

۱۵۵۴۸

بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه تهران

پایان نامه برای دریافت فوق لیسانس شیمی

موضوع

تولید نیمه صنعتی ( ساخت پایلوت ) آنتی اکسیدانت ۲ و ۶ دی ترشری بوتیل - ۴ -

متیل فنل ( BHT )

و بررسی کارایی آنتی اکسیدانتهای فنلی در لاستیک

استاد راهنما: دکتر محمد حسین رفیعی

دکتر غلامرضا بخشنده

توسط: محمدتقی خراسانی

۱۳۷۰

استادان مشاور:

۱- دکتر ناصر شریفی

۲- دکتر علی اصغر کتباب

هیئت داوران:

۱- دکتر منصور عابدینی

۲- دکتر اسکندر ستوده

۳- دکتر علی هاشمی

مدیر گروه آموزشی  
دکتر مرتضی فرنیسا

بدینوسیله از زحمات آقای دکتر غلامرضا بخشنده و آقای دکتر ناصر شریفی که عنوان اساتید

راهنما را در این پایان نامه به عهده داشتند، قدر دانی می‌نمایم.

همچنین آقای دکتر محمد حسین رفیعی و آقای دکتر علی اصغر کتباب که در انجام این پروژه

ایده‌های ارزنده به من دادند و آقای دکتر عیسی یاوری کمال تشکر را دارم.

نیز از کارشناسان محترم مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری و گروه پلیمر

مجتمع فنی مهندسی جهاد و کارخانه ایران تایر که در تمام مدت انجام پروژه با ارائه امکانات

آزمایشگاهی و کارگاهی و انجام آزمایشات، من‌رایاری کرده‌اند، تشکر می‌نمایم.

## چکیده

آنتی اکسیدانت ۲ و ۴ دی ترشری بوتیل - P- کرزول ( BHT ) که مورد مصرف در لاستیک و اغلب محصولات پلیمری می باشد در اشل نیمه صنعتی تهیه گردید. بازده محصول ۹۵٪ می باشد . در تهیه این محصول ، مواد جانبی نظیر ۲- ترشری بوتیل - P - کرزول والیگومرهای حاصل از ایزوبوتیلن در حد خیلی پائینی تشکیل گردید. واکنش با حضور اولئوم Be ۶۶ به نسبت وزنی ۳٪ در دمای ۷۵ °C انجام شد. خالص سازی با تبلور مجدد به وسیله مخلوط آب - متانل انجام و محصول با خلوص ۹۹/۹۹٪ به دست آمد. در نهایت خط تولید نیمه صنعتی طراحی و ساخته شد. سپس دو آنتی اکسیدانت جدید به نام ۲ [ ۲ و ۳ و ۴ و ۵ و ۵ و ۵ هگزامتیل هگزیل ] - ۴ ترشری بوتیل - ۴- متیل فنل و ۲ [ ۲ و ۳ و ۴ و ۵ و ۵ و ۵ هگزامتیل هگزیل ] - ۴ و ۴ دی ترشری بوتیل فنل سنتز شدند. کارآیی این آنتی اکسیدانتها با مقایسه خواص مکانیکی - فیزیکی و حرارتی ( مثل مقاومت کششی ، کشش تا پارگی در شرایط زمانمندی حرارتی و استاندارد و نمودارهای حاصل به وسیله DSC و TG ) مورد مطالعه قرار گرفت. این مطالعه با کاربرد این آنتی اکسیدانتها در لاستیک غیردوده دار طبیعی ( NR ) و استایرن - بوتادین ( SBR ) وولکانیده انجام شد. نتایج حاصل از این مطالعات نشان می دهد که آنتی اکسیدانتهای فنلی با تراکم فمایی بالا نسبت به دیگر آنتی اکسیدانتها از این خانواده کارآیی بهتری دارند.

