

## تهیه پیش پلیمر ایزوسیاناتی بر پایه گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) و تجزیه کمی NCO آن به وسیله طیف‌سنجی $^{19}\text{F}$ NMR

ابوالقاسم مقیمی<sup>۱\*</sup>، روح ا. بهادر بیگی<sup>۲</sup> و اسماعیل عمرانی<sup>۳</sup>

۱- استاد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه امام حسین (ع)، تهران، ایران

۲- کارشناس ارشد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه امام حسین (ع)، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکتری شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۱، بازنگری: آذر ۱۳۹۱، پذیرش: آذر ۱۳۹۱

**چکیده:** پیش پلیمرهای حاوی ایزوسیانات با استفاده از تولوئن دی‌ایزوسیانات و گلیسیدیل آزید پلیمر تهیه شد. تجزیه کمی گروه ایزوسیانات این پیش پلیمر با استفاده از مشتق سازی گروه ایزوسیانات با هگزا فلوئور ایزوپروپیل الکل با استفاده از  $^{19}\text{F}$ NMR و مقایسه سطح زیر پیک به دست آمده با پیک استاندارد داخلی تعیین شد. صحت این روش نیز با استفاده از دی‌ایزوسیانات‌های آروماتیک شناخته شده مانند متیلن دی‌فیل دی‌ایزوسیانات و تولوئن دی‌ایزوسیانات تأیید و تعیین شد. نتیجه‌های به دست آمده باروش تیتراسیون مقایسه شد. سازگار خوبی بین نتیجه‌های به دست آمده با  $^{19}\text{F}$ NMR و روش تیتراژ وجود داشت. روش انجام شده با  $^{19}\text{F}$ NMR دارای مزیت‌هایی مهم مانند حساسیت بالا و روش کار آسان در زمان کوتاه نسبت به روش تیتراسیون است.

**واژه‌های کلیدی:** وزن اکی‌والانی NCO، HFIP،  $^{19}\text{F}$ NMR، پیش پلیمر، تجزیه کمی

### مقدمه

انجام می‌دهد [۱۰]. در پیش پلیمرهای ایزوسیاناتی بر پایه پلی‌اتر یا پلی‌استر، اندکی آب موجب می‌شود که مشتقات اوره به وجود آیند. بنابراین محتوای آن‌ها از نظر مقدار ایزوسیانات به‌طور معمول کمتر از مقدار نظری پیش‌بینی شده از استوکیومتری واکنش دهنده‌ها است [۱۱ و ۱۲]. در بسیاری از موارد، به منظور عملکرد بهتر پیش پلیمرهای اورتان، پلی‌ال‌ها به مخلوط پلیمرهای ایزوسیاناتی افزوده می‌شوند. بنابراین، آگاهی از مقدار ایزوسیانات برای استفاده بهینه از پلی‌ال‌ها ضروری است. معیار رایج برای اندازه‌گیری عدد ایزوسیانات موجود در این پیش پلیمرهای ایزوسیاناتی بر اساس عملکرد گروه‌های عاملی ایزوسیانات با استفاده از محلول دی‌بوتیل‌آمین در تولوئن است. به وسیله تیتراژ کردن دی‌بوتیل‌آمین اضافی با محلول اسید

پیش پلیمرهای ایزوسیاناتی، زنجیره‌های ماکرومولکولی بر پایه پلی‌اتر یا پلی‌استر هستند که از واکنش پیش پلیمر پلی‌ال با یک دی‌ و پلی‌ایزوسیانات با مول اضافی به دست می‌آیند. آن‌ها دارای گروه‌های ایزوسیانات آزاد بین ۱ تا ۱۵ درصد هستند [۱]. از این پیش پلیمرها ایزوسیاناتی برای تولید پلی‌اورتان‌ها به عنوان مواد مورد نیاز در رنگرزی، چسب، پلیمرهای فربنفش و الاستومرها استفاده می‌شود [۲ تا ۷]. در ساختار پلی‌اورتان، نسبت مناسب ایزوسیانات به هیدروکسیل، در تولید مواد با کیفیت بالا مهم است [۸ و ۹]. گروه ایزوسیانات یک گروه واکنش‌پذیر است و بسیاری از واکنش‌های جانبی برای تشکیل اوره، آلفانات و بی‌آلفانات را

غیر پروتیک در این پژوهش استفاده شده است.

#### تجهیزات

برای ثبت طیف FTIR نیز از دستگاه طیفسنج Perkin-Elmer 560 استفاده شد. هم‌چنین برای ثبت طیف  $^1\text{H-NMR}$  از دستگاه طیفسنج Bruker avance 250 MHz استفاده شد.

#### تهیه پیش پلیمر ایزوسیاناتی

پیش پلیمر حاوی ایزوسیانات که از این پس پیش پلیمر ایزوسیاناتی نامیده می‌شود، با استفاده از TDI و پلی‌ال GAP تهیه شدند. نخست GAP به مدت سه ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$  تحت خلأ قرار گرفت. پس ۵ گرم (حاوی ۲٫۵ میلی مول هیدروکسیل) از آن به داخل یک بالن تک دهانه ریخته شد. بالن داخل حمام روغن  $60^\circ\text{C}$  قرار گرفت. سپس مقدار ۵ میلی مول TDI و ۰٫۱ درصد وزنی کاتالیست دی بوتیل تین دی لورات به خلوط افزوده شد. پس از یک ساعت هم خوردن، مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در داخل آن در دمای  $60^\circ\text{C}$  نگهداری و آنالیز FTIR انجام شد.

