

Ispitivanje kinetike reakcije nastajanja poliuretana na osnovu različitih tipova diizocijanata i ricinusovog ulja

Zoran Bjelović¹, Ivan S. Ristić¹, Jaroslava Budinski-Simendić¹, Mirjana Jovičić¹, Jelena Pavličević¹, Branka Pilić¹, Suzana Cakić²

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

²Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, Srbija

Izvod

U ovom radu je proučavana kinetika katalizovanih i nekatalizovanih reakcija nastajanja poliuretanskih mreža na osnovu ricinusovog ulja i različitih tipova diizocijanata s ciljem određivanja optimalnih uslova sinteze. Zbog prisustva hidroksilne grupe na molekulu ricinolne kiseline, ricinusovo ulje je pogodno za reakciju sa izocijanatima dajući poliuretane. Reakcija dobijanja poliuretana od biljnih ulja je veoma kompleksan proces, a određivanje parametara reakcije polimerizacije je bitno sa aspekta dobijanja materijala željenih mehaničkih svojstava. Za ispitivanje kinetike reakcije nastajanja poliuretana korišćena je diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, dok su rezultati obrađivani primenom Ozawa izokonzverzijske metode. Dodatkom katalizatora energija aktivacije značajno se smanjuje, pri čemu je najveće smanjenje energije aktivacije zapaženo kod reaktivnih sistema sa heksametilen-diizocijanatom. Kako bi se proverila validnost primenjenog modela, FTIR spektroskopijom je ispitivano prisustvo neproreagovanih funkcionalnih grupa u zavisnosti od vremena trajanja reakcije. Ispitivanjem mehaničkih svojstava dobijenih materijala sa različitim odnosima funkcionalnih grupa NCO/OH (1,2; 1 i 0,9) potvrđena je mogućnost korišćena primenjenog modela za određivanje parametara reakcije dobijanje poliuretanskih mreža.

Ključne reči: kinetika polimerizacije; Ozawa izokonzverzijska metoda; poliuretanske mreže; diferencijalna skenirajuća kalorimetrija.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Od Bajerove sinteze poliuretana 1937. godine počinje njihova sve veća primena u raznim oblastima života. Trenutno se većina poliola za industriju poliuretana (polietarski i poliestarski polioli) dobija iz petrohemijskih sirovina, pri čemu se suočavamo sa smanjenjem ovih resursa. Dakle, materijali sa biološkom osnovom dobijaju na važnosti sa porastom naftne krize i opasnosti od globalnog zagrevanja [1]. Sinteza materijala na osnovu prirodnih ulja omogućava razvoj alternativnih puteva sinteze polimera. Biljna ulja su pogodna, obnovljive sirovine, za proizvodnju poliuretanskih komponenti, kao što su polioli. Transformacije dvostruke veze triglicerida ulja u hidroksilne grupe i njihova primena kod poliuretana su predmet istraživanja mnogih studija [2–4]. Najveći izazov kod proizvodnje poliuretana korišćenjem poliola iz prirodnih ulja je varijacija nezasićenja unutar prirodnih ulja. Ako sadržaj dvostrukih veza u prirodnim uljima nije dobro kontrolisan, priroda poliola se menja i to utiče na svojstva finalnih proizvoda. U poslednjih nekoliko godina biljna ulja su privukla pažnju kao obnovljive sirovine za sintezu polimera jer mogu da zamene tradicionalne petrohemijske komponente kod

dobijanja polimernih materijala. Prirodna ulja su estri masnih kiselina i trohidroksilnog alkohola, glicerola. Većina primenjivanih ulja sastoje se od masnih kiselina koje sadrže od 14 do 22 ugljenikova atoma u lancu, sa 1–3 dvostrukih veza između ugljenikovih atoma. Biljna ulja postaju izuzetno značajna za dobijanje poliola kao polaznih sirovina u industriji poliuretanskih materijala. Polioli dobijeni iz prirodnih ulja kao što je ricinusovo ulje, razmatraju se sa povećanom pažnjom kao moguća alternativa za petrohemijske sirovine.

Ricinusovo ulje je prirodno ulje koje se dobija ekstrahovanjem ili ceđenjem semena biljke čiji je botanički naziv *Ricinus communis* iz porodice *Eurphorbiaceae* [5]. Ricinusove semenke su toksične za ljude i životinje jer sadrže ricin, ricinin i određene alergene koji su toksični. Oko 90% masnih kiselina u ricinusovom ulju čini ricinolna kiselina (sa 18 ugljenikovih atoma, dvostrukom vezom između 9. i 10. ugljenikovog atoma i hidroksilnom grupom na 12. ugljenikovom atomu). Ova kombinacija hidroksilne grupe i nezasićenih veza javlja se samo kod ricinusovog ulja. Zbog prisustva hidroksilnih grupa, ricinusovo ulje je pogodno za reakcije sa izocijanatima za dobijanje poliuretanskih elastomera.

Aromatski diizocijanati pokazuju znatno veću reaktivnost u poređenju sa alifatskim ili cikloalifatskim izocijanatima. Tako, na primer, korišćenje aromatskih izocijanta daje znatno kruće poliuretane u poređenju sa

NAUČNI RAD

UDK 678.664:66.095.26:665.335.5

Hem. Ind. 66 (6) 841–851 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111216014B

Prepiska: I.S. Ristić, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki Fakultet, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: ivancekaris@yahoo.com

Rad primljen: 16. decembar, 2011

Rad prihvaćen: 24. februar, 2012

alifatskim, ali sa smanjenom oksidativnom i UV stabilnošću. Korišćenje različitih izocijanata daje poliuretane sa različitim svojstvima. Tip i struktura izocijanata, kao i pozicija izocijanatne grupe utiču na reaktivnost sa nukleofilnim reagensima, kao i na svojstva poliuretana. Reaktivnost primarne i sekundarne grupe izofofondiizocijanata je različita zbog stereoelektronske konfiguracije i njihova reaktivnost zavisi od reakcionih uslova kao što je tip katalizatora, rasvarača, itd.

