

بررسی واکنش پخت پلی یورتان تک جزیی به روش‌های گرماسنجی و طیف سنجی FTIR

زهرا رنجبر^{۱،۲*}، شادی منتظری^۱، سعید رستگار^۳، علی جان نثاری^۱

^۱ پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران

^۲ قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران

^۳ دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

تاریخ پذیرش: ۹۱/۵/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۱/۴/۲۸

آزاد شدن عامل بلوکه کننده مهمترین مرحله در واکنش پخت پوشش‌های پلی یورتانی تک جزیی است. این فرایند شامل آزاد شدن عامل مسدود کننده^۱ ایزوسیانات در حضور گرماسنجی که منجر به رهایش عامل مسدود کننده و همزمان واکنش گروه‌های ایزوسیانات آزاد با گروه‌های هیدروکسیل می‌گردد. بررسی واکنش پخت ایزوسیانات بلوکه با ترکیبات دارای هیدروژن فعال، بدلیل انجام همزمان واکنش پخت و آزاد شدن عامل بلوکه، پیچیده بوده و تفکیک این واکنش‌ها جهت بررسی واکنش امری اجتناب‌ناپذیر است. در این بررسی خصوصیات آزاد شدن عامل مسدود کننده^۲ و پخت ایزوسیانات مسدود شده با عوامل هیدروکسیل افزونه^۳ اپوکسی آمین توسط دستگاه‌های طیف سنجی مادون قرمز، گرماسنجی روبشی تفاضلی و وزن سنجی گرمایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که به دلیل پیچیدگی واکنش پخت در سامانه‌های تک جزیی پلی یورتانی و همزمان بودن واکنش آزاد شدن عامل بلوکه و پخت به عنوان دو فرآیند گرمازا و گرماگیر، با آنالیز گرمایی نمی‌توان این دو مرحله را از هم تفکیک نمود، اما آنالیز طیف سنجی مادون قرمز در سه دمای مختلف وابستگی شدید آزاد شدن عامل بلوکه به دما را نشان داد. در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد حداکثر گروه‌های ایزوسیانات آزاد شده مشاهده شد.



کلمات کلیدی: ایزوسیانات مسدود شده، پوشش‌های پلی یورتان، آنالیز گرمایی، افزونه اپوکسی آمین، پخت

Investigation of the curing reaction of one-component polyurethane coating via thermal analysis and FTIR spectroscopy

Z. Ranjbar^{1,2*}, Sh. Montazeri¹, S. Rastegar³, A. Jannesari¹

^{1*} Faculty of surface Coatings and Novel Technologies, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

² Center of Excellence of Color Science and Technology, Tehran

³ Department of Polymer Engineering & Color Technology, AmirKabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this article, the curing of the one component polyurethane coatings has been investigated. In order to separate different reactions during curing of the coatings, deblocking reaction has been studied using FTIR spectroscopy firstly. after that the curing reactions studied using thermal analysis. The results show that the curing reactions have two different parts, at first step the deblocking occurs, so the concentration of NCO increases rapidly and after that it decreases because of evaporation and some of side reactions. The maximum of released NCO groups were observed at the temperature of 150 °C. It was concluded that the deblocking and curing steps were highly temperature dependent.

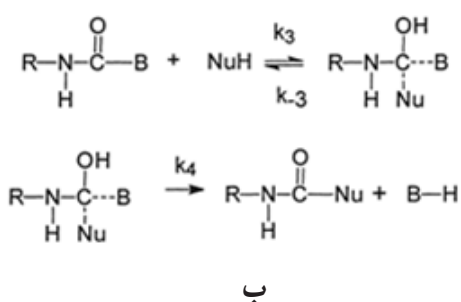
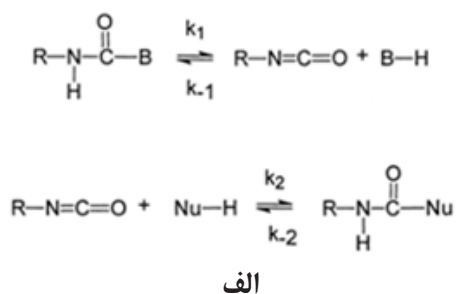
Keywords: Blocked isocyanates, Polyurethane coatings, Thermal analysis, Epoxy amine adduct

^۱ Blocking agent ^۲ Deblocking ^۳ Adduct

*Corresponding author: ranjbar@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

گروه‌های ایزوسیانات آزاد و یک عامل هسته دوست جهت ایجاد اتصالات عرضی صورت می‌گیرد [۸ و ۹]. برای واکنش پخت ایزوسیانات مسدود شده دو نوع مکانیزم پیشنهاد شده است. مکانیزم افزایشی- حذفی و مکانیزم حذفی- افزایشی. در مکانیزم اول ابتدا عامل پخت هسته دوست به ایزوسیانات مسدود شده اضافه شده و تشکیل یک عامل واسطه با ساختار چهار وجهی می‌دهد که این ترکیب ناپایدار بوده و با جدا شدن عامل مسدود کننده، پایدار می‌گردد. در مکانیزم دوم ابتدا عامل مسدود کننده جدا و سپس ایزوسیانات آزاد با عامل پخت وارد واکنش می‌شود [۲ و ۳]. این دو نوع مکانیزم در شکل ۱ به صورت شماتیک نشان داده شده‌اند. در تحقیق قبلی [۱۰] روش‌های تهیه و بررسی واکنش آزاد



شکل ۱: مکانیسم‌های پیشنهادی واکنش‌های پخت، الف) سازوکار حذفی- افزایشی ب) سازوکار افزایشی- حذفی [۲ و ۳]

شدن ایزوسیانات‌ها و دماهای مختلف آزاد شدن عامل بلوکه گزارش شده است. واکنش پخت ایزوسیانات‌های مسدود شده و افزونه‌های اپوکسی- آمین بسیار پیچیده است. یکی از