FTIR (neat),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3368(w), 2952(m), 2100(s) 1719(s), 1270(m), 1125(m), 1016(m)  $\text{cm}^{-1}$

(نماد w برای پیک پهن، m برای متوسط و s برای تیز آورده شده است.)

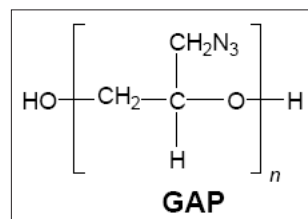
#### واکنش پلی ایزوسیانات با HFIP اضافی

پیش پلیمر ایزوسیاناتی تهیه شده و هم‌چنین دی ایزوسیانات‌های TDI و MDI با روش مشتق سازی با الکل فلئوئور دار و سپس ثبت طیف  $^{19}\text{F-NMR}$  مورد بررسی قرار گرفتند. روش عمومی این آزمون برای MDI به شرح زیر بوده است.

نخست داخل یک ظرف نمونه مقدار یک میلی لیتر HFIP و صد میکرو لیتر تری فلئوئور تولوئن (TFT) به عنوان استاندارد داخلی (۱٫۱۰ حجمی) افزوده شده، با ژئولیت 4A خشک و سپس ۰٫۱ میلی لیتر از این مخلوط به یک لوله NMR ریخته شد. پس از آن مقدار ۵۰ میلی گرم (۰٫۲ میلی مول) MDI به آن افزوده شد. مقدار یک درصدوزنی (محلول داخل کلروفورم) معادل ۲۰ میکرو

کلریک ۱ نرمال مقدار آمین مصرفی اندازه‌گیری شده و از روی آن عدد ایزوسیانات محاسبه می‌شود [۱۳]. در روش تیترا کردن دیگر، استفاده از آمین دی‌سیکلو هگزیل جایگزین دی‌بوتیل آمین توصیه شده است [۱۴].

با این وجود، محدودیت‌هایی در این زمینه وجود دارد و از این روش‌ها به‌طور معمول برای نمونه‌های حاوی مقدار ایزوسیانات بالا استفاده می‌شود. هم‌چنین مقدار نمونه قابل توجهی برای آزمون مورد نیاز است و تیترا کردن دقیق نمی‌تواند در همه حلال‌ها انجام شود. روش‌های جایگزین برای تیترا کردن نمونه‌های ایزوسیانات، مانند استفاده از کروماتوگرافی مایع، توسعه یافته است [۱۵ و ۱۶]. هم‌چنین، روش طیفسنجی زیر قرمز برای اندازه‌گیری مقدار ایزوسیانات در منابع علمی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷ تا ۱۹]. در این مقاله یک روش عمومی و قابل اطمینان برای اندازه‌گیری عدد ایزوسیانات مربوط به پیش پلیمر حاوی گروه‌های عاملی ایزوسیانات با تکیه بر  $^{19}\text{F-NMR}$  و با استفاده از هگزافلوئور ایزوپروپیل الکل (HFIP) مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. پیش پلیمر ایزوسیاناتی مورد نظر از واکنش گلیسیدیل آزو پلیمر (GAP) با تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) به‌دست می‌آید.



شکل ۱ ساختار شیمیایی پیش پلیمر GAP

#### بخش تجربی

##### مواد مصرفی

TDI، متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات (MDI)، HFIP از شرکت مرک و کاتالیست دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL) از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شد. GAP دارای وزن مولکولی ۲۰۰۰ و عدد هیدروکسیل ۴۵ تهیه شده به روش پلیمراسیون حلقه گشایی کاتیونی اپی کلرو هیدرین و سپس آزید دار شدن در حلال

مولی اضافی از HFIP نسبت به گروه عاملی ایزوسیانات، به مخلوط افزوده شد. سپس مقدار (۰٫۱ درصد وزنی) کاتالیست DABCO و ۱۰ میکرو لیتر تری فلئوئور تولوئن (استاندارد داخلی) به آن افزوده و پس از ۳۰ دقیقه طیف  $^{19}\text{F}$ NMR ثبت شد. براساس فرمول زیر مقدار ایزوسیانات معلوم شود.

$$W_{\text{eq}} = \frac{\left( \frac{\text{انتگرال پیک فراورده}}{\text{انتگرال پیک TFT} \times 2} \right) \times \text{مقدار TFT (میلی مول)}}{\text{مقدار نمونه (میلی گرم)}}$$

### نتیجه‌ها و بحث

#### تهیه پیش پلیمر ایزوسیاناتی

به دلیل اهمیت پیش پلیمرهای حاوی ایزوسیانات در صنعت پیشرانه در این کار بیشتر سعی شد تا پیش پلیمرهای تحت بررسی قرار گیرند که در ساختار خود GAP را داشته باشند. سنتز این پیش پلیمر با استفاده از FTIR اثبات شد. برای مثال طیف FTIR پیش پلیمر حاوی ایزوسیانات تهیه شده از GAP و TDI در شکل ۲ آورده شده است. ظاهر شدن یک پیک در  $1730 \text{ cm}^{-1}$  نشانگر تشکیل گروه‌های اورتانی در انتهای GAP و یک پیک تیز در  $2270 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده گروه‌های ایزوسیانات اضافی در مخلوط است. لازم به یادآوری است که پیک تیز ظاهر شده در  $2100 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش گروه آزیدی زنجیره GAP است.

