت واکنش بیشتر، کاهش خواهد یافت.



شکل ۶: مقایسه سرعت واکنش بین نگهدارنده بدون افزودنی و نگهدارنده به همراه 30% AP(170micron) و نیز به همراه 50% AP (170micron) و 50% AP (35micron) در دمای ۴۰ °C و  $R = ۰/۸۴$ .

می گردد که علت آن اختلاف در میل واکنشی دو گروه NCO در موقعیت های ۲ و ۴ در TDI می باشد. انرژی های اکتیواسیون و ثابتهای سرعت برای دو قسمت منحنی بدست آمده است.

در قسمت دوم کار، نسبت اکی والانی NCO به OH تغییر داده شد و تغییری در سرعت واکنش مشاهده نشد و این با تئوریهای بدست آمده از معادله Cunliffe

### بحث نهایی

بررسی سینتیک واکنش پلیمریزاسیون مرحله ای پیچیده است. برای سادگی امر واکنش بصورت واکنش تک مولکولی فرض شده و سینتیک درجه دوم برای واکنش بین پلی بوتادین دارای انتهای هیدروکسیل (HTPB) و تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) بدست آمد. در منحنی درجه دوم یک شکستگی مشاهده می گردد



مطابقت داشت. نهایت کار اینکه پرکلرات آمونیوم به عنوان یک فیلر به سیستم اضافه شد و اثر آن بر روی سرعت واکنش قانون زیر را نتیجه داد که: "هرچه مقدار پرکلرات آمونیوم بیشتر و دانه بندی آن کوچکتر باشد، میزان کاهش سرعت واکنش بیشتر خواهد بود."

## مراجع

- ۱ - احمدی لاشکی، م. پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران (۱۳۷۶).
- ۲ - موسویان، م. ع. و احمد لاشکی، م. چهارمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه صنعتی شریف، اسفند (۱۳۷۷).
- 3 - Baker, J. W. and Gaunt, J. J, (1949). *J. Chem. Soc.*, P. 19.
- 4 - Baker, J. W. and Gaunt, J. J. (1949). *J. Chem. Soc.*, P. 27.
- 5 - Baker, J. W. and Holds Worth, J. B. (1947). *J. Chem. Soc.*, P. 713.
- 6 - Baker, J. W. and Gaunt, J. J. (1949). *J. Chem. Soc.*, P. 9.
- 7 - Cunliffe, A. V., Davis, A., Farey, M. and Wright, J. (1985). *Polymer*, P. 26.
- 8 - Yee, R. Y. and J. A. Adicoff. (1976). *J. App. Polym. Sci.*, Vol. 20, PP. 1117-1121.
- 9 - Coutinho, F. M. B. and Cavaleiro, L. C. S. (1991). *J. App. Polym. Sci.*, Vol. 49, PP. 26-41.
- 10 - Coutinho, F. M. B., Rezende, L. C. and Quijada, R. (1986). *J. Polym. Sci.*, Vol. 24, PP. 227-735.
- 11 - Coutinho, F. M. B., Rezende, L. C. and Quijada, R. (1986). *J. Polym. Sci.*, PP. 3021-3032.
- 12 - Coutinho, F. M. B. and Rocha, M. C. G. (1991). *Eur. Polym. J.*, Vol. 27, PP. 213-216.
- 13 - Kothandaraman, H. and Sultan Naser, A. (1993). *J. App. Polym. Sci.*, Vol. 50, PP. 1611-1617.
- 14 - Lipshits, S. D. and Macosko, C. W. (1977). *J. App. Polym. Sci.*, Vol. 21, PP. 2029-2039.
- 15 - Stagg, H. E. (1949). *Analyst*. Vol. 71, P. 557.
- 16 - Chern, C. S. and Johnson, S. C. (1990). *J. App. Polym. Sci.*, Vol. 40, PP. 2189-2205.
- 17 - Sato, M. (1960). *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 82, P. 3893.