الف

## فهرست

صفحه	عنوان
	مقدمه
	بخش اول- بخش نظری
	فصل اول:
۱	۱-۱- ضداکسندها
۱-۲	۱-۲- ضداکسندهایی که مرحله شروع را متوقف میکنند.
۲-۳	۱-۳- ضداکسندهایی که مرحله انتشار را متوقف میکنند.
۳-۵	۱-۴- تقسیم بندی ضداکسندهای تجاری
	فصل دوم - تاریخچه توسعه ضداکسندها:
۶-۷	۲-۱- کاربرد ضداکسندها
۷	۲-۲- تعاریف
۸-۲۵	۲-۳- تئوریهای اولیه درباره آثار ضداکسندها
	فصل سوم- پراکسیدها:
۲۶	۳-۱- نقش پراکسیدها در خوداکسایش
۲۶-۲۸	۳-۲- خوداکسایش بدون بازآرایی
۲۸-۲۹	۳-۳- خوداکسایش همراه با بازآرایی پیوند
۳۰	۳-۴- خوداکسایش پیوند دوگانه
۳۰-۳۱	۳-۵- ارتباط بین پایداری پراکسید و ساختمان آن
	فصل چهارم- خوداکسایش
۳۲-۳۴	۴-۱- سینتیک اکسایش، آغازی
۳۴	۴-۲- اکسایش خودآغازی
۳۴-۳۷	۴-۳- پیشاکسندها

## فصل پنجم- مکانیسم های شکست واکنشهای زنجیری رادیکال:

۳۸	۵-۱ مکانیسم ضداکسنده
۳۹-۴۶	۵-۲ سینتیک جلوگیری از خود اکسایش
۴۶-۵۱	۵-۳ ارتباط بین فعالیت و ساختمان ضداکسنده
۵۱-۶۹	۵-۴ شیمی اکسایش فنل و آمین
۶۹-۷۵	۵-۵ مکانیسم آزاد کردن الکترون

## فصل ششم- ضداکسنده ها در لاستیک :

۷۷	۶-۱ زمان بندی گرمایی در لاستیک
۷۸-۸۳	۶-۲ اثر اکسیژن
۸۳	۶-۳ تغییرات کم
۸۴	۶-۴ اثر حرارت
۸۵	۶-۵ اثر خستگی
۸۶	۶-۶ طول عمر کم انعطاف اولیه
۸۶	۶-۷ اثر فلزات
۸۷	۶-۸ اثر نرور
۸۸	۶-۹ اثر ازن
۹۰-۹۱	۶-۱۰ مخلوط ضداکسنده ها
۹۲	۶-۱۱ خواص ضداکسنده ها
۹۲	۶-۱۲ تغییر رنگ و رنگ گذاری
۹۳-۹۴	۶-۱۳ فراریت
۹۵	۶-۱۴ حلالیت پذیری
۹۶	۶-۱۵ پایداری ضداکسنده ها
۹۶	۶-۱۶ خواص دیگر

صفحه	عنوان
۹۷-۱۰۲	۱۷-۶ اثرات غلظت
۱۰۲	۱۸-۶ ارزیابی ضداکسنده‌ها بوسیله زمانمندی گرمایی
۱۰۳	۱۹-۶ ارزیابی ضداکسنده‌ها توسط دستگاه گرماسنجی روش تفاضلی

### فصل هفتم- اکسایش روغن‌ها و پلیمرهای اشباع

۱۰۵-۱۰۶	۷-۱- روغن‌های نرم‌کننده
۱۰۷-۱۱۳	۷-۲- پلی‌الفینهای اشباع
۱۱۴	۱-۳- پلی‌وینیل کلراید (PVC)
۱۱۵	۷-۴- سلولزومشتقات آن
۱۱۶-۱۲۲	۷-۵- روغن‌ها و پلیمرهای دارای گروه کربونیل

### فصل هشتم- دید کلی راجع به واکنش فریدل کرافتس:

۱۲۳	۸-۱- تعریف واکنش فریدل کرافتس و وسعت آن
۱۲۴	۸-۲- اسیدهای پرتونی و اسیدهای لوئیس
۱۲۶	۸-۳- حلال‌های مناسب
۱۲۷	۸-۴- عوامل الکیله کننده.
۱۲۸	۸-۵- الکیله کردن فنل به کمک الکلها
۱۲۹	۸-۶- واکنشهای استخلافی الکتروندوستی در ترکیبات آروماتیک
۱۳۱	۸-۷- الکیله کردن فنل به وسیله الکلها با استفاده از $AlCl_3$
۱۳۱	۸-۸- الکیله کردن فنل به کمک الکنها
۱۳۲-۱۳۴	۸-۹- سنتز آلکنها

