



سنتز چسب پلی یورتان بدون ایزوسیانات بر پایه روغن های گیاهی

امیرحسین دهقان آزاد

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد شیمی پلیمر

ایمیل نویسنده مسئول: Dehghaan76@gmail.com

چکیده:

پلی یورتان، یکی از پلیمرهای پرکاربرد است که از واکنش ایزوسیانات و پلی ال ها ساخته میشود. در سال ۱۹۳۷ اتو بایر با انجام واکنش بین دی ایزوسیانات الیفاتیک و دی ال الیفاتیک (گلاکول)، پلیمر خطی با جرم مولکولی بالا بدست آورد که کاربرد این مواد در تهیه چسب، اسفنج، روکش و چرم مورد توجه قرار گرفت. اولین فوم پلی یورتان در سال ۱۹۴۷ توسط اتوبایر و اولین فوم منعطف در سال ۱۹۵۲ توسط هوتچلن بدست آمد. در طی جنگ جهانی دوم، پلی یورتان بعنوان ماده ای استراتژیک بود و از سال ۱۹۵۰ به پلیمر تجاری تبدیل شد. در سال ۱۹۵۵ فوم های پلی یورتان استری وارد بازار شدند و در سال ۱۹۵۷ پلی یورتان اتری هم به بازار آمد. در طی سالهای ۱۹۶۳-۲۰۰۱ بررسی ها نشان داد که از طریق پلی ال و دی ایزوسیانات پلی یورتان هایی تولید میشوند که گروه هیدروکسیل ندارند اما در NIPU بدلیل وجود گروه هیدروکسیل در موقعیت β و برهمکنش های بین مولکولی و درون مولکولی با گروه کربونیل بصورت پیوندهیدروژنی میتواند سبب بهتر شدن مقاومت شیمیایی، دمای انتقال شیشه و همچنین استحکام کششی میشود. هر چند این روش ها نسبت به روش های معمولی تا حدودی سازگارتر با محیط زیست هستند اما درجه پلیمریزاسیون باعث می شود که این فرآوردها ارجحیت کمتری داشته باشند. در میان تمام روش های سنتز بدون ایزوسیانات پلی اورتان، واکنش کربنات حلقوی با آمین جذاب ترین است. در سال ۱۹۵۷، دایر و اسکات برای اولین بار استفاده از اتیلن کربنات و دی آمین های اولیه برای تهیه پلی یورتان ها را گزارش دادند. آنها کشف کردند که از اتیلن کربنات و دی آمین های نوع ۱ سبب تشکیل ۲- (هیدروکسی اتیل)- کاربامات و متعاقباً پلی یورتان ها میشود. با افزایش روز افزون گازهای گلخانه ای، افزایش استخراج از منابع نفتی و آلودگی های زیست محیطی ناشی از پسماندهای صنعتی، نیاز به جایگزینی منابع نفتی با منابع گیاهی و تجدیدپذیر و در دسترس بیش از پیش محسوس است که این موضوع مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و صنایع قرار گرفته است. تولید پلی یورتان بدون ایزوسیانات با استفاده از روغن های گیاهی، استفاده از ایزوسیانات را بعنوان یک ماده سمی سرطان زا، محدود کرده و سبب کاهش پسماندهای سمی و آلودگی های زیست محیطی میشود.

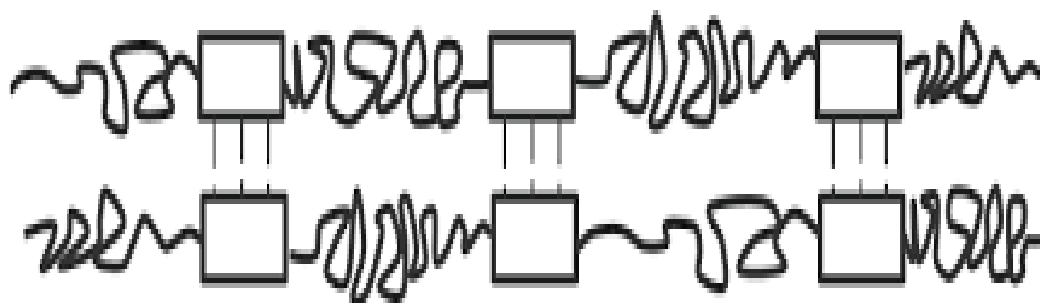
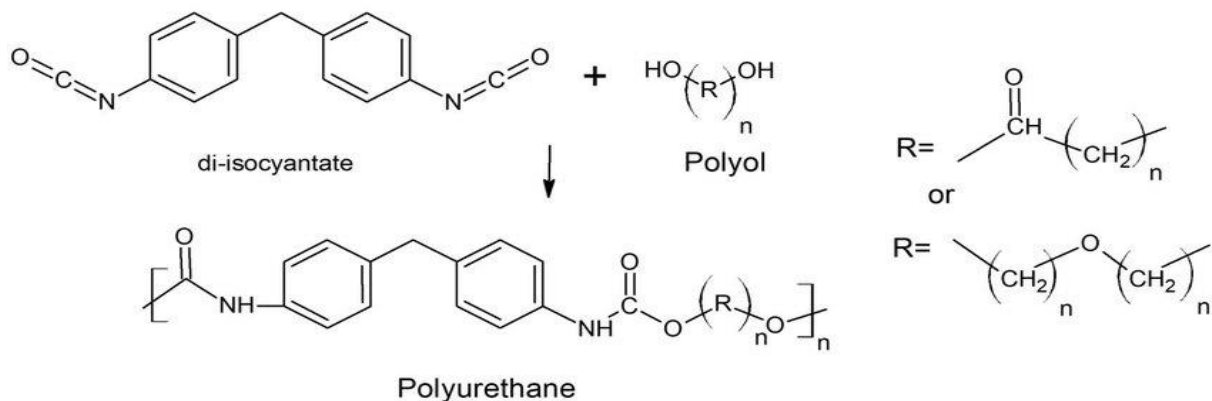
سنتز چسب پلی یورتان بدون ایزوسیانات، به وسیله منابع تجدید پذیر انجام شد. در ابتدا پیوند دوگانه روغن سویا با استفاده از هیدروژن پراکساید، به حلقه اپوکسید و سپس حلقه اپوکسید، با استفاده از گاز CO_2 به حلقه پنج عضوی سیکلوکربنات تبدیل شد که برای این منظور از TBAB بعنوان کاتالیز استفاده شد. از واکنش دی آمین با حلقه سیکلو کربنات گروه یورتان سنتز شد و به این ترتیب بدون استفاده از پلی ال و ایزوسیانات، پلی یورتان سنتز شد. پس از سنتز پلی یورتان بدون ایزوسیانات به منظور شناسایی ترکیبات، از روش های آنالیزی IR و $H_1 NMR$ استفاده میکنیم. به منظور بررسی استحکام چسب های تولید شده از تست های LAP SHEAR و T-PEAL استفاده گردید. همچنین با استفاده از آمین های آروماتیک و آلیفاتیک تاثیر گروه های آروماتیک و آلیفاتیک را بررسی کنیم.