امروزه استفاده از ایزوسیانات‌ها بعنوان عوامل ایجاد اتصالات عرضی در پلیمرهای مورد مصرف در پوشش‌های سطح بسیار مرسوم شده است. واکنش بین گروه ایزوسیانات و مولکول‌هایی که حاوی اتم‌های هیدروژن فعال هستند مثل الکل‌ها و آمین‌ها بسیار سریع بوده و تشکیل گروه‌های کاربامات (-HN-CO-O-) می‌دهد [۱]. به دلیل فعال بودن این مواد و سمی بودن گروه‌های ایزوسیانات امکان نگهداری این محصول و استفاده از آن در پوشش‌های تک جزئی و آب پایه وجود ندارد. راه حل این مشکل، مسدود کردن گروه ایزوسیانات با مولکول‌های کوچک حاوی اتم‌های هیدروژن فعال است [۲]. در این فرآیند گروه‌های ایزوسیانات با مواد دارای یک هیدروژن فعال، مسدود شده و در مرحله پخت در کوره در یک دمای مشخص عامل مسدود کننده آزاد و گروه ایزوسیانات با گروه‌های عاملی رزین وارد واکنش شده و شبکه‌ای می‌شود. ایزوسیانات‌های مسدود شده بعنوان عوامل پخت در بسیاری از پوشش‌های تک جزئی بکار می‌روند [۳ و ۵].

عوامل بسیاری بر دمای آزاد شدن عامل مسدود کننده موثرند که از جمله مهمترین آنها می‌توان به ساختار شیمیایی ایزوسیانات و نوع عامل مسدود کننده [۴ و ۶]، حلال [۷] و کاتالیست [۸] اشاره کرد. در پوشش‌های آب پایه عوامل پخت باید در آب پایدار بوده و با رزین سازگار باشند. امکان پخت در دمای پایین نیز از نظر مصرف انرژی یک مزیت محسوب می‌شود.

واکنش پخت چنین سیستم‌هایی در یک سازوکار دو مرحله‌ای انجام می‌شود. این دو مرحله شامل آزاد شدن گرمایی ایزوسیانات جهت فراهم کردن عاملیت ایزوسیانات و واکنش بعدی بین

آزمون طیف سنجی مادون قرمز توسط دستگاه FTIR ساخت Perkin Elmer کشور آمریکا، مدل Spectrum one انجام شده است. برای طیف سنجی نمونه‌های مایع از روش HATR استفاده گردید که در آن نمونه به صورت لایه نازکی از مایع تحت تابش سطحی قرار می‌گیرد. جهت مطالعه دقیق تر واکنش پخت، واکنش آزاد شدن به طور مستقل، واکنش مستقیم پخت گروه ایزوسیانات با افزونه اپوکسی آمین و واکنش پخت بین ایزوسیانات مسدود شده و افزونه اپوکسی آمین بررسی شده است.

۲-۳- آزمون‌های بررسی خواص و تعیین چگونگی جدا شدن عامل مسدود کننده

بررسی واکنش آزاد شدن عامل بلوکه به روش‌های مختلفی انجام می‌شود که در بین آن‌ها گرماسنجی روبشی تفاضلی و وزن سنجی گرمایی بیشترین کاربرد را دارند [۲]. آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی با دستگاه DSC ساخت Perkin Elmer مدل DSC Pyris 6 با نرم افزار Pyris 6 و در شرایط زیر انجام شده است:

ابتدا دستگاه از نظر دمایی و جریان گرما توسط روی و ایندیم در دو نقطه کالیبره شد. نمونه ایزوسیانات مسدود شده در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و تحت خلاء از حلال عاری شده و سپس داخل پن آلومینیومی با درپوش سوراخ دار در دستگاه DSC قرار گرفته است. محدوده دمایی جهت بررسی رفتار آزاد شدن از صفر تا ۳۵۰ درجه سانتی گراد بوده و سرعت گرمادهی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه بوده است. آزمایشات در فضای گاز نیتروژن انجام شده است. آزمون وزن سنجی گرمایی با دستگاه TG/DTA ساخت شرکت Perkin Elmer مدل

مهمترین دلایل این پیچیدگی، واکنش‌های متعدد انجام شده طی فرآیند پخت است. دو نوع واکنش در این فرآیند تقریباً به طور همزمان صورت می‌گیرد، جدا شدن عامل مسدودکننده با افزایش دما (آزاد شدن عامل بلوکه که یک واکنش گرماگیر است) و واکنش عامل پخت با گروه‌های هیدروکسیل افزونه اپوکسی - آمین که یک واکنش گرمازا است. تفکیک این دو واکنش همزمان گرماگیر و گرمازا از جمله چالش‌های بررسی این نوع واکنش‌ها است.

در این مقاله ابتدا واکنش آزاد شدن گروه‌های ایزوسیانات با دی اتیل هگزانول و سپس واکنش پخت آن با افزونه اپوکسی آمین (بر پایه دی گلیسیدیل اتر بیس فنل A) بررسی شده و سپس تعیین ویژگی‌های واکنشگرها به روش طیف سنجی مادون قرمز^۱ و گرماسنجی روبشی تفاضلی^۲ انجام شده است. واکنش‌های آزاد شدن و پخت ایزوسیانات مسدود شده با افزونه اپوکسی آمین به روش‌های مختلف گرماسنجی از قبیل (DSC) و گرماسنجی وزنی (TGA) بررسی و حذف عامل ایزوسیانات و ایجاد پیوندهای کاربامات به روش طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و وسایل

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل تولوئن دی ایزوسیانات مسدود شده با دو اتیل هگزانول و افزونه اپوکسی آمین بوده است که مشخصات کامل و روش تهیه آن‌ها در مراجع قبلی گزارش شده است [۱۰].