### بخش دوم - بخش عملیات :

#### فصل اول

- ۴ ۲-۱- متغییرهایی که سرعت واکنش را تغییر میدهند
- ۵۸۰ ۱-۳- راکتور مورد استفاده و انتخاب نوع راکتور
- ۹۱۱ ۱-۴- آمیختگی سیالها
- ۱۱-۱۳ ۱-۵- مقدمات طرح راکتور برای واکنشهای ناهمگون و واکنشهای سیال سیال
- ۱۶-۱۳ ۱-۶- تعیین نوع رژیم انتقال جرم و واکنش شیمیایی پارکروزول و ایزوبوتیلن و کاربرد آن در طراحی
- ۱۸-۱۷ ۱-۷- مطالعه قرائن رژیم سینتیکی واکنش ایزوبوتیلن و پاراکروزول به روش تجربی
- ۱۹ ۱-۸- طرح راکتور برای واکنشهای چندگانه
- ۱۹-۲۲ ۱-۹- واکنشهای سری - موازی ایزوبوتیلن - پاراکروزول و کاربرد در طراحی
- ۲۲-۲۳ ۱-۱۰- راکتور مناسب برای واکنش کند ایزوبوتیلن و پاراکروزول
- ۳۳-۳۸ ۱-۱۱- تعیین بهترین کاتالیزور و شرایط واکنش برای پاراکروزول و ایزوبوتیلن
- ۳۸-۴۴ ۱-۱۲- تعیین ثابتهای سرعت واکنش و بدست آوردن معادله کلی طراحی
- ۴۴-۵۱ ۱-۱۳- خالص سازی ۲ و ۶- دی ترشری بوتیل پاراکروزول حاصل از راکتور

## فصل دوم

- ۵۲-۵۳ ۲-۱- تهیه ۲ و ۳- دی متیل بوتان - ۲ و ۳- دی الی (پیناکول)
- ۵۴ ۲-۲- تهیه ترشری بوتیل متیل کتون (پینا کولون)
- ۵۵-۵۶ ۲-۳- تهیه ۲ و ۳ و ۴ و ۵ و ۵- هگزامتیل - ۳- هگزن
- ۵۷ ۲-۴- تهیه ۲ [ ۲ و ۳ و ۴ و ۵ و ۵ هگزامتیل هگزیل ] - ۴- متیل فنل
- ۵۷ ۲-۵- تهیه ۲ [ ۲ و ۳ و ۴ و ۵ و ۵ هگزامتیل هگزیل ] - ۶- ترشری بوتیل-  
۴- متیل فنل
- ۵۸ ۲-۶- تهیه ۲ [ ۲ و ۳ و ۴ و ۵ و ۵ هگزامتیل هگزیل ] - ۴- متیل فنل
- ۵۹ ۲-۷- تهیه ضد اکسنده ۲ [ ۲ و ۳ و ۴ و ۵ و ۵ هگزامتیل هگزیل ]  
۴ و ۶- دی ترشری بوتیل فنل

۲۸- تعیین فعالیت و کارایی ضد اکسنده‌های جدید فنلی باتراکم فضایی بالا ۴۱- ۶۹

بخش سوم

۷۲- ۸۵

بحث و نتیجه‌گیری

۸۶- ۸۸

بررسی‌های اسپکتروسکوپی

۸۹

ضمیمه‌ها

مراجع



امروزه تهیه محصولات شیمیایی بالاخص پلیمرها (لاستیکها، پلاستیکها، الیــــــــــــــــاف کامپوزیتها، رزینها، چسبها) به علت کاربرد وسیع در بخشهای مختلف، از قبیل پزشکی، کشاورزی، داروسازی، صنایع نظامی، غذایی و غیره به طور روزافزون در حال توسعه می باشد. این توسعه در ارتباط با تهیه پلیمرهای جدید، بهبود خواص شیمی فیزیکی، مکانیکی و مهندسی شکل دهی و بکارگیری این مواد در بخشهای مختلف می باشد.