کلید واژه ها: چسب پلی یورتان بدون ایزوسیانات، دوستدار محیط زیست، کاهش آلایندگی، سیکلوکربنات، روغن گیاهی

مقدمه:

توسعه پایدار، مسیرهای شیمیایی سبز توسعه پذیرترند و بعنوان مسیرهای جدید و دوستدار محیط زیست جایگزین روش های دیگر می شوند. تولید از منابع نفتی به یکی از چالش های اصلی در سال های اخیر تبدیل شده است. استفاده از منابع نفتی باعث تولید گازهای سمی و آلوده کننده هوا، بارش باران اسیدی و در نتیجه آلودگی های رودخانه ها، دریاچه ها و آبهای زیرزمینی و بالا رفتن گاز کربن دی اکسید در اتمسفر شده است. همچنین فعالیتهای اکتشاف و استخراج نفت و گاز شامل مراحل چندگانه ای است که هر مرحله آلودگی خاص خود را در پی دارد. با بررسی آلاینده های هوا ناشی از این فعالیتهای می توان مهمترین آنها را به صورت: نشر ذرات معلق، تبخیر هیدروکربنها ، گازهای گلخانه ای و گازهای اسیدی ذکر کرد. نشت هیدروکربنها و تبخیر آنها، سوزاندن گوگرد و گازهای اسیدی، فعالیتهای انفجاری و خاکبرداری از مهمترین منابع ایجاد آلودگی هوا ناشی از فعالیت های استخراج و اکتشاف نفت و گاز است که بدنبال این موضوع، سنتز پلیمرها از منابع طبیعی تجدیدپذیر مانند روغن های گیاهی و چربی ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در سال های اخیر استفاده از منابع تجدیدپذیر مانند روغن های گیاهی به دلیل زیست تخریب پذیر بودن، در دسترس بودن در سراسر جهان، سازگار با محیط زیست و طبیعت، بطور ویژه ای مورد توجه قرار گرفته است.

صنعت چسب در حال تحول به سوی موادی ایمن تر و پایدارتر است. در این میان، چسب های پلی یورتان همواره به دلیل خواص مکانیکی و چسبندگی عالی خود مورد توجه بوده اند. با این حال، استفاده از ایزوسیانات ها در فرمولاسیون آن ها، به دلیل خطرات زیست محیطی و سلامتی، یک نقطه ضعف کلیدی محسوب می شود. در پاسخ به این چالش، فناوری جدیدی برای سنتز پلی یورتان بدون استفاده از ایزوسیانات ها توسعه یافته است. این مقاله به بررسی این فناوری نوآورانه و معرفی چسب های بدون ایزوسیانات (NIPU) می پردازد. ما در این مقاله به بررسی مزایای این چسب ها، مکانیسم شیمیایی و کاربردهای آن می پردازیم. پلی یورتان ها به طور کلی از واکنش بین یک دی ایزوسیانات و یک پلی ال تشکیل می شوند که پلی ال ها بخش های نرم و ایزوسیانات ها بخش های سخت ساختار آن را تشکیل می دهند (شکل ۲). با تغییر در نوع هر کدام از مواد اولیه، طول و ماهیت بخش های سخت و نرم تشکیل دهنده پلی یورتان تغییر کرده و خواص متفاوتی حاصل میشود. بخش نرم خاصیت الاستیکی دارد در حالیکه بخش سخت با اتصالات عرضی منجر به استحکام و سختی پلیمر میشود. در شکل زیر بخش ساختار پلی یورتان مشاهده میشود که بخش سخت با مستطیل و بخش نرم با خطوط نامرتب مشخص شده است.



شکل ۱- ساختار پلی یورتان ها

ایزوسیانات یکی از اجزا اصلی پلی یورتان است که معایبی از جمله: حساسیت به رطوبت، تخریب با آب و آزاد کردن کربن دی اکسید دارد. از معایب ایزوسیانات میتوان به سمیت بالا و فراریت زیاد اشاره کرد. همچنین فسرژن یکی از اجزا مورد استفاده در سنتز ایزوسیانات می باشد که در فرایند تولید سبب آسیب به محیط زیست و سلامتی انسان میشود. غلبه کردن به تمام این مشکلات و معایب، استفاده از منابع پاک، گیاهی و تجدیدپذیر را بیشتر مورد توجه قرار می دهد. پلی یورتان بدون ایزوسیانات (Non-Isocyanate Polyurethane)، بیانگر نوعی از پلی یورتان دوستدار محیط زیست میباشد که از طریق واکنش سیکلوکربنات با دی آمین سنتز میشود. پلی یورتان های بدون ایزوسیانات نسبت به پلی یورتان های مرسوم مزایای زیادی دارند، از جمله : ۱. بدون ایزوسیانات تولید و استفاده میشوند ۲. آسیب کمتری به انسان و محیط زیست دارند ۳. در این مکانیسم نه تنها گاز کربن دی اکسید آزاد نمیشود، بلکه سیکلوکربنات که در این روش بعنوان ماده اولیه مورد استفاده است، با مصرف گاز CO₂ تولید شده است ۴. پیوند هیدروژنی در موقعیت β نسبت به گروه یورتان، باعث مقاومت نسبت به حلال های آلی شده است .

در مکانیسم تولید پلی یورتان های بدون ایزوسیانات برپایه روغن گیاهی شامل ۳ مرحله اپوکسی دار کردن، سیکلوکربناته کردن و واکنش با آمین می باشد که در ادامه به بررسی هر سه روش پرداخته خواهد شد. همچنین با تغییر شرایط محیطی راندمان واکنش دستخوش تغییراتی قرار خواهد گرفت، بدین صورت که با تغییر دما و فشار و تغییر غلظت یا نوع کاتالیست، محصولات و راندمان واکنش تغییر میکند.

در ادامه به بررسی هریک از عوامل پرداخته خواهد شد. همچنین جهت بررسی استحکام چسب های سنتز شده، تست کشش T-peal و lap-shear انجام خواهد گرفت و اثر حضور گروه های آروماتیک و آلیفاتیک در دی آمین ها نیز بررسی و مقایسه خواهد شد.

جدول ۱ لیست تجهیزات مورد استفاده برای این پژوهش، جدول ۲ لیست مواد مورد استفاده و جدول ۳ ویژگی های کاتالیست مورد استفاده ذکر شده است:

تجهیزات و مواد:

ردیف	نام ماده	شرکت تولیدی
۱	روغن سویا	-
۲	هیدروژن پراکسید	Merck
۳	فرمیک اسید	Merck
۴	منیزیم سولفات	Merck
۵	CO ₂	-
۶	اتیلن دی آمین	Merck
۷	TBABr کاتالیست	Merck

جدول ۲- لیست مواد مورد استفاده

ردیف	دستگاه	مدل
۱	طیف سنجی مادون قرمز	Thermos Nicolet
۲	طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته ای	Bruker AVANCE-AQS 300 MHz
۳	همزن مکانیکی	Heidolph 50 Hz
۴	راکتور (مخزن)	۲۴۰ سی سی
۵	ترازو دیجیتال	Sartorius
۶	آون	Lab tech
۷	روتاری	Heidolph Laborota 4001 efficient
۸	دستگاه تست کشش	SANTAM STM-20

جدول ۱- لیست تجهیزات مورد استفاده

ردیف	مشخصات	مقدار
۱	شکل ظاهری	پودر سفید رنگ
۲	جرم مولی	۳۲۲ g/mol
۳	نقطه ذوب	۱۰۳ درجه سانتی گراد

جدول ۳- مشخصات کاتالیست مورد استفاده

متن اصلی:

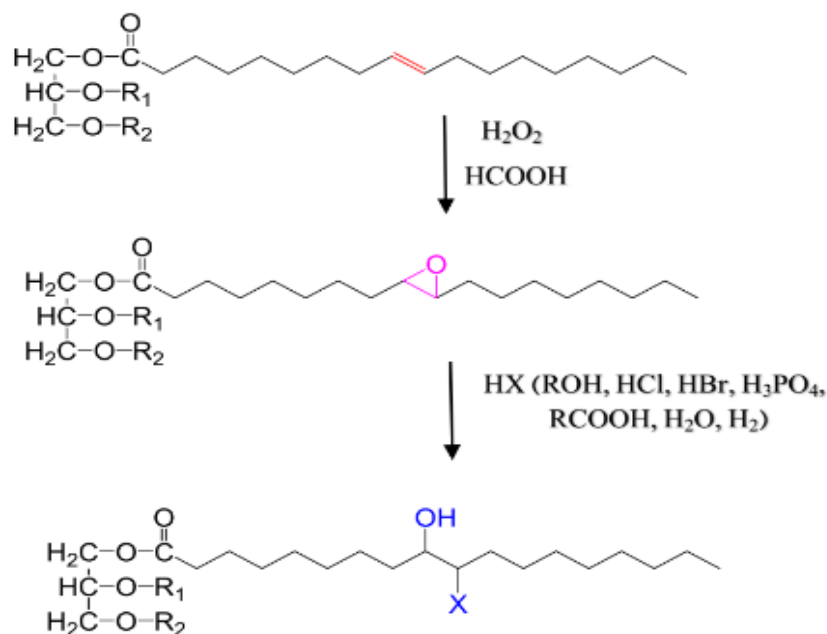
با توجه به چالش های مطرح شده در استفاده از ایزوسیانات ها، تمرکز تحقیقاتی به سمت یافتن مسیرهای سنتز جایگزین معطوف شده است. چسب های پلی یورتان بدون ایزوسیانات از طریق واکنش های شیمیایی متفاوتی سنتز می شوند که مهم ترین آن ها شامل واکنش های

کربنات حلقوی و آمین‌ها است. این رویکرد نوآورانه، تشکیل ساختار یورتان را بدون نیاز به استفاده از مواد سمی ایزوسیانات‌ها امکان‌پذیر می‌سازد. در این بخش، به بررسی دقیق این مکانیسم‌ها، اجزای کلیدی واکنش‌دهنده و ویژگی‌های پلیمر نهایی حاصل از این فرآیند خواهیم پرداخت.

تولید پلی یورتان برپایه روغن گیاهی، شامل ۳ مرحله ست که عبارتند از:

۱- اپوکسیداسیون:

یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای عامل دار کردن پیوند دوگانه روش اپوکسیداسیون است. در این روش که سبب تبدیل پیوند دوگانه به گروه اپوکسی می‌شود در محیط توده یا محلول انجام می‌شود و زمینه قرار گرفتن گروه‌های نوکلئوفیل متعددی را روی زنجیره کربنی فراهم می‌کند. ترکیبات اپوکسید کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف دارد، این روغن‌ها در صنایع پلیمری به ویژه تهیه پلیمرهای زیستی و نیز ساخت مصنوعات از جنس پلی وینیل کلرید به عنوان عامل جلوگیری از تخریب، نرم کننده و پایدار کننده حرارتی کاربرد دارد. همچنین از این ترکیب در سنتز نانو داروها به عنوان یک ماده فعال سطحی استفاده می‌شود و کاربرد دیگر و بسیار مهم و فراوان آن به عنوان ماده حدواسط در ساخت مواد اولیه مورد مصرف در صنایع پلی یورتان‌ها است. بعنوان مثال اپوکسید روغن سویا در دیوارپوش، کف پوش، سیم و کابل، چرم سازی و ... نیز بعنوان نرم کننده و پایدارکننده حرارتی کاربرد دارد.



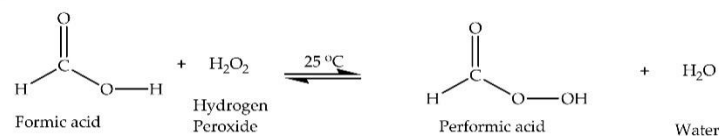
شکل ۲- اپوکسیداسیون آلکن و باز شدن حلقه اپوکسی

به منظور اپوکسی دار کردن روغن سویا از روش‌های اکسیداسیون توسط پراکسید استفاده شد. در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتر چهاردهانه متصل به همزن مکانیکی، دماسنج، دکانتر و کندانسور به میزان ۱۰۰ گرم روغن سویا ریخته و ۲ گرم فرمیک اسید ۹۸٪ اضافه می‌کنیم و در ادامه ۱۰۵ گرم هیدروژن پراکسید ۳۵٪ توسط دکانتر بصورت قطره قطره اضافه گردید. بعد از اتمام هیدروژن پراکسید، مخلوط واکنش

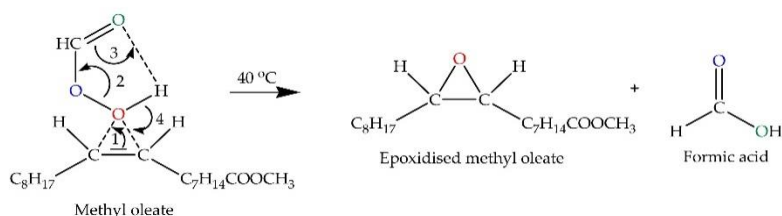
به مدت ۷ ساعت در دمای ۴۵-۵۰ درجه سانتی گراد توسط همزن مکانیکی به هم زده شد. پس از گذشت این مدت، مخلوط واکنش به یک دکانتر انتقال داده شد و به منظور جدانمودن محصول واکنش و انتقال آن به فاز آلی از حلال کربن تترا کلرید استفاده گردید.

در اثر واکنش فورمیک اسید با هیدروژن پراکسید پرفرمیک اسید تولید میشود. پرفرمیک اسید با برهمکنش با پیوند دوگانه آنرا تبدیل به اپوکسی میکند.