۲-۲- آزمون‌های تعیین ویژگی‌ها

- ۱ FTIR
- ۲ DSC

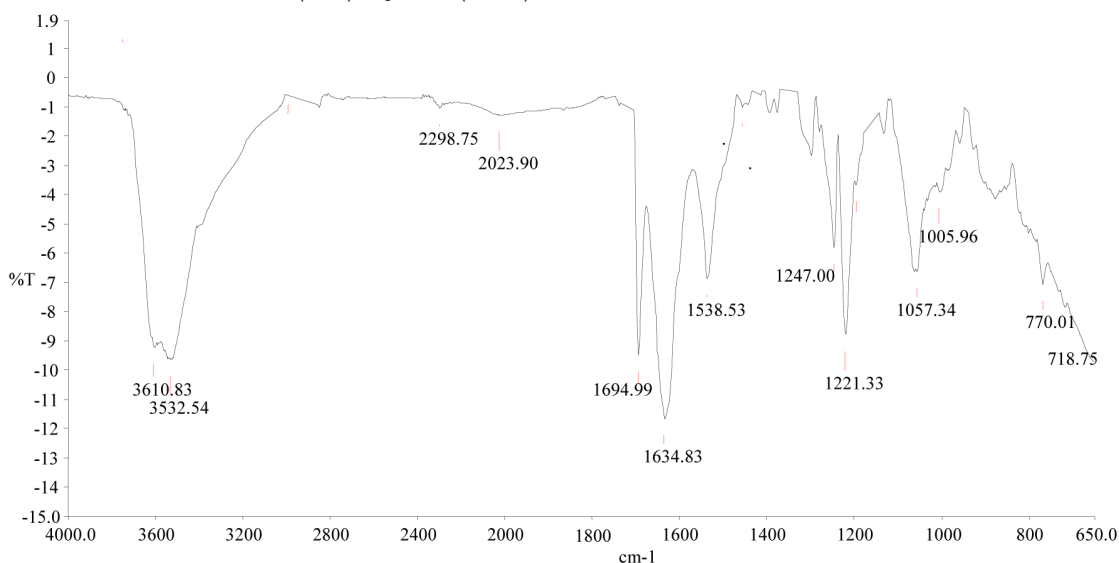
ایزوسیانات در دماهای مختلف با هم مقایسه گردیده است.

۳- نتایج و بحث

آزمون‌های مربوطه در دو قسمت شناسایی و خواص مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. شناسایی شامل نتایج طیف سنجی مادون قرمز و بر اساس آزمون‌های ذکر شده می‌باشد. تعیین ویژگی‌ها و خواص آزاد شدن و پخت به کمک آزمون‌های آنالیز گرمایی و بر اساس روش‌های ذکر شده انجام شده است. سینتیک و سرعت آزاد شدن با قراردادن نمونه‌ها در چهار دمای مختلف و در زمان‌های متوالی با طیف سنجی مادون قرمز انجام شده است. شکل ۲ طیف FTIR ایزوسیانات مسدود شده را نشان می‌دهد. تشکیل پیوندهای یورتانی با چهار مشخصه قابل بررسی است. الف) جذب‌های قوی در محدوده $3332-3332\text{ cm}^{-1}$ بیانگر حضور گروه‌های (NH) ب) جذب‌های قوی در محدوده $1715-1685\text{ cm}^{-1}$ نشانگر گروه‌های (C=O) ج) جذب در محدوده $1533-1539\text{ cm}^{-1}$ حضور گروه‌های کاربامات و د) جذب قوی در $1223-1267\text{ cm}^{-1}$ دلالت بر حضور (C=O) به همراه (NH) است.

Diamond SII انجام شده است. قبل از انجام آزمایش، دستگاه از نظر وزن و دما کالیبره شده است. سپس وزن مشخصی از نمونه بدون حلال را داخل پن آلومینیومی قراردادده با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه بر دقیقه از دمای محیط به ۶۰۰ درجه رسانیده و تغییرات وزن بر حسب دما در محیط گاز نیتروژن مورد بررسی قرار گرفته است. آزمون پخت با اضافه کردن دو جز ایزوسیانات مسدود شده و افزونه اپوکسی آمین به نسبت استوکیومتری و اختلاط کامل آن‌ها و سپس گرمادهی آن در دستگاه DSC و TGA با سرعت‌های ۸ و ۱۰ و ۱۲ درجه بر دقیقه انجام شده است.

بررسی سینتیکی واکنش آزاد شدن به وسیله دستگاه FTIR نیز انجام شده است. روش آزمون این گونه است که ایزوسیانات مسدود شده در چهار دمای مختلف (۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ و ۲۲۰ درجه سانتی گراد) در آن قرار داده شد و در زمان‌های معین و متوالی (۳ الی ۱۵ دقیقه) از آن نمونه برداری و لایه نازکی بر روی قرص KBr قرار داده شد، سپس با طیف سنجی مادون قرمز و محاسبه سطح زیر منحنی پیک شاخص، میزان آزاد سازی گروه‌های ایزوسیانات در اثر گرما و در طی زمان بررسی گردید. سپس سرعت ظاهر شدن نوار جذبی شاخص گروه



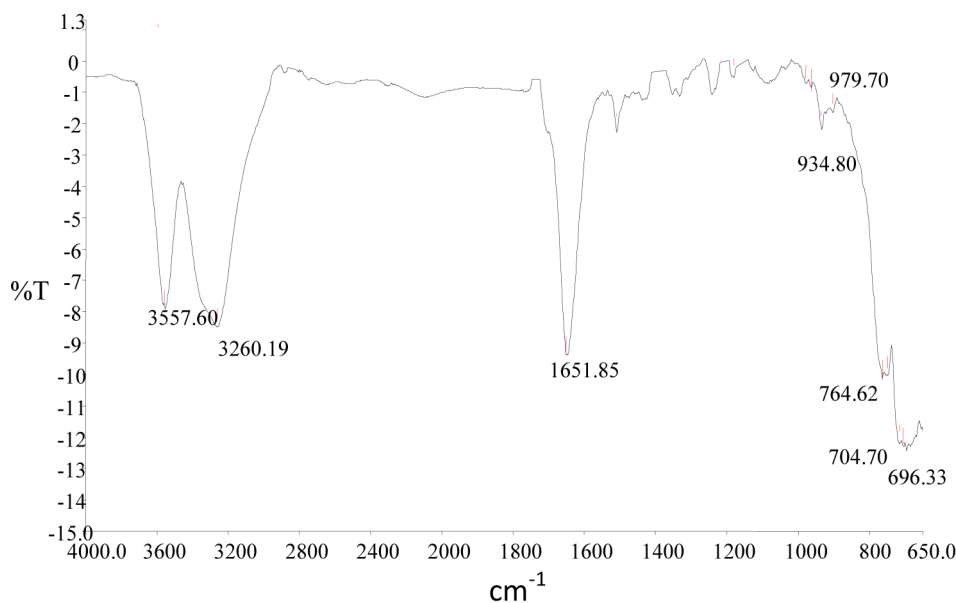
شکل ۲: طیف جذبی مادون قرمز ایزوسیانات مسدود شده