همچنین تحقیقات در تقویت و پایداری کردن و جلوگیری از تخریب پلیمرها در برابر اکسیژن، ازون و تابش نور، از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشند. تخریب مواد استراتژیکی پلیمری چون لاستیک و پلاستیک از دیرباز مورد توجه بوده و محققان بیشماری در جهت رفع این مشکل و تهیه موادی بنام ضداکسنده که از تخریب جلوگیری کند، کوشش نموده اند. در این زمینه موفق به سنتز ترکیباتی از مشتقات فنلها، آمینها، فسفیتها، سولفیدها و نمک فلزات شدند که دارای پتانسیل ضداکسنده می باشند.

این ترکیبات از اکسایش شدید مواد پلیمری جلوگیری کرده و بر طول عمر کارکرد محصول می افزایند. در این بین، فنلها و آمینها، بیشترین تولید و مصرف را داشته اند. این دو خانواده از ضداکسنده ها به لحاظ امتیازات ویژه ای که دارند، همیشه نقش اصلی را در پایداری کردن پلیمرها ایفا کرده اند.

در این پروژه تهیه ضداکسنده های فنلی، بالاخص پرمصرف ترین آنها با تاکید به مواد اولیه موجود در کشور مورد مطالعه قرار گرفته است.

در این راستا ضداکسنده ۲ و ۴-متیل فنل در اشل آزمایشگاهی سنتز و خط تولید نیمه صنعتی آن طراحی شد. با وجود اینکه این محصول به لحاظ کاربرد وسیع در لاستیکها،

پلاستیکها، چسبها، الیاف، سوخت موشک، بنزین و مواد غذایی و همچنین مواد مختلف پتروشیمی، بیشترین تولید و مصرف را دارد. با این حال هیچ منبع مطالعاتی در زمینه تهیه صنعتی این ترکیب بدست نیامد. در این زمینه با به کارگیری کاتالیزورهای مختلف و با درصدهای متفاوت در شرایط واکنش دهی خاص، بخش جدیدی در این مطالعه گشوده شد که به عنوان نوآوری پروژه حاضر می باشد.

همچنین در جهت به دست آوردن معادلات سینتیک واکنش پاراکرزول و گاز ایزوبوتیلن با کاتالیزور ترکیب درصد خاص در شرایط ویژه واکنش که بیشترین بازده را می دهد، تلاش شد بخش عمده این مرحله از تحقیقات توسط دستگاه کروماتوگرافی GPC انجام گردید. تاکنون هیچ منبع تحقیقاتی در زمینه بدست آوردن معادلات سینتیک این واکنش با کاتالیزورهای مورد نظر و شرایط خاص واکنش، گزارش نشده است. همچنین تعیین ترکیب درصد مواد خروجی از راکتور توسط دستگاه GPC فاز جدیدی از مطالعه بود. به منظور تخلیص ۲ و ۶ دی ترشری -۴ متیل فنل (BHT) از روش چرخه تبلور استفاده شد که بازدهی محصول بدست آمده بالا بوده و درصد خلوص در حدود ۹۹/۹۹٪ بود.

در ادامه کار، سنتز دونه ضداکسنده جدید فنلی انجام گرفت که کارآیی بالنسبه بالایی داشته و دارای جرم مولکولی بالا می باشند. این دونه ضداکسنده از شکوفندگی و ته نشینی در لاستیک و مواد پلیمری بر حذر می باشند. و بخش جدیدی از تحقیقات را تحت عنوان

High Hindered phenols Antioxidants

در این زمینه تحت عنوان Hindered Phenol Antioxidants نگارش شده است.

در ادامه کار، کارآیی این ضداکسنده های جدید به عنوان ضداکسنده های لیکنلزا در لاستیک

ولکانیزه غیردوده‌ای مورد بررسی قرار گرفت.