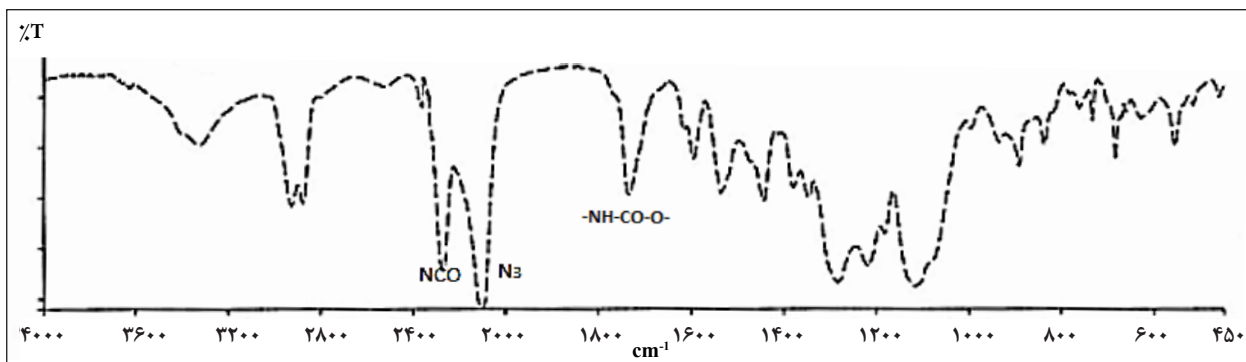
لیتر، کاتالیست ۱، ۴-دی آزا بی سیکلو [۲،۲،۲] با نام تجاری دابکو (DABCO) به مخلوط افزوده شد. به مخلوط ۰٫۳ میلی لیتر  $\text{Acetone-d}_6$  افزوده شد. محلول پس از یک ساعت مورد آنالیز  $^1\text{H}$ NMR و  $^{19}\text{F}$ NMR قرار گرفت.

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{Acetone-d}_6$ , 250MHz):  $\delta$  8.6(s, 1H), 7.42(d, 4H), 7.28(t, 4H), 6.06(q, 2H), 3.5(s, 3H) ppm;  $^{19}\text{F}$ NMR ( $\text{Acetone-d}_6$ , 235.4MHz):  $\delta$ -63(s, 3F), -74(d, 6F), -76(d, 6F) ppm

روش عمومی برای شناسایی گروه ایزوسیانات با روش تیتراژ کردن ابتدا دو ظرف نمونه ۵۰ میلی لیتری انتخاب و به داخل هر کدام ۱۰ میلی لیتر دی اتیل آمین افزوده شد. یکی از نمونه‌ها به عنوان شاهد نگه‌داری و به دیگری مقدار یک گرم نمونه حاوی ایزوسیانات افزوده شد و ۳ ساعت در دمای  $65^\circ\text{C}$  به هم خورد. سپس محلول به دست آمده با HCl استاندارد ۰٫۱ نرمال تیتراژ شد تا مقدار اضافی دی اتیل آمین مشخص و بر اساس آن مقدار دی اتیل آمین مصرفی برای دی ایزوسیانات معلوم شود. پس از آن مقدار ایزوسیانات محاسبه شد.

#### تعیین مقدار ایزوسیانات با روش NMR

مقدار معینی از نمونه حاوی ایزوسیانات داخل یک لوله NMR ریخته و ۰٫۴ میلی حلال دوتره به آن افزوده شد. سپس به مقدار



شکل ۲ طیف FTIR پیش پلیمر حاوی ایزوسیانات سنتز شده از GAP و TDI

## تعیین مقدار ایزوسیانات

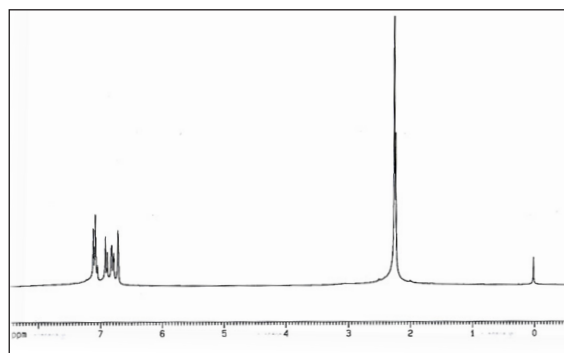
به دلیل واکنش‌های جانبی در پیش پلیمرهای ایزوسیاناتی در اثر نور، دما و کاتالیست‌ها هنگام نگهداری و انبارداری، مقدار ایزوسیانات کاهش می‌یابد از این رو بررسی مقدار آن مساله مهمی به لحاظ کاربردی است. این واکنش جانبی در ایزوسیانات‌های آروماتیک از آلیفاتیک بیشتر است. روش قدیمی (استاندارد) مشهور به روش تیتتر کردن برای اندازه‌گیری مقدار ایزوسیانات دارای معایبی مانند حساسیت پایین، آبکافت گروه ایزوسیانات در حین تیتتر کردن به دلیل حضور آب، واکنش دی بوتیل آمین با عوامل فعال بر روی زنجیر پلیمر، طولانی بودن روش و پرهزینه بودن است.

در این بخش کار پژوهشی، روشی جدیدی مورد بررسی قرار گرفته که بتواند دارای حساسیت بالا باشد، در مدت زمان کوتاهی انجام شود، امکان انجام واکنش‌های جانبی کمتری داشته باشد و کم هزینه باشد. بهترین پیشنهاد، مشتق سازی گروه ایزوسیانات با یک واکنشگر مناسب در لوله NMR و به دنبال آن ثبت طیف NMR است. برای این منظور، از استراتژی مشتق سازی با یک عامل فلئوئور دار و ثبت طیف  $^{19}\text{F}$ NMR استفاده شد. از بین واکنش‌های ایزوسیانات‌ها، واکنش با گروه هیدروکسیل شناخته شده است. بنابراین، از الکل‌های کوچک و فلئوئوردار برای مشتق سازی گروه ایزوسیانات استفاده شد. HFIP به دلیل داشتن تعداد فلئوئور زیاد و در نتیجه حساسیت بالا، انتخاب شد. روشن است که چون پیش پلیمرهای ایزوسیاناتی اولیه، حاوی اتم‌های فلئوئور نیستند، طیف‌های  $^{19}\text{F}$ NMR به‌دست آمده برای مشتقات فلئوئوردار به‌دست آمده ساده بوده و کار تجزیه آن‌ها ساده خواهد بود.

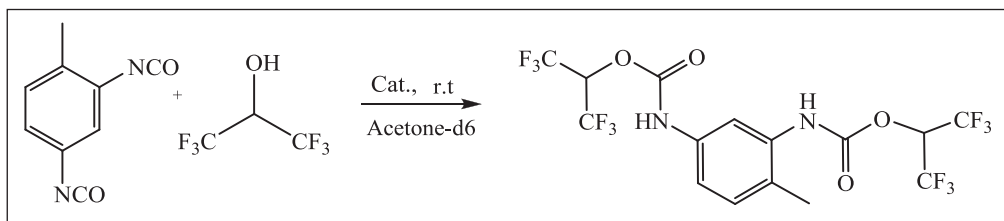
قبل از تجزیه پیش پلیمرهای ایزوسیاناتی نیاز بود که یکی از دی ایزوسیانات‌های شناخته شده ساده با این روش تجزیه شود. برای این منظور TDI به عنوان یک دی ایزوسیانات آروماتیک انتخاب شد.

## واکنش کمی دی ایزوسیانات TDI با الکل HFIP

برای بررسی واکنش فوق ابتدا از TDI طیف  $^1\text{H}$ NMR گرفته شد (شکل ۳) تا خلوص آن بررسی شود. ظاهر شدن دو نوع پروتون برای گروه متیل و پیک اضافی در ناحیه آروماتیک نشان دهنده ناخالص بودن این ترکیب بود. همان‌گونه که پیش از این نیز اشاره شد، به‌طور معمول دی یا پلی ایزوسیانات‌ها در اثر ماندن واکنش‌های جانبی انجام داده و از خلوص آن‌ها کاسته می‌شود.

شکل ۳ طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیب TDI در حلال  $\text{CDCl}_3$ 

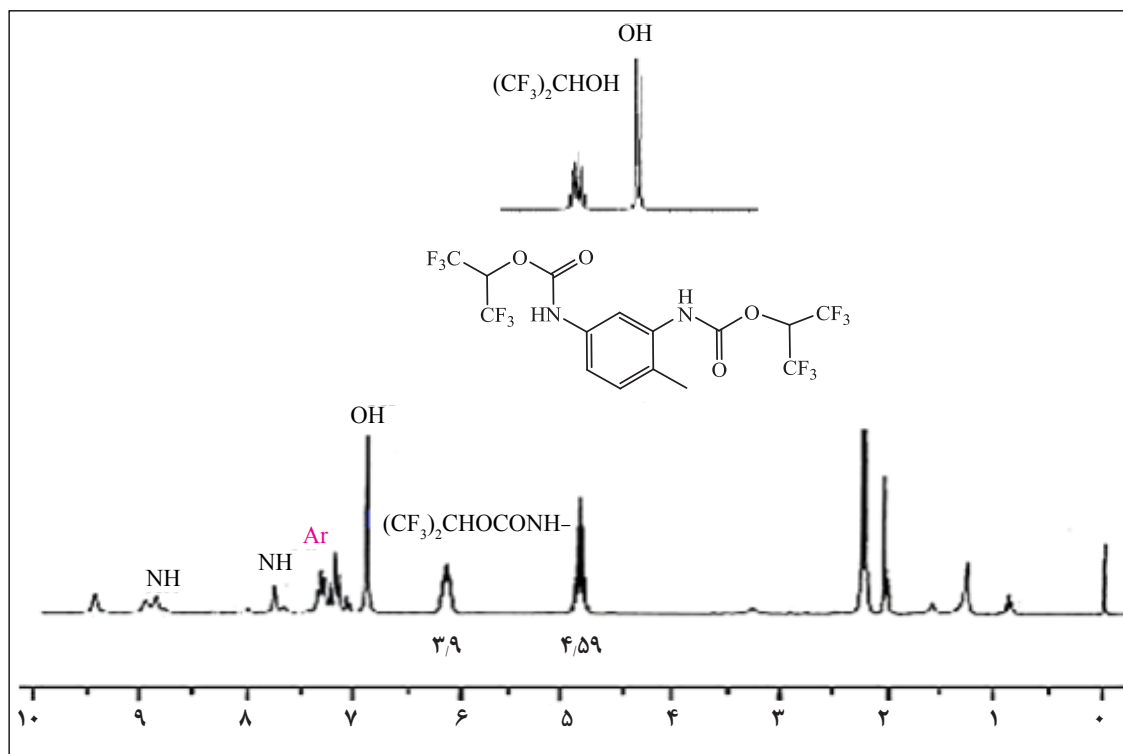
پس از انجام، واکنش TDI با مقدار مولی اضافی از HFIP در حضور کاتالیست انجام شد و از مخلوط واکنش طیف  $^1\text{H}$ NMR گرفته و با طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیب HFIP خالص در حلال  $\text{CDCl}_3$  مقایسه شد (شکل ۴).