۳-۱-۱- گرماسنجی روبشی تفاضلی

یکی از متداول ترین روش های اندازه گیری دمای آزاد شدن عامل بلوکه بررسی گرمانگاشت حاصل از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی می باشد. نمودار مربوط به آزاد شدن ایزوسیانات مسدود شده در شکل ۴ مشاهده می گردد. با توجه به این که باز شدن پیوندهای یورتانی بین ایزوسیانات و عامل مسدود کننده، در اثر گرما در گرمانگاشت DSC یک تغییر حالت گرماگیر است مشاهده می شود که واکنش آزاد شدن از ۱۵۰ درجه سانتی گراد شروع شده و بیشینه دمای آن ۲۵۰ الی ۲۶۰ درجه سانتی گراد است. با توجه به عدم حضور کاتالیزور در فرآیند آزاد شدن عامل بلوکه دمای مشاهده شده با داده های مورد بررسی در سایر مقالات نیز قابل مقایسه است [۲].

۳-۲- بررسی واکنش آزاد شدن به روش TGA

در هنگام واکنش عامل مسدودکننده آزاد می گردد و تبخیر آن باعث کاهش وزن و تغییر شیب در منحنی تغییرات وزن بر حسب دما در دستگاه وزن سنجی گرمایی می گردد [۸]. شکل ۵ گرمانگاشت آزاد شدن ایزوسیانات مسدود شده را با دستگاه وزن سنجی گرمایی نشان می دهد.

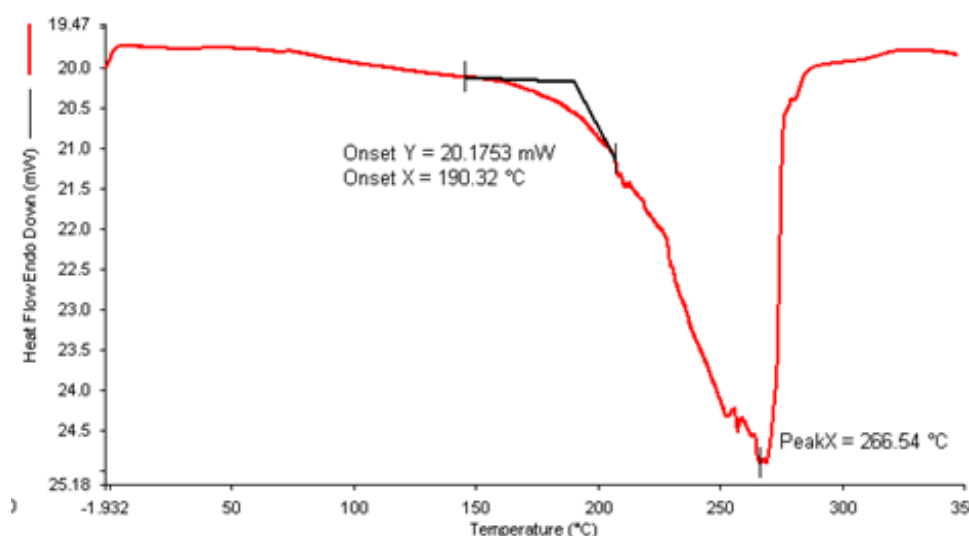


شکل ۳: طیف جذبی مادون قرمز افزونه اپوکسی آمین

ایجاد پیوندهای یورتانی در محل های 3532 cm^{-1} و 1690 cm^{-1} و 1538 و 1221 به همراه ناپدید شدن نوارهای جذبی قوی در ناحیه 2250 cm^{-1} - 2270 بیانگر از بین رفتن گروه های ایزوسیانات و مسدود شدن آنها است [۲]. با توجه به این که در محدوده جذبی 2250 cm^{-1} - 2270 (که نوار جذبی شاخص مربوط به گروه های NCO است) نواری وجود ندارد و نیز با توجه به حضور نوارهای شاخص پیوندهای کارباماتی بر اساس آن چه قبلا ذکر گردید می توان گفت که مسدود شدن گروه های ایزوسیانات به طور کامل انجام شده است. شکل ۳ طیف جذبی افزونه اپوکسی آمین را نشان می دهد که در آن حذف کامل نوار شاخص اپوکسی در 916 cm^{-1} مشاهده و نیز تشکیل عوامل هیدروکسیل در 3550 cm^{-1} و گروه های آمینی نوع سوم در 3200 cm^{-1} نشان دهنده تشکیل افزونه اپوکسی آمین است.

۳-۱- بررسی دمای آزاد شدن گروه های ایزوسیانات به روش گرماسنجی

گرمانگاشت و دمای آزاد شدن گروه های ایزوسیانات با دستگاه های آنالیز گرمایی بررسی شده و نتایج حاصل در این بخش مورد بحث قرار گرفته است.



