

نوآوری در تهیه سیکلو هگزیل تیو فتالیمید به وسیله‌ی تراکم فتالیمیدو سیکلو هگزیل سولفنیل کلرید در محیط آبی با استفاده از امولسیفایر نونیل فنیل – پلی اتیلن گلیکول

مهدی قندی

تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم پایه، دانشکده شیمی

سید علی طباطبایی قمی*⁺

تهران، دانشگاه تهران، جهاد دانشگاهی واحد تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی

چکیده: سیکلو هگزیل تیو فتالیمید (CTP) به عنوان یک ماده موثر مورد استفاده در صنایع لاستیک برای تاخیر اندازی زمان برشته‌گی به همراه تسریع کننده های سولفون آمیدی به کار گرفته می شود. نظر به اهمیت کاربرد این ماده در صنایع لاستیک کشور، ارائه روش مناسب تهیه CTP منطبق با فناوری بومی و مواد اولیه موجود از هدف های این پژوهش است. در جهت نیل به این هدف، با بررسی روش های تهیه CTP در دنیا، روشی جدید و منطبق با فناوری بومی ایران معرفی شده است. در این نوآوری، از امولسیفایر نونیل فنیل پلی اتیلن-گلیکول $NP\ 10\ 2-[2-(4-nonylphenoxy)ethoxy]ethanol$ برای ایجاد شرایط مناسب برای اجرای واکنش در محیط آبی و حذف حلال آلی، سهولت واکنش، کاهش زمان و بالا بردن کیفیت فرآورده استفاده شده است. این روش می تواند تاثیر به سزایی در صنعت تولید CTP به شیوه شیمی سبز متوازن داشته باشد.

واژه های کلیدی: تاخیر اندازها، سیکلو هگزیل تیو فتالیمید، عامل ضد برشته‌گی در پخت لاستیک، شیمی سبز.

KEY WORDS: Retarders, N-Cyclohexyl thiophthalimide, Antiscorching, Green chemistry.

مقدمه

سیکلو هگزیل تیو فتالیمید با عملکرد تاخیر اندازی در فرایند ولکانیزه کردن لاستیک به عنوان یک عامل ضد برشته‌گی^(۱) افزودنی به آمیزه لاستیک مصرف گسترده ای دارد و نقش مهمی را در کیفیت این فرآورده ایفا می کند [۱]. کوتاه بودن زمان نگه داری آمیزه در این صنعت یکی از موردهای موثر در بروز ضایعات است. این معضل به دو صورت خود را نشان می دهد که یکی ایجاد برشته‌گی در لاستیک و دیگری از بین رفتن کارایی آمیزه در اثر ماند

طی فرایند تولید است. برای کاهش این مشکلات می توان دمای پخت لاستیک را پایین آورد لیکن دمای پایین پخت منجر به اختلال در فرایند می شود، لذا به منظور حفظ این دما، افزایش زمان شکل گیری و بالا بردن ایمنی فرایند پخت از افزودنی به نام عامل ضد برشته‌گی استفاده می کنند. این مواد با تاخیر انداختن مرحله های آغازین واکنش ولکانیزه کردن و تاثیر بر تسریع کننده ها^(۲) باعث این نتیجه می شوند.

+E-mail: tabatabaei@jahat.ir

تاخیر اندازه‌ها^(۱) ترکیب‌هایی هستند که با افزایش pH و pH (۱) بدون اینکه تأثیری بر زمان نهایی پخت بگذارند موجب ایمنی فرایند هنگام استفاده از آمیزه می‌شوند. این افزودنی بیشتر در آمیزه‌هایی به کار گرفته می‌شوند که پخت زودرس دارند. تاخیر اندازه‌ها دارای ساختارهای متفاوت شیمیایی هستند. از لحاظ دسته‌بندی، تاخیر اندازه‌های با گروه سولفون آمیدی به عنوان مواد PVI^(۲) شناخته می‌شوند.