Umrežavanje dvokomponentnih sistema za dobijanje poliuretana može se pratiti preko stepena konverzije funkcionalnih grupa tokom vremena [6]. Za kvantifikaciju kinetičkih parametara reakcije umrežavanja, kao i strukturnih promena u ispitivanom sistemu koje nastaju u toku reakcije, koriste se fizičke i hemijske metode. Fizičke metode analize obično su pogodnije od hemijskih i zasnivaju se na merenju nekih fizičkih svojstava reakcione smeše koja se menjaju u toku odigravanja reakcije. Reakcija umrežavanje poliuretana je egzoterman proces, i stoga se praćenje toplotnih promena u ispitivanom uzorku može dovesti u vezu sa kinetikom same reakcije umrežavanja. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) pokazala se kao bolja kvantitativna metoda za određivanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja poliuretana u odnosu na diferencijalno termičku analizu (DTA) [6]. Za proste hemijske reakcije razvijen je veći broj modela kojima se mogu odrediti kinetički parametri, kao što su metoda Freeman–Carroll [7,8], Crane–Ellerstein [9] i Kissinger [10]. Ispitivanje kinetike dobijanja poliuretana iz obnovljivih sirovina sve više zaokuplja pažnju naučne i stručne javnosti. Pavier je sa saradnicima [11] ispitivao reakciju dobijanja poliuretana iz šećerne repe. Rodrigues je sa saradnicima [12] koristio neizotermnu DSC metodu za proučavanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja ricinusovog ulja i izofofondiizocijanata. Vrednost $E_a/R = 9,5 \times 10^3$ K za katalizovan sistem (što odgovara vrednostima E_a pri $\alpha \approx 0,5$) objašnjena je rastom energije aktivacije sa porastom stepena konverzije, zbog difuziono kontrolisane reakcije umrežavanja. Ajithkumar je sa saradnicima [13] proučavao kinetiku reakcije poliola na osnovu ricinusovog ulja i toluen diizocijanata pri izotermnim uslovima. Oni su proučavali uticaj dodatka katalizatora na energiju aktivacije i dobijene vrednosti su bile u opsegu od 21,4 do 30,1 kJ mol⁻¹ u zavisnosti od količine dodatog katalizatora. Niže vrednosti energije aktivacije (56 kJ mol⁻¹) dobijene za sistem ricinusovo ulje i izocijanat (na osnovu metilen difenil 4,4'-diizocijanata) [14] pokazuju da su i sistemi sa izocijanatnim prepolimerom veoma reaktivni i pogodni za različite vrste primena.

Cilj ovog rada je bio praćenje reakcije dobijanja poliuretanskih mreža pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) i primena Ozawa izokonverzijske metode za izračunavanje kinetičkih parametara. Fokus

je bio na analizi na koji način različiti tipovi izocijanata (aromatski, cikloalifatski, alifatski i poliizocijanti) utiču na promenu kinetičkih parametara. Odnos funkcionalnih grupa NCO/OH, r , iznosio je 1,0 u svim reaktivnim sistemima kod kojih su određivani kinetički parametri.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

Korišćena su tri tipa monomernih diizocijanata: 2,4-diizocijanato-1-metil-benzen (toluen diizocijanat-TDI), 5-izocijanato-1-(izocijanatometil)-1,3,3-trimetil-cikloheksan, (izofofondiizocijanat-IPDI), 1,6-diizocijanatoheksan (heksametilen diizocijanat-HDI) i Bayhydur 3100 (alifatski poliizocijanat na osnovu 1,6-diizocijanatoheksana). Kao poliolna komponenta korišćeno je ricinusovo ulje čija je gustina 0,961 g cm⁻³ na 25 °C. Prema podacima proizvođača količina ricinolne kiseline u ulju je oko 92%. Kao katalizator je korišćen dibutil-kalajdilaurat (DBTDL). Sve komponente su dobijene od kompanije Sigma Aldrich. Radi proračuna sirovinskog sastava urađena je karakterizacija ricinusovog ulja s ciljem određivanja hidroksilnog i kiselinskog broja ulja. Hidroksilni broj ricinusovog ulja je meren na sledeći način: u 25 cm³ rastvora anhidrida sirćetne kiseline i piridina (12 cm³ anhidrida sirćetne i 500 cm³ piridina) stavljeno je 2 g ulja. Rastvor je zagrevan 1 h i ispran vodom i metanolom. Posle hlađenja, smeša je titrisana sa 1 M alkoholnim rastvorom KOH (sa fenolftaleinom kao indikatorom). Titracija je vršena do pojave roze boje. Izvršena su tri merenja uzoraka sa slepom probom, a korišćena je srednja vrednost. Kiselinski broj ricinusovog ulja je meren titracijom uzoraka rastvorenih u acetonu (2 g uzorka u 50 cm³ acetona) sa 0,1 M alkoholnim rastvorom KOH (uz indikator fenolftalein). Rastvor je titrisan do pojave roze boje. Izvršena su tri merenja uzorka sa slepom probom, a korišćena je srednja vrednost. Dobijene vrednosti za hidroksilni broj ricinusovog ulja je bio 170 mg KOH g⁻¹ a kiselinski broj 1,27 mg KOH g⁻¹.

Određivanje kinetičkih parametara reakcije dobijanja poliuretana

Veoma reaktivni izocijanati korišćeni u sintezama zahtevali su preduzimanje svih potrebnih mera opreza u eksperimentalnom radu u izvođenju reakcija dobijanja poliuretanskih mreža. Za ispitivanje reakcije kinetike dobijanja poliuretana korišćen je stehiometrijski odnos funkcionalnih grupa NCO/OH, $r = 1$. Ispitivana je kinetika reakcija dobijanja poliuretana bez i sa dodatkom katalizatora (1 mas.% na masu ricinusovog ulja). Kinetika reakcije dobijanja poliuretanskih mreža je ispitivana pomoću DSC metode na instrumentu Q20 (TA Instruments, USA). Korišćene su hermetički zatvorene aluminijumske posudice sa 3–5 mg uzorka. Uzorci su snimani od 25 do 250 °C u dinamičkom režimu pri raz-

ličitim brzinama zagrevanja (5, 10 i 20 °C min⁻¹). Prazne posudice su korišćene kao referentni uzorak. Kalibracija uređaja je izvršena pomoću indijuma.

Za izračunavanje kinetičkih parametara reakcije polimerizacije na osnovu neizotermnih DSC krivih, korišćena je metoda koja je razvijena polazeći od opšte jednačine za brzinu reakcije:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (1)$$

gde je α stepen reagovanja, t vreme (s), k_0 preeksponencijalni faktor, E_a energija aktivacije, R univerzalna gasna konstanta (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) i T temperatura (K). Uzimajući u obzir da jednačina (1) važi za polimerizaciju u dinamičkom režimu i da je $d\alpha/dt = \beta d\alpha/dT$, gde je β brzina zagrevanja (K min⁻¹), jednačina (1) može se napisati kao:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2)$$

Za većinu reakcija funkcija $f(\alpha)$ prema literaturi [15] predstavlja se kao:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (3)$$

gde je n red reakcije. Uvođenjem izraza za $f(\alpha)$ u jednačinu (2), nakon sređivanja i logaritmovanja dobija se jednačina:

$$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln \frac{k_0}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Iz nagiba prave zavisnosti leve strane jednačine (4) od recipročne vrednosti temperature određene su vrednosti energija aktivacije polimerizacije, E_a , pri čemu je za vrednost reda reakcije uzeta vrednost koja daje najbolje poklapanje (fitovanje) za korišćeni model.