شکل ۴ شمای واکنش HFIP با TDI و تشکیل دی اورتان به‌دست آمده از آن

چندتایی در حدود ۵ ppm مربوط به پروتون متینی HFIP اضافی واکنش نداده است. پیک‌های مشاهده شده در ۲ و ۲٫۲ ppm مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_3$  متصل به حلقه‌های آروماتیک است. برای بررسی بیشتر واکنش و همچنین آنالیز کمی، از مخلوطی که  $^1\text{H-NMR}$  گرفته شده بود پس از مدت زمان ۲۴ ساعت طیف  $^{19}\text{F-NMR}$  گرفته شد (شکل ۶). پیک ظاهر شده در ۶۳٫۰۰ ppm- مربوط به تری فلئوئور تولوئن (استاندارد داخلی)، پیک ۷۴٫۰۶ ppm- مربوط به فرآورده به‌دست آمده از HFIP و پیک ۷۶٫۰۹ ppm- مربوط به HFIP است. از نسبت انتگرال فرآورده به واکنشگر برای تجزیه مورد نظر استفاده شد. برابری انتگرال ۴٫۵۹ در  $^{19}\text{F-NMR}$  و  $^1\text{H-NMR}$  برای HFIP (مربوط به یک پروتون متینی،  $^{19}\text{F-NMR}$  مربوط به شش فلئوئور) و ۳٫۹۰ برای فرآورده به‌دست آمده نشان داد پس از ۲۴ ساعت واکنشی انجام نشده و واکنش در همان دقیقه‌های اول کامل شده است. همچنین از این بررسی

حضور پیک هفت تایی در ۶٫۲ ppm در طیف  $^1\text{H-NMR}$  (شکل ۵) مخلوط واکنش HFIP با TDI نشان داد که HFIP در حضور کاتالیست (DABCO یا DBTDL) با TDI وارد واکنش شده است زیرا که با تبدیل گروه هیدروکسیل در ترکیب HFIP به اورتان، پیک چندتایی پروتون‌های متینی HFIP از ۴٫۹ به ۶٫۲ ppm انتقال پیدا کرده است. همچنین ظاهر شدن پیک‌هایی در حدود ۹ ppm مربوط به پروتون اورتانی مستقر بر روی نیتروژن (OCONH) دلیلی بر اثبات این واکنش است. ظاهر شدن دو نوع پیک در این ناحیه به علت وجود دو نوع ایزوسیانات متفاوت در TDI ناخالص است. پیک دو شاخه مربوط به پروتون الکلی (OH) در حلال  $\text{CDCl}_3$  به علت تغییر حلال و ایجاد پیوند هیدروژنی به میدان پایین تغییر مکان پیدا کرده است. پیک چندتایی در ۶٫۲ ppm مربوط به پروتون متینی (CH) متصل به گروه اورتانی  $-(\text{CF}_3)_2\text{CH-OCONH-}$  است. همچنین پیک



شکل ۵ مقایسه طیف  $^1\text{H-NMR}$  مخلوط واکنش HFIP با TDI در حضور کاتالیست (طیف پایینی در  $\text{acetone-d}_6$ ) و طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب HFIP خالص در  $\text{CDCl}_3$  (طیف بالایی)

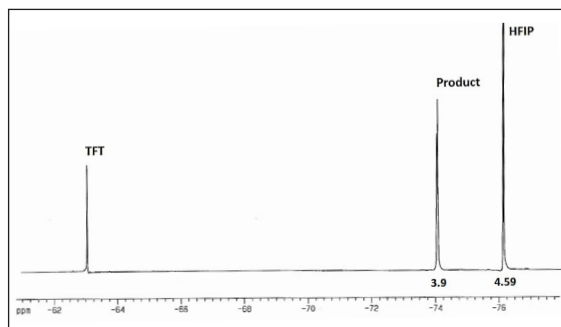
تعیین مقدار ایزوسیانات در پیش پلیمر ایزوسیاناتی تهیه شده از

*TDI و GAP*

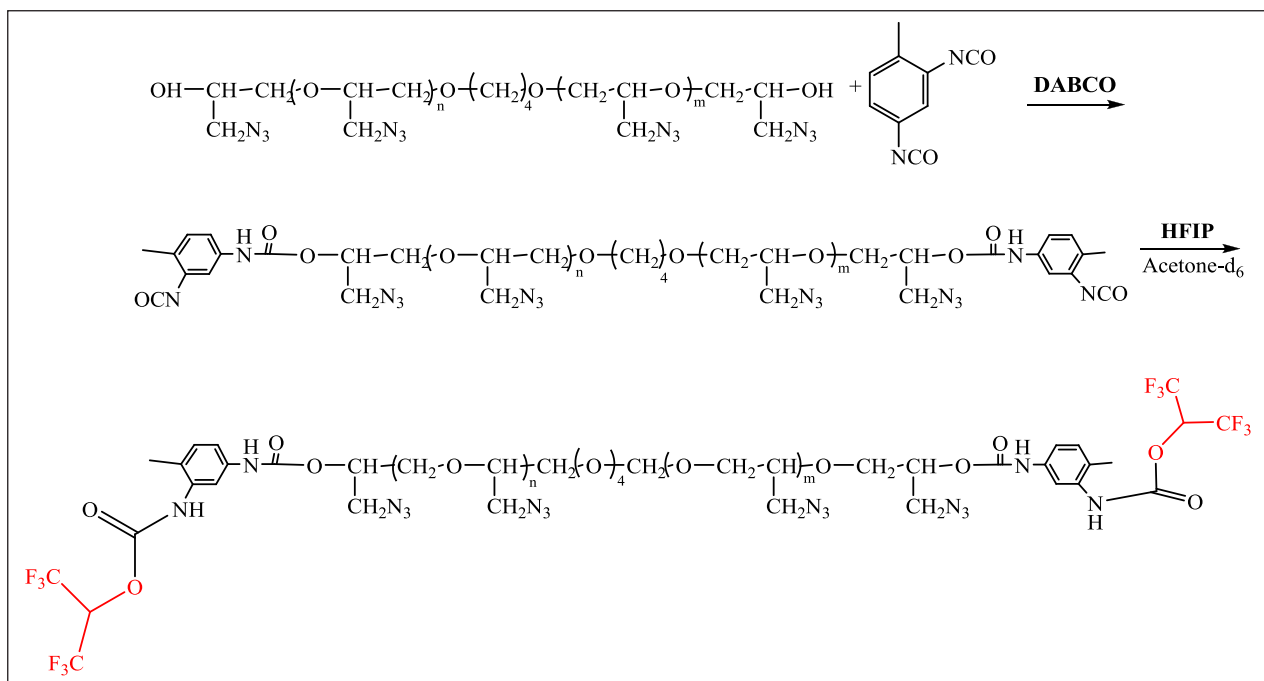
پیش پلیمر ایزوسیاناتی بر پایه GAP و TDI ساخته شده، پس از ۲۴ ساعت مورد تجزیه قرار گرفت. انتظار می‌رفت که به دلیل آب به دام افتاده در داخل پلیمر، جزیی از گروه‌های ایزوسیاناتی به اوره تبدیل شده باشد (شکل ۷).

طیف‌های IR پیش پلیمر ایزوسیاناتی بر پایه GAP و TDI و فرآورده اورتان به دست آمده از واکنش آن با HFIP در شکل ۸ مقایسه شده است. پیک ظاهر شده در طیف IR پیش پلیمرهای ایزوسیاناتی بر پایه GAP در  $2270 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده گروه ایزوسیانات است. پیک به وجود آمده در  $1725 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل در اورتان است. با کامل شدن واکنش، شدت پیک مربوط به ارتعاش کششی گروه ایزوسیانات در  $2270 \text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته و در نهایت محو و شدت پیک اورتانی افزایش می‌یابد.

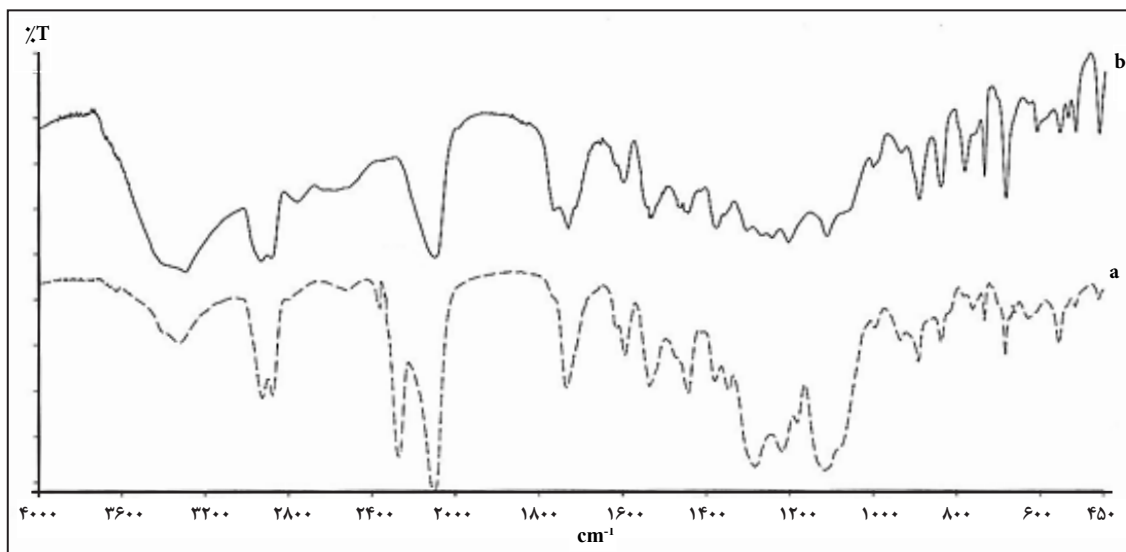
معلوم شد که طیف  $^{19}\text{F}$ NMR این واکنش برای مطالعه کمی قابل اعتماد است. از مقایسه انتگرال فرآورده به دست آمده با استاندارد داخلی، محاسبه مقدار ایزوسیانات انجام شد. وزن اکی والانی به دست آمده برابر  $113 \text{ g/mol}$  (مقدار نظری  $87 \text{ g/mol}$ ) بود. این تجزیه برای TDI نشان داد که ۳۰ درصد گروه ایزوسیانات موجود در این نمونه صرف واکنش‌های جانبی شده است. به عبارت دیگر، خلوص نمونه دی ایزوسیانات استفاده شده کم بوده است.



شکل ۶ طیف  $^{19}\text{F}$ NMR مخلوط واکنش TDI با HFIP



شکل ۷ شمای واکنش HFIP با پیش پلیمر ایزوسیاناتی بر پایه GAP به منظور شناسایی گروه‌های عاملی ایزوسیانات



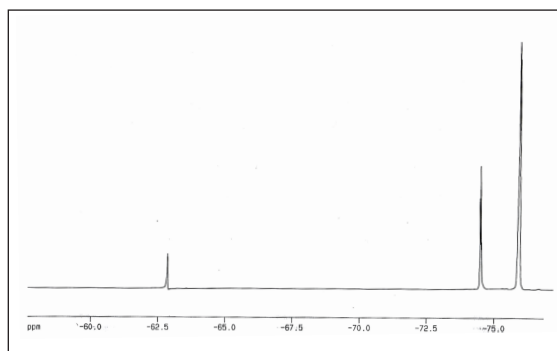
شکل ۸ مقایسه طیف FTIR پیش پلیمر ایزوسیاناتی بر پایه GAP و TDI (a) با مشتق به دست آمده از HFIP (b)

پلیمر حاوی ایزوسیانات به دست آمده از واکنش پلی اتردی‌ال با TDI انجام شد و وزن اکی‌والانی آن‌ها به دست آمد. نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز با  $^{19}\text{F}$ NMR با روش تیتراژ کردن مقایسه شد. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ آورده شده است. به کارگیری این روش در سایر پیش پلیمر حاوی ایزوسیانات از خانواده پلی استرها در دست انجام است.

پس از تجزیه کیفی گروه ایزوسیانات موجود در پیش پلیمر ایزوسیاناتی مورد نظر با IR، تجزیه کمی با  $^{19}\text{F}$ NMR انجام شد. مقدار ایزوسیانات تعیین شده بر پایه  $^{19}\text{F}$ NMR با استفاده از مقایسه انتگرال پیک  $-74$  و  $-63$  ppm به دست آمد ( $2 \text{ mmol/g}$  مقدار نظری و  $1.73 \text{ mmol/g}$  مقدار تجربی). کمتر بودن مقدار ایزوسیانات تجربی نسبت به نظری نشان دهنده کاهش مقدار گروه‌های ایزوسیانات در اثر انجام واکنش‌های جانبی است (شکل ۹).

جدول ۱ مقایسه وزن اکی‌والان بدست آمده از روش تیتراسیون و  $^{19}\text{F}$ NMR

دی ایزوسیانات یا پیش پلیمر	وزن اکی‌والان		
	روش تیتراژ کردن	روش $^{19}\text{F}$ NMR	نظری
MDI	۱۲۳	۱۲۶	۱۲۵
TDI	۱۱۵	۱۱۳	۸۷
پیش پلیمر به دست آمده از واکنش TDI با GAP	۱۳۱۵	۱۳۰۰	۱۱۲۵



شکل ۹ طیف  $^{19}\text{F}$ NMR مشتق بدست آمده از واکنش پیش پلیمر ایزوسیاناتی بر پایه GAP با HFIP در  $\text{Acetone-d}_6$

بهینه سازی عامل زمان تأخیر ( $D_1$ ) در  $^{19}\text{F}$ NMR در تجزیه کمی (انتگرال گیری) انجام شده با NMR لازم است که زمان آسایش هسته مورد مطالعه کوتاه باشد یا فاصله بین

بر اساس روش توضیح داده شده، تجزیه گروه عاملی ایزوسیانات برای دو دی ایزوسیانات مشهور MDI و TDI و همچنین پیش

برای زمان تأخیر  $D_1$  انتخاب شد.

### نتیجه گیری

از واکنش پلی اتر دی ال GAP با TDI پیش پلیمر حاوی ایزوسیانات سنتز شد و به همراه دو دی ایزوسیانات MDI و TDI مورد تجزیه گروه عاملی با استفاده از روش  $^{19}\text{FNMR}$  به منظور تعیین مقدار ایزوسیانات قرار گرفت و نتیجه‌های به دست آمده با نتیجه‌های روش تیتراژ مقایسه شد. نتیجه‌ها نشان داد که این روش عملی بوده، از دقت خوبی برخوردار است، نسبت به روش تیتراژ کردن ساده بوده و نیاز به نمونه و زمان کمتری دارد.

پالس‌ها برابر  $T_1$  ۵ باشد ( $T_1$  زمان آسایش). بنابراین، لازم است  $T_1$  هسته مورد مطالعه اندازه‌گیری شود.

به علت استفاده از استاندارد داخلی و صحت مقایسه انتگرال آن با پیک مورد نظر لازم است از آسایش کامل تمام هسته‌های فلوئور اطمینان حاصل شود. بنابراین زمان تأخیر باید به اندازه کافی باشد تا از آسایش همه هسته‌ها اطمینان حاصل شود. به همین منظور از MDI خالص مشتق شده با HFIP سه بار با زمان‌های تأخیر متفاوت (۱۰، ۱۵ و ۲۰ ثانیه)  $^{19}\text{FNMR}$  گرفته شد و مشخص شد که نسبت انتگرال‌ها چندان تفاوتی نمی‌کند. بنابراین، زمان یک ثانیه‌ای جمع آوری هر پالس و مقدار ۱۰ ثانیه

### مراجع

- [1] Moghimi, A.; Omrani, I.; Nabid, M.R.; Mahmoodi, M.; J. Eur. Polym., 49, 228-234, 2013.
- [2] Daniel, da.; Silva, A.L.; Martin-Martinez, J.M.; Moura-Bordado, J.C.; Int. J. Adhes Adhes, 26, 355-362, 2006.
- [3] kasikci, H.; Pekel, F.; Ozkar, S.; J. Appl. Polym. Sci., 80, 65-70, 2001.
- [4] Sheikh, N.; Katbab, A.A.; Mirzadeh, H.; Int. J. Adhes Adhes, 20, 299-304, 2000.
- [5] Strøbech, C.; Int. J. Adhes Adhes, 10, 225-228, 1990.
- [6] Byoung, U.A.; Su-Kyoung, L.; Sang-Kuk, L.; Jae-Hong, P.; Byung, K.K.; J. Prog Org Coat, 62, 258-262, 2008
- [7] Manu, S.K.; Varhese, T.L.; Mathew, S.; Ninan, K.N.; J. Appl. Polym. Sci., 114, 3360-3368, 2009.
- [8] Cakir, S.; Kierekels, R.; Koning, C.; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 49, 2823-2833, 2011.
- [9] Mishra, A.K.; Narayan, R.; Raju, K.V.S.N.; Aminabhavi, T.; J. Prog Org Coat, 74, 134-141, 2012.
- [10] Semsarzadeh, M.A.; Navarchian, A.H.; J. Appl. Polym. Sci., 90, 963-972, 2003.
- [11] Yong, H.; Xinya, Z.; Xinfang, Z.; Hong, H.; Jie, C.; Huanqin, C.; J. Ind. Eng. Chem., in press, 2012.
- [12] Jackson, M.B.; Solomon, D.H.; J. Anal. Chem., 44, 1074-1076, 1972.
- [13] Xiaodong, Z.; Shaojum, Q.; Limin, F.; Mang, W.; Hongli, L.; Xiaoxian, G.; Zhizhong, Z.; J. Polym. Bull., 56, 563-569, 2006.
- [14] ASTM D 5155-01, Standard test methods for testing polyurethane raw Materials: Polyurethane raw materials: Determination of the isocyanate Content of aromatic isocyanates, ASTM Committee on Standards, Philadelphia, 1994.
- [15] Beazly, P.M.; J. Anal. Chem., 43, 148-149, 1971.
- [16] Karsson, D.; spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G.; J. Analyst, 123, 117-123, 1998.
- [17] Marand, A.; dahlin, J.; Karlsson, D.; Skarping, G.; dalene, M.; J. Environ Monit, 6, 606-614, 2004.
- [18] Siqueira, S.H.S.; Dutra, R.C.L.; Diniz, M.F.; J. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 18, 57-62, 2008.
- [19] Modesti, M.; Lorenzetti, A.; J. Eur. Polym., 37, 949-954, 2001.



## Preparation of GAP-based isocyanate prepolymer and quantitative analysis of NCO by $^{19}\text{F}$ NMR spectroscopy

A. Moghimi<sup>1,\*</sup>, R. Bahadorbeigi<sup>2</sup> and I. Omrani<sup>3</sup>

1. Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Imam Hossein University, Tehran, Iran
2. MSc in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Imam Hossein University, Tehran, Iran
3. Ph.D Student in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Received: October 2012, Revised: December 2012, Accepted: December 2012

**Abstract:** Isocyanate containing prepolymers were prepared from the toluene diisocyanate and glycidial azido polymer diol. The NCO number of the resulting prepolymer was determined by derivatization of isocyanate functional group using hexafluoro isopropyl alcohol and recording  $^{19}\text{F}$ NMR spectrum. Quantitative analysis was carried out by the integration of  $^{19}\text{F}$  signals of the resulting derivatives and internal standard. Accuracy of this method was verified using a known diisocyanates, such as pure toluene diisocyanate and MDI. A good correlation was found between the results obtained by the current  $^{19}\text{F}$ NMR method and titration method.  $^{19}\text{F}$ NMR method has advantages, such as high sensitivity and convenient procedure within a short period, over the titration method.

**Keywords:** NCO Equivalent weight, HFIP,  $^{19}\text{F}$ NMR, Prepolymer, Quantitative analysis