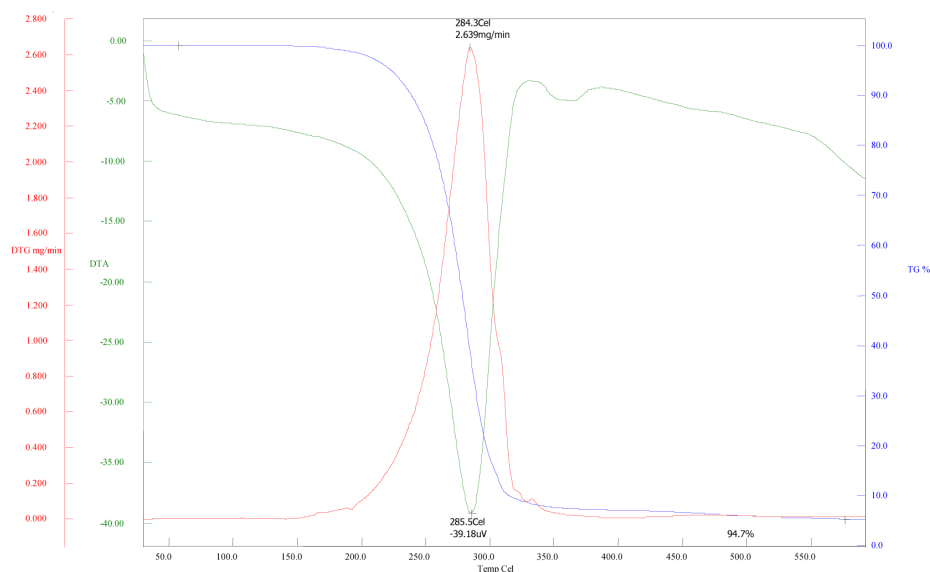
شکل ۴: گرمانگاشت ایزوسیانات مسدود شده (به روش DSC)

با بررسی دمای شروع کاهش وزن قبل از تخریب و با فرض هم زمان بودن کاهش وزن و آزاد شدن عامل بلوکه، می توان گفت که آنالیز DSC و TGA نتایج مشابهی را در مورد دمای شروع آزاد شدن عامل بلوکه ارائه داده و نتایج یکدیگر را تایید می کنند. شروع دمای آزاد شدن عامل بلوکه در این مورد نیز از ۱۵۰ درجه سانتی گراد شروع شده و بیشترین کاهش وزن بر اساس منحنی DTG بین ۲۵۰ الی ۲۶۰ درجه سانتی گراد

است.

۳-۳- بررسی سرعت واکنش آزاد شدن عامل بلوکه

معمولا سرعت و سینتیک واکنش آزاد شدن عامل بلوکه را با دستگاه های FTIR قابل برنامه ریزی با دما بررسی می کنند. ولی با توجه به در دسترس نبودن این دستگاه، بررسی در سرعت های مختلف با دستگاه TGA و از طریق وزن سنجی گرمایی و همچنین طیف سنجی مادون قرمز در دماهای ۱۲۰،



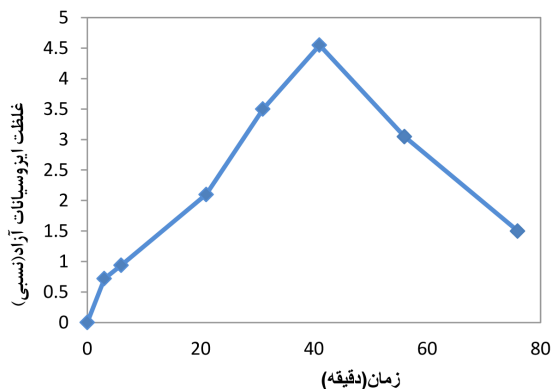
شکل ۵: گرمانگاشت ایزوسیانات مسدود شده (به روش TGA)

آزاد شدن عامل بلوکه با دستگاه TGA، شروع آزاد شدن عامل بلوکه را همزمان با شروع کاهش وزن فرض می‌کنیم بنابراین در سرعت‌های مختلف گرمادهی، شروع کاهش وزن به سرعت نفوذ عامل مسدود کننده از داخل توده به خارج آن و سرعت گرمایش بستگی خواهد داشت و رقابت بین این دو تعیین کننده خواهد بود. به همین دلیل با بالاتر رفتن سرعت گرمادهی، نفوذ عامل مسدود کننده به خارج از نمونه به زمان و دمای بیشتری نیاز دارد. در واقع دمای نمونه در زمانی که موفق به نفوذ و خروج از نمونه می‌شود بالاتر خواهد بود [۲ و ۳].

۳-۳-۲- بررسی واکنش آزاد شدن عامل بلوکه به روش طیف سنجی FTIR

برای بررسی سرعت آزاد شدن عامل بلوکه در غیاب عامل پخت، در این بخش نتایج آزمون طیف سنجی مادون قرمز در زمان‌های متوالی و در چهار دمای ثابت مقایسه گردیده است. در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۷) مشاهده می‌شود که غلظت ایزوسیانات آزاد به مرور زمان افزایش پیدا می‌کند و پس از ۴۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود رسیده و سپس کاهش می‌یابد.

کاهش آن از این زمان به بعد می‌تواند به علت فعالیت



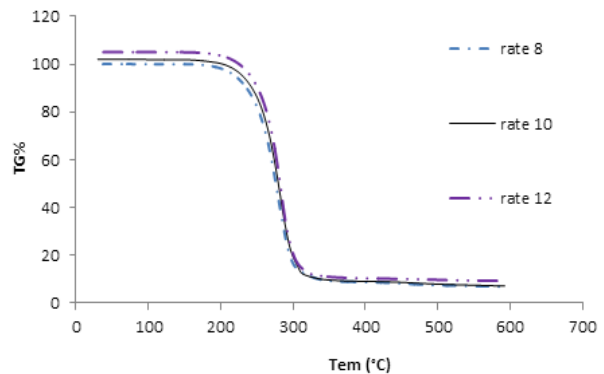
شکل ۷: واکنش آزاد شدن ایزوسیانات مسدود شده در دمای ثابت ۱۵۰ درجه (به روش طیف سنجی FTIR)

۱۵۰ و ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است.