Za transformaciju neizotermnih DSC rezultata u izotermne primenjen je Ozawa–Flynn–Wall izokonverzijski model [16] koji se zasniva na jednačini (5):

$$\log \beta = \left[\log \left(\frac{k_0 E_a}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 \right] - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

pri čemu je $g(\alpha)$ funkcija dostignutog stepena reagovanja:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} dt = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} t \quad (6)$$

Sinteza poliuretana

Da bi se ispitao uticaj uslova sinteze na mehanička svojstva, sintetisane su serije poliuretanskih mreža kod kojih je variran odnos funkcionalnih grupa, r . Kriterijum izbora temperature reakcije je bilo kvantitativno reagovanje stehiometrijskih funkcionalnih grupa ili onih reaktivnih grupa koje su prema recepturi u manjku tj. kako bi se postigao stepen reagovanja preko 0,98. Uzorci su sintetisani na temperaturi od 25 °C (jer se po modelu ona pokazala kao optimalna za sve vrste izocijanata). Pre same sinteze ricinusovo ulje je sušeno u vakuumu 4 sata na 70 °C u vodenom kupatilu. Temperatura je održavana na 70 °C, a zatim je dodavana potrebna količina diizocijanata uz mešanje. Nakon dodavanja izocijanata, dodata je i potrebna količina katalizatora i reakciona smeša je sipana u kalup obložen silikonskim premazom, i ostavljena da umreži na temperaturi od 25 °C. Sastavi reakcionih smeša korišćenih za sintezu poliuretana, čija su mehanička svojstva određivana, dati su u tabeli 1. Svi uzorci su sintetisani sa 10 g ricinusovog ulja.

Karakterizacija dobijenih materijala

Ispitivanje strukture dobijenih poliuretana izvedeno je FTIR metodom na instrumentu Bomem Hartmann & Braun MB-modela. Uzorak je sprasjen sa KBr (0,5 mg

Tabela 1. Sirovinski sastav poliuretanskih materijala dobijenih od ricinusovog ulja i različitih tipova diizocijanata
Table 1. Compositions of polyurethane materials based on different diisocyanate types and castor oil

Naziv uzorka	TDI, g	IPDI, g	HDI, g	Bayhadur, g	r
PU-TDI-1	2,650	–	–	–	1
PU-TDI-0.9	2,428	–	–	–	0,9
PU-TDI-1.2	3,035	–	–	–	1,2
PU-IPDI-1	–	3,364	–	–	1
PU-IPDI-0.9	–	3,170	–	–	0,9
PU-IPDI-1.2	–	4,035	–	–	1,2
PU-HDI-1	–	–	2,50	–	1
PU-HDI-0.9	–	–	2,25	–	0,9
PU-HDI-1.2	–	–	3,00	–	1,2
PU-BAY-1	–	–	–	3,60	1
PU-BAY-0.9	–	–	–	3,24	0,9
PU-BAY-1.2	–	–	–	4,32	1,2

uzorka sa 150 mg KBr) i presovan pod vakuumom. Snimanje je vršeno u opsegu talasnih dužina od 400 do 4000 cm^{-1} .

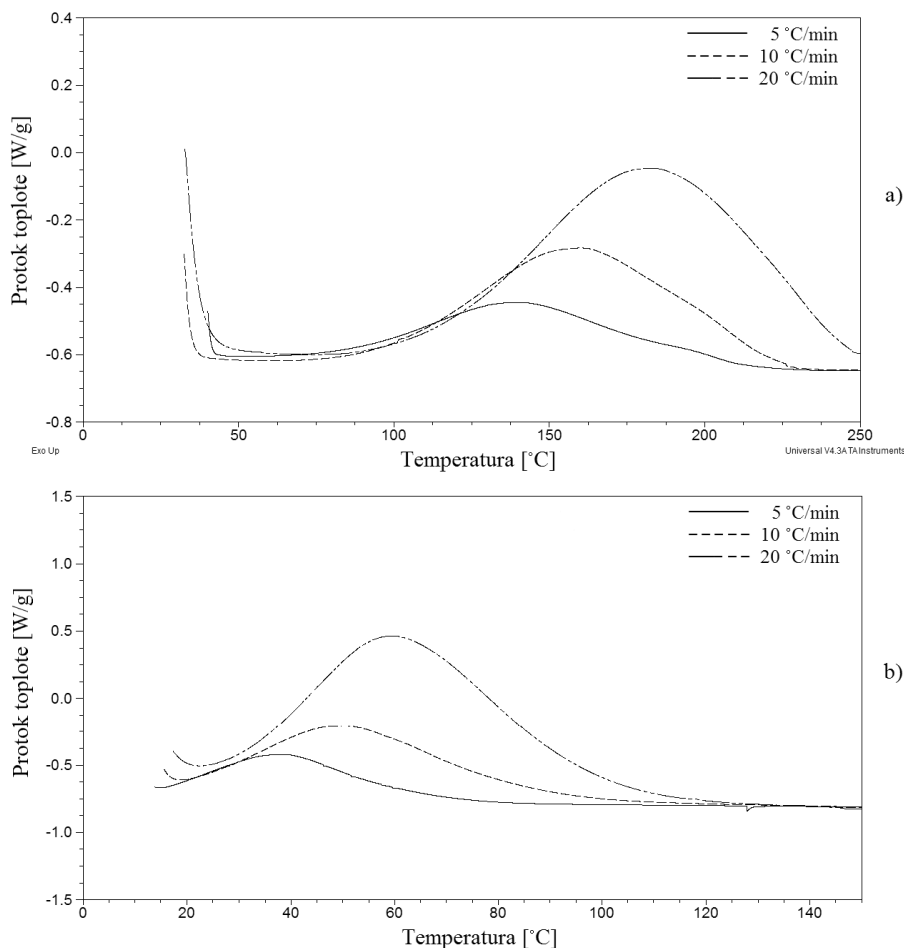
Zatezna čvrstoća i izduženja pri kidanju merene su na instrumentu INSTRON 1122 u skladu sa specifikacijama SRPS G. S2. 612 standardom (ASTM D882). Veličina uzorka je merena mikrometrom, a brzina istezanja je bila na 100 mm min^{-1} . Za određivanje vrednosti prekidnog izduženja i zatezne čvrstoće testirano je pet uzoraka, a korišćena je srednja vrednost. Tvrdća je merena sa Zvik 3100 durometrom na šor A skali.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazane su DSC krive polimerizacije PU-HDI-1 sa i bez katalizatora dobijene pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Za sve uzorke dobijeni su široki egzotermni pikovi, čiji položaj zavisi od brzine zagrevanja. Sa porastom brzine zagrevanja maksimumi

egzotermnih pikova reakcije se pomeraju ka višim temperaturama, a površina pikova raste. Ovaj fenomen potvrđuje pretpostavku o porastu energije aktivacije reakcije dobijanja poliuretanskih mreža, sa porastom brzine zagrevanja i temperature na kojoj se reakcija odvija.

Na slici 1b uočava se pomeranje položaja maksimuma na krivama ka nižim vrednostima potvrđujući očekivani efekat katalizatora, omogućavajući time efikasnu reakciju umrežavanja čak i na sobnoj temperaturi. Energija aktivacije polimerizacije, E_a , i vrednost reda reakcije za proučavane sisteme su određeni korišćenjem jednačine (4), pri čemu je vrednost koeficijenta korelacije u svim slučajevima veća od 0,97. U tabeli 2 su date vrednosti za energije aktivacije reakcije polimerizacije kao i red reakcije za sve sintetisane poliuretane određene na osnovu DSC termograma dobijenim pri različitim brzinama zagrevanja (5, 10 i 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Sa porastom brzine zagrevanja rastu i vrednosti energije aktivacije polimerizacije svih uzoraka. Kod svih



Slika 1. DSC krive reakcije ricinusovog ulja i heksametilendiizocijanata a) bez katalizatora i b) sa katalizatorom, pri različitim brzinama zagrevanja.

Figure 1. DSC Curves of polymerisation of castor oil and hexamethylene diisocyanate a) without catalyst and b) with catalyst, at different heating rates.

sistema dodatkom katalizatora smanjene su energije aktivacije reakcije polimerizacije, što je i očekivano s obzirom na to da se egzotermni pikovi na DSC krivama javljaju na znatno nižim temperaturama. Red reakcije je u opsegu od 0,87 do 1,39, tabela 2.

Na osnovu Ozawa–Flynn–Wall modela za definisano α , iz nagiba prave $\log \beta = f(1/T)$ određene su vrednosti za prividne energije aktivacije polimerizacije, a iz odsečka konstanta A' (konstanta A' predstavlja izraz izdvojen u zagradi, jednačina (5)). Dobijene vrednosti A' i E_a , za različite vrednosti prividnog stepena reagovanja, u opsegu od 0,05 do 0,95, korišćene su za određivanje vrednosti nove konstante: $A = \ln(g(\alpha)/k_0)$. Konstanta A omogućava transformaciju dinamičkih u izotermne podatke:

$$\ln t = A + \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

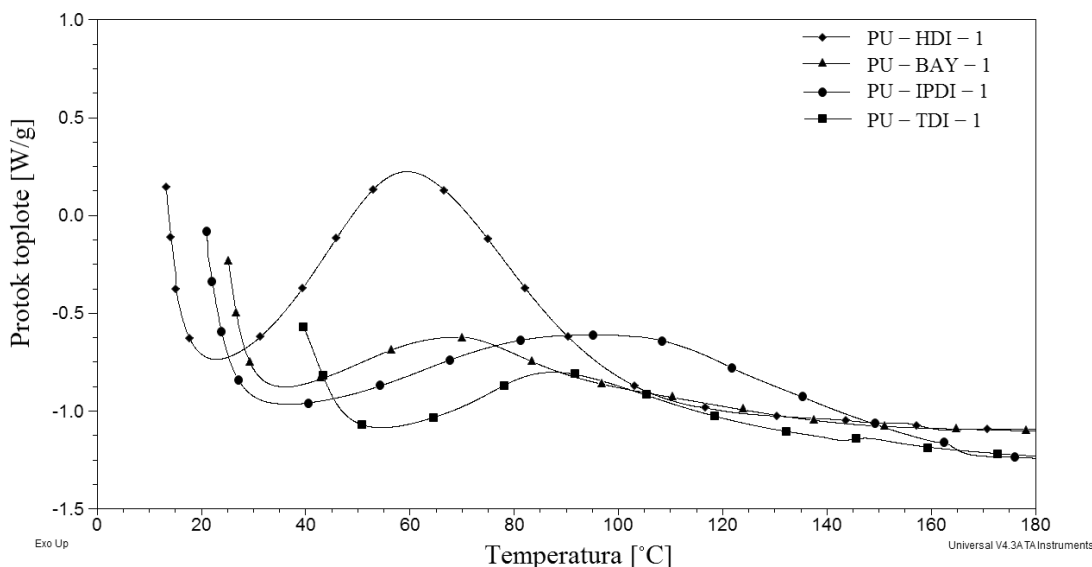
Sinteza poliuretana praćena je i DSC metodom u izotermnim uslovima. Temperature za izotermno ispitivanje su odabrane na osnovu DSC termograma dobijenih pri programiranim zagrevanjem. Za sisteme u kojima nije korišćen katalizator polimerizacija je praćena na 100, 110 i 120 °C, dok je za sisteme sa katalizatorom ispitivanje vršeno na 25, 40 i 50 °C. Neproreagovana količina na izotermnoj temperaturi određena je dodatnim zagrevanjem uzoraka od temperature izotermne reakcije do 250 °C. Ukupna entalpija reakcije je jednaka sumi površina ispod izotermne DSC krive i ispod naknadne dinamičke DSC krive.

Na slici 2 prikazane su DSC krive umrežavanja poliuretanskih elastomera sa različitim tipovima izocija-

Tabela 2. Vrednosti reda reakcije, n , i energije aktivacije, E_a , reakcije dobijanja poliuretana određene na osnovu DSC termograma dobijenim pri različitim brzinama zagrevanja

Table 2. Reaction order, n , and activation energy, E_a , of polyurethane formation reactions, determined by DSC technique at three different heating rates

Uzorak	n			$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$		
	Brzina zagrevanja, °C/min					
	5	10	20	5	10	20
PU-BAY-1 bez katalizatora	1,08	0,95	0,97	46,3	59,9	64,6
PU-BAY-1 sa katalizatorom	1,39	1,29	1,25	34,8	35,4	39,7
PU-HDI-1 bez katalizatora	1,24	1,21	1,31	51,2	52,3	57,9
PU-HDI-1 sa katalizatorom	0,99	1,06	0,97	38,4	41,1	45,3
PU-IPDI-1 bez katalizatora	1,10	1,13	0,87	39,8	52,6	55,1
PU-IPDI-1 sa katalizatorom	0,94	0,96	1,15	30,1	38,9	44,7
PU-TDI-1 bez katalizatora	0,98	1,08	0,90	40,3	41,3	51,3
PU-TDI-1 sa katalizatorom	1,08	0,92	1,27	31,1	34,9	44,6