ترکیب‌هایی مانند فتالیک انیدرید، سالیسیلیک اسید، بنزوئیک اسید و نیتروزودی فیل آمین به عنوان تاخیر اندازه‌های ساده برای این منظور گزارش شده‌اند [۲]. تاخیر اندازه‌های سولفون آمیدی با مکانیسم عملکرد منطبق بر تسریع کننده‌های سولفون آمیدی در سال‌های اخیر تأثیر به‌سزای در صنعت لاستیک داشته است. CTP به عنوان یک تاخیر اندازه سولفون آمیدی یکی از مناسب‌ترین و مهم‌ترین آنهاست که در صنعت لاستیک ایران و جهان کاربرد عمده ای دارد. میزان مصرف آن در کشور سالانه یکصد تن است.

روش‌های تهیه CTP

این ماده در دهه ۶۰ به صنایع لاستیک معرفی شد و از دهه ۷۰ به‌صورت تجاری در این صنعت استفاده شد. مقاله‌ها و ثبت اختراعات متفاوتی از این دهه تاکنون روش‌های تهیه آن را گزارش کرده‌اند. این روش‌ها بیشتر در فرایند با هم تفاوت دارند ولی پایه سنتزی یکسانی را دنبال می‌کند [۱۵-۳]. در همه‌ی این روش‌ها مواد حد واسط فتالیمیدوسیکلو هگزیل سولفنیل کلرید مشترک است و تفاوت روش‌ها در روش تهیه حد واسط، اتصال آنها به هم برای تهیه فرآورده و یا در روش استحصال است.

بررسی روش‌های تهیه CTP

روش به‌فروز

از جمله نخستین روش‌های مناسب تهیه CTP که به‌صورت صنعتی نیز استفاده شد روش به‌فروز است که در دهه ۷۰ گزارش شد [۴]. در این روش با استفاده از کلر دار کردن مستقیم سیکلو هگزان تیول در حلال‌های اشباع مثل نرمال هپتان سولفنیل کلرید به دست می‌آید. محلول مذکور به مخلوط فتالیمید و آمین در حلال دی متیل فرمامید افزوده شده و فرآورده‌ی سیکلو هگزیل تیو فتالیمید با کیفیت مناسب تهیه می‌شود. بازده واکنش و سهولت استحصال از جمله مزایای روش است. همچنین

میزان مصرف دی متیل فرمامید و مشکلات بازیابی آن به علت حلالیت زیاد در آب از معایب روش مذکور است.

روش پور ربرت (Poor, Robert)

این روش که در جمهوری چک ابداع شده است، از فرایندهای مورد استفاده برای تولید صنعتی این ماده است [۷]. در این روش محلول دی سیکلو هگزیل دی سولفید به همراه گاز کلر به سوسپانسیون پتاسیم فتالیمید در کربن تتراکلرید وارد شده و واکنش در دمای محیط در مدت زمان چند ساعت پیشرفت می‌کند. سپس KCl به دست آمده صاف می‌شود و محصول با افزایش حلالی مثل بنزن استحصال می‌شود. اضافه شدن یک مرحله برای تهیه نمک فتالیمید از معایب روش است. ناخالصی CTP کلره شده در فرآورده دیده می‌شود.

روش توری (Torii)

این روش در سال ۱۹۷۸ میلادی در ژاپن ابداع شد [۸]. در این روش فتالیمید و دی سیکلو هگزیل دی سولفید در مجاورت نمک برمید و حلالی مانند استونیتریل و الکترولیت تترا آمونیم پرکلرات به وسیله‌ی اعمال جریان الکتریسته به CTP تبدیل می‌شود. ولتاژ اعمال شده ۳ ولت و الکترودهای مورد استفاده کربن، پلاتین و استیل گزارش شده‌اند. جریان ۰٫۳ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع از سطح الکترودها می‌گذرد. با توجه به هزینه بر بودن، این روش برای مقیاس صنعتی مناسب نیست.

روش اشنايدر (Sicheneder)

این روش که یکی از جدیدترین روش‌های تولید صنعتی CTP است در سال ۲۰۰۱ میلادی توسط اشنايدر و با حمایت شرکت بایر ابداع شده است [۱۵]. در این روش با توجه به ناپایداری و فعالیت سولفنیل کلرید شرایط طوری طراحی شده که به محض تشکیل سولفنیل کلرید، فتالیمید وارد عمل می‌شود و لذا فرصت زیادی برای تجزیه و یا واکنش‌های جانبی وجود ندارد. به این ترتیب که دی سیکلو هگزیل دی سولفید و فتالیمید در حلال تولون تحت تأثیر گاز کلر قرار می‌گیرند و هم‌زمان سولفنیل کلرید تهیه شده با فتالیمید واکنش می‌دهد. افزایش بازی مانند سود

(۱) Retarders

از شرکت مرک همچنین نونیل فنیل - پلی اتیلن گلیکول از فلوکا خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مصرف شد.

دستگاه‌ها و تجهیزات مورد نیاز

طیف‌های زیر قرمز به وسیله دستگاه Shimadzu FT-IR ۴۳۰۰ طیف شده است. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته به وسیله دستگاه FT-NMR Bruker Ac۵۰۰ ثبت شده است. جرم نمونه‌ها به وسیله ترازوی متلر اندازه گیری شده است.

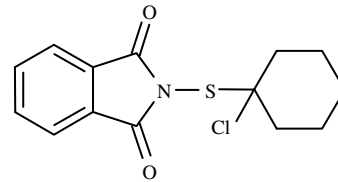
تهیه سیکلو هگزیل تیوفتالیمید

روش‌های متفاوت گزارش شده برای تهیه CTP به صورت آزمایشگاهی اجرا شد که تنها نتیجه‌های آنها در مقایسه با روش بهبود یافته و جدید گزارش می‌شود و از ارایه آنها در مقاله پرهیز شده است.

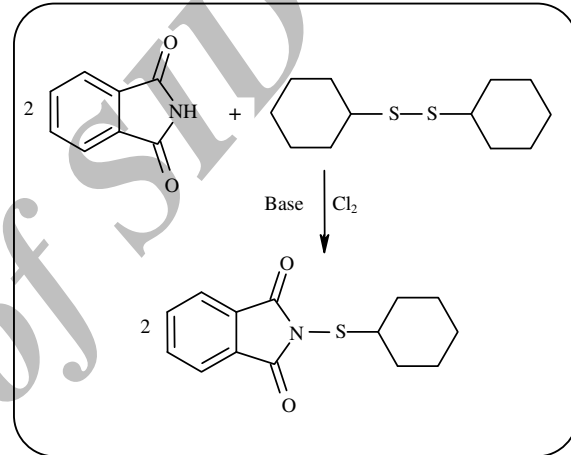
بهبود روش بهفروز

به محلول ۲/۲ گرم سیکلو هگزان تیول در ۲۵ میلی‌لیتر هپتان نرمال در دمای ۵- درجه سانتی‌گراد در حین هم خوردن، قطره قطره ۲/۵۶ گرم سولفوریل کلرید اضافه شد. مدت ۳۰ دقیقه در این دما هم‌زدن ادامه یافت. در انتها با تزریق گاز N_2 ، HCl و SO_2 ایجاد شده از محلول خارج شد. با استفاده از روش یدومتری بهره واکنش ۹۵ درصد به دست آمد. به دلیل اینکه سولفوریل کلرید به صورت حجمی و وزنی به طور دقیق قابل مقیاس است، لذا از تشکیل ناخالصی سیکلو هگزیل تری کلرید ممانعت به عمل آمد و فراورده‌ی به دست آمده از خلوص بیشتری برخوردار بود. این مطلب و همچنین سهولت استفاده از سولفوریل کلرید در مقایسه با گاز کلر از مزیت‌های روش بهبود یافته است. سیکلو هگزیل سولفنیل کلرید بی رنگ تهیه شده در زمان ۳۰ دقیقه قطره قطره به سوسپانسیون حاوی ۲/۸ گرم فتالیمید و ۲/۸۵ گرم تری اتیل آمین در ۲۵ میلی‌لیتر دی متیل فرمامید در حین هم خوردن و در دمای ۲۵-۳۰ درجه سانتی‌گراد اضافه شد. عمل هم خوردن دو ساعت در دمای محیط ادامه یافت.