Step 1



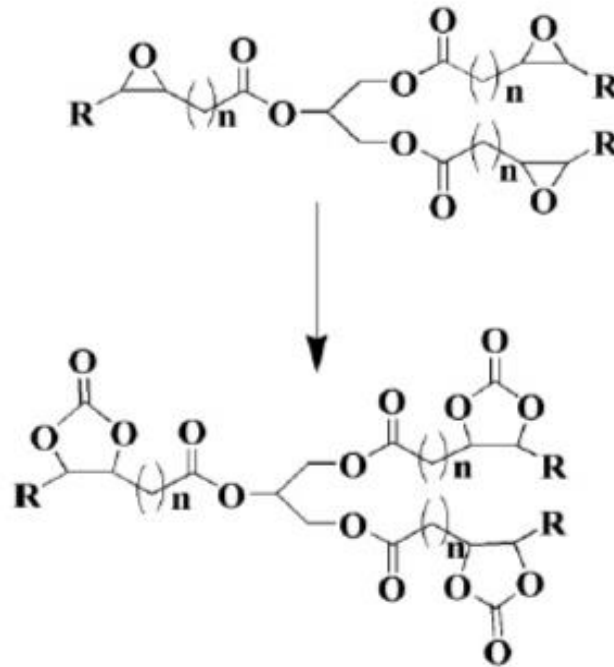
Step 2



شکل ۳- مکانیسم واکنش روغن با هیدروژن پراکسید و تولید روغن اپوکسی

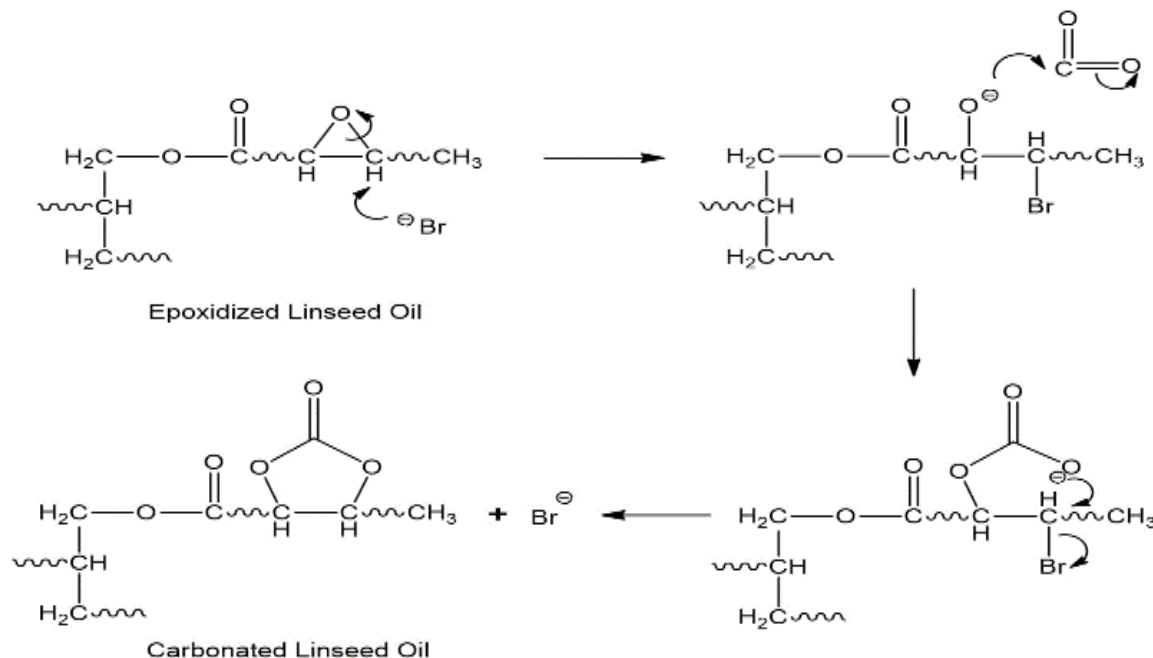
۲-سیکلو کربناته کردن:

حلقه اپوکسی شده تحت فشار CO_2 و در حضور کاتالیست تبدیل به حلقه سیکلوکربناته (Cyclocarbonated soybean oil) میشود که این حلقه پنج عضوی غیرسمی و زیست تخریب پذیر است و بعنوان حلال با نقطه جوش و نقطه اشتعال بالا نیز استفاده میشود. در تصویر زیر تبدیل اپوکسی به سیکلوکربنات نشان داده شده است:



شکل ۳- واکنش تبدیل اپوکسی به سیکلوکربنات

در این مرحله به میزان ۵ درصد وزنی روغن اپوکسی شده، کاتالیست TBABr اضافه میشود. در واقع به ۱۰۰ گرم روغن اپوکسی شده، ۵ گرم کاتالیست اضافه می شود و گاز CO₂ با فشار ۱۵ بار به مدت ۲۴ ساعت بصورت پیوسته و در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد به راکتور تزریق میشود.



شکل ۴- مکانیسم تبدیل روغن سویا اپوکسی شده (ESBO) به روغن سویا سیکلوکربنات شده (CSBO)

تأثیر عوامل محیط بر واکنش سیکلوکربناته دار کردن

همواره با تغییر شرایط محیطی میتوان راندمان واکنش را تغییر داد، به این صورت که با تغییر دما و فشار و تغییر غلظت یا نوع کاتالیست، محصولات و راندمان واکنش تغییر میکند. در ادامه به بررسی هریک از عوامل پرداخته خواهد شد.

دما

با افزایش دما تا ۱۴۰ درجه سانتی گراد راندمان تا ۹۵ درصد بالا میرود. نمودار شکل ۵ میزان تبدیل اپوکسی به سیکلوکربناته در دماهای مختلف نشان میدهد.

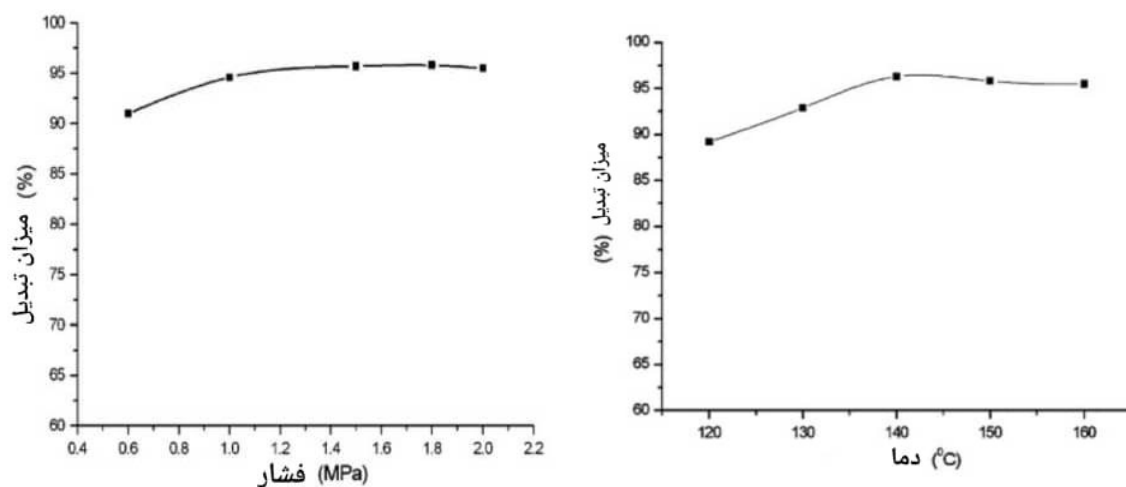
فشار

تأثیر فشار هم مانند دما ست یعنی با افزایش فشار CO_2 تزریقی به محیط واکنش، راندمان واکنش افزایش خواهد یافت (نمودار شکل ۶)

کاتالیست

نوع و میزان کاتالیست تأثیر بسزایی در نتیجه واکنش تولید سیکلوکربنات دارد. در جدول ۱ به انواع کاتالیست های قابل استفاده و شرایط و راندمان ها اشاره شده است.

زمان واکنش با افزایش زمان میزان بازدهی واکنش بیشتر خواهد شد چون میزان برخورد موثر بیشتر خواهد بود. در جدول ۲ میزان بازدهی واکنش در مدت زمان های مختلف واکنش ملاحظه میگردد



شکل ۵- تاثیر دما و فشار بر میزان راندمان واکنش سیکلوکربناته کردن

با افزایش دما تا ۱۴۰ درجه سانتی گراد، میزان بازدهی افزایش میابد
اما در دمای بالاتر از ۱۴۰ درجه سانتی گراد میزان تبدیل کاهش میابد

منبع	شرایط واکنش	میزان تبدیل (%)	نسبت اجزا	کاتالیست	
Tamami et al., 2004	۱۱۰ درجه سانتی گراد ۷۰ ساعت	۹۴	۱	TBABr	۱
M.Doll and Z.Erhan, 2005	۱۰۰ درجه سانتی گراد ۱۰/۳ مگاپاسکال CO ₂ فوق بحرانی/۴۰ ساعت	۱۰۰	۱	TBABr	۲
Li et al., 2008	۱۴۰ درجه سانتی گراد ۱/۵ مگاپاسکال/۳۰ ساعت	۹۸/۶	۱ : ۳	SnCl ₄ .5H ₂ O/ TBABr	۳
Mazo and Rios, 2013	۱۲۰ درجه سانتی گراد ۷۰ ساعت	۷۹	۱ : ۳	H ₂ O / TBABr	۴

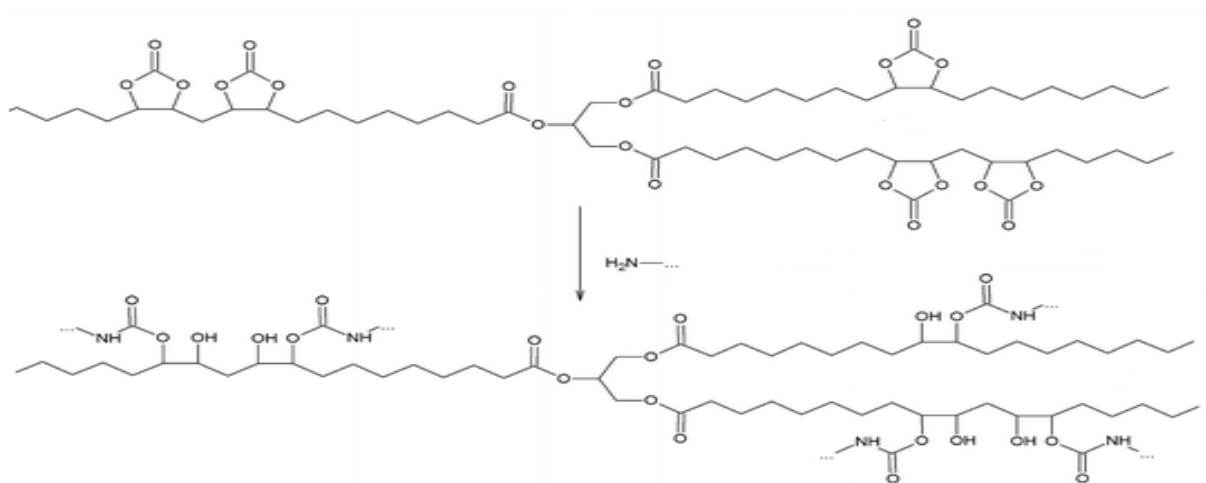
جدول ۴- تاثیر ترکیب کاتالیست بر میزان تبدیل اپوکسی بر سیکلوکربنات

زمان واکنش (ساعت)	میزان تبدیل (%)	ویسکوزیته (cp s)
۰	۰	۴۲۰
۱۰	۸۶/۹	۱۱/۲۹۰
۲۰	۹۵/۵	۱۶/۴۴۰
۳۰	۹۸/۶	۱۹/۳۲۰

جدول ۵- بررسی تغییر میزان بازدهی با افزایش زمان

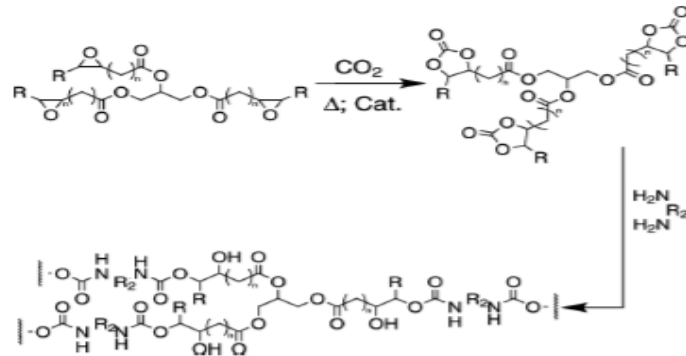
۳- واکنش با دی‌امین‌ها:

واکنش روغن سویا سیکلوکربناته (CSBO) با دی‌امین آخرین مرحله برای سنتز NIPU می‌باشد. حلقه پنج عضوی سیکلوکربنات بدلیل داشتن دو گروه کربونیل متصل به اتم اکسیژن به شدت با نوکلئوفیل‌ها واکنش پذیر است و جهت سنتز NIPU، واکنش حتما باید با دی‌امین انجام شود تا زنجیره پلیمریزاسیون ادامه پیدا کند.



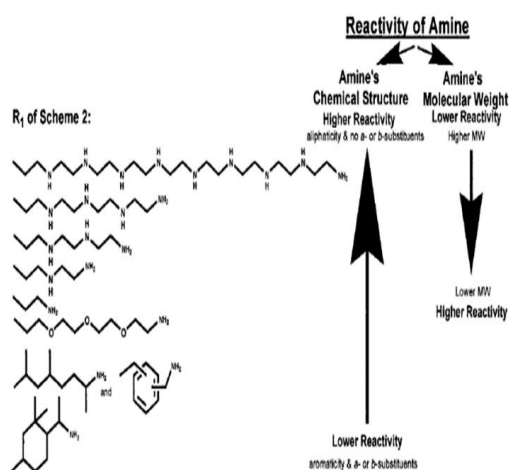
شکل ۵- واکنش CSBO با دی‌امین

به منظور سنتز پلی‌یورتان بدون ایزوسیانات، از واکنش دی‌امین با روغن سیکلوکربناته استفاده شد. بدین منظور، ابتدا روغن سیکلوکربناته، به مدت ۵-۱۰ دقیقه در دمای ۶۰-۷۰ درجه حرارت داده شد و سپس به ۲۰ گرم از روغن سیکلوکربناته، ۱۸ گرم اتیلن دی‌امین اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، واکنش ادامه می‌یابد. در واقع نسبت مولی اتیلن دی‌امین به کربنات ۱:۴ می‌باشد. همچنین، جهت بررسی استحکام چسب، این مرحله از واکنش را در نسبت‌های مختلف از اتیلن دی‌امین و فنیلن دی‌امین با روغن سیکلوکربناته تکرار می‌شود.



شکل ۶- سنتز پلی یورتان از روغن اپوکسید

در سنتز این گونه پلیمرها میتوانیم از آمین های مختلفی استفاده کنیم (جدول ۳). آمین های نوع اول بسیار واکنش پذیر تر از آمین های نوع دوم هستند اما آمین های نوع دوم هم با سیکلوکربنات واکنش میدهند و تولید پلی یورتان میکنند. از طرفی آمین های آروماتیک واکنش پذیری کمتری نسبت به آمین های آلیفاتیک دارند، چون آمین های آروماتیک در مجاورت گروه بنزیل هستند و جفت الکترون آمین با مانع فضایی بنزیل مواجه هستند. از طرفی، با کاهش وزن مولکولی آمین ها، واکنش پذیری بیشتری خواهند داشت.



Aliphatics	
HDA	<chem>NCCCCCCCCN</chem>
EDA	<chem>NCCCN</chem>
TETA	<chem>NCCNCCNCCN</chem>
PXDA	<chem>NCCc1ccc(cc1)CCN</chem>
AROMATICS	
PPD	<chem>Nc1ccc(cc1)N</chem>
MDA	<chem>Nc1ccc(cc1)Cc2ccc(N)cc2</chem>
OPD	<chem>Nc1ccccc1N</chem>
DAB	<chem>Nc1ccc(cc1)-c2ccc(N)cc2</chem>

شکل ۷- واکنش پذیری انواع دی آمین ها در سنتز NIPU

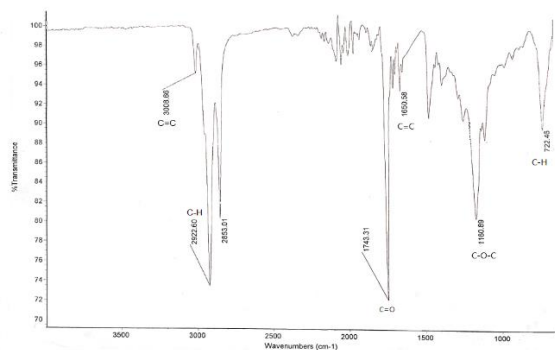
جدول ۶- انواع دی آمین های مورد استفاده

بررسی نتایج:

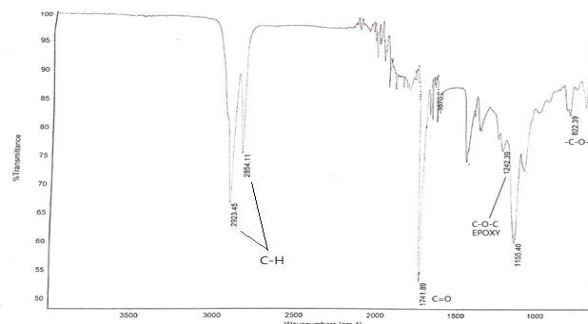
سنتز اپوکسی:

بررسی طیف IR:

با بررسی طیف های IR در شکل های ۸ و ۹ میتوان به اپوکسی شدن روغن سویا پی برد. حذف پیک در ناحیه 3008 cm^{-1} که بیانگر پیوند دوگانه کربن-کربن میباشد، و همچنین ایجاد پیک در ناحیه 822 cm^{-1} که مربوط به پیک کششی گروه اپوکسید میباشد، بر ایجاد گروه اپوکسید دلالت میکند.



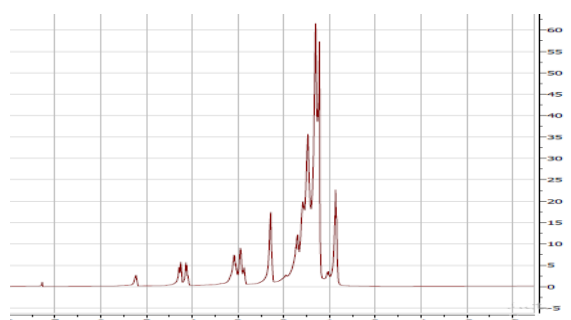
شکل ۹- طیف IR مربوط به ESBO



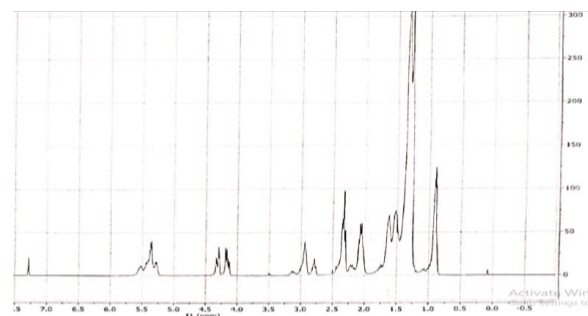
شکل ۸- طیف IR مربوط به روغن سویا

بررسی طیف NMR:

در شکل ۱۰ که مربوط به روغن سویا میباشد، پیک های ناحیه $\delta/2\text{ ppm}$ - $\delta/2.5$ مربوط به هیدروژن های پیوندهای دوگانه کربن-کربن روغن سویا میباشد. بعد از اپوکسی دار شدن روغن سویا، پیک های پیوندهای دوگانه کربن-کربن در طیف IR روغن سویا حذف میشوند و پیک مربوط به گروه های اپوکسید ($3/2\text{ ppm}$ - $2/8$) ظاهر میشود و نشان دهنده آن است که پیوند دوگانه با موفقیت به گروه های اپوکسید تبدیل شده است. همچنین پیک ناحیه $\delta/2\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن کربن مرکزی متصل به سه گروه گلیسرول میباشد.



شکل ۱۱- طیف HNMR مربوط به روغن ESBO



شکل ۱۰- طیف HNMR مربوط به روغن سویا

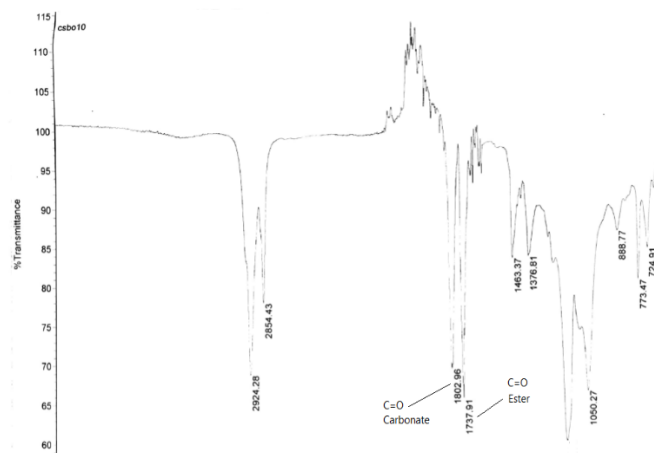
سنتز سیکلوکربنات:

بررسی طیف IR:

همانطور که در شکل ۶-۵ مشاهده میشود، پیک ناحیه 1802 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل حلقه کربنات میباشد که بیانگر ایجاد گروه کربونیل میباشد. باید توجه کرد که پیک در نواحی 1740 مربوط به گروه C=O استری میباشد. از طرفی حذف پیک در ناحیه 3008 cm^{-1} که مربوط به پیوند دوگانه کربن-کربن است، نشان دیگری بر موفقیت آمیز بودن سنتز سیکلوکربنات میباشد.



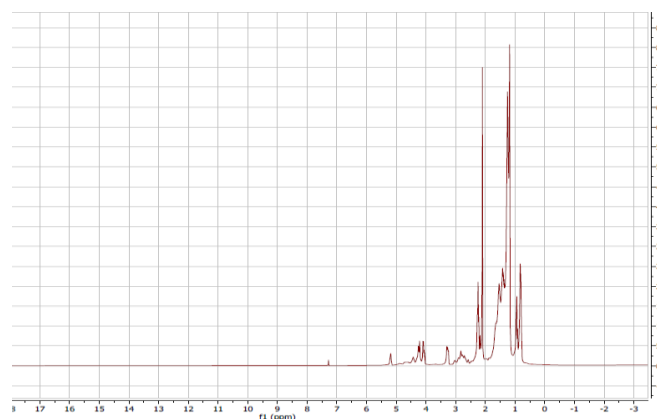
www.chemistryeng.bcnf.ir



شکل ۱۲- طیف IR مربوط به ESBO

بررسی طیف NMR:

در شکل ۱۳ طیف ^1H NMR مربوط به ماده CSBO نمایش داده شده است. مقایسه طیف های ^1H NMR دو ماده ESBO و CSBO، نشان میدهد، همانطور که در تصویر ۱۱ نشان داده شد،، پیک نواحی ۳/۲ - ۲/۹ ppm، مربوط به هیدروژن های اپوکسی میباشد که در طیف CSBO شدت این پیک بسیار کم شده است. از طرفی در ناحیه ۴-۴/۵ ppm شاهد پیک های جدید هستیم که این پیک های مربوط به هیدروژن های حلقه سیکلوکربنات میباشد که بیانگر موفقیت آمیز بودن سنتز سیکلوکربنات میباشد.