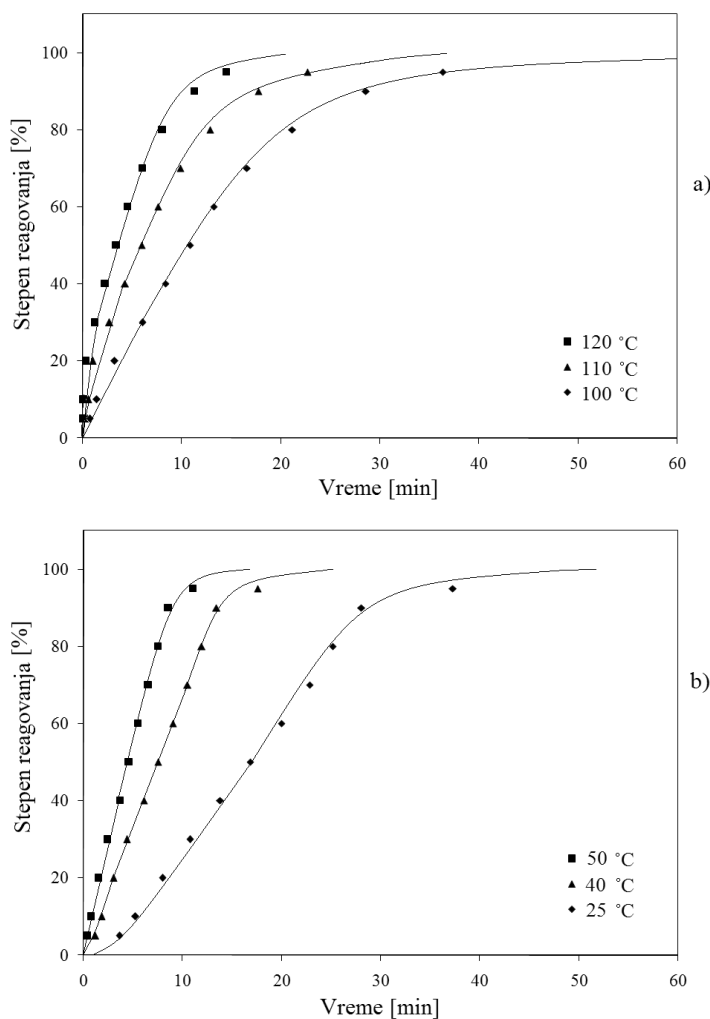


Slika 2. DSC krive katalizovane reakcije ricinusovog ulja i različitih tipova diisocijanta, pri brzini zagrevanja 20 °C min⁻¹.
Figure 2. DSC Curves of catalysed polymerisation of castor oil and different types of diisocyanate, at heating rate 20 °C min⁻¹.

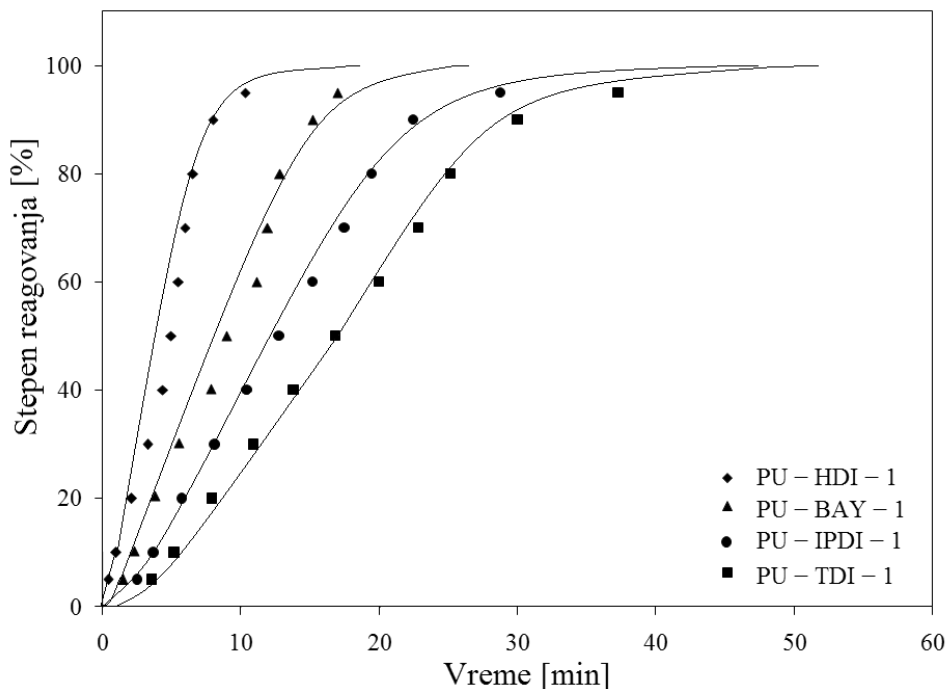
nata pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Struktura izocijanta značajno utiče na kinetiku umrežavanja poliuretana, a samim tim i na vrednosti energije aktivacije, tabela 2. Najniže vrednosti maksimuma na krivama umrežavanja poliuretana zapažene su za sisteme sa alifatskim izocijanatima (HDI i Bayhydur), dok su više vrednosti primetne za sisteme sa aromatskim (TDI) i cikličnim (IPDI) izocijanatima. Ovo je očekivano s obzirom na to da su reakcije umrežavanja poliuretanskih mreža difuziono kontrolisane, pa je samim tim i migracija i pravilna orijentacija monomera u procesu umrežavanja otežana. Kod monomernog alifatskog izocijanata, HDI, dodatkom katalizatora dolazi do značajnog pomeranja maksimuma DSC krive umrežavanje ka nižim temperaturama, ali velika površina ispod krive oslikava i više vrednosti energije aktivacije u poređenju sa drugim katalizovanim sistemima, slika 2.

Na slici 3 simbolima su prikazane predviđene zavisnosti promene prividnog stepena reagovanja sa vremenom reakcije polimerizacije za uzorke PU-TDI-1 bez (slika 3a) i sa katalizatorom (slika 3b) dobijene primenom Ozawa–Flynn–Wall izokonverzijskog modela, dok su krivama predstavljeni eksperimentalni rezultati dobijeni DSC metodom u izoternim uslovima. Za sve uzorke dobijeno je slaganje predviđenih i eksperimentalnih rezultata (slika 4), što omogućava primenu Ozawa–Flynn–Wall izokonverzijskog modela za izračunavanje kinetičkih parametara reakcija u izoternim uslovima korišćenjem samo eksperimentalnih rezultata dobijenih u dinamičkom DSC režimu rada.

Da uticaj strukture izocijanata utiče na kinetiku umrežavanja poliuretana potvrđuju rezultati zavisnosti promene prividnog stepena reagovanja sa vremenom reakcije polimerizacije, slika 4. Razlika u vremenima



Slika 3. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja (linija) sa predviđenim pomoću Ozawa–Flynn–Wall modela (simboli) za reakcioni sistem ricinusovo ulje i toluendiizocijanat a) bez katalizatora i b) sa katalizatorom.
Figure 3. Comparison between experimental (line) and predicted curing degree by Ozawa–Flynn–Wall model (symbols) of reaction system castor oil and toluene diisocyanate; a) without catalyst and b) with catalyst.



Slika 4. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja (linija) sa predviđenim pomoću Ozawa–Flynn–Wall modela (simboli) za katalizovane reakcije ricinusovog ulja i različitih tipova diizocijanta.

Figure 4. Comparison between experimental (line) and predicted curing degree by Ozawa–Flynn–Wall model (symbols) of catalysed polymerisation of castor oil and different types of diisocyanate.

koja su potrebna da bi se dostigla viša vrednost stepena reagovanja za alifatske i ciklične i aromatske izocijanate raste sa porastom vrednosti samog stepena reagovanja, jer je u tom slučaju uticaj difuzije na kretanje molekula u nastaloj polimernoj mreži veći.

FTIR spektri poliuretanskih mreža, kod kojih je r bio 1, pokazuje karakteristična istezanja uretanskih veza (N-H) na 3500 cm^{-1} , kombinaciju uretansko karbonilnih grupa (NH–CO–O) i estarsko karbonilnih veza (CO–O) na 1741 cm^{-1} , kombinaciju N–H van ravni savijanja i C–N koja se proteže na 1532 cm^{-1} , za sve tipove poliuretana. Takođe, utvrđeno je da stepen reagovanja hidroksilnih grupa ricinusovog ulja sa NCO grupom diizocijanata zavisi od vremena sinteze, što je potvrđeno i proračunom kinetičkih parametara. Traka koji odgovara OH grupama (3401 cm^{-1}) gubi se u spektrima sintetisanih uretana jedino za uzorke koji su sintetisani u vremenu za koje su primenom modela dobija stepen reagovanja veći od 98%. Prisustvo slobodne uretanske (NCO) grupe može se otkriti na 2250 cm^{-1} , u zavisnosti od vremena odvijanja reakcije, slika 5. Apsorbanca NCO grupa u uzorcima sa $t = 50\text{ min}$ se gubi što dokazuje da su sve NCO grupe reagovale tokom polimerizacije. Sa smanjenjem vremena reakcije povećava se intenzitet trake na 2250 cm^{-1} , što pokazuje da je stepen reagovanja NCO grupa manji, kao i u modelu, slika 3. Rezultati FTIR analize poliuretanskih materijala sa položajima apsorpcija karakterističnih grupa dati su u tabeli 3.

Merenja zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja su uključivala ispitivanje uzorka u obliku standardnih epruveta pri čemu je pet uzoraka mereno za svaku datu tačku. Ispitivanja uzoraka su pokazala zavisnost mehaničkih svojstava od odnosa funkcionalnih grupa NCO/OH a takođe i od tipa korišćenih izocijanata, tabela 4 i slika 6.

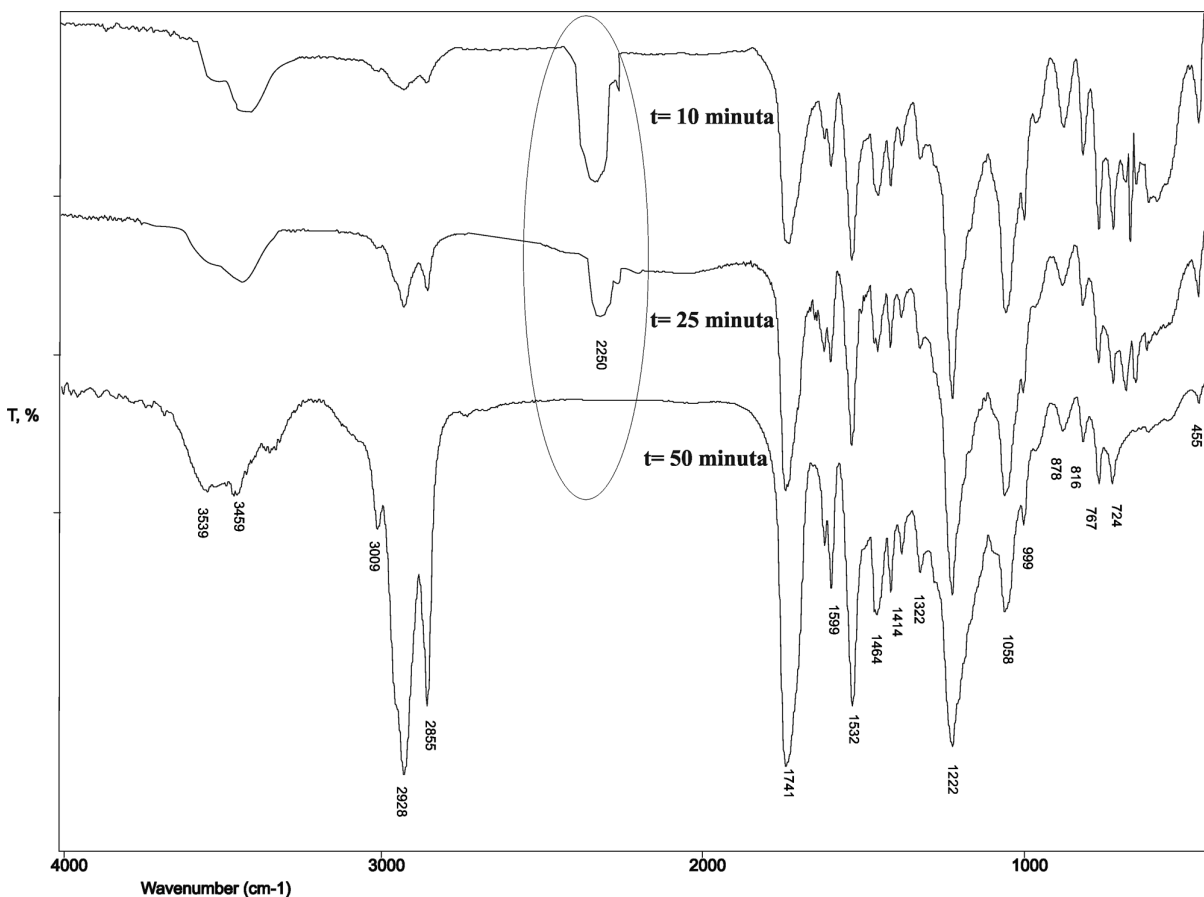
Zatezna čvrstoća i istezanje pri kidanju su izračunati na osnovu sledećih jednačina:

$$\sigma_m = F_m/A_0 \quad (1)$$

$$\varepsilon = (\Delta l/l_0) \times 100 \quad (2)$$

gde je: F_m sila izmerena kod kidanja (N); A_0 površina poprečnog preseka (mm^2); Δl promena dužine (mm); l_0 početna dužina uzorka pre istezanja (mm).

Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da kod svih uzoraka sa porastom odnosa funkcionalnih grupa, r , dolazi do porasta zatezne čvrstoće, slika 6a. Ovo je očekivano s obzirom na to da sa porastom r dolazi do povećanja gustine umreženja što rezultuje u povećanju zatezne čvrstoće. Ponašanje poliuretanskih mreža dobijenih sa alifatskim HDI i alifatskim poliizocijanatom Bayhadur prilikom istezanje odstupa od ponašanja poliuretana dobijenih sa TDI i IPDI, slika 6b. Naime, kod uzoraka sa TDI i IPDI sa smanjenjem r dolazi do povećanja prekidnog izduženja, do čak 180% za uzorak PU-IPDI-0.9, dok kod uzoraka sa HDI i diizocijanatom Bayhadur sa povećanjem r dolazi najpre do porasta ε , a



Slika 5. Prikaz FTIR spektara poliuretana na osnovu ricinusovog ulja i TDI, sintetisanih sa različitim vremenima trajanja reakcije, 10, 25 i 50 min.

Figure 5. FTIR spectra of polyurethane based on castor oil and TDI, synthesised at 10, 25 and 50 min.

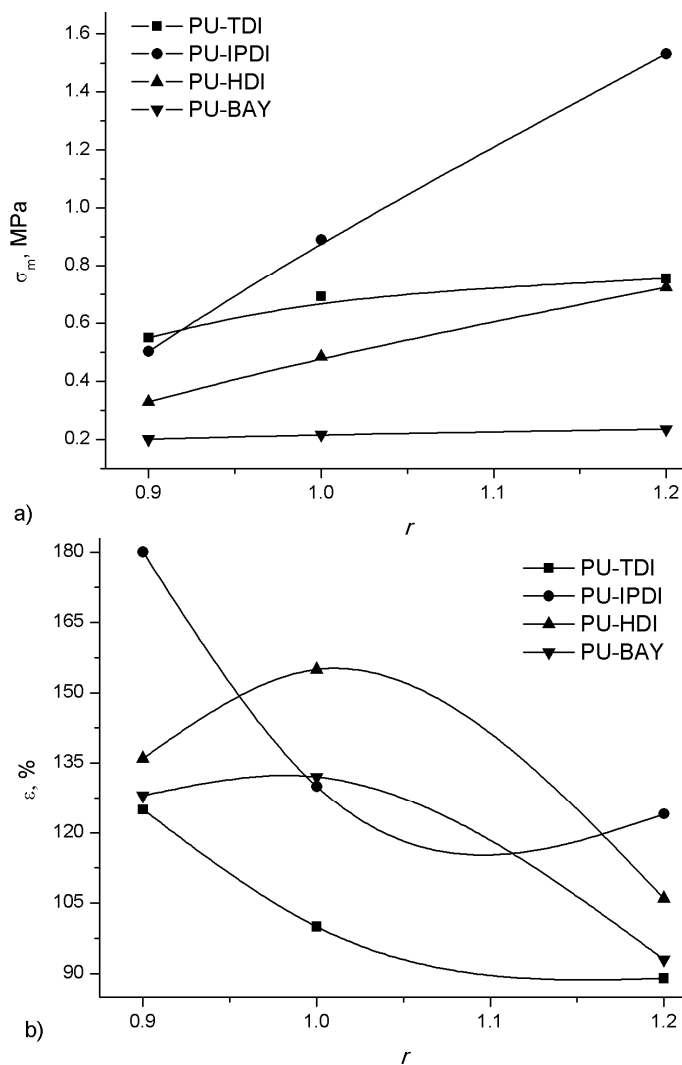
Tabela 3. Položaji apsorpcije karakterističnih grupa u poliuretanskim mrežama na osnovu ricinusovog ulja

Table 3. Main FTIR bands and their corresponding functional groups of the polyurethane networks, based on castor oil

Frekvencija funkcionalnih grupa u polimeru, cm^{-1}	Grupa čija se vibracija posmatra	Napomena
3539-3459	$\nu(\text{N-H})$	Asimetrični 3539 cm^{-1} ; simetrične 3459 cm^{-1}
3009	$\nu(\text{C-H})$	Dvostruke veze u ricinusovom ulju (ricinalna kiselina)
2928-2855	$\nu(\text{C-H}_2)$	Asimetrični 2925 cm^{-1} ; simetrične 2855 cm^{-1} (sa dodatnim slabim pikom oko 2960 cm^{-1} $\nu(-\text{CH}_3)$ odražava prisustvo krajnjih metil grupa u masnim kiselinama iz ricinusovog ulja)
2250	$\nu(\text{NCO})$	Neproreagovane izocijanatne grupe
1741	$\nu(\text{HNCOO})$	Istezanja uretanskih karbonilnih grupa
1532-1464	Amid II i III	N-H grupa (amid II) i vibracija na 1464 cm^{-1} od amida III
1222-1058	$\nu(\text{C-O-C})$	Asimetrični 1222 cm^{-1} ; simetrične 1058 cm^{-1}
Prisutan samo kod poliuretana od ricinusovog ulja i toluen diizocijanata iz aromatičnog prstena		
1600	$\nu(\text{C=C})$ aromatičan	Vibracija dvostruke C=C veze u aromatičnim prstenovima
890-724, 668	$\gamma(\text{C-H}), \gamma(\text{C=C})$	Van ravni C-H, Van ravni C=C

Tabela 4. Mehanička svojstva dobijenih poliuretana
Table 4. Mechanical properties of the obtained polyurethane

Uzorak	Zatezna čvrstoća, MPa	Prekidno izduženje, %	Tvrdoća, Šor A
PU-TDI-1	0,693	100	56
PU-TDI-0.9	0,550	125	50
PU-TDI-1.2	0,755	89	78
PU-IPDI-1	0,891	130	39
PU-IPDI-0.9	0,502	180	36
PU-IPDI-1.2	1,531	124	49
PU-HDI-1	0,485	155	36
PU-HDI-0.9	0,329	136	30
PU-HDI-1.2	0,725	106	57
PU-BAY-1	0,217	132	24
PU-BAY-0.9	0,201	128	20
PU-BAY-1.2	0,236	93	25



Slika 6. Zavisnost zatezne čvrstoće, σ_m , i prekidnog izduženja, ϵ , od odnosa funkcionalnih grupa, r , za sintetisane poliuretanske mreže.
Figure 6. Dependence of tensile strength, σ_m , and elongation at break, ϵ , on functional groups ratio, r , for synthesised polyurethane network.

zatim do naglog pada vrednosti prekidnog izduženja. Kod poliuretana dobijenih sa TDI i IPDI udeo visećih lanaca ricinolne kiseline u elastičnim svojstvima je znan pa sa povećanjem umreženosti, povećanjem r , dolazi do blokiranja visećih lanaca i smanjenja elastičnosti mreže. Kod uzoraka sa HDI i diizocijanatom Bayhadur koji sa svojim alifatskim lancima dodatno povećavaju elastična svojstva i pri stehiometrijskom odnosu funkcionalnih grupa, odnosno mreži sa minimalnim fraktilima, dolazi do povećanja elastičnih svojstava. U ovom slučaju dobija se mreža koja se odlikuje visokom uređenošću, a sami alifatski lanci izocijanata dodatno povećavaju elastičnost pa je i vrednost ε najveća.

Rezultati merenja tvrdoće dobijenih poliuretana su u skladu sa očekivanim vrednostima. Odnosno sa povećanjem odnosa funkcionalnih grupa, r , raste i vrednost tvrdoće za sve tipove poliuretana. Ovo je očekivano jer sa porastom sadržaja NCO grupa u sistemu dolazi do većeg stepena umreženosti. Kod sistema sa alifatskim izocijanatom (HMD i Bayhadur) vrednosti tvrdoće su manje u poređenju sa poliuretanima dobijenim na osnovu cikličnih i aromatskih izocijanata (IPDI i TDI). Najveće vrednosti tvrdoće dobijene su za poliuretanske sisteme umrežane sa aromatskim toluen diizocijanatom.

ZAKLJUČAK

Novi poliuretanski materijali sintetisani su na osnovu ricinusovog ulja kao poliola i četiri tipa diizocijanata. Ustanovljeno je da se promenama tipa diizocijanata i katalizatora može uticati na kinetičke parametre reakcije dobijanja poliuretanskih mreža. Na osnovu dobijenih vrednosti kinetičkih parametara može se zaključiti da se sa dodatkom katalizatora značajno smanjuje energija aktivacije dok je promena reda reakcije neznatna. FTIR analizom potvrđena je struktura dobijenih poliuretana i validnost primenjenog modela u predviđanju optimalnog vremena i temperature dobijanja poliuretanskih materijala, praćenjem karakterističnih apsorpcija funkcionalnih grupa. Korišćenjem vrednosti dobijenih kinetičkih parametara u sintezi poliuretana pri izboru temperature i trajanja reakcije može se sa manjim brojem eksperimenata projektovati sirovinski sastav poliuretanskih materijala za određene primene.

Zahvalnica

Ovaj rad je deo projekata „Višeskalno strukturiranje polimernih nanokompozita i funkcionalnih materijala primenom različitih prekursora“ (br. III 45022) finansi-

ranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] K. Perepelkin, Polymeric materials of the future based on renewable plant resources and biotechnologies: fibres, films, plastics, *Fibre. Chem.* **37** (2005) 417–430.
- [2] Z. Petrovic, I. Javni, A. Guo, W. Zhang, Method of making natural oil-based polyols and polyurethanes therefrom, U.S. Patent 6,686,435, 2004.
- [3] V. Sharma, P.P. Kundu, Condensation polymers from natural oils, *Prog. Polym. Sci.* **33** (2008) 1199–1215.
- [4] Z.S. Petrovic, Polyurethanes from vegetable oils, *Polym. Rev.* **48** (2008) 109–155.
- [5] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 5, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [6] S. Cakić, Č. Lačnjevac, J. Stamenković, Lj. Rašković, Primena DSC metode u praćenju procesa umrežavanja vodenih poliuretanskih sistema, *Zaštita materijala* **47** (2006) 25–32.
- [7] P.D. Sheetz, Formation of films by drying of latex, *J. Appl. Polym. Sci.* **9** (1965) 3759–3773.
- [8] V. Schlichenmaier, G. Widmann, Experiences with the kinetical evaluation of calorimetric differential thermal analysis traces, *Thermochim. Acta* **21** (1977) 39–45.
- [9] L.W. Crane, P.J. Dynes, D.H. Kaelble, Analysis of curing kinetics in polymer composites, *Polym. Lett.* **11** (1973) 533.
- [10] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **57** (1956) 217.
- [11] C. Pavier, A. Gandini, Urethanes and polyurethanes from oxypropylated sugar beet pulp I. Kinetic study in solution, *Eur. Polym. J.* **36** (2000) 1653–1658.
- [12] J.M.E. Rodrigues, M.R. Pereira, A.G. Souza, M.L. Carvalho, A.A. Dantas Neto, T.N.C. Dantas, J.L.C. Fonseca, DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane, *Thermochim. Acta* **427** (2005) 31–36.
- [13] S. Ajithkumar, S.S. Kansara, N.K. Patel, Kinetics of castor oil based polyol-toluene diisocyanates, *Eur. Polym. J.* **34** (1998) 1273–1276.
- [14] A.C. Milanese, M.O.H. Cioffi, H.J.C. Voorwald, C.Y. Shigue, Cure kinetic of castor oil-based polyurethane, *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 3168–3171.
- [15] Z. Petrović, Z. Zavargo, Reliability of methods for determination of kinetic parameters from thermogravimetry and DSC measurements, *J. Appl. Polym. Sci.* **32** (1986) 4353–4367.
- [16] T. Ozawa, Kinetic analysis by repeated temperature scanning. Part 1. Theory and methods, *Thermochim. Acta* **356** (2000) 173–180.

SUMMARY**INVESTIGATION OF FORMATION KINETICS OF POLYURETHANES BASED ON DIFFERENT TYPES OF DIISOCYANATES AND CASTOR OIL**

Zoran Bjelović¹, Ivan S. Ristić¹, Jaroslava Budinski-Simendić¹, Mirjana Jovičić¹, Jelena Pavličević¹, Branka Pilić¹, Suzana Cakić²

¹*University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia*

²*University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac, Srbija*

(Scientific paper)

The formation of polyurethanes based on vegetable oils is very complex and thus, for industrial production of these materials, it is important to determine the optimal temperature for polymerisation and to finally obtain materials with the proper mechanical properties. The goal of this work was to assess the kinetics of catalysed and noncatalysed reactions for polyurethanes based on castor oil as the polyol component and different types of diisocyanates. Due to the presence of hydroxyl groups on ricinoleic acid, castor oil is suitable for polyurethane preparation. Differential scanning calorimetry has been employed to study the polyurethane formation reaction using the Ozawa isoconversion method. It was estimated that the catalyst addition decreases the activation energy. The highest reduction of activation energy was observed for the reactive systems with hexamethylene diisocyanate. The validity of the obtained kinetic model was examined by FTIR spectroscopy following the absorption of reactive groups. The obtained results of mechanical characteristics of the polyurethane networks (with different NCO/OH ratio) confirmed that the applied method could be used for prediction of optimal reaction conditions in polyurethane networks synthesis.

Keywords: Polymerization kinetic • Ozawa isoconversion method • Polyurethane networks • Differential scanning calorimetry