منجر به تهیه CTP می‌شود. با توجه به تفاوت‌های ساختاری شرایط اختلاط بحرانی است.



شکل ۱- ناخالصی موجود در فراورده.



شکل ۲- واکنش فتالیمید و دی سیکلو هگزیل دی سولفید در مجاورت گاز کلر به روش آشنایدر.

در این پژوهش، روش‌های موجود برای اکسایش تیول‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶-۲۶] و با انتخاب روش مناسب در جهت بهبود فرایند تهیه فراورده تلاش شده است. همچنین ضمن در نظر گرفتن موارد مذکور، کاهش آلودگی زیست محیطی، افزایش بازده، کاهش زمان واکنش، خلوص فراورده با انتخاب سورفکتانت مناسب، روش جدید تهیه CTP مورد توجه بوده است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی مصرفی

فتالیک انیدرید صنعتی پتروشیمی ایران، سیکلو هگزان تیول، پتاسیم فتالیمید، سدیم سولفات، سدیم تیو سولفات، پتاسیم یدید، دی متیل فرمامید، کربن تتراکلرید، سدیم هیدروکسید، هپتان نرمال، آب اکسیژنه، تری اتیل آمین، تولوئن، بنزن و سولفوریل کلرید

بازده حدود ۹۰ درصد بود. در طیف ^{13}C NMR نشانی از وجود کلر روی کربن شماره ۵ نبود. هم‌چنین طیف‌های ^1H NMR، IR، با طیف‌های استاندارد مطابقت داشتند.

پایداری نمایان شد. عمل هم‌زدن ۱۵ دقیقه در دمای محیط ادامه یافت. سپس رسوب به دست آمده صاف و خشک شد. ۴/۷ گرم فرآورده با نقطه ذوب ۹۴ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. بازده واکنش حدود ۹۲ درصد بود.

جدول ۱- ویژگی‌های سورفکتانت.

CAS.NO. و نام شیمیایی	[۴-۲-۱] و [۹۱-۴۵-۱]
HLB	۱۰.۹
مول اتیلن اکساید	۱۰
نقطه ریزش	۲۶- درجه سانتی‌گراد
رنگ	زرد ملایم
PH محلول ۵ درصد آبی	۷.۳
چگالی در ۲۵ درجه سانتی‌گراد	۱.۰۳۹
نقطه اشتعال	۲۸۱ درجه سانتی‌گراد

طیف‌های ^{13}C NMR، ^1H NMR، IR با طیف‌های استاندارد مطابقت داشتند.

نتیجه‌ها و بحث

خلوص ماده تاخیر انداز نقش مهمی را در تنظیم مناسب زمان برشته‌گی ایفا می‌نماید. لذا در انتخاب فرایند تولید CTP افزون بر اقتصادی بودن روش تهیه، کیفیت فرآورده نیز بسیار مهم است. روش به‌فروز با وجود بازده مناسب فرآورده به دلیل وجود ناخالصی (CTP کلره شده) اثر مطلوب در تاخیر زمان برشته‌گی ندارد. ضمن اینکه زمان واکنش طولانی است و از حلال دی متیل فرمامید استفاده می‌شود که هم پرهزینه است و هم آلودگی زیست محیطی دارد. در روش پور ربرت بازده واکنش پایین بوده و واکنش تکرارپذیری خوبی ندارد، ضمن اینکه از حلال آلی استفاده می‌شود.

روش اشنایدر به دلیل حذف باز آلی و حلال آلی اقتصادی است ولی به دلیل کنترل‌پذیر نبودن، فرآورده با ناخالصی همراه است و بازده پایین است.

در این پژوهش، با استفاده از فن‌های آزمایشگاهی و کنترل واکنش سه بهبود روش معرفی شده است. هم‌چنین در روش ابداع شده عامل دیگری به مخلوط واکنش افزوده شده که به دلیل

در انتها ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده و سوسپانسیون به دست آمده صاف و خشک شد. حدود ۴/۵ گرم فرآورده با نقطه ذوب ۹۴ درجه سانتی‌گراد به دست آمد.

بهبود روش پور ربرت

به سوسپانسیون ۳/۳۶ گرم پتاسیم فتالیمید در ۳۰ میلی‌لیتر کربن تتراکلرید در دمای ۵-۰ درجه سانتی‌گراد در حال هم خوردن، محلول تهیه شده دی سیکلو هگزیل دی سولفید افزوده شد. در ادامه محلول ۰/۶۵ گرم گاز کلر در ۱۰ میلی‌لیتر دی متیل فرمامید (تهیه شده از تزریق گاز کلر در DMF) قطره قطره به مخلوط فوق افزوده شد. دمای واکنش در گستره ۲۰ درجه سانتی‌گراد کنترل شد. سپس هم زدن دو ساعت در این دما ادامه یافت. نمک پتاسیم کلرید به دست آمده صاف شد. به محلول زیر صافی حدود ۵۰ میلی‌لیتر بنزن افزوده شد و سوسپانسیون به دست آمده صاف و خشک شد. حدود ۴/۵ گرم فرآورده با نقطه ذوب ۹۳ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. بازده واکنش ۹۰ درصد بود. طیف‌های ^{13}C NMR، ^1H NMR، IR با طیف‌های استاندارد مطابقت داشتند.

بهبود روش اشنایدر

به محلول به دست آمده دی سیکلو هگزیل دی سولفید در دمای ۵-۰ درجه سانتی‌گراد ۲/۸ گرم فتالیمید اضافه شد و در حین هم خوردن به آن ۰/۶۵ گرم کلر محلول در ۱۰ میلی‌لیتر دی متیل فرمامید افزوده شد. در انتها ۰/۸ گرم سدیم هیدروکسید حل شده در ۱۰ میلی‌لیتر آب اضافه شد و سوسپانسیون ایجاد شده صاف و خشک شد. حدود ۴/۵ گرم فرآورده با نقطه ذوب ۹۳ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. بازده واکنش ۹۰ درصد بود. به دلیل کنترل مناسب افزایش کلر، واکنش از تکرار پذیری مناسبی برخوردار بود. طیف‌های ^{13}C NMR، ^1H NMR، IR با طیف‌های استاندارد مطابقت داشتند.

نوآوری در تهیه آزمایشگاهی CTP

محلول سولفنیل کلرید تهیه شده از سیکلو هگزان تیول و سولفوریل کلرید قطره قطره به محلول حاوی ۲/۸ گرم فتالیمید در ۳۰ میلی‌لیتر آب و ۰/۸۳ گرم سدیم هیدروکسید و ۰/۰۲ گرم نونیل فیل- پلی اتیلن گلیکول دارای ۱۰ مول اتیلن اکسید در دمای ۵-۰ درجه سانتی‌گراد افزوده شد. پس از مدت کوتاهی سوسپانسیون

امتزاج دو فاز آلی و آبی و کاهش انتقال جرم سرعت واکنش را به نحوی افزایش داده که واکنش‌های جانبی فرصت اجرا پیدا نمی‌کنند. بازده واکنش افزایش یافته و فراورده با خلوص عالی تهیه می‌شد. با بررسی سورفکتانت‌های متنوع، مشخص شد مناسب‌ترین آنها از لحاظ در دسترس بودن و عملکرد نوبیل فنل‌های اتوکسیله با تعداد ۱۰-۶ مول اتیلن اکسید است. در جدول ۱ ویژگی‌های سورفکتانت نانویونیک معرفی شده ارایه شده است.