شکل ۱۳- طیف NMR مربوط به ESBO

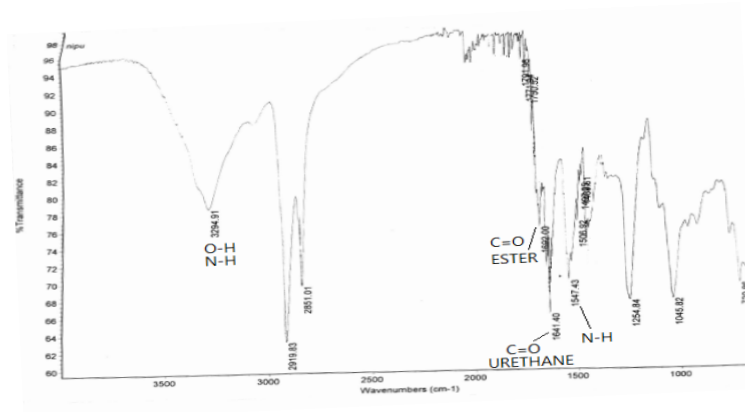
سنتز NIPU:

بررسی طیف IR:

در شکل ۱۴ طیف NIPU آورده شده است. برای سنتز این پلیمر از سیکلو کربنات و اتیلن دی آمین استفاده کردیم. همانطور که در طیف مشاهده میکنید پیک در ناحیه 3300 cm^{-1} ثبت شده که مربوط به O-H و N-H میباشد. همچنین پیک در ناحیه 1547 cm^{-1} مربوط به N-H، 1506 cm^{-1} مربوط به C-N، و پیکهای 1641 و 1692 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل یورتانی و استری میباشد. با این اوصاف واکنش بین CSBO و دی آمین به خوبی صورت گرفته است.



www.chemistryeng.bcnf.ir



۱۴-طیف IR مربوط به NIPU

تست های چسبندگی:

پس از اینکه چسب سنتز شد باید آنرا مورد ارزیابی قراردهیم. بدین منظور این چسب با نسبت های مختلف از آمین های مختلف و سیکلو کربنات ساخته شده و بین سطوح مختلفی مثل الومنیوم، پلی اتیلن، پلی پروپیلن و چوب اعمال شده است.

تست LAP SHEAR با اتیلن دی آمین:

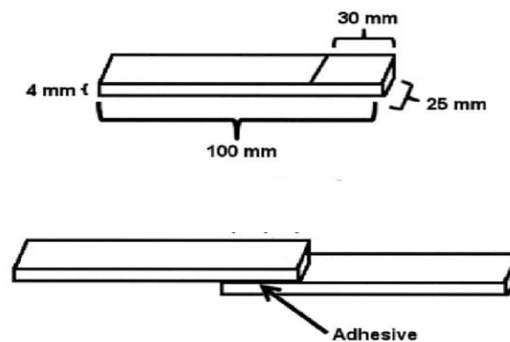
برای این تست های نمونه سازی را با نسبت های مختلف از سیکلوکربنات و اتیلن دی آمین انجام میدهم. در جدول ۷ نسبت اجزا برای نمونه های مختلف ذکر شده است.

نام نمونه	میزان سیکلوکربنات	میزان اتیلن دی آمین
NIPU 1	۴	۱
NIPU 2	۳	۲
NIPU 3	۲	۳
NIPU 4	۱	۴

برای آماده سازی نمونه باید سطوح موردنظر را در ابعاد مطابق با استاندارد ASTM D906 باشند. این استاندارد در تصویر و جدول ۸ ذکر شده است.

طول (mm)	عرض (mm)	قطر (mm)	مساحت همپوشانی دو سطح (mm ²)
۱۰۰	۲۵	۴	۷۵۰

جدول ۸- ابعاد استاندارد برای تست LAP-SHEAR



تصویر ۱۵- ابعاد مناسب سطوح موردنظر برای اعمال و آنالیز چسب مطابق با استاندارد D906

چسب ها با نسبت های مختلف از سیکلوکربنات و اتیلن دی آمین را بین هر یک از سطوح اعمال میکنیم و با دستگاه مورد نظر تحت آزمایش قرار میدهم. نتایج این تست در جدول ۹ ذکر شده است.

نام نمونه	سطح آلومینیوم	سطح پلی اتیلن	سطح پلی پروپیلن	سطح چوب
NIPU1	۵۷	۱۴/۲	۱۰/۶۱	۳۱/۴۹
NIPU2	۵۳	۱۱/۵	۹/۸۵	۲۰/۳۸
NIPU3	۴۳	۹/۷	۸/۵۶	۱۴/۵۲
NIPU4	۲۹	۴/۵۴	۶/۴	۱۱/۲۸

جدول ۹- نتایج تست LAP-SHEAR

واحد ها بر حسب نیوتون بر سانتی متر مربع میباشد

همانطور که مشاهده می کنید بیشترین استحکام چسب در بین سطوح فلزی بوده و کمترین استحکام بین پلی اتیلن میباشد. در واقع چسب ها بیشترین برهمکنش را با سطوح فلزی دارند.

مقایسه برهمکنش چسب با سطوح مختلف: آلومنیوم < چوب < پلی اتیلن < پلی پروپیلن

با افزایش میزان دی آمین استحکام چسب کاهش میابد، چون مقدار اضافی دی آمین در محیط واکنش سبب آمینولیز میشود.

تست LAP SHEAR با دی آمین های آروماتیک

با تغیر گروه آمین از الیفاتیک به آروماتیک، تست lap shear را تکرار میکنیم. از آنجا که این تست برای NIPU1 و بین سطوح آلومنیومی بهترین نتیجه را داشت تست فنیل دی آمین را هم با نسبت DA : CC (1:4) تکرار میکنیم.

در این مرحله از دوماده 1,2-Phenylene diamine و 1,3-Phenylene diamine استفاده میکنیم و مطابق با استاندارد D906 تست LAP SHEAR را انجام میدهم. نتایج این تست در جدول ۱۰ ذکر شده است. واحدها براساس نیوتون بر سانتی مترمربع میباشد

سطح چوب	سطح آلومنیوم	سطح PP	سطح PE
۸	۱۴	۲/۹۷	۴/۹۸
۱	۱/۲۵	-	۰/۵۳
1,3-Phenylene diamine			
1,2-phenylene diamine			

جدول ۱۰- نتایج تست LAP-SHEAR برپایه آمین های آروماتیک

همانطور که در بخش های قبلی بررسی شد، دی آمین های آروماتیک بدلیل ازدحام فضایی گروه فنیل، واکنش پذیری کمتری نسبت به آمین های آلیفاتیک دارند که در نتیجه میزان پلیمریزه شدن سیکلوکرنات و استحکام چسب کمتر خواهد بود.

1,2-Phenylenediamine بدلیل نزدیک بودن گروه های آمین و ازدحام فنیل، واکنش پذیری بسیار کم و تقریباً ناچیزی با گروه سیکلوکرنات دارد. اما 1,3- Phenylenediamine نسبت به 1,2-Phenylenediamine واکنش پذیرتر است اما بطور کلی از آمین های آلیفاتیک واکنش پذیری کمتری دارد.