لاستیک‌های مورد بررسی، لاستیک‌های طبیعی و استایرن-بوتادین (SBR) بودند که بیشترین مصرف جهانی را دارا می‌باشند. در این زمینه تغییرخواص لاستیک‌ها با ضداکسنده‌های سنتزی با آزمایشات زیر

- |                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| 1 - Tensile Strenght     | ۱- مقاومت کششی   |
| 2 - Elongation at breack | ۲- کشش تا پارگی  |
| 3 - Compresion set       | ۳- آزمایش مانایی |
| 4 - Resiliance           | ۴- جهندگی        |
| 5 - Hardness             | ۵- سختی          |

در شرایط زمانمندی گرمایی بررسی شد. همچنین از روش جدید گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و وزن سنجی گرمایی (TG) در بررسی کارایی این ضداکسنده‌ها در لاستیک استفاده شد.

این بخش از پروژه نیز تماماً "جنبه نوآوری را دارد. ضداکسنده‌های مورد بررسی شامل:

۱- ۲ و ۴-دی ترشری بوتیل باراکرزول (BHT)

۲- ۲ و ۴-تری شری بوتیل فنل

۳- ضداکسنده تجاری SP

۴- ۲ [ ۲ و ۳ و ۴ و ۵، هگزامتیل - هگزیل ] - ۴- ترشری بوتیل - ۴- متیل فنل

۵- ۲ [ ۲ و ۳ و ۴ و ۵، هگزامتیل هگزیل ] - ۴- ۴-دی ترشری بوتیل فنل

۶- نمونه مرجع

بودند که نتیجه گیری جالب توجهی بدست آمد که در بخش بحث و نتیجه گیری گزارش شده است.

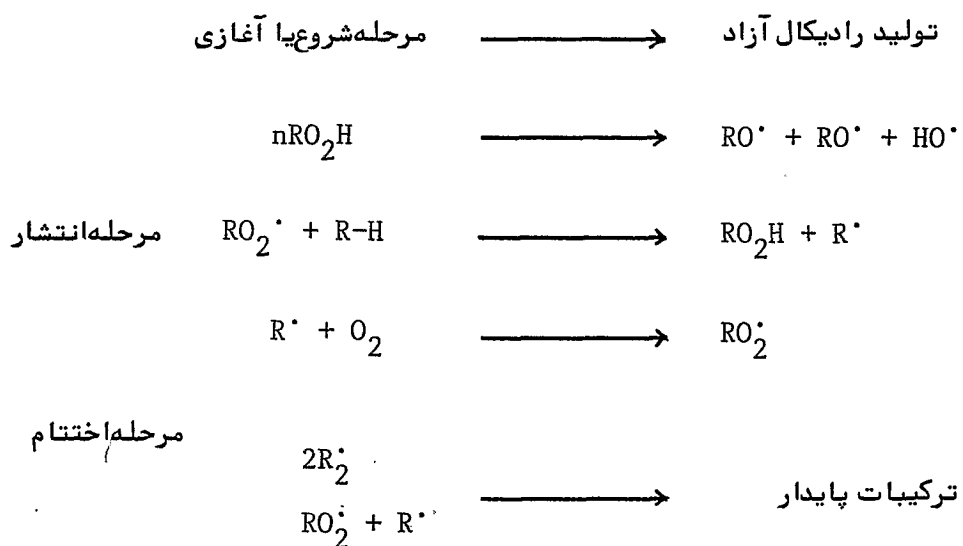
بخش اول

بخش نظری

## فصل اول

### ۱-۱- ضد اکسندها ( ۳۵ )

ترکیباتی هستند که از اکسایش مواد به وسیله اکسیژن هوا جلوگیری کرده در عوض خود اکسید می شوند. این مواد کاربرد گسترده ای در پلیمرها، محصولات پتروشیمیایی و غذایی دارند. ضد اکسندها به طور اختصاصی یکی از مراحل واکنشهای رادیکالی را متوقف می کنند. شمای زیر به طور ساده عمل ضد اکسندها را توصیف می کند.