۳-۳-۱- بررسی سرعت واکنش آزاد شدن عامل بلوکه با TGA

نتایج حاصل از وزن سنجی گرمایی ایزوسیانات مسدود شده در سرعت‌های گرمادهی ۸، ۱۰ و ۱۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در شکل ۶ مشاهده می‌گردد. با فرض این که شروع کاهش وزن را هم زمان با شروع آزاد شدن عامل بلوکه بدانیم [۲ و ۳]

جدول ۱ تاثیر سرعت گرمادهی بر دمای شروع آزاد شدن و



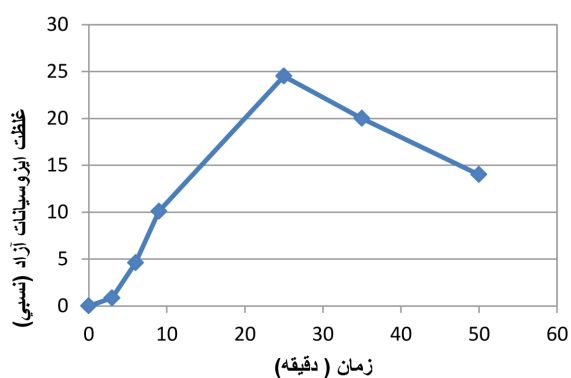
شکل ۶: گرمناگشت TGA حاصل از ایزوسیانات مسدود شده در سرعت‌های ۸ و ۱۰ و ۱۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه

جدول ۱: تاثیر سرعت گرمادهی ایزوسیانات مسدود شده بر دمای آغاز آزاد شدن عامل بلوکه و بیشینه دمای آن

سرعت گرمادهی (درجه بر دقیقه)	دمای شروع کاهش وزن (درجه سانتی‌گراد)	بیشینه دمای کاهش وزن (درجه سانتی‌گراد)
۸	۱۵۵	۲۸۲
۱۰	۱۶۰	۲۸۴
۱۲	۱۷۰	۲۸۵

نیز دمای بیشینه ی آزاد شدن عامل بلوکه را نشان می‌دهد. با بررسی نتایج حاصل ملاحظه می‌شود که دمای شروع آزاد شدن عامل بلوکه و بیشینه دمای آزاد شدن عامل بلوکه بالا رفتن سرعت گرمادهی افزایش می‌یابد. در بررسی دمای

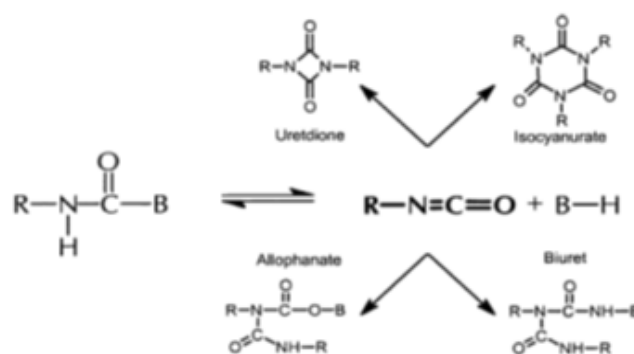
شده، با سرعت واکنش های جانبی که مصرف کننده ایزوسیانات ها هستند و نیز سرعت تبخیر ایزوسیانات آزاد متفاوت است. در دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد (شکل ۱۰) غلظت ایزوسیانات آزاد به سرعت افزایش پیدا می کند و پس از ۲۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود رسیده و سپس به سرعت کاهش می یابد. مشاهده می شود که با بالا رفتن دما سرعت تولید عوامل ایزوسیانات آزاد افزایش یافته و به همین نسبت سرعت حذف این عوامل نیز بالا می رود که این رفتار توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۱۰].



شکل ۱۰: آزاد شدن ایزوسیانات مسدود شده در دمای ثابت ۲۲۰ درجه به روش طیف سنجی FTIR

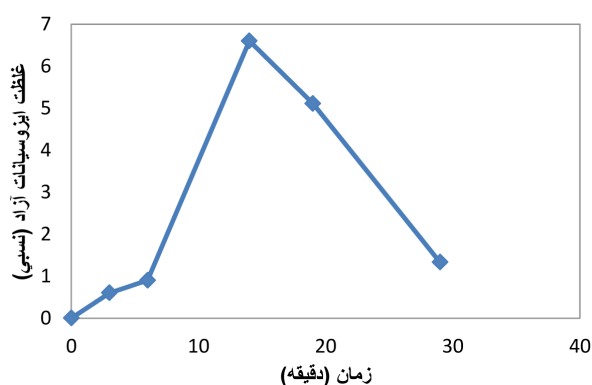
از مقایسه همزمان فرآیند آزاد شدن در سه دمای ۱۵۰ و ۱۸۰ و ۲۲۰ درجه سانتی گراد (شکل ۱۱) مشاهده می شود که در دمای پایین تر (۱۵۰ درجه سانتی گراد) فرآیند آزاد شدن عامل بلوکه بسیار کندتر انجام می شود و غلظت نسبی ایزوسیانات آزاد شده به نسبت کمتر است. به همین نسبت سرعت واکنش های جانبی نیز کندتر بوده و حذف ایزوسیانات آهسته تر انجام می شود. اما در دماهای بالاتر مثل ۱۸۰ و ۲۲۰ درجه سانتی گراد همان طور که در سایر مراجع نیز ذکر شده احتمال تشکیل محصول جانبی آلفانات و همچنین تبخیر ایزوسیانات آزاد شده افزایش یافته و این موضوع

زیاد ایزوسیانات آزاد باشد که منجر به دimer شدن یا سایر واکنش های جانبی می گردد [۲ و ۳]. تبخیر و فراریت بالای دی ایزوسیانات ها نیز در مرحله دوم این واکنش ها موثر است. شماتیک واکنش های جانبی که در مراجع به آن ها اشاره شده است در شکل ۸ بیان شده است. در این واکنش ها احتمال تشکیل ترکیباتی نظیر یورتدیون، ایزوسیاناتور، آلفانات و بی اوره وجود دارد [۲ و ۳].



شکل ۸: واکنش های جانبی ایزوسیانات پس از آزاد شدن

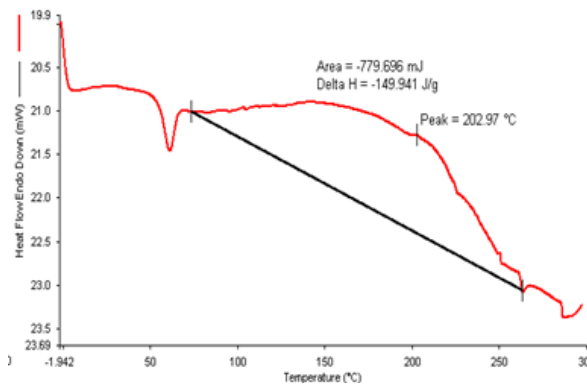
در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد (شکل ۹) غلظت ایزوسیانات آزاد در زمان کوتاه تری افزایش یافته و به حداکثر مقدار خود می رسد و کاهش مشخصی را از این زمان به بعد مشاهده می کنیم.



شکل ۹: واکنش آزاد شدن ایزوسیانات مسدود شده در دمای ثابت ۱۵۰ درجه (به روش طیف سنجی FTIR)

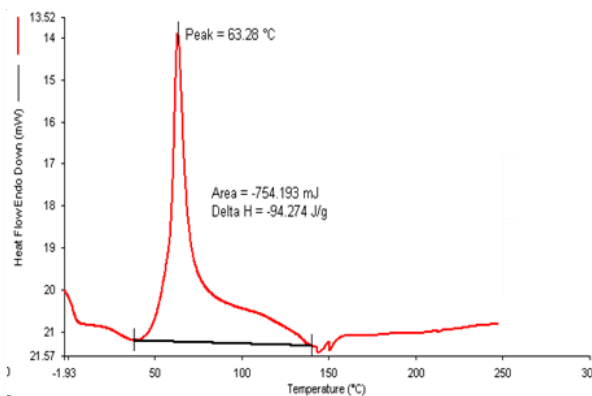
شیب منحنی ها در مرحله رفت و برگشت متفاوت است زیرا سرعت واکنش تشکیل ایزوسیانات آزاد از ایزوسیانات مسدود

پخت آن در ۲۰۲ درجه سانتی گراد است. سطح زیر منحنی این گرمانگاشت، گرمای واکنش پخت را نشان می‌دهد. این گرما برآیند آزاد شدن ایزوسیانات، تبخیر عامل مسدود شده و واکنش پخت ایزوسیانات با افزونه اپوکسی آمین است. با توجه به این که آزاد شدن عامل بلوکه و تبخیر دو فرآیند گرماگیر و واکنش پخت گرمازا می‌باشد کم بودن نسبی گرمای واکنش قابل تفسیر است [۲ و ۳].



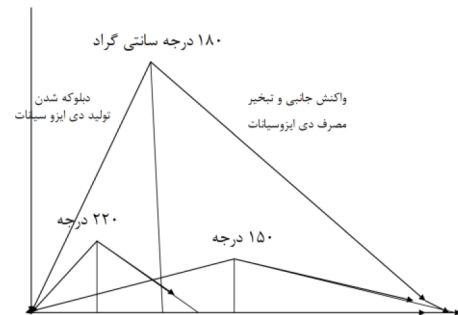
شکل ۱۲: گرمانگاشت حاصل از پخت ایزوسیانات مسدود شده و افزونه اپوکسی آمین

گرمانگاشت شکل ۱۳ نشان دهنده واکنش ایزوسیانات مسدود نشده با گروه‌های هیدروکسیل افزونه اپوکسی آمین می‌باشد. نوک تیز بودن این نوار بیان گر این است که این پخت بسیار شدید بوده و در دمای پایین تری صورت می‌گیرد.



شکل ۱۳: گرمانگاشت حاصل از پخت ایزوسیانات با افزونه اپوکسی آمین

مصرف سریع تر گروه‌های ایزوسیانات یا خروج آنرا در دمای بالاتر تایید می‌کند. آلفانات ساختاری است که از واکنش ایزوسیانات آزاد شده با ایزوسیانات‌هایی که هنوز آزاد نشده‌اند یا به صورت جزئی آزاد شده‌اند به وجود می‌آید [۱۱].



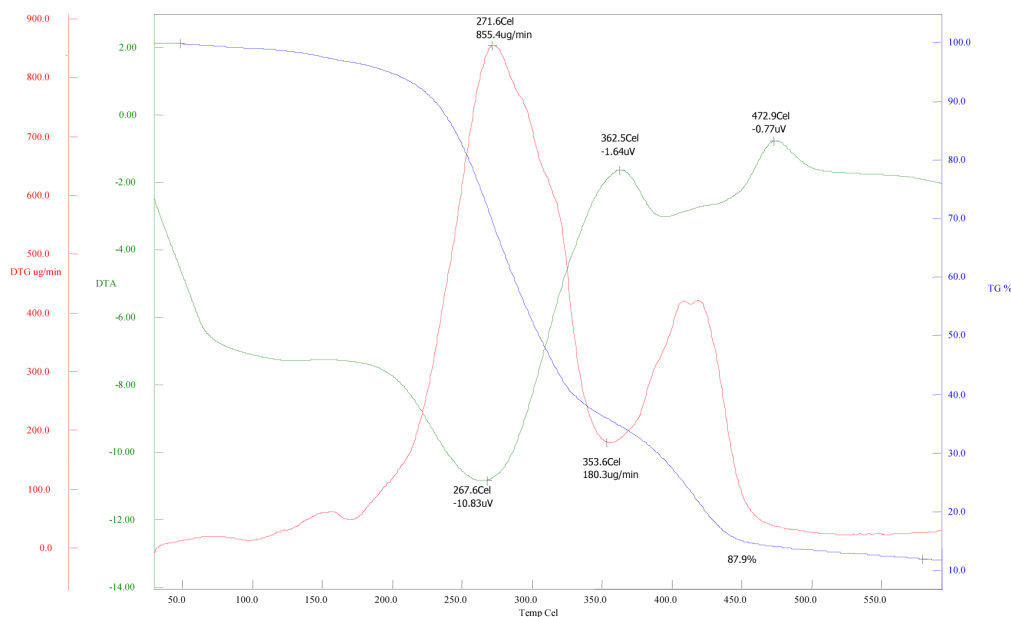
شکل ۱۱: مقایسه آزاد شدن ایزوسیانات مسدود شده در ۳ دمای ۱۵۰ و ۱۸۰ و ۲۲۰ درجه (روش طیف سنجی FTIR) بصورت شماتیک