واکنش پذیری آمین ها: آلیفاتیک < آرومانیک(پارا) < آروماتیک (متا) < آروماتیک (اورتو)

T-PEEL

این تست فقط برای سطوح الومنیومی گرفته شده است:

نام نمونه	سطح Al
NIPU 1	۱۱۵
NIPU 2	۸۰



۴۵	NIPU 3
۲۹	NIPU 4

واحد‌ها برحسب نیوتون می‌باشد

جدول ۱۱- نتایج تست LAP-SHEAR

افزایش گاز های گلخانه ای حاصل از سوخت مواد نفتی و الودگی های زیست محیطی ناشی از آن و همچنین افزایش برداشت از منابع نفتی و بالارفت قیمت آنها سبب شده تا برای سنتز پلی یورتان از روغن های گیاهی بهره گرفت.

چسب های پلی یورتان یکی از مهمترین چسب های پلیمری صنعتی است که بدلیل استحکام بالا و داشتن مقاومت حرارتی کاربردهای زیادی دارد. در تهیه این چسب ها عموما از ایزوسانات و پلی ال به همراه کاتالیست های آمینی استفاده میشود که طی تحقیقات صورت گرفته مشخص شده که گازهای حاصل از سوختن مواد شیمیایی سبب آسیب های پوستی، تنفسی و چشمی شده است.

در این پژوهش تلاش بر آن بوده است که پلی یورتان بدون ایزوسانات و پلی ال برای کاربرد چسب استفاده شود تا ضمن جایگزینی مناسب منابع گیاهی به جای منابع نفتی، از آلودگی های زیست محیطی جلوگیری شود. سنتز پلی یورتان برپایه روغن های گیاهی علاوه بر تک جزئی بودن و تبعا تسهیل استفاده و به کارگیری، بدلیل قیمت پایین تر روغن های گیاهی نسبت به مواد نفتی، قیمت تمام شده پلی یورتان را نیز کاهش میدهد.

منابع:

۱. باریکانی، م، پلی یورتان، ناشر پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران،
۲. Tang Q., He J., Yang R., Ai Q., "Study of the Synthesis and Bonding Properties of Reactive Hot-Melt Polyurethane Adhesive" , 2152–2161, 2013.
۳. John O. Akindoyo*a, M. D. H. Beg*a, Suriati Ghazali*a, M. R. Islam*b, Nitthiyah Jeyaratnama and A. R. Yuvaraj "Polyurethane types, synthesis and applications – a review"
۴. Zaheer Abbas BIO-BASED POLYURETHANE ADHESIVES" A REVIEW "
۵. Moritz B`ahr and Rolf M`ulhaupt " Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion"
۶. Chiara Vianello,* , Damiano Piccolo, Alessandra Lorenzetti, Ernesto Salzano, and Giuseppe Maschio Study of Soybean Oil Epoxidation: Effects of Sulfuric Acid and the Mixing Program



The Role of Diamines in the Formation of Graphene Aerogels ۷

<https://doi.org/10.1533/9781845692520.4.534> ۸

<https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-polyurethane-dispersion-market/77864/> ۹

Sinadinović-Fišer S, Janković M, Petrović ZS (2001) Kinetics of in situ ۱۰

epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. J Am Oil Chem Soc

۷۳۱–۷۸:۷۲۵

Z.S. Petrović, W. Zhang, I. Javni, Biomacromolecules 6 (2005) 713-719. ۱۱

PREPARATION OF 9-HYDROXYNONANOIC ACID METHYL ESTER BY. OZONOLYSIS OF ۱۲
VEGETABLE OILS AND ITS POLYCONDENSATION

DOI:10.2298/HEMIND0806319C

Pfister DP, Xia Y, Larock RC (2011) recent advances in vegetable oil-based ۱۳

polyurethanes. Chem Sus Chem 4:703–717

Solvent and catalyst free synthesis of sunflower oil based polyurethane through ۱۴

non-isocyanate route and its coatings properties
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.030>

production of carbonated vegetable oils from a kinetic modeling to a structure-reactivity ۱۵
approach / xiaoshung cai

Progress in non-isocyanate polyurethanes synthesized from cyclic carbonate ۱۶
intermediates and di- or polyamines in the context of structure-properties relationship and
10.1007/s00289-015-1546-6 from an environmental point of view

By Chunfu Chen, Bin Li, Masao Kanari and Daoqiang Lu . ۱۸

Submitted: February 14th 2019 Reviewed: April 17th 2019 Published: May 20th 2019

DOI: 10.5772/intechopen.86387

Merriam JC. Adhesive bonding. Mater Des Eng 1959;50(3):11328 [Δ] ۱۹

Entsiklopediia polimerov, vol. 2. Moscow, 1974. See also References under ADHESIVES. ۲۰



A. B. DAVYDOV

UNDERSTANDING HOT MELT POLYAMIDE ADHESIVES ۲۱

<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-1195-4.50020-8> Manufacturing methods ۲۲

Duncan, B. (2010). Developments in testing adhesive joints. Advances in Structural ۲۳
Adhesive Bonding, 389–436. doi:10.1533/9781845698058.3.389 24. A STUDY OF SINGLE-LAP
JOINTS By Matthew Paul Lempke

Classification of Adhesives and Compounds [https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35595-](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35595-7.00004-8) ۲۴
7.00004-8

Synthesis and properties of Non-isocyanate polyurethane Based on Aromatic amine ۲۵

M™ Wind Acrylic Structural Adhesive W1210۳ ۲۶

FORMULATION OF LIGNIN PHENOL FORMALDEHYDE RESINS AS A WOOD ADHESIVE ۲۷

<http://doi.org/10.1098/rsos.180536> ۲۸

SPSI Emergency Response Solutions ۲۹

Singh, R. Paul , Formo, Marvin W. and Baldwin, A. Richard. "fat and oil processing". ۳۰
Encyclopedia Britannica, 22 Dec. 2021, <https://www.britannica.com/science/fat-processing>

I. Javni, D. P. Hong and Z. S. Petrovic', J. Appl. Polym. Sci., 2008, ۳۱
108, 3867–3875.

Tomita et al. 2001 , review by Whelan et al 1963 , Mikheev et al 1983 , Rokicki and ۳۲
Czajkowska et al. 1989

Steblyano et al., 2000 Kim et al., 2001 Figovsky et Al., 2002 ۳۳

Kihara et al., 1993 ۳۴

Javani et al., 2012 Bahar et al., 2012 ۳۵

Helou et al., 2011 Benyahya et al 2012 Carre et al., 2014 Duval et al., 2016 ۳۶

Diakoumakos and Kotzev 2004 ۳۷

Adhesives Technology Handbook. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-35595-](http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-35595-7.00004-8) ۳۸
7.00004-8



www.chemistryeng.bcnf.ir

نهمین کنفرانس بین‌المللی
**توسعه فناوری در
مهندسی شیمی**
9th International Conference on
**Technology Development in
Chemical Engineering**

Catalytic Synthesis of Carbonated Soybean Oil - DOI: 10.1007/s10562-008-9414-8 .۳۹

An eco-friendly non-isocyanate polyurethane treated by CO₂ as flame retardant .۴۰
nanocomposite coating/ZrO₂@SiO₂ - DOI:10.1088/2053-1591/ab0da3

Encyclopedia oil extraction . encyclopedia britanica 11 nov. 2016, .۴۱
<http://www.britannica.com/science/oil-extraction>.accessed 22 january 2022