جدول ۲- مقایسه‌ی بازده CTP به دست آمده از روش‌های متفاوت.

نام روش	بازده واکنش درصد	خلوص فراورده (درصد)	حلال مصرفی	زمان واکنش (دقیقه)
بهبود پور	۹۰	۹۸	آلی	۱۲۰
پور ربرت	۸۰	۹۹	آلی	۱۳۵
اشنایدر	۸۰	۹۹	آلی	۳۰
بهبود بهبود پور	۹۰	۹۹٫۸	آلی	۱۲۰
بهبود پور ربرت	۹۰	۹۹	آلی	۱۳۵
بهبود اشنایدر	۹۰	۹۹	آلی	۳۰
روش جدید	۹۲	۹۹٫۸	آب	۱۵

همراه با بازده بالا و خلوص عالی فراورده، امکان استفاده از روش را برای مقیاس‌های نیمه صنعتی و بلکه صنعتی میسر می‌سازد.

در جدول ۲ بازده فراورده‌های به دست آمده از این روش با سایر روش‌ها مقایسه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود هم‌حذف حلال آلی و استفاده از آب، روش را به حیطة شیمی سبز متوازن نزدیک می‌کند، و هم کاهش زمان واکنش به ۱۵ دقیقه

تاریخ دریافت: ۱۷/۱/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳/۲/۲۸

مراجع

- [1] Trivette, C.D., *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 570 (1977).
- [2] Hooper, R.J., *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 1106 (1980).
- [3] Aubert, Y.C., Kerwood, J.E., FR. Patent 1,500,844 (1967).
- [4] Behforoze, M., *J. Org. Chem.*, **34**, 51 (1969).
- [5] Kerwood, J.E., Coran, A.Y., U.S. Patent 3,586,696 (1971).
- [6] Kerwood, J.E., Coran, A.Y., U.S. Patent 3,579,460 (1971).
- [7] Poor, R., Tulejova, M., CS. Patent 178,735 (1977).
- [8] Tanaka, H., Torri, S., U.S. Patent 4,219,393 (1980).
- [9] Jezek, M., Voeroes, V., CS. Patent 211859 (1982).
- [10] Sumitomo, M., JP. Patent 57,169,459 (1982).
- [11] Poor, R., CS. Patent 198,080 (1982).
- [12] Steinmec, F., Zajeziarska, A., Patzau, S., Pl. Patent 118424 (1984).
- [13] Jezek, M., Truchlik, S., CS. Patent 254208 (1987).
- [14] Jezek, M., Fratric, I., Silhar, Z., SK. Patent 278843 (1998).
- [15] Sicheneder, A., Nolte, W., U.S. Patent 5719294 (2001).
- [16] Hirano, M., Yakabe, S., Morimoto, T., *J. Chem. Research*, 374 (1999).

- [17] Shaabani, A., G. Lee, D., *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5833 (2001).
- [18] Raghavan, S., Rajender, A., Joseph, S. C., Rasheed, M. A., *Synth. Commun.*, **31**, 1477 (2001)
- [19] Salehi, P., Farrokhi, A., Gholizadeh, M., *Synth. Commun.*, **31**, 2777 (2001).
- [20] Hashmat Ali, M., McDermott, M., *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6271 (2002).
- [21] Wang, J.X., Gao, L., Huang, D., *Synth. Commun.*, **32**, 963 (2002).
- [22] Khodaei, M.M., Mohammadpoor-Baltork, *Korean Chemical Society*, **24**, 7 (2003).
- [23] Sabita Patel., Mishra, B. K., *Tetrahedron Lett.*, **45**, 1371 (2004).
- [24] Ashutosh V. Joshi., Sudhakar, B., Mubeen, B., Nida, Q., *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3583 (2005).
- [25] Ozen, R., Aydin, F., *Monatshfte Fur Chemie* **137**, 307 (2006).
- [26] Golchoubian, H., Hosseinpoor, F., *Catalysis Commun.*, **8**, 697 (2007).

Archive of SID