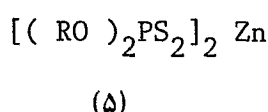
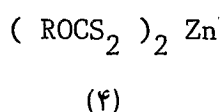
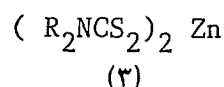
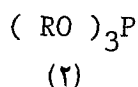
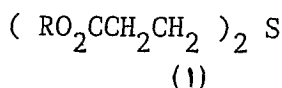


واکنشی که یک ضد اکسندها انجام می دهد یک واکنش زنجیری رادیکال آزاد می باشد. بنابراین می توانند مراحل شروع یا انتشار واکنشهای نامطلوب را متوقف کنند. در حقیقت ضد اکسندها را بر اساس اینکه بتوانند مرحله شروع یا مرحله انتشار یا هر دو مرحله را متوقف کنند، دسته بندی می نمایند.

### ۱-۲- ضد اکسندهایی که مرحله شروع را متوقف می کنند

ضد اکسندهایی که هیدروپراکسید را از بین می برند شامل سولفایدها (۱)، فسفیتها (۲)،

نمک‌فلزات دی‌تیواسیدها (۳) گزانتاتها (۴) ودی‌تیوفسفیتها (۵) میباشند.

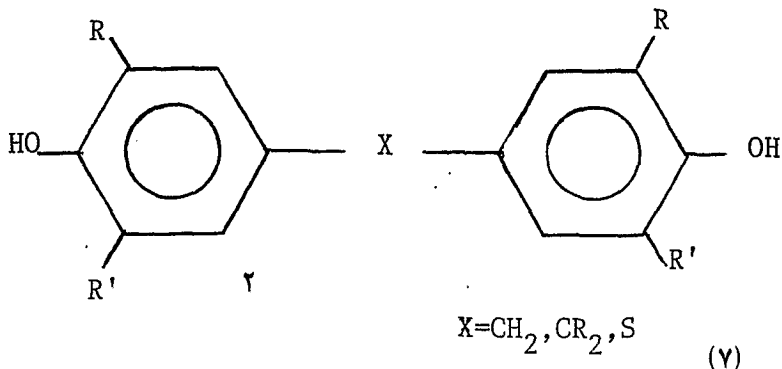
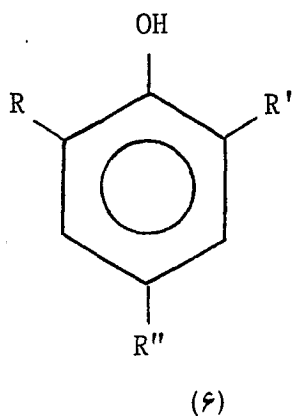