در واقع ممکن است واکنش‌های آزاد شدن گروه‌های ایزوسیانات، نفوذ گروه‌های ایزوسیانات به سطح و تبخیر آن و انجام واکنش‌های جانبی و افزایش نقطه جوش این واکنش‌ها در دماهای مختلف با سرعت‌های مختلف و در زمان‌های مختلفی انجام شوند. اختلاف غلظت نهایی ایزوسیانات آزاد در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد با دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد را می‌توان با جابجایی مکانیزم آزاد شدن عامل بلوکه از حذفی-افزایشی به افزایشی-حذفی در دماهای بالا توجیه نمود [۱۱].

۳-۴- بررسی پخت ایزوسیانات مسدود شده و افزونه اپوکسی آمین

پخت ایزوسیانات مسدود شده در حضور افزونه اپوکسی آمین با دستگاه DSC بررسی گردید که نتیجه حاصل در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود. نوار گرماگیر مشاهده شده در ۶۸-۷۰ درجه سانتی گراد مربوط به ذوب مخلوط ایزوسیانات مسدود شده و افزونه اپوکسی آمین است.

کمی پس از ذوب مخلوط، پخت آغاز می‌شود و بیشینه دمای



شکل ۱۴: گرمانگاشت TGA حاصل از پخت ایزوسیانات مسدود شده و افزونه اپوکسی آمین در سرعت ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه

زیاد این واکنش‌ها به دما مشخص می‌گردد. در دماهای بالاتر مکانیزم پخت از حذفی-افزایشی به سمت افزایشی-حذفی تغییر می‌کند. واکنش شامل دو مرحله است در مرحله اول آزاد شدن گروه‌های ایزوسیانات و در مرحله دوم مصرف گروه‌های ایزوسیانات صورت می‌گیرد که سرعت تولید و مصرف این گروه‌ها کاملاً تابع دماست.

مراجع

- [1] Thomas P, Waterborne and Solvent Based Surface Coating Resins and their Applications- Polyurethanes; Sita Technology:London, 1999.
- [2] Wicks, Z. Wicks, A. Blocked Isocyanates III: Part A. Mechanisms and Chemistry Prog Org Coat 1999, 36, 148.
- [3] Wicks Z, Wicks A, Multistep Chemistry in Thin Films ; the Challenges of Blocked Isocyanates Progress in Organic Coatings 2001, 43, 131.
- [4] Wicks Z, Blocked Isocyanates, Progress in Organic Coatings 1975, 3, 73.
- [5] Wicks Z, Blocked Isocyanates Progress in Organic Coatings 1981, 9, 3.
- [6] Frisch K, Damusis, A. U.S. Patent,

پخت دی ایزوسیانات توسط دستگاه TGA نیز بررسی گردید که نتایج حاصل در شکل ۱۴ مشاهده می‌گردد. گرمانگاشت TGA مربوط به پخت دو مرحله کاهش وزن مجزا از هم را نشان می‌دهد. مرحله اول که از دمای نزدیک به ۸۰ درجه سانتی گراد آغاز می‌شود (با استناد به نتایج حاصل از DSC) آغاز پخت و آزاد شدن همزمان با پخت می‌باشد که تا دمای ۳۲۰ درجه سانتی گراد ادامه می‌یابد. مرحله دوم را با توجه به کاهش ۹۰ درصدی وزن می‌توان به تخریب ساختار شیمیایی ارتباط داد [۸ و ۹].

۴- نتیجه گیری

پخت و آزاد شدن عامل بلوکه به روش‌های آنالیز گرمایی و طیف سنجی مادون قرمز بررسی شد. به دلیل پیچیدگی این واکنش‌ها و همزمان بودن فرآیندهای گرمازا و گرماگیر روش‌های گرمایی قادر به جداسازی قسمت‌های مختلف فرآیند نیست، اما با بررسی سرعت آزادسازی گروه‌های ایزوسیانات در دماهای مختلف با دستگاه FTIR وابستگی

4,096,128. Polyurethane elastomer produced by reaction between a triazole-stabilized isocyanate prepolymer and a diamine, 1978

[7] Subramani S, Park Y, Lee Y, Kim J, New development of polyurethane dispersion derived from blocked aromatic diisocyanate, *Progress in Organic Coatings*, 48, 2003, 71–79

[8] Ahmad I, Zaidi J, Hussain R, Munir A, Synthesis, Characterization and Thermal Dissociation of 2- Butoxyethanol-Blocked Diisocyanates and their Use in the Synthesis of Isocyanate-Terminated Prepolymers, *Polymer International*

, 2007, 56 1521.

[9] Wang T, Qi Sh, Tong Zh, Low-Temperature Curing of Water-Dispersible Cationic Diisocyanates for Cathodic Electrodeposition Coatings *Applied Polymer Science*, 2008, 107, 4036

[10] Ranjbar Z, Montazeri S, Nayini M, Janesari A, Synthesis and Characterization of Diethylene glycol monobutyl ether- Blocked Diisocyanate *Progress in Organic Coatings* 2010,426

[11] Mirceva A, Janezic M, Zigon M, Malavasic T, Characterization of Blocked Isocyanates, *Journal of Molecular Structure*, 1992, 267, 129