### ۱-۳- ضداکسندهایی که مرحله انتشار را متوقف می‌کنند

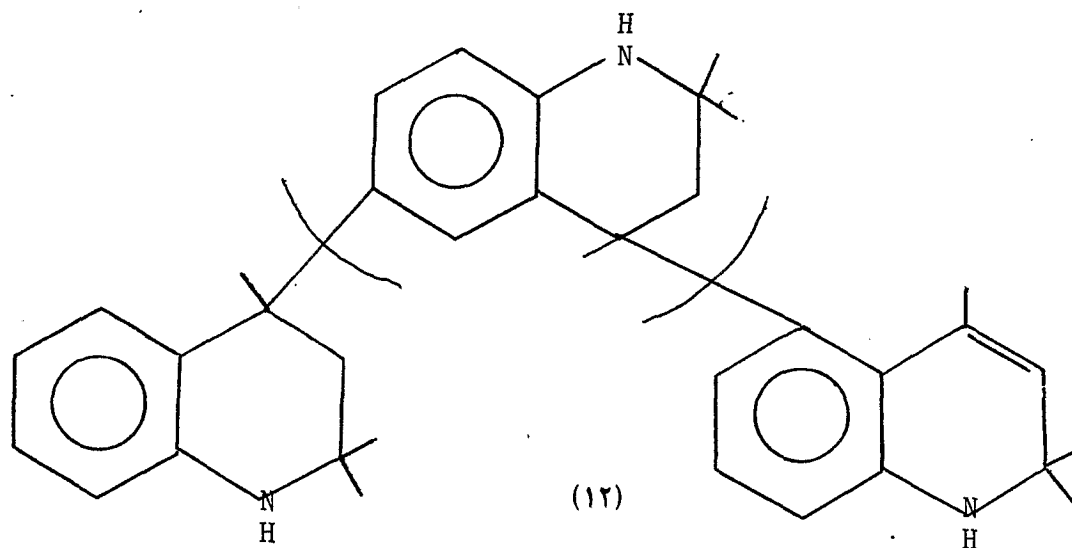
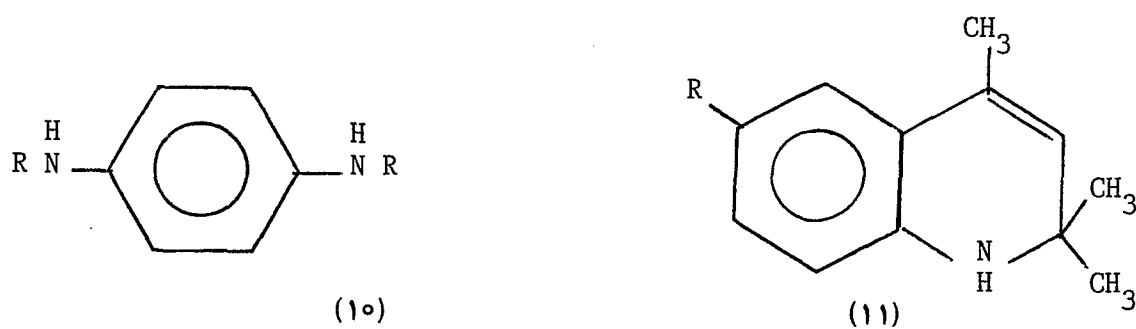
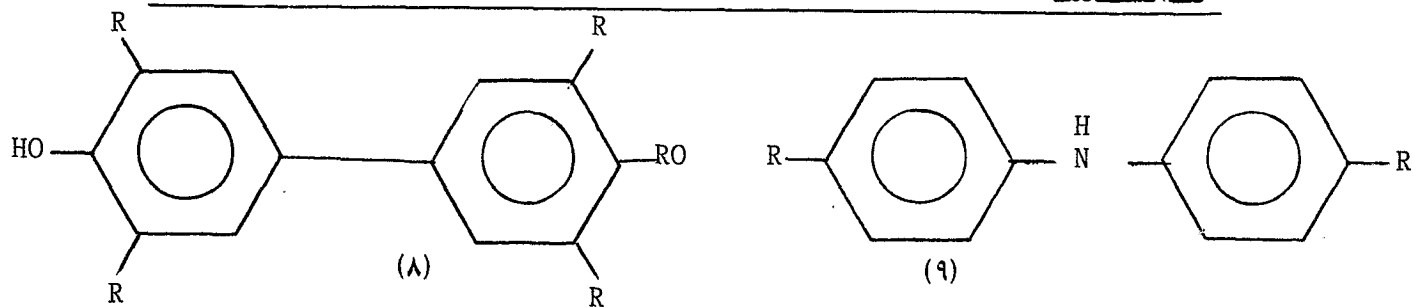
مهمترین ضداکسندهای تجارتي، ترکیبات فنلی دارای ممانعت فضایی والکیل، آریل ودی آریل آمینها می‌باشند. برای مثال ترکیب (۶) یکی از مهمترین متوقف کننده‌های مرحله انتشار میباشد. استخلافها می‌توانند گروههای الکیل مشابه یا مختلف باشند و اغلب گروه R و R'، گروههای ترشری بوتیل می‌باشند.

ترکیبات چند هسته‌ای فنلی نظیر بیس فنلها (۷) و دی فنلها (۸) نیز موثر می‌باشند. در ضمن فراریت کم درجهت افزایش فعالیت تاثیر می‌گذارد.

مهمترین ضداکسندهای آمینی، دی آریل آمینها (۹)، پارافنیلین دی آمین (۱۰)، دی - هیدروکینولین (۱۱)، او ۲- دی هیدرو او ۲ و او ۴- تری متیل کینولین پلیمر شده (۱۲) می‌باشند.



ضداکسندها



۱-۴- تقسیمبندی ضداکسندهای تجارتي

انواع مختلفی از ضداکسندهای تجارتي برای کاربرد خاص تهیه شده اند و به طور کلی به انواع

زیر دسته بندی می شوند: